

784-f  
1982

ISSN—0132—6074



საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИНСКОЙ ССР

PROCEEDINGS OF THE ACADEMY OF SCIENCES

OF THE GEORGIAN SSR

ქიმიკა

სერია  
СЕРИЯ

ХИМИЧЕСКАЯ

1982 N4

თბილისი - თბილი  
- ТБИЛИСИ - ТОМ  
TBILISI VOL.

8



საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე  
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИНСКОЙ ССР



საქართველოს  
მეცნიერებათა  
აკადემიის მაცნე

# ქიმიის სერია СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ტომი 8, № 4  
Том

ჟურნალი დაარსდა 1975 წელს  
Журнал основан в 1975 году

გამომცემლობა „მეცნიერება“ თბილისი 1982  
ИЗДАТЕЛЬСТВО «МЕЦНИЕРЕБА» ТБИЛИСИ

СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ  
1982

Том 8, № 4

Журнал основан в 1925 году

Известия АН СССР  
© Серия химическая. 1982

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. ქემერტელიძე, 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. Андрикошвили (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. Пирцхалава, 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

არაკრებულ და ანალიზური ძიება

მინდინი ვ., აგლაძე რ., კიცნაძე ნ., ქვარაცხელია გ. გოგირდის პე- რით დაყენვის პროცესის თერმოდინამიკური ანალიზი	262
თურქაძე გ., მდიენიშვილი ო. მადნებში და შაბი გამდიდრების პროდუქტებ- ში სპილენძისა და რკინის ერთდროული რენტგენორადიომეტრული გან- საზღვრის ხერხი	268
ეკიტიშვილი შ., შიქაძე ი., ყორჯოლიანი ნ., ქრელაშვილი მ. მანგანუმისა და მანგანუმის სულფანილამიდებთან წაერთების მდგრადობის მუდმივები	273

ფიზიკური ძიება

ციციშვილი გ., ბერიოზკინი ე., ანდრონიკაშვილი თ., გველე- სიანი ზ. ნახირყანგის, როგორც ალწარმოქმნელის გავლენის შესწავლა ალურ- იონიზაციური დეტექტორის ძირითად მახასიათებლებზე	280
ხვოშჩევი ს. ცეოლითებით აღსორბციის ენერგეტიკის ზოგიერთი თავისებურებანი	286
გუგავა მ., ფაველენიშვილი ი., კუუბაბრია მ., სხირტლაძე ე., ჯაფარიძე კ. ზოგიერთი სპირიტრომენის ფოტოქრომული თვისებების შეს- წავლა ინფრაწითელი სპექტრების საშუალებით	292
ცაგარეიშვილი დ., ცაგარეიშვილი გ. β-რომბოედრული ბორის იზო- ქროული სითბოტევადობის იზოთერმული ცვლილების გაანგარიშება მაღალ წნევებზე	299

ბიქნოლოგია

გეასალია ლ., ბასილია დ., კუსრაშვილი მ. სპილენძ-პრომ-მანგანუ- მიანი კატალიზატორის გოგირდწყალბადით მოწამვლის მექანიზმი	305
სალდაძე ვ., კურცხალია ც., სიმონია ზ., ყარაულაშვილი დ., კაკაურიძე რ., ნადირაშვილი მ., ფარცვანია დ. ხსნარის კონ- ცენტრაციის გავლენა ელექტროლიზური გაუმარილების პროცესზე	311
წულუკიძე ლ., თავაშაძე თ., ხითარიშვილი მ., ფერაძე ა., გოგოლაძე ვ., ზამბახიძე დ. მარგარინის კარმოვებაში ჩაის მრეწველ- ბის ნარჩენების გამოყენების საკითხისათვის	315

მოკლე წერილები

ცინცაძე გ., ჯაშიაშვილი თ., მგალობლიშვილი ც., ლოჩოშვი- ლი გ. α- და β-ამინოპირიდინებთან მეტალების შერეული ფორმიატულე კოორ- დინაციული წაერთების სინთეზი და შთანქმის ინფრაწითელი სპექტრები	319
კორშაკი ვ., რუსანოვი ა., ტაბიძე რ., კერესელიძე მ., ლიე- შიც მ. ორგანულ გამხსნელებში ხსნადი პოლინაფთოილენ-S-ტრაიზოლი	321
ფარცხაშვილი გ. სამკომპონენტური იზოტოპური წარების გამოყოფი დანადგარის საფეხურების რიცხვის გაანგარიშება	325
აეტორთა საძიებელი	326

## СОДЕРЖАНИЕ

Обращение Центрального Комитета КПСС, Президиума Верховного Совета СССР, Совета Министров СССР к Коммунистической партии, к советскому народу . . . . .	247
Речь товарища Ю. В. Андропова . . . . .	249
Речь товарища К. У. Черненко . . . . .	250
К 60-летию образования СССР . . . . .	253

### НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Миндзи В. Ю., Агладзе Р. И., Кикнадзе Н. П., Кварацхелия Г. Р. Термодинамический анализ окисления серы воздухом . . . . .	259
Туркадзе Г. Г., Мдивнишвили О. М. Способ рентгенорадиометрического одновременного определения меди и железа в рудах и продуктах обогащения . . . . .	264
Цкитишвили М. Г., Микадзе И. И., Жоржолиани Н. Б., Чрелашвили М. В. Константы устойчивости соединений марганца и магния с сульфаниламидами . . . . .	270

### ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Цицишвили Г. В., Березкин В. Г., Андроникашвили Т. Г., Гвелесиани З. А. Исследование влияния природы пламяобразователя — окиси углерода на основные характеристики пламенно-ионизационного детектора . . . . .	275
Хвощев С. С. Некоторые особенности энергетики адсорбции цеолитами . . . . .	282
Гугава М. Т., Павленишвили И. Я., Чубабрия М. Я., Схиртладзе Е. В., Джапаридзе К. Г. Исследование фотохромных свойств некоторых спирохромонов с помощью ИК-спектров . . . . .	288
Цагарейшвили Д. Ш., Цагарейшвили Г. В. Расчет изотермического изменения изохорной теплоемкости $\beta$ -ромбэдрического бора при высоких давлениях . . . . .	294

### ТЕХНОЛОГИЯ

Гвасалия Л. И., Басилая Д. А., Кусрашвили М. А. Механизм отравления медь-хром-марганцевого катализатора сероводородом . . . . .	301
Салдадзе К. М., Курцхалия Ц. С., Симония З. Ш., Караулашвили Д. И., Какауридзе Р. Г., Надирашвили М. В., Парцвания Д. А. Влияние концентрации раствора на процесс электродиализного обессоливания . . . . .	307
Цулукидзе Л. А., Тавшавадзе Т. Н., Хитаршвили М. Л., Перадзе А. Ш., Гоголидзе В. А., Замбахидзе Д. А. К вопросу применения отходов чайной промышленности в производстве маргарина . . . . .	313

### КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Цинцадзе Г. В., Джашиашвили Т. К., Мгалоблишвили Ц. П., Лочошвили М. Ю. Синтез и ИК-спектры поглощения смешанных форматных координационных соединений металлов с $\sigma$ - и $\beta$ -аминопиридинами . . . . .	317
Коршак В. В., Русанов А. Л., Табидзе Р. С., Кереселидзе М. К., Лившиц Б. Р. Полиафтаолен-S-триазол, растворимый в органических растворителях . . . . .	320
Парцахашвили Г. Л. Расчет числа теоретических тарелок (ЧТТ) установки для разделения трехкомпонентной изотопной смеси . . . . .	323
Авторский указатель . . . . .	326

## CONTENTS

### INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

Mindin V. Yu., Agladze R. I., Kiknadze N. P., Kvaratskhelya G. R. Thermodynamic analysis of sulphur oxidation with air . . . . .	262
Turkadze G. G., Mdivnishvili O. M. Method for roentgenoradiometric simultaneous determination of copper and iron in ores and concentrates . .	269
Tskitishvili M. G., Mikadze I. I., Zhorzholiani N. B., Chrelashvili M. B. Constants of stability of manganese and magnesium compounds with sulfanilamides . . . . .	273

### PHYSICAL CHEMISTRY

Tsitsishvili G. V., Beriozkin V. G., Andronikashvili T. G., Gvelesiani Z. A. Studies of the effect of flame producer (carbon monoxide) nature on the main characteristics of a flame ionization detector . .	281
Khvoshev S. S. Some features of energetics of adsorption on zeolites . . .	286
Gugava M. T., Pavlenishvili I. Ya., Chubabria M. Ya., Skhirtladze E. V., Japaridze K. G. The study of photochromic properties of some spirochromens by means of IR-spectra . . . . .	292
Tsagareishvili D. Sh., Tsagareishvili G. V. Calculations of isothermal variation of isochoric heat capacity of $\beta$ -rhombohedral boron under high pressures . . . . .	300

### TECHNOLOGY

Gvasaliya L. I., Basilaya D. A., Kusrashvili M. A. Mechanism of copper-chromium-manganese catalyst contamination with hydrogen sulfide .	305
Saldadze K. M., Kurtskhaliya Ts. S., Simoniya Z. Sh., Karaulashvili D. I., Kakauridze R. G., Nadirashvili M. V., Partsvaniya D. A. The effect of solution concentration of the process of electro dialysis demineralization . . . . .	311
Tsulukidze L. A., Tavshavadze T. N., Khitarishvili M. L., Peradze A. Sh., Goglidze V. A., Zambakhidze D. A. On use of by-products of the tea industry in margarine production . . . . .	316

### SHORT COMMUNICATIONS

Tsintsadze G. V., Dzhashiashvili T. K., Mgaloblishvili Ts. P., Lochoshvili M. Ya. Synthesis and IR absorption spectra of mixed formate coordination compounds of metals with $\alpha$ - and $\beta$ -aminopyridines .	319
Korshak V. V., Rusanov A. L., Tabidze R. S., Kereselidze M. K., Livshits B. R. Polynaphthoilene-S-triazole soluble in organic solvents .	322
Partsakhashvili G. L. The calculation of setting for separation of three-component isotope mixture . . . . .	325



# ОБРАЩЕНИЕ



## ЦЕНТРАЛЬНОГО КОМИТЕТА КПСС, ПРЕЗИДИУМА ВЕРХОВНОГО СОВЕТА СССР, СОВЕТА МИНИСТРОВ СССР

К КОММУНИСТИЧЕСКОЙ ПАРТИИ, К СОВЕТСКОМУ НАРОДУ

Дорогие товарищи!

17306  
Коммунистическая партия Советского Союза, весь советский народ понесли тяжелую утрату. Из жизни ушел верный продолжатель великого дела Ленина, пламенный патриот, выдающийся революционер и борец за мир, за коммунизм, крупнейший политический и государственный деятель современности Леонид Ильич Брежнев.

Вся многогранная деятельность, личная судьба Л. И. Брежнева неотделимы от важнейших этапов в истории Страны Советов. Коллективизация и индустриализация, Великая Отечественная война и послевоенное возрождение, освоение целины и организация исследований космоса — это и вехи биографии славного сына рабочего класса Леонида Ильича Брежнева. Всюду, куда бы ни направляла его партия, Леонид Ильич беззаветно, с присущими ему энергией и настойчивостью, смелостью и принципиальностью боролся за ее великие идеалы.

С именем товарища Брежнева, с его неутомимой работой на постах Генерального секретаря Центрального Комитета КПСС и Председателя Президиума Верховного Совета СССР советские люди, наши друзья во всем мире справедливо связывают последовательное утверждение ленинских норм партийной и государственной жизни, совершенствование социалистической демократии. Он мудро направлял деятельность ленинского штаба партии — ее Центрального Комитета, Политбюро ЦК, показывая образец умелой организации дружной коллективной работы. Ему принадлежит выдающаяся роль в выработке и осуществлении экономической и социально-политической стратегии партии на этапе развитого социализма, в определении и реализации курса на подъем народного благосостояния, в дальнейшем укреплении экономического и оборонного могущества нашей страны.

Непреходящи заслуги Леонида Ильича Брежнева в формировании и проведении политики нашей партии на международной арене — политики мира и мирного сотрудничества, разрядки и разоружения, решительного отпора агрессивным проискам империализма, предотвращения ядерной катастрофы. Велик его вклад в сплочение мирового социалистического содружества, в развитие международного коммунистического движения.

Пока билось сердце Леонида Ильича, его помыслы и дела были всецело подчинены интересам людей труда. С массами трудящихся его всегда связывали кровные, неразрывные узы. В сознании коммунистов, сотен миллионов людей на всех континентах он был и останется воплощением ленинской идейности, последовательного интернационализма, революционного оптимизма и гуманизма.

Тяжела понесенная нами утрата, глубока наша скорбь. В этот горестный час коммунисты, все трудящиеся Советского Союза еще теснее сплачиваются вокруг ленинского Центрального Комитета КПСС, его руководящего ядра, сложившегося под благотворным влиянием Леонида Ильича Брежнева. Народ верит в партию, ее могучий коллективный разум и волю, всем сердцем поддерживает ее внутреннюю и внешнюю политику. Советские люди хорошо знают: знамя Ленина,

знамя Октября, под которым одержаны всемирно-исторические победы, — в надежных руках.

Партия и народ вооружены величественной программой коммунистического созидания, разработанной XXIII—XXVI съездами КПСС. Эта программа неуклонно претворяется в жизнь. Партия будет и впредь делать все для подъема народного благосостояния на основе интенсификации производства, повышения его эффективности и качества работы, выполнения Продовольственной программы СССР. Партия и впредь будет проявлять всемерную заботу об упрочении союза рабочего класса, колхозного крестьянства и народной интеллигенции, об укреплении социально-политического и идейного единства советского общества, братской дружбы народов СССР, об идеологической закалке трудящихся в духе марксизма-ленинизма и пролетарского, социалистического интернационализма.

Неизменна воля советского народа к миру. Не подготовка к войне, обрекающая народы на бессмысленную растрату своих материальных и духовных богатств, а упрочение мира — вот путеводная нить в затрашней день. Эта благородная идея пронизывает Программу мира на 80-е годы, всю внешнеполитическую деятельность партии и Советского государства.

Мы видим всю сложность международной обстановки, попытки агрессивных кругов империализма подорвать мирное сосуществование, столкнуть народы на путь вражды и военной конфронтации. Но это не может поколебать нашу решимость отстаивать мир. Мы будем делать все необходимое, чтобы любители военных авантур не застали Советскую страну врасплох, чтобы потенциальный агрессор знал: его неминуемо ждет сокрушительный удар.

Опираясь на свою мощь, проявляя величайшую бдительность и выдержку, сохраняя неизменную верность миролюбивым принципам и целям своей внешней политики, Советский Союз будет упорно бороться за то, чтобы отвлечь от человечества угрозу ядерной войны, за разрядку, за разоружение.

В этой борьбе с нами братские страны социализма, борцы за национальное и социальное освобождение, миролюбивые страны всех континентов, все честные люди Земли. Политика мира выражает коренные жизненные интересы человечества, и поэтому за такой политикой — будущее.

Советский народ видит в партии своего испытанного коллективно-го вождя, мудрого руководителя и организатора. В служении рабочему классу, трудовому народу — высшая цель и смысл всей деятельности партии. Непоколебимое единство партии и народа было и остается источником несокрушимой силы советского общества. КПСС свято дорожит доверием трудящихся, постоянно укрепляет свои связи с массами. Народ на практике убедился, что наша партия при любом повороте событий, при любых испытаниях остается на высоте своей исторической миссии. Внутренняя и внешняя политика КПСС, разработанная под руководством Леонида Ильича Брежнева, будет и далее проводиться последовательно и целеустремленно.

Жизнь и деятельность Л. И. Брежнева будет всегда вдохновляющим примером верного служения Коммунистической партии и советскому народу.

Центральный Комитет Коммунистической партии Советского Союза, Президиум Верховного Совета СССР, Совет Министров СССР выражают уверенность в том, что коммунисты, все советские люди проявят высокую сознательность и организованность, своим самоотверженным творческим трудом под руководством ленинской партии обеспечат выполнение планов коммунистического строительства, дальнейший расцвет нашей социалистической Родины.

12 ноября 1982 года состоялся внеочередной Пленум Центрального Комитета КПСС.

На Пленуме с речью выступили член Политбюро ЦК КПСС секретарь ЦК КПСС тов. Андропов Ю. В. и член Политбюро ЦК КПСС секретарь ЦК КПСС тов. Черненко К. У.

## РЕЧЬ ТОВАРИЩА Ю. В. АНДРОПОВА

Товарищи!

Наша партия и страна, весь советский народ понесли тяжелую утрату. Перестало биться сердце руководителя Коммунистической партии Советского Союза и Советского государства, выдающегося деятеля международного коммунистического и рабочего движения, пламенного коммуниста, верного сына советского народа — Леонида Ильича Брежнева.

Из жизни ушел крупнейший политический деятель современности. Ушел наш товарищ и друг, человек большой души и большого сердца, чуткий и доброжелательный, отзывчивый и глубоко гуманный. Беззаветная преданность делу, бескомпромиссная требовательность к себе и другим, мудрая осмотрительность в принятии ответственных решений, принципиальность и смелость на крутых поворотах истории, неизменные уважение, чуткость и внимание к людям — вот те замечательные качества, за которые ценили и любили Леонида Ильича в партии и в народе.

Прошу почтить светлую память Леонида Ильича Брежнева минутой молчания.

Леонид Ильич говорил, что каждый день его жизни неотделим от тех дел, которыми живут Коммунистическая партия Советского Союза, вся Советская страна. И это было действительно так.

Индустриализация страны и коллективизация сельского хозяйства, Великая Отечественная война и послевоенное восстановление, освоение целины и исследование космоса — все это великие вехи на пути труда и борьбы советского народа и в то же время — вехи биографии коммуниста Леонида Ильича Брежнева.

С именем и делами Леонида Ильича неразрывно связаны рост могущества и углубление всестороннего сотрудничества стран великого социалистического содружества, активное участие мирового коммунистического движения в решении исторических задач, стоящих перед человечеством в нашу эпоху, укрепление солидарности всех сил национального освобождения и социального прогресса на земле. Леонид Ильич Брежнев навсегда останется в памяти благодарного человечества как последовательный страстный и неутомимый борец за мир и безопасность народов, за устранение нависшей над человечеством угрозы мировой ядерной войны.

Мы хорошо знаем, что мир у империалистов не выпросишь. Его можно отстоять, только опираясь на несокрушимую мощь Советских Вооруженных Сил. Как руководитель партии и государства, как Председатель Совета обороны СССР Леонид Ильич постоянно уделял внимание тому, чтобы обороноспособность страны находилась на уровне современных требований.

Здесь, в этом зале, собрались те, кто входит в штаб нашей партии, который восемнадцать лет бесценно возглавлял Леонид Ильич. Каждый из нас знает, сколько сил и души вложил он в организацию дружной, коллективной работы, в то, чтобы этот штаб прокладывал верный ленинский курс. Каждый из нас знает, какой неоценимый вклад внес Леонид Ильич в создание той здоровой морально-политической атмосферы, которая характеризует сегодня жизнь и деятельность нашей партии.

С именем Леонида Ильича связаны принципиальная борьба нашей партии в защиту марксизма-ленинизма, разработка теории развитого социализма, путей решения самых актуальных задач коммунистического строительства. Его деятельность в мировом коммунистическом движении по праву получила высочайшую оценку братских партий, наших зарубежных братьев по классу, товарищей по борьбе за социализм против гнета капитала, за торжество великих коммунистических идеалов.

Жизнь Леонида Ильича Брежнева оборвалась, когда его мысли, усилия обращены были на решение крупнейших задач экономического, социального и культурного развития, определенных XXVI съездом КПСС, последующими Пленумами ЦК. Осуществление этих задач, последовательное проведение в жизнь внутреннего и внешнеполитического курса нашей партии и Советского государства, который былработан под руководством Леонида Ильича Брежнева, — наш перво-степенный долг. И это будет наша лучшая дань светлой памяти ушедшего от нас руководителя.

Велика наша скорбь. Тяжела утрата, которую мы понесли.

В этой обстановке долг каждого из нас, долг каждого коммуниста еще теснее сомкнуть наши ряды, еще крепче сплотиться вокруг Центрального Комитета партии, сделать на своем посту, в своей жизни как можно больше для блага советского народа, для укрепления мира, для торжества коммунизма.

Советский народ безгранично доверяет своей Коммунистической партии. Доверяет потому, что для нее не было и нет иных интересов, чем кровные интересы советских людей. Оправдать это доверие — значит идти вперед по пути коммунистического строительства, добиваться дальнейшего расцвета нашей социалистической Родины.

У нас, товарищи, есть такая сила, которая помогала и помогает нам в самые тяжелые моменты, которая позволяет нам решать самые сложные задачи. Эта сила — единство наших партийных рядов, эта сила — коллективная мудрость партии, ее коллективное руководство, эта сила — единство партии и народа.

Наш Пленум собрался сегодня для того, чтобы почтить память Леонида Ильича Брежнева и обеспечить продолжение дела, которому он отдал свою жизнь.

Пленуму предстоит решить вопрос об избрании Генерального секретаря Центрального Комитета Коммунистической партии Советского Союза.

Прошу товарищей высказаться по этому вопросу.

## РЕЧЬ ТОВАРИЩА К. У. ЧЕРНЕНКО

Дорогие товарищи!

Политбюро поручило мне выступить перед участниками настоящего внеочередного Пленума ЦК.

Наш внеочередной Пленум ЦК носит действительно чрезвычайный характер. Страна и партия в глубоком трауре. Ушел из жизни Леонид Ильич Брежнев.

Советский народ потерял выдающегося руководителя, который почти два десятилетия стоял во главе партии и государства, отдавая все свои силы и огромные способности во имя счастья советских людей, во имя дела коммунистического строительства в нашей стране. Мы можем сказать, что человечество потеряло великого, поистине неустомимого борца за идеалы мира, свободы и социального прогресса. Мы, советские коммунисты, наши братья в социалистических странах, наши соратники в мировом коммунистическом движении потеряли та-

лантливого продолжателя ленинского дела, человека, у которого учились беззаветной верности интересам трудящихся.

Слова бессильны выразить всю горечь нашей утраты. Но в эти скорбные дни великой помощью всем нам служат уроки жизни дорогого всем нам Леонида Ильича.

Леонид Ильич в полной мере обладал даром целиком жить интересами общества, интересами народа. Так было всегда, начиная с юношеских лет и до последнего дня жизни.

Леонид Ильич хорошо знал, что одни благие пожелания — это пустой звук. Мало высказать правильные мысли, нужно подкрепить их четкой организаторской работой, сделать понятными и доступными широким массам трудящихся. Он любил людей. Он умел доверять людям.

Леонид Ильич был человеком исключительного мужества. Он доказал это не только в Великую Отечественную, которую прошел от первого до последнего дня. Мужество не изменяло ему на всем жизненном пути. И он высоко, очень высоко ценил в каждом товарище смелость, принципиальность, стойкость при любых испытаниях.

Быть рядом с Леонидом Ильичом, слушать его, воочию ощущать остроту ума, находчивость, жизнелюбие — это была школа для всех нас, кому выпало счастье работать с ним рука об руку.

Леонид Ильич Брежнев оставляет нам драгоценное наследство. Наша 18-миллионная партия едина и сплочена. Советский народ беззаветно верит в мудрость партии. Нормами нашей жизни стали требовательность и уважение к кадрам, нерушимая дисциплина и поддержка смелых полезных инициатив, нетерпимость к любым проявлениям бюрократизма и постоянная забота о развитии связей с массами, о подлинном демократизме советского общества.

Беречь и развивать этот стиль руководства, дорожить всем, что завещал нам своим словом и делом Леонид Ильич, — наш долг перед его памятью, наш долг перед партией и страной. Прочным залогом того, что так будет, служит руководящее ядро партии, ее Центральный Комитет, Политбюро, сформировавшееся при решающем участии Леонида Ильича.

От имени Политбюро я хочу выразить глубочайшую убежденность, что наш Пленум продемонстрирует перед всей страной, перед всем миром, что партия твердо пойдет дальше ленинским курсом, который на современном этапе четко и полно выражен в решениях XXIII—XXVI съездов КПСС. Внутренняя и внешняя политика нашей партии, в разработку и осуществление которой громадный вклад внес Леонид Ильич Брежнев, будет проводиться уверенно, последовательно и целеустремленно.

Нашими ориентирами были, есть и будут благо народа и сохранение мира на земле.

У нас есть развернутая, хорошо взвешенная социально-экономическая программа. Экономика должна быть экономной. Такова установка партии. А это означает техническое перевооружение промышленного и аграрного секторов, совершенствование управления и, конечно, улучшение организации труда, рост его производительности. На этой базе будет неуклонно развиваться экономика нашего государства, повышаться благосостояние народа. На этой же базе будет крепнуть обороноспособность страны.

У нас есть широкая, конкретная Программа мира для восьмидесятых годов. Она отвечает чаяниям народа. Разрядка, разоружение, преодоление конфликтных ситуаций, устранение угрозы ядерной войны — вот задачи, которые мы ставим перед собой. Мы хотим надежной безопасности для себя, для своих друзей, для всех народов мира.

Дорогие товарищи!

Все мы, очевидно, сознаем, что крайне трудно восполнить урон, который причинила нам кончина Леонида Ильича. Сейчас вдвойне,

второйне важно вести дела в партии коллективно. Дружная, совместная работа во всех партийных органах обеспечит дальнейшие успехи как в коммунистическом строительстве, так и в нашей деятельности на международной арене.

Политбюро ЦК КПСС, обсудив создавшееся положение, поручило мне предложить пленуму избрать Генеральным секретарем ЦК КПСС товарища Андропова Юрия Владимировича. Думаю, нет нужды рассказывать его биографию. Юрий Владимирович хорошо известен в партии и стране как самоотверженный, преданный делу ленинской партии коммунист, как ближайший соратник Леонида Ильича.

За плечами у Юрия Владимировича разносторонняя деятельность в области внутренней и внешней политики, идеологии. Был он и комсомольским вожаком, и крупным партийным работником, и дипломатом. Немало труда им вложено в укрепление социалистического содружества, в обеспечение безопасности нашего государства.

Леонид Ильич высоко ценил марксистско-ленинскую убежденность, партийность, широкий кругозор, его выдающиеся деловые и человеческие качества. Все члены Политбюро считают, что Юрий Владимирович хорошо воспринял брежневский стиль руководства, брежневскую заботу об интересах народа, брежневское отношение к кадрам, решимость всеми силами противостоять проискам агрессоров, беречь и укреплять мир.

Юрию Владимировичу присущи партийная скромность, уважение к мнению других товарищей и, можно сказать, пристрастие к коллективной работе. Политбюро единодушно считает: товарищ Андропов достоин доверия Центрального Комитета, доверия партии.

Дорогие товарищи! Склоняя свои головы перед светлой памятью Леонида Ильича, мы торжественно обещаем, что будем неустанно продолжать нашу созидательную работу. Все, что не успел совершить Леонид Ильич, что наметила под его руководством партия, будет сделано.



## К 60-ЛЕТИЮ ОБРАЗОВАНИЯ СССР

Событие большой политической важности, свидетельство торжества ленинской национальной политики КПСС — 60-летие образования СССР вместе со всем советским народом достойно встречают партийные организации и трудовые коллективы нашей республики.

ЦК Компартии Грузии успешно направляет всю организаторскую и политическую работу партийных, советских и общественных организаций на выполнение исторических решений XXVI съезда КПСС, майского (1982 г.) Пленума ЦК КПСС, планов 1982 года и одиннадцатой пятилетки в целом, на закрепление положительных результатов, достигнутых в республике за последние десять лет в ходе реализации постановления ЦК КПСС по Тбилисскому горкому партии, последующих решений ЦК КПСС и Совета Министров СССР по вопросам партийного руководства и социально-экономического развития республики. Постоянное внимание уделяется осуществлению указаний и рекомендаций товарища Л. И. Брежнева, высказанных во время пребывания в Грузии в 1981 году.

За последнее десятилетие укрепился экономический потенциал республики, увеличился ее вклад в единый народнохозяйственный комплекс, коренным образом оздоровлен морально-политический климат, утверждены позитивные процессы в экономической и социальной жизни.

В Советской Грузии господствует атмосфера подлинно интернациональной дружбы. Трудящиеся многих национальностей рука об руку работают на благо республики и всего советского народа.

Рабочие, колхозники, интеллигенция нашей республики под руководством испытанного отряда КПСС — Компартии Грузии знаменуют 60-летие образования СССР новыми успехами в дальнейшем подъеме народного хозяйства Советской Грузии, вносят свой достойный, весомый вклад в укрепление экономического могущества и мощи нашей великой Родины — Союза Советских Социалистических Республик.

Всенародный праздник 60-летия образования СССР химии, технологи и металлурги Грузии встречают также новыми достижениями. Плечом к плечу с учеными братских республик нашей страны они вносят свой достойный вклад в решение важнейших задач, поставленных XXVI съездом КПСС, майским (1982 г.) Пленумом ЦК КПСС, XXVI съездом Компартии Грузии, VI Пленумом ЦК Компартии Грузии.

В дореволюционной Грузии не было объективных условий для развития химической науки, технологии и промышленности. Многие ученые-грузины свою научную и педагогическую деятельность вели в России; среди них в первую очередь необходимо отметить П. Р. Багратиони, В. М. Петриашвили и П. Г. Меликишвили.

После победы Великой Октябрьской революции П. Г. Меликишвили, возвратившись в Тбилиси, возглавил научную и педагогическую работу в Тбилиском университете (ТГУ).

После установления Советской власти в Грузии партия и правительство наметили большую программу подъема народного хозяйства республики, реализация которой потребовала развития и совершенствования химии и химической технологии, организации новых высших учебных заведений и научно-исследовательских учреждений. Пер-

ый научно-исследовательский химический институт (ныне Институт физической и органической химии им. П. Г. Меликишвили АН ГССР) был основан в 1929 г. Его возглавил ученик П. Г. Меликишвили Л. В. Писаржевский. В 1932 г. был организован Институт фармакохимии, а позже — Институт прикладной химии и электрохимии (ныне Институт неорганической химии и электрохимии АН ГССР) и Институт металлургии АН ГССР. Дальнейшему развитию химии и химической технологии способствовала организация при АН ГССР Отделения химии и химической технологии (1963 г.). В развитии химии в республике значительную роль играет организованное по инициативе П. Г. Меликишвили Грузинское отделение Всесоюзного химического общества им. Д. М. Менделеева. Важным событием в научной жизни грузинских химиков и технологов явилось основание журнала «Известия АН ГССР, серия химическая» (1975 г.).

В республике в настоящее время в области химии и химической технологии работают свыше 30 докторов и 300 кандидатов наук, тысячи научных и научно-технических работников и инженеров.

Результаты исследований грузинских химиков изложены в многочисленных монографиях, в отечественных и зарубежных научных журналах. Многие разработки ученых республики внедрены в производство и запатентованы за рубежом.

Первые исследования по неорганической химии в ТГУ были посвящены исследованию микроэлементов в породах, почвах, водах и биологических объектах на территории Грузии.

В 30-х годах в НИИ химии были начаты исследования по установлению химического состава и рациональных путей переработки химического сырья ГССР, были изучены вопросы химии марганца и его соединений. В дальнейшем были проведены исследования по извлечению меди и марганца автоклавным методом из руд; синтезированы и изучены окислы и тиосоли индия, германия, галлия, мышьяка, сурьмы и др.

В Грузии широко ведутся работы по химии комплексных соединений. Синтезированы новые комплексные соединения переходных металлов с органогидразинпроизводными соединениями и азотсодержащими лигандами и исследованы их физико-химические свойства и биологическая активность. Синтезированы псевдогалогенидные комплексные соединения некоторых переходных металлов; изучены их электронное строение и стереохимические особенности, получены координационные соединения ряда металлов с лекарственными препаратами и изучены их физико-химические и биоактивные свойства. Изучены координационные соединения ряда металлов с циклообразующими аминами и ацидными лигандами; установлены структурно-химические особенности, прочность связи металл-лиганд и ее зависимость от индивидуальности химической природы металла.

Развитие аналитической химии в Грузии связано с именем П. Г. Меликишвили, под руководством которого в ТГУ были начаты работы по анализу сельскохозяйственных продуктов. В 30-х годах были разработаны фотометрические методы определения биогенных элементов. Были проведены работы по определению ряда металлов методом внутреннего электролиза. Разработаны новые гравиметрические, фотометрические и кинетические методы анализа с применением органических реагентов, а также методы определения, концентрирования и изучения форм миграции микроэлементов в природных водах; турбидиметрический метод определения микроколичеств сульфат-ионов утвержден в качестве государственного стандарта.

В Грузинском политехническом институте им. В. И. Ленина проведены работы по изучению состава природных ресурсов республики, по созданию новых аналитических методов определения и разделения многих элементов. Разработаны теоретические основы комплексобра-



зовательно-сорбционной хроматографии на модифицированных лигандами анионитах. Получила дальнейшее развитие теория осадочной хроматографии. Разработаны новые хроматографические методы разделения редких и переходных металлов с использованием модифицированных анионитов и природных цеолитов.

В Институте физической и органической химии им. П. Г. Меликшвили АН ГССР были выполнены работы по аналитической характеристике сырьевых ресурсов республики и проведены важные исследования в области аналитической химии редкоземельных элементов.

Среди грузинских химиков первые исследования по физической химии принадлежат В. М. Петриашвили, который в 80-х гг. прошлого столетия в Одесском университете выполнил работы по химической кинетике и термодинамике. Развитие научных исследований по физической химии в Грузии связано с именем акад. Л. В. Писаржевского.

В этой области проведены широкие исследования по изучению строения вещества и сорбционных процессов. Изучены влияние полярности на молекулярное взаимодействие, статика, кинетика и энергетика сорбционных процессов на сорбентах различного типа; разработаны теоретические и практические вопросы активации монтмориллоновых глин, новые методы синтеза цеолитов различного типа; проведены теоретические исследования по расчету на ЭВМ энергий адсорбции; в результате исследований природные цеолиты рекомендованы для широкого использования в промышленности и сельском хозяйстве. Ведутся работы по комплексному исследованию цеолитов различных типов, установлено влияние природы катионов и структуры цеолитов на их каталитическую активность. Предложен механизм, объясняющий специфические свойства цеолитов, содержащих различные катионы, в процессе хроматографического разделения ряда соединений; изучены теоретические и практические вопросы по хроматографии на цеолитах.

Проведены интенсивные исследования по вопросам термодинамики химических и химико-технологических процессов. Создан прецизионный высокотемпературный калориметр. Исследованы термодинамические и магнитные характеристики индивидуальных ферритов, а также их твердых сплавов и изучена взаимосвязь между этими характеристиками. Создан метод расчета высокотемпературных теплоемкостей неорганических веществ, широко используемый в химической термодинамике, технологии, силикатной промышленности и др. Экспериментально определены термодинамические характеристики твердых неорганических веществ. Изучаются термодинамические характеристики силикатов, вопросы химии цементов, бетонов и глинистых материалов, физико-химические основы определения характеристик бетонов.

Изучены реакции фотохимического разложения и окисления, вопросы воспламенения и распространения пламени. Проведены исследования фотохромных веществ с целью создания на их основе систем запоминания и переработки оптической информации.

Разработаны некоторые вопросы теории элементарного акта химических, электрохимических и биологических процессов. Изучаются гомогенные и гетерогенные элементарные реакции атомов водорода и кислорода, ингибированное горение водорода. Изучены свойства водно-спиртовых растворов электролитов.

Исследования в области радиационной химии и ядерной химии ведутся в Грузии с 50-х гг. Изучены различные типы радиационно-химических реакций разложения и окисления-восстановления, разработаны методы радиационно-химического синтеза серосодержащих соединений и др. Исследованы ядерно-химические процессы, в частности, взаимодействие «горячих атомов» трития с различными веществами в адсорбированном и твердом состояниях.

В области коллоидной химии изучены свойства и условия образования студней, исследованы вопросы образования структур в коллоидно-дисперсных алюмосиликатных системах.

Развитие исследований в области органической химии связано с именем П. Г. Меликишвили, под руководством которого были начаты работы по химическому изучению пищевых продуктов. Исследованы содержание витаминов и динамика химических компонентов в растительных продуктах.

Изучены реакции конденсации фенолов и нафтолов с диеновыми спиртами, ацетиленовыми  $\gamma$ -гликолями, винилкарбинолами.

Исследована изомеризация олефинов и циклоолефинов и дано объяснение механизма некоторых из этих процессов. Алкилированием различных ароматических и серусодержащих соединений получены биологически активные вещества и высокоактивные компоненты.

Изучены синтез и превращения непредельных соединений с различными функциональными группами. Проведены исследования по объяснению механизма реакции Фаворского. Изучены ацетиленовые и этиленовые гликоли и усовершенствована методика их получения. На базе ацетиленовых гликолей разработан метод синтеза новых конденсированных циклических углеводов — тетрагидроинденоинданов и превращением последних осуществлен синтез аналогов важнейших природных веществ — аргенина и родственных алкалоидов. Изучены вопросы изомеризации углеводов, разработан метод синтеза дисахаридов. Синтезированы соединения для ароматизации чая. Изучаются вопросы синтеза новых гетероциклических лекарственных и биологически активных веществ. Ведутся работы по крекингу ароматических углеводов и их кислородных соединений. Синтезированы фотохромные соединения; получены жидкокристаллические вещества.

Синтезированы новые кремний-, германий-, олово- и железосодержащие полимеры, обладающие термостабильностью, полупроводниковыми и антикоррозийными свойствами; показана возможность их применения в качестве термопластиков для изоляционных поверхностных покрытий и модификации кремнийорганических резиновых смесей. Синтезированы новые классы гетероциклических соединений — органоциклофосфеноксисилоксаны, органоциклоксилосаны и др., полимеризацией и сополимеризацией которых получены термостойкие полимеры. На базе бисфенилов получены полимеры, обладающие рядом ценных свойств, в том числе термостабильностью. Синтезированы полимеры-ингибиторы окислительно-восстановительных процессов.

Изучены каменные угли Грузии, разработаны методы их пластификации; из пластификата рабдописита производятся электронизоляционные материалы с высокими эксплуатационными качествами.

Широкие исследования проводятся по химии и технологии нефти. Изучены химическая природа и товарные свойства, а также индивидуальный состав и продукты катализа светлых фракций нефтей месторождений Грузии. Установлено количественное содержание пяти- и шестичленных нафтенов по скважинам и горизонтам. Установлена возможность обогащения бензина методом дегидрогенизационного катализа с использованием молекулярных сит. Изучена природа компонентов, определяющих люминисценцию нефти.

Выявлены широкие возможности использования фотохимических реакций для разработки эффективных методов изучения высокомолекулярных фракций нефти и получения таких важных для народного хозяйства продуктов, как широко используемые в дефектоскопии металлов люминофоры, ингибиторы фотохимического окисления, фотоактивные вещества, корневые стимуляторы и др.

Из растений Грузии выделены и идентифицированы несколько сот различных биологически активных соединений. Предложено бо-

лее 60 новых лечебных препаратов (эларгол, сатитуран и др.), а также новое стероидное сырье из листьев юкки славной — тигогенин. Разработана технология получения кофеина из отходов чайной промышленности, что послужило основой для организации Батумского кофеинового завода. Разработаны новые методы анализа физиологически активных веществ и технологические процессы их получения.

Работы в области технологии неорганических веществ направлены на создание новых технологических методов переработки местного горно-рудного сырья — сульфидных руд, баритов, глин, марганцевых руд и отходов марганцевой промышленности. Разработаны новые технологические схемы переработки серпентинитов, сурьмяных руд и др. Разработаны способы химической переработки бедных карбонатных и восстановленных окисных руд марганца. Выявлена эффективность восстановленных марганцевых масс и катализаторов для очистки промышленных и выхлопных газов. Разработана технология одновременной переработки маднуйского медного концентрата и чиатурских бедных марганцевых руд с целью получения автоклавного медного порошка и активной электролитической двуокиси марганца. Разработаны методы получения технического и высокочистого мышьяка, мышьяковистого ангидрида, получены мышьякосодержащие соединения.

Разработана технология получения цемента нового типа, керамики, полупроводников и диэлектрических материалов. Созданы силикатно-цементы нового типа, разработана технология получения силикатного оптического волокна, получены и изучены новые силикатные материалы.

Разработаны электрохимические методы получения сверхчистого марганца, его ферритов, протекторных покрытий и порошков. В производственных условиях электролизом получен хром. Разработан и внедрен на Руставском химическом заводе метод получения перманганата калия. Проведены исследования по получению активной электролитической двуокиси марганца; на Руставском химическом заводе построен цех по производству этого продукта.

Исследовано влияние природы растворителей на строение межфазной границы и скорость электрохимических процессов. Исследован механизм электрохимического восстановления нитрат-иона до аммиака и освещены технологические вопросы длительного электролиза в гальваностатическом режиме. Методом «закрытого катода» получены субсоединения щелочных металлов.

Металлургическая наука начала развиваться в Грузии после установления Советской власти. Ее развитие связано с именами Г. Николадзе и Г. Гедеванишвили. Широко исследуются вопросы металлургии, термической обработки металлов, литейных процессов, порошковой металлургии, коррозии и защиты металлов; изучены вопросы истории грузинской металлургии. Разработана технология выплавки ферромарганца из чиатурских марганцевых руд, которая легла в основу получения ферросплавов на Зестафонском ферросплавном заводе им. Г. Николадзе. Исследованы некоторые вопросы раскисления и разработана технология выплавки новых комплексных раскислителей. Изучены физико-химические основы и технология металлотермического восстановления соединений ряда металлов в вакууме. Разработаны и внедрены в производство новые процессы химической металлизации различных материалов. Разрабатываются вопросы теории коррозионностойкого легирования сплавов, созданы и внедрены в производство нержавеющие безникелевые немагнитные стали.

Химики и технологи Грузии тесно сотрудничают с ведущими учеными и передовыми научными центрами братских республик СССР,

что во многом способствует развитию в Советской Грузии исследований по химии и химической технологии, внедрению результатов научных разработок в народное хозяйство. Особо нужно подчеркнуть ту неоценимую помощь, которую получает республика при подготовке научных кадров в новых областях химии и химической технологии, разработке совместной научно-исследовательской тематики и выполнении комплексных программ.

Новые важные задачи поставлены перед советскими учеными Генеральным секретарем ЦК КПСС Ю. В. Андроповым в его речи на ноябрьском (1982 г.) Пленуме ЦК КПСС.

Рекомендации, высказанные Ю. В. Андроповым в адрес ученых, лягут в основу планов работы научных коллективов — химиков, металлургов и технологов республики, которым предстоит мобилизовать все свои силы, знания и опыт для дальнейшего повышения эффективности научных исследований и внедрения в народное хозяйство достижений научно-технического прогресса.

Химики, металлурги и технологи Грузии, достойно встречая 60-летие образования СССР, сознают всю важность возложенных на ученых миссии и роли в претворении в жизнь решений XXVI съезда КПСС, Майского (1982 г.) и Ноябрьского (1982 г.) Пленумов ЦК КПСС, XXVI съезда КП Грузии и пленумов ЦК КП Грузии и вносят свой вклад в выполнение обязательств юбилейного года и пятилетки в целом, в осуществление задач коммунистического строительства.

## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.121

В. Ю. МИНДИН, Р. И. АГЛАДЗЕ, Н. П. КИКНАДЗЕ, Г. Р. КВАРАЦХЕЛИЯ

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОКИСЛЕНИЯ СЕРЫ ВОЗДУХОМ

Окисление серы воздухом имеет место и используется в большом числе химических и химико-металлургических процессов. Вместе с тем литературные данные по термодинамике этого процесса скудны, что объясняется отсутствием до недавнего времени достаточно полной сводки термодинамических параметров возможных компонентов процесса, а также сложностью и трудоемкостью обычно применяемых методов расчета химических равновесий.

Недавно вышедшее в свет фундаментальное справочное издание [1] позволяет учесть большое число компонентов, а предложенный в [2] метод расчета равновесных составов сложных многокомпонентных систем делает возможным точное определение содержаний всех веществ при условии, что энергия Гиббса газообразной системы описывается выражением

$$G = \sum_{j=1}^n X_j \left( G_j^0 + RT \ln \frac{x_j}{\sum_{j=1}^n x_j} \right) \quad (1)$$

где  $n$  — общее число компонентов в системе.

$X_j$  — число молей  $j$ -го компонента смеси,

$G_j^0$  — энергия Гиббса  $j$ -го компонента в стандартном состоянии,

$R$  — универсальная газовая постоянная,

$T$  — температура, К.

В процессе решения отыскивается такой набор  $x_j$ , который обеспечивает минимальное значение (1) при соблюдении условия

$$\sum_{j=1}^n a_{ij} x_j = b_i \quad i=1, \dots, m \quad (2)$$

где  $a_{ij}$  — число атомов сорта « $i$ » в  $j$ -м соединении,

$b_i$  — число молей атомов  $i$ -го сорта в реакционной смеси,

$m$  — число различных сортов атомов в системе

В расчете нами были учтены следующие 25 компонентов:  $O_1 \div O_3$ ,  $S_1 \div S_8$ ,  $SO$ ,  $SO_2$ ,  $SO_3$ ,  $S_2O$ ,  $N_1$ ,  $N_2$ ,  $N_3$ ,  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $N_2O$ ,  $N_2O_4$ ,  $N_2O_5$ ,  $NS$ ,  $N_2O_3$ .

Определение равновесных составов было проведено для температур 800К, 1000К и 1200К.

В расчете переменной было взято количество серы в системе, которое изменялось от 0,1 до 4,0 (отношение S/O). Содержание кислорода и азота сохранялось постоянным и равным соответственно 1 моль и 3,73 моль.

Для каждой температуры было просчитано от 10 до 15 составов. Так как в области отношения сера/кислород=0,5 имеет место резкое изменение равновесного состава смеси с изменением содержания серы, то в этой области шаг «по сере» был уменьшен.

Время, необходимое на расчет одного равновесного состава на ЭВМ с тактовой частотой 50 кГц («Напри-К»), составило в среднем от 15 до 30 мин.

Методика подготовки данных и принцип расчета изложены в [3].

Общая оценка результатов расчета показывает, что отношение сера/кислород=0,5 разграничивает области двух равновесных составов, каждый из которых может быть охарактеризован своим набором компонентов, содержащихся в заметных концентрациях. Исключение составляют  $SO_2$ ,  $N_2$ ,  $N_1$ , количества которых в системе меняются незначительно с изменением отношения сера/кислород. Причем для дву-

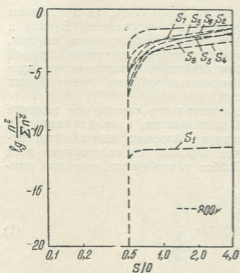


Рис. 1а.

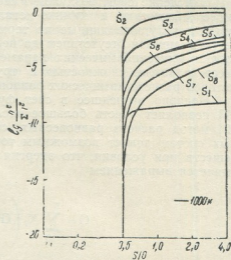


Рис. 1б.

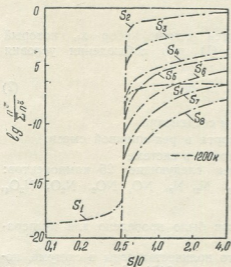


Рис. 1в.

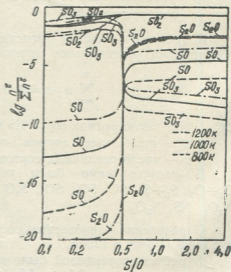


Рис. 1г.

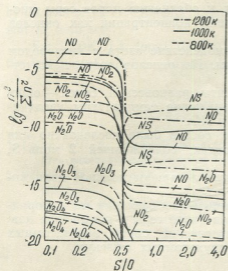


Рис. 1 д

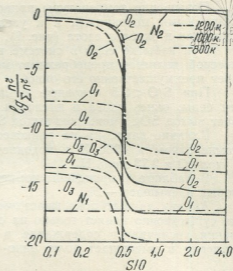


Рис. 1 е

Рис. 1 (а, б, в, г, д, е) Равновесный состав системы «сера-воздух» в зависимости от содержания серы и температуры. По оси абсцисс—отношение числа моль серы к моль кислорода. По оси ординат—логарифм мольной доли (парциального давления). Содержание азота в системе — 3,73 моль. Общее давление  $1,01 \cdot 10^5$  Па (атм). а, б, в, — содержание паров серы в равновесной смеси, г—содержание окислов серы, д—содержание окислов азота и мононитрида серы, е—содержание кислорода и азота

окиси серы характерно наличие максимума при отношении сера/кислород = 0,5.

При  $S/O > 0,5$  основные компоненты равновесной смеси (т. е. компоненты, содержание которых превышает  $10^{-5}$  мольной доли)—это пары серы и ее низшие окислы, кроме уже упомянутых двуокиси серы и азота.

Таблица 1

Зависимость равновесного состава от давления для смеси из 2 моль S, 1 моль O, 3,73 моль N при 1000 К

Компонент	Логарифм мольной доли $\left( \lg \frac{n_i}{\Sigma n_j} \right)$ при давлении, Па (атм)			
	$1,01 \cdot 10^4 (0,1)$	$1,01 \cdot 10^5 (1)$	$1,01 \cdot 10^6 (10)$	$1,01 \cdot 10^7 (100)$
NS	-10,365	-10,375	-10,436	-10,661
N <sub>2</sub> O	-16,396	-16,137	-15,827	-15,398
NO <sub>2</sub>	-20,711	-20,697	-20,603	-20,302
NO	-11,755	-11,997	-12,196	-12,286
N <sub>2</sub>	-0,221	-0,219	-0,202	-0,164
S <sub>2</sub> O	-2,933	-2,700	-2,546	-2,642
SO <sub>3</sub>	-8,569	-8,312	-8,003	-7,573
SO <sub>2</sub>	-0,797	-0,795	-0,779	-0,740
SO	-4,465	-4,721	-4,997	-5,350
S <sub>8</sub>	-8,488	-5,583	-3,138	-2,087
S <sub>7</sub>	-6,985	-4,569	-2,554	-1,759
S <sub>6</sub>	-5,754	-3,825	-2,241	-1,703
S <sub>5</sub>	-4,632	-3,192	-2,038	-1,756
S <sub>4</sub>	-4,294	-3,342	-2,619	-2,593
S <sub>3</sub>	-2,446	-1,981	-1,689	-1,920
S <sub>2</sub>	-0,631	-0,654	-0,793	-1,280
S <sub>1</sub>	-7,975	-8,487	-9,056	-9,799
O <sub>2</sub>	-15,062	-15,548	-15,963	-16,181
O <sub>1</sub>	-16,837	-17,580	-18,287	-18,896

Повышение температуры приводит к обеднению паров серы многоатомными молекулами и к увеличению концентрации как окислов серы, так и окислов азота (рис. 1).

При избытке серы в системе взаимодействие азота с кислородом и серой является пренебрежимо малым. Из окислов азота присутствует преимущественно его окись.

При  $S/O < 0,5$  основные компоненты равновесной смеси — окислы серы, окись азота и кислород. Понижение температуры увеличивает выход  $SO_3$ , уменьшает выход  $SO_2$  и  $NO$ .

Влияние давления на равновесный состав было исследовано для температуры к 1000 К и исходной смеси, содержащей 2 моль S, 1 моль O и 3,73 моль N.

В таблице 1 приведены компоненты, логарифм мольной доли которых превышает — 21.

Анализ данных показывает, что изменение давления на 4 порядка существенно влияет только на состав паров серы — повышение давления увеличивает содержание в равновесной смеси многоатомных молекул и уменьшает долю одно- и двухатомных молекул.

Грузинский политехнический  
институт им. В. И. Ленина

Поступило 15.12.1981

3. მიმდინი, რ. აბლაძე, ნ. კიკნაძე, გ. კვარაცხელია

გოგირდის ჰაერით დაჟანგვის პროცესის თერმოდინამიკური ანალიზი

რეზიუმე

გიბსის ენერჯის მინიმალიზაციის მეთოდით განსაზღვრულია წონასწორული შედგენილობა სისტემისა „გოგირდი — ჰაერი“ 800K, 1000K და 1200K ტემპერატურებისათვის, S:O თანაფარდობისას 0,1-დან 4,0-მდე და 101 კპა (1 ატ) საერთო წნევის პირობებში.

სარეაქციო ნარევეში გათვალისწინებულია 25 კომპონენტის არსებობის შესაძლებლობა. დადგენილია, რომ  $S:O=0,5$  თანაფარდობისას ერთმანეთს ესაზღვრება გარკვეული რაოდენობის ნაერთების შემცველი ორი წონასწორული შედგენილობა; თითოეულ მათგანში უსათუოდ არის  $SO_2$  და  $N_2$ .

დადგენილია, რომ 1000K-ზე წნევის გადიდება წონასწორულ ნარევეში ზრდის გოგირდის მრავალატომიანი მოლეკულების წილს.

V. YU. MINDIN, R. I. ABLAZE, N. P. KIKNADZE, G. R. KVARATSKHELIYA

## THERMODYNAMIC ANALYSIS OF SULPHUR OXIDATION WITH AIR

### Summary

The method of Gibbs energy minimization is used for the determination of the equilibrium composition of the system «sulphur—air» for 800K, 1000K and 1200K at the ratio S/O from 0.1 to 4.0 and the total pressure 101k Pa (1at).

A possibility of the presence of 25 components in the reactive mixture is taken in calculations. It is found that the ratio sulphur/oxygen = 0.5 separates regions of two equilibrium compositions. Each of them can be characterized



by its own set of components in appreciable amounts, but  $\text{SO}_2$  and  $\text{N}_2$  are present in both sets.

For 1000K it is found that an increase in pressure causes an increase in the fraction of sulphur polyatomic molecules in the equilibrium mixture.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Гурвич Л. В., Вейц И. В., Медведев В. А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ, I, М., изд. «Наука», 1978.
2. White W. B., Johnson S. M., Dantzig G. B. J. Chem. Phys., 28, 5, 751 (1958).
3. Миндин В. Ю. Изв. АН ГССР, серия химич., 4, 3, 279 (1978).

17306

ქ. შარდინის სახ. სპრ. სსრ  
სახელმწიფო ბიბლიოთეკა  
3 0 8 2 0 0 0 2 6 2

УДК 553.082:[543.52:537.531]:546

Г. Г. ТУРКАДЗЕ, О. М. МДИВНИШВИЛИ

**СПОСОБ РЕНТГЕНРАДИОМЕТРИЧЕСКОГО  
ОДНОВРЕМЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ И ЖЕЛЕЗА  
В РУДАХ И ПРОДУКТАХ ОБОГАЩЕНИЯ**

Известно, что при рентгенорадиометрическом (РР) анализе руд и продуктов их обогащения, на правильность результатов определения искомого элемента большое влияние оказывают мешающие элементы, которые поглощают характеристическое излучение анализируемого элемента и тем самым занижают результаты определения. В настоящее время разработаны различные способы учета этого влияния [1—5], из которых наиболее полно учитывает влияние мешающего элемента на результаты РР определений способ поправочных коэффициентов [5]. При этом сохраняется высокая экспрессность анализов, что очень важно для практического применения РР методов анализа на производстве.

Выполненные исследования показали, что данный способ в случае двухкомпонентной системы позволяет одновременно определять анализируемый и мешающий элементы; эти работы были проведены на медно-колчеданных рудах Маднеульского месторождения. В рудах и продуктах их обогащения основным мешающим элементом при определении меди РР методом является железо.

Железо селективно поглощает характеристическое излучение меди ( $CuK\alpha_{1,2}$ ) и занижает результаты РР определения этого элемента. Массовый коэффициент поглощения ( $\mu m$ ) железа по  $CuK\alpha_{1,2}$ , как известно, меняется с изменением его содержания в пробах.

Зависимость массового коэффициента поглощения от содержания Fe по  $CuK\alpha_{1,2}$  достаточно полно учитывается способом поправочных коэффициентов. Однако, как это показано в работе [6], влияние железа на результаты РР определения меди носит более сложный характер. В частности, величина коэффициента поглощения железа по  $CuK\alpha_{1,2}$  сильно меняется от изменения валентного состояния (степени ионизации) атомов железа и формы соединений, в которых оно находится. До сих пор не представляется возможным учесть каким-либо способом влияние этих факторов. Поэтому наиболее простым способом устранения или уменьшения влияния вышеперечисленных факторов остается использование близких по составу к анализируемым пробам природных минералов для приготовления эталонных и модельных проб.

Учитывая вышесказанное, при разработке РР методов одновременного определения Cu и Fe в медно-колчеданных рудах и продуктах их обогащения Маднеульского месторождения, для приготовления эталонных и модельных проб нами были использованы природные мономинералы этого месторождения: халькопирит ( $CuFeS_2$ ), пирит ( $FeS_2$ ) и кварц. Состав минералов устанавливался химическим анализом. На основании полученных данных рассчитывались приведенные массовые коэффициенты поглощения ( $\mu m$ ) указанных соединений по  $CuK\alpha_{1,2}$  линии по формуле:



$$\bar{\mu}_m = \bar{\mu}_m^1 + \mu_m'',$$

где  $\mu_m'$  — массовый коэффициент поглощения пробы по возбуждающему излучению;

$\mu_m''$  — то же по характеристическому излучению меди

$$\mu_m = \sum_1^i \mu_{m_i} \cdot g_i, \quad (2)$$

где  $\mu_{m_i}$  — массовый коэффициент поглощения  $i$ -го элемента;  
 $g_i$  — весовая доля  $i$ -го элемента.

Приготовление эталонных проб производилось путем постепенно-го разбавления халькопирита ( $\text{CuFeS}_2$ ) наполнителем, приведенный массовый коэффициент поглощения ( $\mu m$ ) которого по аналитической линии такой же, как и у халькопирита. Состав такого наполнителя сначала ориентировочно определяется по формуле:

$$C_1 = \frac{\bar{\mu}m_0 - \bar{\mu}m_2}{\bar{\mu}m_1 - \bar{\mu}m_2}; \quad C_2 = 1 - C_1, \quad (3)$$

где  $C_1$  — концентрация химического соединения с приведенным массо-вым коэффициентом  $\mu m_1$  (пирит);

$C_2$  — концентрация химического соединения с приведенным массо-вым коэффициентом  $\mu m_2$  (кварц);

$\mu m_0$  — приведенный массовый коэффициент поглощения халькопи-рита по аналитической линии  $\text{CuK}\alpha_{1,2}$

$$\bar{\mu}m_1 > \bar{\mu}m_0 > \bar{\mu}m_2.$$

Расчетным путем был получен наполнитель следующего состава: 71,5%  $\text{FeS}_2 + 28,5\%$   $\text{SiO}_2$ .

При расчете состава наполнителя используются справочные дан-ные массовых коэффициентов поглощения, величина которых рассчи-тана для свободных элементов, а не их соединений. Поэтому процент-ное содержание пирита и кварца в наполнителе требует эксперимен-тального уточнения.

Экспериментальная проверка правильности подбора наполнителя нужного состава осуществляется следующим способом. На основе на-полнителя, ориентировочный состав которого определен расчетным путем, и опорного эталона ( $\text{CuFeS}_2$ ) готовят смесь с соотношением ис-ходных компонентов 1:1. Измеряют интенсивность характеристическо-го излучения меди ( $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ ) от опорного эталона и смеси и определя-ют разбаланс фильтров из соединений кобальта и никеля по рассеян-ному (на наполнителе) излучению. Результаты измерений наносят на график с координатами интенсивность излучения — содержание меди и соединяют прямой точку опорного эталона с разбалансом фильтров. Если точка смеси легла ниже указанной прямой, в исходный наполни-тель добавляется кварц, если же точка смеси легла выше прямой, в наполнитель добавляется пирит ( $\text{FeS}_2$ ) до тех пор, пока указанная точка не ляжет на прямую линию.

В результате экспериментальной проверки был получен наполни-тель следующего состава: 70%  $\text{FeS}_2 + 30\%$   $\text{SiO}_2$ .

На основе этого наполнителя для различных концентраций меди (0,5—6,0—10,0—20,0—30,0) путем введения различного количества мономинерала халькопирита ( $\text{CuFeS}_2$ ) готовились смеси для эталон-ных проб.

Полученные смеси тщательно гомогенизировались и повторно ана-лизировались химическим методом [7] для определения в них точно-го содержания меди.

Определяется поправочный коэффициент с помощью системы графиков, описанных в работе [5], для построения которых используются модельные пробы из мономинералов халькопирита, пирита, выщелачиванного и природного кварца. Количество серий зависит от диапазона изменения приведенного массового коэффициента проб медно-колчеданных руд и продуктов их обогащения по  $CuK\alpha_{1,2}$ . В каждой серии должно быть не менее трех модельных проб, в которых концентрация меди изменяется в тех же пределах, что и в эталонных пробах, а  $\mu\text{п}$  всех проб данной серии остается постоянным. Одна серия отличается от другой серии по величине  $\mu\text{п}$ .

Для приготовления модельных проб расчетным путем устанавливается минимальная и максимальная величины приведенного массового коэффициента поглощения ( $\mu\text{п}$ ) проб медно-колчеданных руд и продуктов их обогащения (данного месторождения) по  $CuK\alpha_{1,2}$  линии и определяют количество серий. Если максимальная величина  $\mu\text{п}$  проб не превышает величину  $\mu\text{п}$  мономинерала халькопирита, который используется для приготовления модельных проб, то эти пробы готовятся путем разбавления халькопирита природным кварцем. Для этого отвешивают необходимое количество халькопирита, добавляют постоянное количество природного кварца и доводят каждую пробу данной серии до 100% наполнителем. Таким же образом готовят пробы последующих серий, в которых меняется только содержание природного кварца.

Если  $\mu\text{п}$  пробы данного месторождения по  $CuK\alpha_{1,2}$  больше, чем  $\mu\text{п}$  халькопирита, то вместо природного кварца в модельные пробы добавляется соответствующее количество пирита.

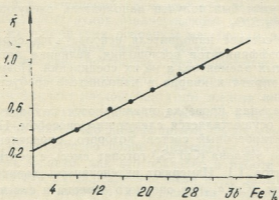


Рис. 1. График зависимости поправочного коэффициента «δ» от содержания Fe в пробах

Модельные пробы также тщательно гомогенизировались и химическим анализом [7] в них устанавливалось точное содержание меди.

Построение графика нахождения поправочных коэффициентов «δ» и выполнение анализов проб на содержание в них меди производится так же, как описано в работе [5].

Измерения проводились на рентгенометрическом анализаторе «Феррит» (АРЖ-1), который имеет  $\gamma$  и  $\beta$ -каналы с радиоактивными источниками  $Tu-170$  и  $Sr-90$ . Для определения железа были использованы пробы медно-колчеданных руд Маднеульского месторождения с различными содержаниями меди и железа. В этих пробах РР методом было определено содержание меди с использованием поправочных коэффициентов «δ». Учитывая, что в медно-колчеданных рудах, при отсутствии в них Ва, Zn и Pb, основным мешающим элементом является

железо, был построен график зависимости  $\delta = f(C_{Fe})$ . Эта зависимость прямолинейна (рис. 1) и указывает на то, что величина « $\delta$ » прямо пропорциональна концентрации железа в пробе. Таким образом, определение железа можно осуществить с помощью коэффициента « $\delta$ » без измерения интенсивности характеристического излучения железа. Для расчета концентрации железа используется график (рис. 1) или формула:

$$C_{Fe} = 43,5 (\delta - 0,21) \quad (4)$$

График (или формула) определения железа, как и график нахождения поправочных коэффициентов постоянный и строится один раз для какого-либо месторождения или группы месторождений, которые имеют одинаковый вещественный состав.

Таблица 1

Сравнительные данные результатов рентгенорадиометрического (РР) и химического определений меди и железа в медно-колчеданных рудах и продуктах их обогащения

Номер пробы	Данные РР определения		Данные химического определения	
	Cu, %	Fe, %	Cu, %	Fe, %
1	0,12	6,40	0,11	6,3
2	0,10	6,4	0,09	6,5
3	0,16	5,0	0,17	4,8
4	0,36	5,4	0,34	5,3
5	0,49	5,8	0,49	6,0
6	0,77	12,4	0,75	12,5
7	0,90	6,6	0,92	6,5
8	1,60	16,3	1,58	16,5
9	1,78	8,8	1,75	8,8
10	2,67	25,8	2,59	26,2
11	4,23	20,1	4,07	20,2
12	6,0	40,9	5,83	41,0
13	8,12	22,0	8,40	21,4
14	9,45	21,4	9,50	21,8
15	10,87	26,5	10,80	26,7
16	11,80	29,8	13,90	29,8
17	13,90	29,4	14,90	29,7
18	14,83	28,5	14,90	28,8
19	15,68	31,8	15,70	31,7
20	17,74	28,8	17,73	28,4
21	19,95	34,8	19,80	34,5
22	21,15	29,8	21,20	29,9
23	22,20	28,6	22,35	28,6
24	24,75	27,7	24,73	27,4
25	26,36	33,0	26,53	32,5
26	28,42	33,0	28,60	32,7
27	29,80	31,4	31,10	30,7

На основании проведенной работы была разработана методика РР одновременного определения меди и железа в медно-колчеданных рудах и продуктах их обогащения. Методика была опробована при определении меди и железа в медно-колчеданных рудах Маднеульского, Алавердского и Анкадзорского месторождений и продуктах их обогащения при содержании Cu от 0,1 до 30,0% и Fe от 4,0 до 40,0%. Полученные данные РР определений Cu и Fe сравнивались с данными химического анализа тех же проб. Сравнение показало хорошую сходимость результатов РР и химических анализов (табл. 1).

Лабораторный контроль качества аналитических работ, выполненных с использованием разработанной методики, и статистическая обработка этих результатов в соответствии с инструкцией [8] для раз-

личных концентрационных диапазонов меди и железа показали, что расхождение между первыми и повторными определениями (воспроизводимость) находится в пределах допустимых расхождений для проб III категории (см. табл. 2 и 3).

Таблица 2  
Воспроизводимость РР метода определения меди

Интервал концентраций Cu, %	Полученное расхождение, отн. %	Допустимое расхождение, отн. %
0,1—0,2	23,0	40,0
0,2—0,5	17,0	30,0
0,5—1,0	15,7	20,0
2,0—5,0	8,4	10,0
1,0—2,0	7,6	14,0
5,0—10,0	3,9	6,0
10,0—20,0	2,2	—
20,0—30,0	1,9	—

Таблица 2  
Воспроизводимость РР определения железа  
(в пересчете на FeO)

Интервал концентраций FeO, %	Полученное расхождение, отн. %	Допустимое расхождение, отн. %
5,0—10,0	5,0	12,0
10,0—20,0	5,6	8,0
20,0—30,0	2,7	6,5
30,0—40,0	3,5	5,0
40,0—50,0	3,0	4,0

Разработанная методика была внедрена на Маднеульском горно-обогатительном комбинате. Она характеризуется достаточной точностью и высокой производительностью (60 проб или 120 элементопределений за смену).

Кавказский институт  
минерального сырья

Поступило 15.12.1981

ბ. თუ რაკაძე, ო. გივიანიძე

მადნეაზი და მათი გამდიდრების პროდუქტებში სპილენძისა და რკინის ერთდროული რენტგენორადიომეტრიული განსაზღვრის მარტივი ხერხი. სპილენძის განსაზღვრისას ნიმუშის ნეფთიერი შედგენილობის გავლენით გამოწვეული ცდომილების გათვალისწინება ხდება სპეციალური გრაფიკით მოცემული შემასწორებელი კოეფიციენტით, რომელიც გამოხატავს დამოკიდებულებას ნიმუშის საშუალო ატომურ ნომერსა და ნიმუშში არსებულ სპილენძის კონცენტრაციას შორის.

რეზიუმე

შემუშავებულია სპილენძ-ალმადანის მადნეზი და მათი გამდიდრების პროდუქტებში სპილენძისა და რკინის ერთდროული რენტგენორადიომეტრიული განსაზღვრის მარტივი ხერხი. სპილენძის განსაზღვრისას ნიმუშის ნეფთიერი შედგენილობის გავლენით გამოწვეული ცდომილების გათვალისწინება ხდება სპეციალური გრაფიკით მოცემული შემასწორებელი კოეფიციენტით, რომელიც გამოხატავს დამოკიდებულებას ნიმუშის საშუალო ატომურ ნომერსა და ნიმუშში არსებულ სპილენძის კონცენტრაციას შორის.

სპილენძისა და რკინის განსაზღვრა შესაძლებელია ნიმუშის ერთხელ გამოვით ხელსაწყოს  $\gamma$  და  $\beta$  არხებში, რომლის საფუძველზე განისაზღვრება შემასწორებელი კოეფიციენტი „ $\delta$ “. რკინის განსაზღვრა ხდება საშუალო შემასწორებელი კოეფიციენტის „ $\delta$ “ მეოხებით რკინის მახასიათებელი გამოსხივების ინტენსივობის გაზომვის გარეშე.

მეთოდის გამოყენება შეიძლება იმ სპილენძ-ალმადნის მადნების ანალიზის მიმართ, რომლებიც არ შეიცავენ ისეთ ხელისშემშლელ ელემენტებს, რომელთა ატომური ნომერი მეტია ვიდრე სპილენძისა. მეთოდის წარმადობა 60 ნიმუშში ანუ 120 ელემენტ-განსაზღვრა ერთ ცვლაში.

G. G. TURKADZE, O. M. MDIVNISHVILI

## METHOD FOR ROENTGENORADIOMETRIC SIMULTANEOUS DETERMINATION OF COPPER AND IRON IN ORES AND CONCENTRATES

### Summary

A simple method for simultaneous determination of copper and iron in pyrite copper ores and their concentrates has been developed. Consideration of the effect of the composition on the accuracy of copper determination is made using the correction factor « $\delta$ », the latter is found by means of a special plot of the dependence of the determined copper concentration on the average atomic number of a sample.

Copper and iron are determined by means of only one measurement in  $\gamma$  and  $\beta$ —channels used for the determination of the correction factor « $\delta$ », the latter takes account of the effect on the sample composition at copper determination. Iron is determined directly using « $\delta$ » without any measurements of the iron characteristic radiation. This technique is useful for pyrite copper ores without any interfering elements with atomic numbers larger than that of copper. The efficiency of the method is 60 samples or 120 element determinations per shift.

### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Якубович А. Л., Зайцева Е. И., Пржиялговский С. М. Ядерно-физические методы анализа минерального сырья, М., Атомиздат, 267, 1973.
2. Лосев Н. Ф. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ, М., изд. «Наука», 176, (1969).
3. Плотников Р. И., Пшеничный Г. А. Флуоресцентный рентгенорадиометрический анализ, М., Атомиздат, 106, 1973.
4. Журавлев Г. А. Автореферат диссертации на соискание ученой степени канд. техн. наук, М., 1972.
5. Туркадзе Г. Г., Мдивнишвили О. М. Известия АН ГССР, серия химическая, I, 4, 311 (1975).
6. Туркадзе Г. Г., Мдивнишвили О. М. Известия АН ГССР, серия химическая, 2, 4, 350 (1976).
7. Файнберг С. Ю., Филиппова Н. А. Анализ руд цветных металлов. М., 603, 1963.
8. Методы лабораторного контроля качества аналитических работ. М., ВИМС, 1975.



УДК 546.7—386

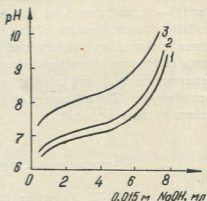
М. Г. ЦКИТИШВИЛИ, И. И. МИКАДЗЕ, Н. Б. ЖОРЖОЛИАНИ,  
 М. В. ЧРЕЛАШВИЛИ

### КОНСТАНТЫ УСТОЙЧИВОСТИ СОЕДИНЕНИЙ МАРГАНЦА И МАГНИЯ С СУЛЬФАНИЛАМИДАМИ

Ранее [1, 2] было показано, что сульфаниламиды — сульфадимезин (SH), норсульфазол (LH), сульфадиметоксин (FH) и сульфациназол (RH) в водных растворах при pH 8—8,5 с переходными металлами образуют внутрикомплексные соединения состава  $MA_2 \cdot nH_2O$ . Данных о константах устойчивости этих соединений в литературе нет. Целью настоящей работы было определение последовательных констант устойчивости комплексных соединений марганца и магния с вышеупомянутыми органическими лигандами — сульфаниламидами.

Константы устойчивости определены потенциометрическим методом [3]. Опыты проводились на pH-метре типа pH—673 со стеклянным электродом при 25°C в водно-ацетоновом (1:1) растворе. Смесь  $2,5 \cdot 10^{-3}$  мол/л  $MCl_2 \cdot nH_2O$  (M — Mn, Mg) и  $5 \cdot 10^{-3}$  мол/л сульфаниламида титровали  $1,5 \cdot 10^{-2}$  М раствором гидроксида натрия (pH 8—9).

Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования смеси сульфадиметоксина и солей марганца (1) или магния (2) при соотношении  $M^{2+} : FH = 1 : 2$ ; и FH (3) (при отсутствии металла) раствором 0,015 М NaOH



На рис. 1 приведены кривые потенциометрического титрования смеси сульфадиметоксина и соли марганца (или магния), а также сульфадиметоксина отдельно (без металла) раствором NaOH. Аналогичный вид имеют кривые титрования смесей солей марганца (или магния) с другими сульфаниламидами раствором гидроксида натрия. Из этого же рисунка видно, что кривые (1) и (2) расположены ниже кривой (3). Это указывает на комплексобразование сульфадиметоксина с марганцем и магнием.

Расчеты констант устойчивости выполнены по описанному в литературе методу [3]. Концентрацию ионов лиганда вычисляли по уравнению:

$$[A^-] = \frac{[A_0] - [NaOH] - [H^+] + [OH^-]}{\frac{[H^+]}{K_2} + \frac{2[H^+]^2}{K_1 K_2}}$$



где  $[A^-]$  — концентрация ионов сульфаниламидов;  $[A_0]$  — начальная концентрация всех форм лиганда до прибавления соли металла в раствор;  $[NaOH]$  — концентрация гидроксида натрия в условиях отсутствия сульфаниламидов и ионов металла в растворе;  $[H^+]$  — равновесная концентрация водородных ионов;  $[OH^-]$  — равновесная концентрация гидроксидных ионов (которая не принимается во внимание при  $pH < 10$ );  $K_1$  и  $K_2$  константы диссоциации и протонирования лиганда соответственно [4].

Функцию образования  $\bar{n}$  (среднее количество грамм-молей сульфаниламидов, связанных с одним грамм-ионом металла) вычисляли по уравнению

$$\bar{n} = \frac{[A_0] - [A^-] \left( \frac{[H^+]}{K_2} + \frac{[H^+]^2}{K_1 K_2} + 1 \right)}{[M_0]}$$

где  $[M_0]$  — начальная концентрация ионов металла.

Результаты вычислений  $\bar{n}$  и  $p[A^-]$  для соединений марганца с сульфадимезином приведены в табл. 1. Аналогичные результаты получены и при титровании смеси металла и сульфаниламида (где  $M$ — $Mn$ , а  $AH^+$ ,  $FH$ ,  $LH$ ,  $RH$ ;  $M^-$ ,  $Mg$ , а  $AH^-$ ,  $SH$ ,  $FH$ ,  $LH$ ,  $RH$ ) раствором гидроксида натрия.

Таблица 1

Функция образования  $\bar{n}$  и равновесная концентрация лиганда  $[S^-]$  комплекса марганца с сульфадимезином

Начальные концентрации мол/л			$[H^+] \cdot 10^{-8}$	$\bar{n}$	$p[S^-]$
$NaOH \cdot 10^{-3}$	$SH \cdot 10^{-3}$	$Mn^{2+} \cdot 10^{-3}$			
0,581	4,808	2,404	7,943	0,242	3,124
0,855	4,717	2,358	5,623	0,363	3,013
1,118	4,629	2,315	3,981	0,483	2,904
1,373	4,545	2,273	3,162	0,604	2,848
1,618	4,464	2,232	2,344	0,725	2,766
1,854	4,386	2,193	1,950	0,845	2,736
2,083	4,310	2,155	1,445	1,967	2,662
2,303	4,237	2,119	1,202	1,023	2,643
2,517	4,167	2,083	0,955	1,208	2,612
2,723	4,098	2,049	0,692	1,329	2,552
2,923	4,032	2,016	0,525	1,450	2,525
3,116	3,968	1,984	0,363	1,571	2,479
3,303	3,906	1,953	0,145	1,691	2,229

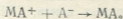
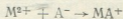
Константы устойчивости вычисляли по уравнениям:

$$\alpha_1 = \frac{\bar{n}}{(1 - \bar{n}) [A^-]} \quad \text{и} \quad \alpha_2 = \frac{\bar{n} - 1}{(2 - \bar{n}) [A^-]}$$

Для графического определения констант устойчивости были построены графики в координатах  $p[A^-]$  —  $\bar{n}$ , где  $p[A^-]$  — отрицательный логарифм концентрации ионов сульфаниламидов (рис. 2, 3). Величины  $p[A^-]$  при  $\bar{n} = 0,5$  и  $1,5$  равны логарифмам констант устойчивости.

На рис. 2 и 3 кривые образования сульфаниламидов марганца и магния имеют перегибы, указывающее на наличие ступенчатого комплексообразования. Из графиков также видно, что значения  $\bar{n}$  изменяются от 0,1 до 0,9, что дает возможность предполагать существование

в исследуемом растворе соединений  $MA^+$  и  $MA_2$ , которым соответствуют реакции:



В эти соединения входят депротонированные молекулы сульфаниламидов. Эти равновесия можно охарактеризовать константами устойчивости соответственно  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ .

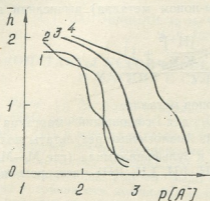


Рис. 2. Функция образования соединений марганца с сульфаниламидами  
1—L<sup>-</sup>; 2—F<sup>-</sup>; 3—S<sup>-</sup>; 4—R<sup>-</sup>

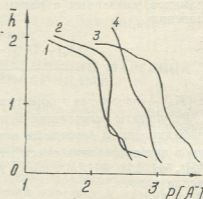


Рис. 3. Функция образования соединений магния с сульфаниламидами 1—L<sup>-</sup>;  
2—F<sup>-</sup>; 3—S<sup>-</sup>; 4—R<sup>-</sup>

Последовательные константы устойчивости комплексов марганца и магния с сульфаниламидами приведены в табл. 2. Погрешность определения констант устойчивости (логарифма)  $\pm 0,03$ ;  $-0,05$ .

Из значений  $\lg \alpha$  (табл. 2) составлен ряд устойчивости сульфаниламидатов: по лигандам — сульфациридазин > сульфадимезин > сульфадиметоксин > норсульфазол, а по металлу — Mn > Mg.

Таблица 2  
Константы устойчивости соединений марганца и магния с сульфаниламидами

Лиганды	Mn <sup>2+</sup>		Mg <sup>2+</sup>	
	lg $\alpha_1$	lg $\alpha_2$	lg $\alpha_1$	lg $\alpha_2$
Сульфациридазин (RH)	3,75	2,97	3,63	2,89
Сульфадимезин (SH)	2,90	2,46	2,90	2,44
Сульфадиметоксин (FH)	2,45	2,20	2,34	2,20
Норсульфазол (IH)	2,44	2,09	2,34	2,10

Устойчивость металлосодержащего цикла зависит от ряда противоположно действующих эффектов, которые трудно учесть. Однако можно сказать, что устойчивость комплексных соединений марганца и магния с сульфаниламидами больше зависит от прочности валентной связи металл-кислород, чем от прочности донорно-акцепторной связи металл-азот, так как эти металлы, а особенно магний, характеризуются большой тенденцией к гидратации и образуют достаточно устойчивые гидраты  $[M(H_2O)_6]^{2+}$ .

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

Поступило 29.01.1981

რეზიუმე

გამოკვლეულია მანგანუმისა და მაგნიუმის მიერ კომპლექსწარმოქმნა აცე-ტონ-წყალხსნარში სულფადიმეზინთან (SN), სულფადიმეტოქსინთან (FH), ნორსულფაზოლთან (LH) და სულფაპირიდაზინთან (RH) პოტენციომეტრული მეთოდით.

ცდის მონაცემები მიღებულია pH—6.73 ტიპის pH-მეტრზე 25°C-ზე, pH—8—9-სა და  $2,5 \cdot 10^{-3}$  მოლ/ლ  $MCl_2 \cdot nH_2O$  და  $5 \cdot 10^{-3}$  მოლ/ლ სულფანილამიდის კონცენტრაციების პირობებში; ნარევი იტიტრებოდა  $1,5 \cdot 10^{-2}$  მოლარობის NaOH-ის ხსნარით.

განსაზღვრულია მდგრადობის მიმდევრობითი მუდმივები მანგანუმისა და მაგნიუმის ნაერთებისათვის ზემოაღნიშნულ სულფანილამიდებთან, რომელთა მნიშვნელობა 2,34—3,75 ( $lg \alpha_1$ ) და 2,10—2,97 ( $lg \alpha_2$ ) ზღვრებშია.

დადგენილია, რომ ხსნარში კომპლექსწარმოქმნა მიმდინარეობს საფეხურებრივად და ნავარაუდევია საკვლევ ხსნარში  $MA^+$  და  $MA_2$  ნაერთების არსებობა, რომელთა მოლეკულაში სულფანილამიდების დეპროტონირებული მოლეკულებია ჩართული.

$lg \alpha$ -ს მნიშვნელობებიდან შედგენილია მდგრადობის შემდეგი რიგი:  $RH > SH > FH > LH$  (სულფანილამიდების მიხედვით)  $Mn > Mg$  (მეტალების მიხედვით).

M. G. TSKITISHVILI, I. I. MIKADZE, N. B. ZHORZHOLIANI, M. B. CHRELASHVILI

CONSTANTS OF STABILITY OF MANGANESE AND MAGNESIUM  
COMPOUNDS WITH SULFANILAMIDES

Summary

Using a potentiometric method we studied complexing of manganese and magnesium compounds with sulfadimesine (SH), sulfadimetoxine (FH), norsulfazole (LH) and sulfapyridazine (RH) in aqueous-acetone solution and determined their subsequent stability constants. Experiments were carried out at pH 8—9 and concentrations of  $MCl_2 \cdot nH_2O$  of  $2,5 \cdot 10^{-3}$  mole/l and of sulfanilamides of  $5 \cdot 10^{-3}$  mole/l, their mixture was titrated with  $1,5 \cdot 10^{-2}M$  solution of NaOH.

It was found that complexing in proceeded step by step in the presence of  $MA^+$  and  $MA_2$  compounds in the studied solution, whose molecules contained deprotonated molecules of sulfanilamides were assumed.

From the values of  $lg \alpha$  the following series of stability with respect to sulfanilamides was composed:  $RH > SH > FH > LH$ , and with respect to metal:  $Mn > Mg$ .



1. Гогоришвили П. В., Цкитишвили М. Г. Сб. «Исследования в области химии комплексных и простых соединений некоторых переходных и редкоземельных металлов», Тб., «Мецნიერება», 2, 17, 152 (1974); 3, 5, (1978).
2. Цкитишвили М. Г., Гогоришвили П. В., Чрელაშვილი М. В., Шველაშვილი А. Е. Известия АН ГССР, серия химическая, 5, 1, 13, (1979).
3. Яцимирский К. Б., Васильев В. П. Константы нестойкости комплексных соединений. Изд. АН СССР, М., 33, (1959).
4. Цкитишвили М. Г., Микадзе И. И. ЖНХ, 24, 7, 1896, (1979).

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.544.008.8

Г. В. ЦИЦИШВИЛИ, В. Г. БЕРЕЗКИН, Т. Г. АНДРОНИКАШВИЛИ,  
 З. А. ГВЕЛЕСИАНИ

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ ПЛАМЯОБРАЗОВАТЕЛЯ — ОКСИ УГЛЕРОДА НА ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛАМЕННО-ИОНИЗАЦИОННОГО ДЕТЕКТОРА

Целью настоящего исследования было изучение влияния пламяобразователя — окиси углерода на основные параметры пламенно-ионизационного детектора (ПИД). Для этого обычный ПИД был подвергнут некоторой конструктивной модификации [1]. Ниже приведены основные характеристики работы ПИД-а в зависимости от природы и скорости подачи пламяобразователя — окиси углерода.

#### 1. Зависимость чувствительности детектора от расхода CO

Применение увлажненного CO (рис. 1) вызывает плавное увеличение чувствительности детектора в диапазоне скоростей от 30 до 70 мл/мин при коллекторном электроде ТИП-1 [1].

Зависимость чувствительности детектора от расхода водорода имеет криволинейный характер [2—4]; при этом максимальная чувствительность обычно устанавливается в тех случаях, когда скорость водорода близка к скорости газа-носителя (азота). В нашем случае эта зависимость представлена в виде пунктирной кривой (рис. 1).

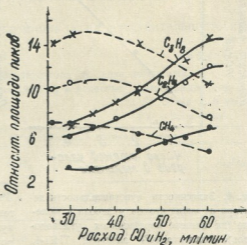


Рис. 1. Зависимость чувствительности детектора от объемной скорости окиси углерода (при увлажненном CO). Пунктирные линии показывают те же зависимости для водорода. Коллекторный электрод — ТИП-1, МЭР — 3,5 мм.

максимальная чувствительность детектора достигается при скорости водорода 30—35 мл/мин и скорости газа-носителя 30 мл/мин. Из приведенных данных (рис. 1) следует, что при использовании окиси

углерода и водорода в качестве пламяобразователя можно добиться практически одинаковой максимальной чувствительности детектора.

При применении увлажненного  $\text{CO}_2$  как в случае коллекторного электрода ТИП-1 (рис. 2), так и ТИП-2 (рис. 3), максимальные чувствительности детектора в 2 раза меньше, чем при использовании увлажненного  $\text{CO}$  (рис. 1). При этом, в случае коллекторного электрода ТИП-2 имеет место некоторое уменьшение чувствительности по сравнению с коллекторным электродом ТИП-1.

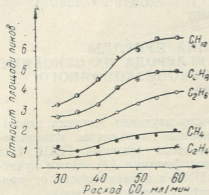


Рис. 2. Зависимость чувствительности детектора от объемной скорости окиси углерода (при увлажнённом  $\text{CO}_2$ ). Коллекторный электрод—ТИП-1, МЭР—3,5 мм.

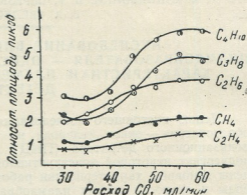


Рис. 3. Зависимость чувствительности детектора от объемной скорости окиси углерода (при увлажнённом  $\text{CO}_2$ ). Коллекторный электрод ТИП-2, МЭР—5 мм.

Зависимость чувствительности детектора от числа атомов углерода в молекуле прямолинейна как для коллекторного электрода ТИП-1 (рис. 4), так и для ТИП-2 (рис. 5).

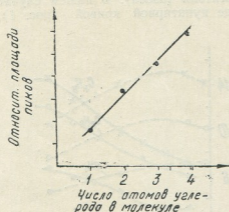


Рис. 4. Зависимость чувствительности детектора от числа атомов углерода в молекуле (на примере парафиновых углеводородов). Коллекторный электрод ТИП-1, МЭР—3,5 мм.

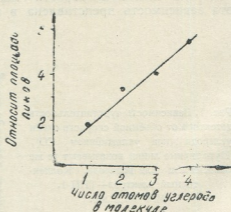


Рис. 5. Зависимость чувствительности детектора от числа атомов углерода в молекуле (на примере парафиновых углеводородов). Коллекторный электрод ТИП-2, МЭР—5 мм.

## 2. Влияние расхода СО на фоновый ток детектора

На рис. 6 представлена зависимость фонового тока от расхода СО при использовании коллекторного электрода ТИП-1. Из этой зависимости следует, что фоновый ток при увлажненном СО несколько ниже фонового тока при увлажненном СО<sub>2</sub>. При расходе СО 50 мл/мин фоновый ток I(a) равен 4·10<sup>-11</sup> А, что практически соответствует величине фонового тока водородных пламенно-ионизационных детекторов.

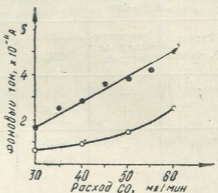


Рис. 6. Зависимость фонового тока от расхода окиси углерода. ● — при увлажненном СО<sub>2</sub>, ○ — при увлажненном СО

Статистическое отклонение от среднего фонового тока вычисляется из уравнения [5]:

$$\delta I(a) = 4 \cdot 10^{-10} \sqrt{\frac{I(a)}{t \text{ сек}}} \text{ при } t = 1 \text{ сек и}$$

$I(a) = 4 \cdot 10^{-11}$  А среднее квадратичное отклонение от среднего фонового тока равно:

$$\delta I(a) = 2.5 \cdot 10^{-15} \text{ А.}$$

Такая величина отклонения является вполне приемлемой для пламенно-ионизационных детекторов.

## 3. Влияние знака потенциала коллекторного электрода на чувствительность

Данные по влиянию знака потенциала на чувствительность представлены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1

Зависимость выходного сигнала детектора от знака потенциала на коллекторном электроде при применении Н<sub>2</sub> в качестве пламяобразователя  
 Форма колл. электрода—ТИП-1  
 МЭР—5 мм  
 Ø сопла—1,8 мм  
 V<sub>N<sub>2</sub></sub>—25 мл/мин

Расход Н <sub>2</sub> , мл/мин	Знак потенциала колл. электрода	Относительные площади пиков				
		СН <sub>4</sub>	С <sub>2</sub> Н <sub>6</sub>	С <sub>2</sub> Н <sub>4</sub>	С <sub>3</sub> Н <sub>8</sub>	С <sub>4</sub> Н <sub>10</sub>
30	—	6,9	10	4,2	13,9	16,3
	+	2,8	4,3	2,3	6,7	8,9

Как для водорода, так и для СО чувствительность детектора в 2 раза больше, когда на коллектор приложен отрицательный потен-

циал. По-видимому, такое различие в чувствительности связано с конструктивными особенностями детектора (при изменении полярности меняются условия для собирания положительных ионов и электродов).

Таблица 2  
Зависимость выходного сигнала детектора от знака потенциала на коллекторном электроде при применении увлажнённого  $\text{CO}_2$   
Форма колл. электрода ТИП-2  $\varnothing$  сопла 1,8 мм  
МЭР—5мм  $V_{N_2}$ —25 мл/мин

Расход $\text{CO}$ , мл/мин	Знак потенциала колл. электрода	Относительные площади пиков				
		$\text{CH}_4$	$\text{C}_2\text{H}_6$	$\text{C}_2\text{H}_4$	$\text{C}_3\text{H}_8$	$\text{C}_4\text{H}_{10}$
30	—	1	2	0,7	2,23	2,91
	+	0,46	0,91	0,3	1	1,1
60	—	1,98	3,7	1,28	4,65	5,72
	+	0,89	1,63	0,62	2,28	3,38

#### 4. Влияние природы пламяобразователя и газ-носителя на чувствительность ПИД-а

Исследованы три отдельных варианта использования окиси углерода и водорода в качестве пламяобразователя и газ-носителя:

а)  $\text{CO}$  в качестве пламяобразователя; б)  $\text{CO}$  в качестве газ-носителя; в)  $\text{H}_2$  в качестве пламяобразователя.

Полученные данные сведены в табл. 3. Из табличных данных вытекает, что при использовании  $\text{CO}$  в качестве пламяобразователя чувствительность по отношению к жидким парафинам несколько уступает чувствительности детектора, когда применяется  $\text{H}_2$  в качестве пламяобразователя.

Таблица 3  
Чувствительность ПИД-а при применении  $\text{H}_2$ -в качестве пламяобразователя;  $\text{CO}$ -в качестве пламяобразователя;  $\text{CO}$ -в качестве газ-носителя и пламяобразователя одновременно

Анализируемое вещество	Относительные площади пиков		
	$\text{H}_2$ -пламяобразователь	$\text{CO}$ -пламяобразователь	$\text{CO}$ —газ-носитель и пламяобразователь
Н-Гексан	4,9	3,1	6,8
Н-Октан	9,8	6,8	12,6
Н-Декал	7,8	3,3	7,8
Н-Декал	14,3	6,1	14,8
Бензол	18,4	21,6	59,2
Толуол	28,8	25,2	83,5
Кумол	44,9	38,4	114,2
Хлорбензол	94,3	261,7	—
Этилбензол	126,0	238,8	—
$\text{CCl}_4$	1,9	6,5	—
Хлороформ	5,1	12,3	—

Для ароматических углеводородов она почти одинакова, а для хлорбензола, этилбензола и хлороформа в 2 раза, а для  $\text{CCl}_4$  в 6,5 раза превосходит чувствительность детектора, когда в качестве пламяобразователя применяется водород.



Наивысшей чувствительностью детектор характеризуется, когда СО применяется в качестве газа-носителя и пламяобразователя одновременно.



## 5. Линейный динамический диапазон — ЛДД

ЛДД — определяется методом экспоненциально убывающей концентрации [6]. Максимальная концентрация  $C_0$ , при которой отклонение логарифма сигнала от линейности равно 0,0223, определялась по формуле:

$$C_t = C_0 \cdot e^{-\frac{v}{V} \cdot t}$$

где  $C_0$  — начальная концентрация пропана в контрольной смеси, мг/см<sup>3</sup>;

$v$  — скорость газа-носителя, см<sup>3</sup>/с;  $t$  — время, сек.

$V$  — объем калиброванной емкости, аттестованной с точностью 2%.

В нашем случае

$$C_t = 0,045 \cdot e^{-\frac{34,3}{220 \cdot 60} \cdot 17} = 4,7 \cdot 10^{-2} \text{ мг/мл}$$

Максимальный поток пропана  $J_{\max}$  определяется по формуле

$$J_{\max} = C_t \cdot v = 0,027 \text{ мг/с.}$$

Пороговую чувствительность  $J_{\min}$  определяли по формуле

$$J_{\min} = \frac{2\delta \cdot v_d \cdot q}{F \cdot A} \text{ где } \delta \text{ — допустимый уровень флуктуационных помех, А;}$$

где  $\delta$  — допустимый уровень флуктуационных помех, А;

$F$  — среднее значение площади пика пропана, см<sup>2</sup>;

$A$  — чувствительность измерительной схемы (отношение шкалы электрометрического усилителя по току к длине шкалы регистратора), А/см;

$v_d$  — скорость движения диаграммной ленты регистратора, см/с;

$q$  — количество введенного в колонку пропана, мг; отсюда

$$J_{\min} = \frac{2,5 \cdot 10^{-14} \cdot 0,067 \cdot 2,5 \cdot 10^{-8}}{13,97 \cdot 0,4 \cdot 10^{-10}} = 3 \cdot 10^{-9} \text{ мг/с}$$

Линейный динамический диапазон равен:

$$\frac{J_{\max}}{J_{\min}} = \frac{0,027}{3 \cdot 10^{-9}} = 10^7.$$

Объем минимальной пробы  $C_3H_8$  в смеси при скорости газа-носителя 20 мл/мин, составлял:

$$\frac{3 \cdot 10^{-9}}{20/60} \cdot \frac{22,4}{40} \cdot 10^2 \% \text{ об} = 0,005 \text{ ppm.}$$

Следует отметить, что для СО характерно увеличение логарифма сигнала в нелинейной области концентрации. Как известно, логарифм сигнала водородного детектора, наоборот, уменьшается.

## 6. Сравнение дисперсии высот пиков при разных скоростях СО



При применении коллекторного электрода ТИП-1 и увлажненного СО определены дисперсии высот пиков при скоростях СО—30 мл/мин и 60 мл/мин. Объем пробы 0,125 мл 0,1% пропана в азоте.

При скорости СО—30 мл/мин высоты пиков имеют следующие значения (мм): 10,6; 10,5; 10,4; 10,0; 10,2, а при скорости СО 60 мл/мин: 18,9; 19,2; 19,1; 19,0; 18,2 дисперсии соответственно равны:

$$S_1^2 = 0,01192 \text{ при скорости СО—30 мл/мин;}$$

$$S_2^2 = 0,01107 \text{ при скорости СО—60 мл/мин.}$$

При уровне значимости  $p=0,05$  и числа степеней свободы  $f_1=f_2=4$  сравнение дисперсии с помощью распределения Фишера [7] дает:

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{0,01192}{0,01107} = 1,02.$$

Распределение Фишера для  $F_{0,95}(4,4)$  дает число 6,4 [7]. Так как  $1,02 < 6,4$ , дисперсии  $S_1^2$  и  $S_2^2$  практически мало отличаются друг от друга. Из этого следует, что изменение скорости СО в пределах 30—60 мл/мин не влияет на точность измерения количества определяемого вещества в пробе.

Из вышесказанного можно сделать заключение, что замена водорода на окись углерода ни в коей мере не ухудшает основные характеристики пламенно-ионизационного детектора.

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

Поступило 27.10.1980.

ბ. ციციშვილი, ვ. ბერიოზინი, თ. ანდრონიკაშვილი, ზ. გველსიანი

ნახშირბადის, როგორც ალწარმოქმნელის გავლენის შესწავლა  
ალურ-იონიზაციური დეტექტორის ძირითად მაჩვენებლებზე

რეზიუმე

გამოკვლევის ძირითად მიზანს წარმოადგენდა ალურ-იონიზაციური დეტექტორის (ა.ი.დ.) შესწავლა ნახშირბადის (CO) ალწარმოქმნელად გამოყენების დროს.

დეტექტორის მგრძობიარობის დამოკიდებულებას CO-ს სიჩქარეზე აქვს არაწრფილი სახე, რომლის ექსტრემუმი მდებარეობს CO-ს სიჩქარის 60—70 მლ/წთ დროს. ა.ი.დ-ის ფონური დენი CO-ს 50 მლ/წთ-ში სიჩქარის დროს შეადგენს 4.10<sup>-11</sup>ა.

დეტექტორის მგრძობიარობა თხევადი პარაფინების მიმართ CO-ს გამოყენების შემთხვევაში უმნიშვნელოდ ჩამორჩება დეტექტორის მგრძობიარობას H<sub>2</sub>-ის გამოყენების დროს, არამატული ნახშირწყალბადების დროს ისინი დაახლოებით ერთნაირია, ხოლო ქლორწარმოებულების მიმართ კი გვაქვს მგრძობიარობის გადიდება 2—4-ჯერ.

დეტექტორის წრფივი დიაპაზონი შეადგენს 10<sup>7</sup>, ზღვრული მგრძობიარობა პროპანის მიმართ  $J_{0,05} = 3 \cdot 10^{-9}$  მგ/სეკ.

STUDIES OF THE EFFECT OF FLAME PRODUCER (CARBON  
MONOXIDE) NATURE ON THE MAIN CHARACTERISTICS OF A  
FLAME IONIZATION DETECTOR

Summary

A flame ionization detector (FID) is studied in the case when carbon monoxide is used as a flame producer.

The dependence of the detector sensitivity on the CO flow rate is of curvilinear character, an extremum is observed when the CO flow rate is 60—70 ml/min. When the CO flow rate is 50 ml/min the background current is  $4 \cdot 10^{-11}$  A. The detector sensitivity is twice higher when a negative potential is applied to the collector if to compare with the case of a positive potential.

The linear dynamic range is equal to  $10^7$ . The threshold sensitivity with respect to propane is  $J_{\min} = 3 \cdot 10^{-9}$  mg/sec.

The dependence of detector sensitivity on the number of carbon atoms in a molecule is rectilinear.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Березкин В. Г., Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г., Гвелесиани З. А. Изв. АН ГССР, сер. хим., 8, 2, 121, (1982).
2. Онгкиенхонг Л. Труды III международного симпозиума по газовой хроматографии в Эдинбурге, 15, 1964.
3. Фесенко Е. П., Шевченко Н. П. Сб. «Газовая хроматография», ВНИИГНИ, 193, 1970.
4. Столяров Б. В., Савинов И. М., Витенберг А. Г. Руководство к практическим работам по газовой хроматографии, М., «Химия», 57, 1978.
5. Калмановский В. И. Сб. «Газовая хроматография», ВНИИГНИ, 180, 1970.
6. ГОСТ 18950-73. Хроматографы газовые, детектор ионизации в пламени.
7. Пустыльник Е. И. Статистические методы анализа и обработки наблюдений, М., «Наука» 131, 1968.



УДК 541.183.5

С. С. ХВОЩЕВ

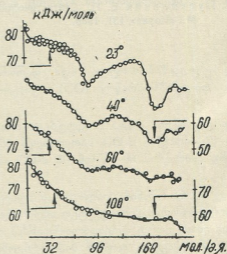
## НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЭНЕРГЕТИКИ АДСОРБЦИИ ЦЕОЛИТАМИ.

### О температурной зависимости теплот адсорбции и кинетических характеристиках

Как показано в [1], одной из возможных причин часто встречающихся расхождений между экспериментальными значениями теплот адсорбции газов и паров цеолитами должна быть неполная идентичность используемых разными авторами образцов цеолитов. Такие расхождения могут быть связаны, однако, и с наблюдающимися во многих случаях отчетливо выраженными изменениями теплот адсорбции с температурой, а также с некоторыми особенностями кинетики адсорбции цеолитами.

Температурная инвариантность теплоты адсорбции, часто наблюдающаяся для разных адсорбентов, в случае цеолитов является скорее исключением, чем правилом. Уже в ранних работах по адсорбции цеолитами отмечалось, что зависимость теплоты адсорбции от температуры характерна для самых различных систем цеолит-адсорбат. В [2] было показано, например, что теплота адсорбции  $\text{NH}_3$  на Са-шабазите в области небольших заполнений, вычисленная из изотерм адсорбции, измеренных в интервале 539,5—476,5 К, на 15—20 кДж/моль выше соответствующей величины для интервала 626,4—539,5 К. Согласно [3], довольно отчетливая зависимость теплоты адсорбции от температуры наблюдается и при адсорбции  $\text{N}_2$  на разных ионных формах цеолита типа X. Изменения теплот адсорбции на цеолитах с температурой наблюдались и для различных углеводородов [4, 5].

Рис. 1. Изменения теплот адсорбции с температурой для системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{KNaX}$



Позднее рядом прямых калориметрических измерений было установлено, что изменение температуры оказывает влияние не только на величину теплоты адсорбции, но и на характер ее изменения с заполнением. На рис. 1 [6] представлены изменения теплот адсорбции с

температурой для системы « $\text{H}_2\text{O}-\text{KNaX}$ ». Как видно из приведенных данных, по мере роста температуры наблюдается постепенное сглаживание кривых теплот адсорбции, свидетельствующее о росте подвижности адсорбционных молекул. Близкие по характеру результаты получены для системы « $\text{NH}_3-\text{NaCaA}$ » [7].

Естественно, что разные по типу адсорбционные взаимодействия в разной степени чувствительны к изменениям температуры, и наиболее резко с температурой изменяются теплоты адсорбции молекул, способных к специфическим взаимодействиям с адсорбционными центрами. При разделении разных смесей это может приводить к температурной инверсии коэффициентов разделения. Так,  $n$ -бутан и  $\text{H}_2\text{S}$  при комнатных температурах адсорбируются на цеолите  $\text{CaA}$  в соизмеримых количествах, при повышении температуры преимущественно поглощается  $n$ -бутан, при снижении —  $\text{H}_2\text{S}$ , поскольку теплота адсорбции  $\text{H}_2\text{S}$ , обусловленная в значительной степени специфическими взаимодействиями с катионами цеолита, быстрее меняется с температурой по сравнению с теплотой адсорбции  $n$ -бутана, не способного к специфическим взаимодействиям [8]. Аналогичный эффект наблюдался ранее и при разделении смесей этилена и пропана на цеолитах  $\text{NaX}$  и  $\text{NaY}$  [9].

Существование температурной зависимости теплот адсорбции заставляет с осторожностью относиться к экспериментальным значениям теплот адсорбции, вычисленным из изотерм адсорбции, измеренных при сильно различающихся температурах. Вместе с тем, точность таких определений теплот адсорбции вообще сравнительно невелика, особенно если в качестве исходных экспериментальных данных используют 2—3 изотермы адсорбции. В этих случаях некоторые расхождения в величинах экспериментальных теплот адсорбции могут наблюдаться иногда даже при повторных измерениях одних и тех же авторов для одних и тех же систем (« $\text{NaA}-\text{CO}_2$ » [10—12]).

Более надежные результаты могут быть получены прямыми измерениями изостер адсорбции, получившими в последние годы весьма широкое распространение. Именно с помощью этих методов удалось выявить многочисленные случаи отклонений изостер адсорбции от линейного хода. Такие отклонения наблюдались для ряда углеводородов [13, 14],  $\text{NH}_3$  [13],  $\text{H}_2\text{O}$  [15, 16]. В [17] наблюдались изломы на изостерах адсорбции  $\text{C}_6\text{H}_6$  на цеолите  $\text{NaX}$  и на основании этого было сделано заключение о фазовом переходе в бензоле в этих условиях. Позднее существование изломов на изостерах  $\text{C}_6\text{H}_6$  на цеолите  $\text{NaX}$  было подтверждено в [18], причем авторы [18] представили зависимости теплот адсорбции  $\text{C}_6\text{H}_6$  от заполнения, вычисленные из прямолинейных участков изостер, расположенных по разные стороны от излома, соответствующего области фазового перехода (рис. 2). При этом применительно к каждой отдельной изостере можно говорить о двух состояниях адсорбата — «высокотемпературном» и «низкотемпературном». Если же иметь в виду все семейство изостер, эти термины утрачивают смысл, т. к. одна и та же температура для разных изостер может соответствовать разным состояниям адсорбата.

Наличие фазовых переходов в адсорбате не всегда может быть выявлено в калориметрических опытах, осуществляемых в изотермических (или близких к ним) условиях, т. к. при данной температуре в разных областях заполнения могут быть реализованы разные состояния адсорбата, и калориметрическая теплота адсорбции может таким образом отражать смесь таких состояний [14]. Фазовые переходы описываемого типа наблюдаются в области температур, далеких от температуры плавления и, таким образом, являются специфической особенностью адсорбированной фазы.

При температурах, обычно, несколько ниже точки плавления чистого адсорбата на цеолитах также наблюдаются изменения состояния адсорбата, близкие к фазовым переходам. В частности, для  $\text{NH}_3$

такой переход найден в области температур 120—150 К [19], причем температура перехода заметно зависит от состава цеолита. Предполагается, что присутствие ионообменных катионов в решетке цеолита препятствует образованию единой структуры адсорбата в полостях, снижая, таким образом, температуру перехода. Исследование температурных изменений спектров ЯМР протонов воды [20] и теплоемкости адсорбированной воды [21] для цеолита NaX показало, что при температуре около 200 К имеет место фазовый переход, не сопровождающийся выделением тепла и близкий по типу к стеклованию, хотя в отличие от стекла цеолитная вода термодинамически стабильна при температуре перехода.

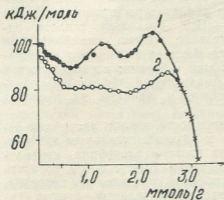


Рис. 2. Зависимость теплот адсорбции от заполнения для системы  $C_6H_6-NaX$ .

Естественно, что существование зависимостей теплот адсорбции от температуры ограничивает возможности обобщения имеющихся в литературе экспериментальных данных, т. к. результаты, полученные разными авторами при разных температурах, не могут рассматриваться, как сопоставимые.

Во многих случаях адсорбционное равновесие на цеолитах устанавливается весьма медленно. Это наиболее характерно для адсорбции молекул, соизмеримых по размеру с диаметрами окон, ограничивающих доступ во внутрикристаллические полости и каналы. Преодоление возникающих при этом диффузионных барьеров требует определенной энергии активации, и молекулы адсорбата при относительно низких температурах могут крайне медленно диффундировать в цеолит. В предельных случаях измеримой адсорбции вообще не наблюдается — в то же время повышение температуры может приводить к значительному ускорению процесса диффузии. Наиболее известный пример — система « $N_2-NaA$ », где при 78 К адсорбция практически не наблюдается, тогда как при 197 К азот адсорбируется в значительных количествах, хотя равновесные величины адсорбции могут быть получены лишь при весьма больших временах выдерживания [22]. Эффекты этого типа выявлены и для цеолитов с большими диаметрами входных окон. Известно [23], например, что 1, 3, 5 — триэтилбензол не адсорбируется на цеолите CaX при 293 К, а при повышении температуры до 373—423 К полости цеолита становятся доступными для молекул адсорбата.

Наиболее широко распространены синтетические цеолиты типа X, Y и A являются, по существу, бипористыми структурами, т. к. в их решетках помимо системы больших полостей имеется и система малых полостей — кубоктаэдров с размерами входных окон, образованных 6-членными кислородными кольцами, около 2,2 Å. Молекулы с диаметром, близким к этой величине, могут испытывать диффузионное торможение при прохождении этих окон, ведущих в кубоктаэдры. В [24, 25] показано, что диффузия молекул  $NH_3$  в кубоктаэдры

натриевых фожазитов является активированным процессом, и в довольно широком интервале температур времена установления адсорбционного равновесия превышают 100 часов. Эти выводы были подтверждены результатами исследований ИК-спектров [26] и спектров ЯМР [27] аммиака, адсорбированного на фожазитах. В [28] предполагалось, что медленная диффузия  $\text{NH}_3$  в кубооктаэдры цеолитов может иметь место в области относительно высоких давлений и при комнатных температурах.

При адсорбции небольших, энергично взаимодействующих с катионами молекул ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ) на цеолитах процесс установления собственно адсорбционного равновесия, т. е. переход молекул из газовой фазы в адсорбированную при комнатных и более высоких температурах завершается достаточно быстро (как правило, в течение нескольких часов). Калориметрические измерения показывают, однако, что процесс тепловыделения во многих случаях [28—31] продолжается в течение десятков и даже сотен часов после прекращения заметных изменений концентрации адсорбата в газовой фазе. Предполагается, что это является отражением длительного процесса перераспределения молекул адсорбата по наиболее энергетически выгодным позициям в решетке, осложненного к тому же возможными изменениями позиций самих катионов. При этом на термокинетических кривых, характеризующих процессы тепловыделения, могут наблюдаться вторые максимумы [30, 31]. Авторы [30] связывают их появление с перераспределением молекул адсорбата между полостями, расположенными на периферии и в центральных частях кристаллов в процессе адсорбции.

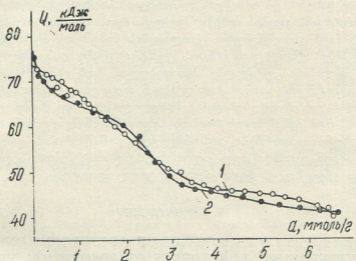


Рис. 3. Теплоты адсорбции  $\text{NH}_3$  на цеолите NaY

При измерении тепловых эффектов описанного типа возникают, естественно, значительные экспериментальные затруднения. Как показано в [29, 30], традиционные калориметрические системы (изотермические и адиабатические) не являются достаточно надежными инструментами для измерения медленно выделяющихся теплот адсорбции, т. к. не позволяют регистрировать тепловые эффекты в течение длительного времени (десятков часов). От этого недостатка свободны современные микрокалориметры, основанные на измерении мощности теплового потока (калориметры Кальве). Авторы [32] считают, что измерение с использованием калориметров этого типа становятся в

настоящее время основным направлением в изучении энергии адсорбции газов и паров цеолитами.

Применение таких калориметров позволяет получать на одних и тех же образцах и при близких температурах практически совпадающие результаты. На рис. 3 представлены теплоты адсорбции  $\text{NH}_3$ , измеренные на цеолите  $\text{NaY}$  при 303 К на отечественном микрокалориметре типа Кальве [28] и на микрокалориметре Кальве фирмы «Сетарам» [33]. Почти полное совпадение экспериментальных кривых дает основание полагать, что они уже могут, по-видимому, рассматриваться, как термодинамические константы, характеризующие данную систему цеолит—адсорбат.

Институт силикатов  
АН СССР, г. Ленинград

Поступило 06.04.1981

ს. ხვოსჩევი

ცეოლითებით ადსორბციის ენერგეტიკის ზოგიერთი თავისებურებაანი

ადსორბციის სითბოს ტემპერატურული დამოკიდებულების და ადსორბციული პროცესის კინეტიკური მახასიათებლების შესახებ

რეზიუმე

ლიტერატურული მასალის განხილვის საფუძველზე ნაჩვენებია, რომ ცეოლითებზე გაზების და ორთქლის ადსორბციის სითბოს ექსპერიმენტულ სიდიდებს შორის განსხვავების მიზეზი შეიძლება იყოს არა მარტო სხვადასხვა ავტორების მიერ გამოყენებული ცეოლითების ნიმუშების არასრული იდენტურობა, არამედ ადსორბციის სითბოს ტემპერატურაზე დამოკიდებულებაც. სათანადო ანალიზის საფუძველზე მითითებულია, რომ იზოთერმებიდან გამოთვლილ ადსორბციის სითბოს სიდიდებთან შედარებით უფრო მეტად სარწმუნოა ადსორბციის იზოტერმებიდან გამოთვლილი სითბოთა მნიშვნელობები. ხაზგასმულია, რომ ადსორბციის სითბოს სიდიდეში მნიშვნელოვან როლს ასრულებს ფაზური გარდაქმნები, ადსორბციული წონასწორობის დამყარების სიჩქარე და ამდენად ტრადიციულ კალორიმეტრულ სისტემებთან შედარებით უპირატესობა უნდა მიეცეს მიკროკალორიმეტრულ მეთოდებს.

S. S. KHVOSCHEV

## SOME FEATURES OF ENERGETICS OF ADSORPTION ON ZEOLITES. ON TEMPERATURE DEPENDENCE OF ADSORPTION HEAT AND KINETIC CHARACTERISTICS OF ADSORPTION

Summary

Literature data show, that the reason of the difference in experimental values of heat of adsorption of vapours and gases on zeolites can be not only incomplete identity of zeolite specimens used by different authors, but also the dependence of heat of adsorption on temperature. The values of heat of adsorption obtained from adsorption isosteres are more reliable than those calculated from adsorption isosteres. The importance of phase transitions, of the rate of reaching adsorption equilibrium is emphasized and therefore microcalorimetric methods are preferable in comparison with conventional calorimetric systems.





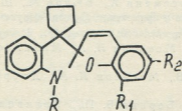
1. Хвощев С. С. Известия АН ГССР, серия химич., 8, 1, 26 (1982).
2. Barrer R. M., Proc. Roy. Soc., A, 167, 392 (1938).
3. Barrer, R. M., Stuart W. I., Proc. Roy. Soc. A, 249, 464 (1959).
4. Barrer R. M., Sutherland J. W., Proc. Roy. Soc., A, 237, 439 (1956).
5. Barrer R. M., Bultitude F. W., Sutherland J. W., Trans. Farad. Soc., 53, 8, 1111 (1957).
6. Минеева Л. В., Муттик Г. Г., Чуйкиша В. К. Шестая Всесоюз. конф. по калориметрии, Тбилиси, изд. «Мецниერება», 206, 1973.
7. Sighthart K. H., Kolsch, P. Schirmer W., Molecular Sieves. Zeolites Advan. Chem. Ser. 102, Amer. chem. Soc., Washington, D. C., 132 (1971).
8. Жукова З. А., Кельцев Н. В. ЖФХ, 44, 8, 2067 (1970).
9. Киселев А. В., Яшин Я. И. ЖФХ, 37, II, 2614 (1963).
10. Barrer R. M., Coughlan B., Molecular Sieves, London, 233 (1968).
11. Coughlan, B., Shaw R. G. Proc. Roy. Irish. Acad; B, 76, 14, 211 (1976).
12. Coughlan, B., Kilmartin. S., J. Chem. Soc. Farad. Trans., 1, 71, 9, 1809. (1975).
13. Майнерт Г., Гроссмани А., Бюлов М., Ширмер В. Адсорбенты, их получение, свойства и применение, Л., изд. «Наука», 164, 1971.
14. Black H., Bülow M., Schirmer W., Z. Phys. Chem., 256, 3, 581, (1975).
15. Добротин Р. Б., Меерсон Л. А., Михайлова М. В. ДАН БССР, 17, 12, 1109 (1973).
16. Михайлова М. В., Меерсон Л. А., Добротин Р. Б. ЖФХ, 48, 6, 1473 (1974).
17. Муминов С. З., Беринг Б. П., Квливидзе В. И., Серпинский В. В. ДАН СССР, 169, 3, 622 (1966).
18. Thamm H., Black H., Bülow M., Z. Phys. Chem., 256, 2, 395, (1975).
19. Deiningger D., Reimann V., Z. Phys. Chem., 251, 5/6, 353, (1975).
20. W. Basler, H. Lechert, Z. Phys. Chem. (BRD), 78, 3/4, 199 (1972).
21. W. Basler, H. Lechert. Ber. Bunsenges., Phys. Chem., 76, 12, 1234 (1972).
22. Дубинин М. М., Вишнякова М. М., Заверина Е. Д., Жуковская Е. Г., Леонтьев Е. А., Лукьянович В. М., Сарахов А. И. Изв. АН СССР, ОХН, 3, 396 (1961).
23. Дубинин М. М., Николаев К. М., Поляков Н. С., Сергеева Н. И. Изв. АН СССР, сер. хим., 9, 1871 (1971).
24. Хвощев С. С., Жданов С. П. ДАН СССР, 200, 5, 1156 (1971).
25. Хвощев С. С., Жданов С. П. ДАН СССР, 212, 6, 1396 (1973).
26. Кестикей Л. Х., Кубасов А. А., Топчиева К. В. ЖФХ, 51, 3, 731 (1977).
27. Basler W. D., Wein T., J. Phys. Chem., 83, 9, 1233 (1979).
28. Бруева Т. Р., Клячко-Гурвич А. Л. Шестая Всесоюз. конф. по калориметрии, Тбилиси, изд. «Мецниერება», 186, 1973.
29. Дубинин М. М., Исирикян А. А., Рахматкариев Г. У., Серпинский В. В. Изв. АН СССР, сер. хим., 6, 1269 (1972).
30. Дубинин М. М., Исирикян А. А., Рахматкариев Г. У., Серпинский В. В. Изв. АН СССР, сер. хим., 4, 934 (1973).
31. Хвощев С. С., Сказываев В. Е., Жданов С. П., Каретина И. В. Изв. АН СССР, 1, 23 (1978).
32. Дубинин М. М., Исирикян А. А., ДАН СССР, 233, 6, 1122 (1977).
33. Хвощев С. С., Сказываев В. Е., Жданов С. П. Исследования каталитических процессов, М., 67 (1977).

УДК 543.42

М. Т. ГУГАВА, И. Я. ПАВЛЕНИШВИЛИ, М. Я. ЧУБАБРИЯ,  
 Е. В. СХИРТЛАДЗЕ, К. Г. ДЖАПАРИДЗЕ

### ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОХРОМНЫХ СВОЙСТВ НЕКОТОРЫХ СПИРОХРОМЕНОВ С ПОМОЩЬЮ ИК-СПЕКТРОВ

Нами получены и изучены спирохромены индолинового ряда  
 2Н-хромен-2-спиро-2'-N-алкил/арил/-индолин-3'-спиро 1"-цикло-пентаны



I	R = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	R <sub>1</sub> = H	R <sub>2</sub> = NO <sub>2</sub>
II	R = C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	R <sub>1</sub> = H	R <sub>2</sub> = NO <sub>2</sub>
III	R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	R <sub>1</sub> = OCH <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> = NO <sub>2</sub>
IV	R = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	R <sub>1</sub> = OCH <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> = NO <sub>2</sub>
V	R = C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	R <sub>1</sub> = OCH <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> = NO <sub>2</sub>
VI	R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	R <sub>1</sub> = OCH <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> = NO <sub>2</sub>
VII	R = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	R <sub>1</sub> = NO <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> = Cl
VIII	R = C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	R <sub>1</sub> = NO <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> = Cl
IX	R = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	R <sub>1</sub> = Br	R <sub>2</sub> = NO <sub>2</sub>
X	R = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	R <sub>1</sub> = Br	R <sub>2</sub> = NO <sub>2</sub>
XI	R = C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	R <sub>1</sub> = Br	R <sub>2</sub> = NO <sub>2</sub>
XII	R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	R <sub>1</sub> = Br	R <sub>2</sub> = NO <sub>2</sub>
XIII	R = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	R <sub>1</sub> = R <sub>2</sub> = NO <sub>2</sub>	
XIV	R = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	R <sub>1</sub> = R <sub>2</sub> = NO <sub>2</sub>	
XV	R = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	R <sub>1</sub> = R <sub>2</sub> = NO <sub>2</sub>	
XVI	R = C <sub>2</sub> H <sub>11</sub>	R <sub>1</sub> = R <sub>2</sub> = NO <sub>2</sub>	
XVII	R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	R <sub>1</sub> = R <sub>2</sub> = NO <sub>2</sub>	

Образцы приготавливались в основном в виде пасты в вазелиновом масле или в гексахлорбутadiене. ИК-спектры снимались на спектрометрах UR-10 и Specord UR-75. Синтез исследованных соединений описан ранее [1].

Целью нашей работы является определение полос, характеризующих открытую и закрытую формы спирохромена, а также выделение спектральных областей, в которых происходит изменение характерных частот при переходе из одной формы в другую.

Наиболее резкие отличия в ИК-спектрах окрашенной и неокрашенной форм наблюдаются в области 1700—1500 см<sup>-1</sup>, 1450—1400 см<sup>-1</sup> и 1350—1200 см<sup>-1</sup> (основные частоты и их отнесения приводятся в таблице 1). Рассмотрим каждую из них в отдельности:

**Область 1700—1500 см<sup>-1</sup>.** Закрытая форма спирохромена в этой области характеризуется тремя полосами поглощения — 1650, 1610 и

1580  $\text{см}^{-1}$ . Полоса при 1650  $\text{см}^{-1}$  характеризует валентное колебание связи  $\text{C}=\text{C}$ , а полосы при 1610 и 1580  $\text{см}^{-1}$  — колебание  $\text{C}-\text{C}$  связи ароматического кольца. В фотоокрашенных формах интенсивность полосы поглощения при 1650  $\text{см}^{-1}$  уменьшается, а в некоторых случаях полоса вообще исчезает. Одновременно в области 1600  $\text{см}^{-1}$  наблюдается образование массива полос, где можно различить 2 или 3 максимума. Уменьшение интенсивности полосы при 1650  $\text{см}^{-1}$  объяснялось нами раскрытием пиранового цикла с последующим понижением порядка связи  $\text{C}=\text{C}$  [2]. Понижение порядка связи  $\text{C}=\text{C}$  вызывает смещение соответствующей полосы в низкочастотную область. Вероятно, этим объясняется появление массива полос в области 1600  $\text{см}^{-1}$ . Аналогичное предположение высказывается в работах [3, 4] на основании исследования фотоокрашенных форм бензтиазольных спирохромонов.

6-нитро-8-метоксизамещенный спирохромен с метильным радикалом у атома азота (III) не окрашен, с пропильным (V) — окрашен, а с этильным радикалом (IV) в зависимости от полярности растворителя можно кристаллизовать как в закрытой, так и открытой форме. Это дало нам возможность сравнить ИК-спектр окрашенных форм, полученных путем непосредственной кристаллизации и при фотооблучении, а также спектр неокрашенной формы. Спектры окрашенных форм идентичны (табл. 1, рис. 1).

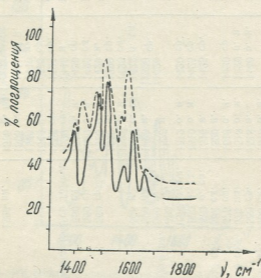


Рис. 1. ИК-спектр 6-нитро-8-метокси-2Н-хромен-2-спиро-2'-N-этилдиололин-3-спиро-1''-циклопентана в вазелиновом масле.  
 — бесцветная форма; --- окрашенная форма

Аналогичное явление наблюдается в 6- $\text{NO}_2$ , 8- $\text{Cl}$  замещенных спирохроменах. При нагревании в вазелиновом масле соединение (VIII) растворяется, полученный окрашенный раствор обесцвечивается при охлаждении. На рис. 2 приводится спектр окрашенной и неокрашенной форм этого соединения. В отличие от других фотоокрашенных форм спектр этого соединения содержит интенсивную полосу поглощения при 1575  $\text{см}^{-1}$ , которая наряду с полосой 1605  $\text{см}^{-1}$  характеризует  $\text{C}=\text{C}$  связь.

Полоса поглощения, соответствующая  $\nu_{\text{as}} \text{NO}_2$  в соединениях, где вторым заместителем является электроно-акцепторная группа, находится при 1540—1550  $\text{см}^{-1}$ . Электронодонорные заместители вызы-

ИК-спектры спиросоменов типа А

N	$\nu_{\text{C=C}}$ олефин.	$\nu_{\text{C=O}}$		$\nu_{\text{C-N}}$	$\nu_{\text{C-O}}$	$\nu_{\text{C-H}}$	
	1650 сл.	1615	1585	1520	1440	1340	1240 1215
IIб	1650 пл. 1610 н.		1580 ср.	1520 н.	1440 н.	1340 пл. 1290 о. н.	1250 пл. 1215 н.
IIIа	1650 ср.	1615 ср.	1580 пл.	1518 о. н.		1340 о. н.	1210 ср.
IIIб	1650 пл. 1610 н.		1580 ср.	1518 н.	1440 о. н.	1340 пл. 1290 о. н.	1240 н. 1220 н.
IVа	1650 ср.	1605 ср.	1575 пл.	1518 о. н.	1420 о. н.	1340 о. н.	1245 пл. 1218 пл.
IVб	1650 пл. 1600 о. н.		1575 ср.	1518 о. н.	1420 ср.	1340 о. сл. 1260 о. н.	1235 о. н. 1205 пл.
IVс	1650 ср.	1610 ср.	1585 сл.	1520 н.		1340 о. н.	1240 пл. 1215 пл.
Vа	1650 пл. 1595 о. н.		1570 о. сл.	1510 н.	1425 ср.		1240 о. н. 1210 о. н.
Vб	1650 пл. 1595 о. н.		1570 о. сл.	1510 о. н.	1425 ср.	1255 о. н.	1440 о. н. 1210 о. н.
Vс	1650 пл. 1590 н.		1570 о. сл.	1512 о. н.	1420 ср.	1290 н.	1240 о. н. 1205 о. н.
VIа	1650 ср.	1605 н. пл.	1590 ср.	1525 н.		1340 н.	1240 пл. 1210 сл.
VIб	1650 о. сл.	1605 н.	1580 н. пл.	1520 н.	1420 ср.	1340 ср.	1250 н. 1220 ср 1205 н.
VIIа	1650 ср.		1590 пл.	1540 о. сл.	1390 ср.		1230 н. сл. 1210 о. сл.
VIIб	1650 о. сл.	1605 ср.	1598 н.	1528 о. н.	1420 сл.	1350 ср.	1240 пл. 1210 о. н.
VIIIа	1650 ср.	1605 ср.	1560 ср.	1540 н.	1390 ср.		1235 о. н. 1200 о. н.
VIIIб	1650 о. сл.	1575 н.	1560 ср.	1520 о. н.	1420 н.	1340 ср.	1235 о. н. 1210 о. н.
VIIIс	1650 о. сл.	1605 ср.	1560 ср.	1520 о. н.	1420 н.	1340 ср.	1235 о. н. 1200 о. н.
IXа	1650 о. н.	1575 о. н.	1560 ср.	1520 о. н.	1420 сл.	1330 сл. 1290 о. н.	1235 о. н. 1210 о. н.
IXб	1650 о. н.	1595 о. н.	1530 сл.	1515 о. н.	1430 ср.	1290 н.	1235 пл. 1205 о. н.
Xа	1645 сл. 1605 н.	1605 пл. 1590 ср 1570 нл.	1520 ср.	1520 ср.	1440 н.	1330 ср.	1235 ср. 1202 н.
Xб	1650 ср.		1525 ср.	1540 н.	1425 ср.	1340 н.	1250 пл. 1220 сл.
XIIа	1650 ср.		1540 н.	1540 н.	1450 ср.		1200 н.
XIIб	1650 пл.	1590 н.	1540 н.	1540 н.	1440 н.	1295 н.	1230 пл. 1205 н.
XIIIа	1650 н.		1565 пл.	1565 пл.	1440 о. н.	1340 пл. 1295 н.	1238 ср. 1220 ср.
XIIIб	1650 н.	1595 пл.	1565 н. пл.	1565 н. пл.	1435 о. н.	1340 пл. 1305 о. н.	1250 пл. 1215 н.
XIVа	1650 н.		1565 н. пл.	1565 н. пл.	1435 о. н.	1340	1250 н. 1210 ср.
XVа	1650 о. н.		1550 н.	1550 н.	1435 о. н.	1340 пл. 1295 о. н.	1230 н.
XVб	1650 о. н.	1595 пл.	1550 н.	1550 н.	1435 о. н.	1290 н.	1205 н.
XVIIа	1650 о. н.		1550 н.	1550 н.	1435 о. н.	1340 пл. 1295 о. н.	1240 о. н.
XVIIб	1650 о. н.		1550 н.	1550 н.	1435 о. н.	1340 пл. 1295 о. н.	1215 н.

\* а—неокрашенная форма, б—фотоокрашенная форма, с—окрашенная форма, полученная при кристаллизации.

вают смещение этой полосы к  $1520\text{ см}^{-1}$  при окрашивании происходит уширение этой полосы, увеличение интенсивности и смещение на  $8\text{--}10\text{ см}^{-1}$  (рис. 1). В окрашенных формах, полученных непосредственно в результате кристаллизации, эта полоса также находится при  $1515\text{--}1510\text{ см}^{-1}$ . Это смещение при окрашивании было замечено в работе [5], но авторы работы [3] не наблюдали сдвига полосы, вызванного колебанием  $\nu_{\text{as}}\text{ NO}_2$ . Смещение этой полосы при окрашивании можно объяснить понижением порядка связи  $\text{C}_{\text{ар}}-\text{NO}_2$  при раскрытии пиранового цикла.

**Область  $1450\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ .** Окрашивание спирохроменов сопровождается появлением полосы поглощения в области  $1420\text{--}1440\text{ см}^{-1}$  (рис. 1). Положение полосы меняется в зависимости от заместителя как в хроеновой, так и в индолиновой части молекулы. Появление этой полосы в ранее опубликованной работе объяснялось повышением кратности  $\text{C}-\text{N}$  связи и смещением соответствующего колебания к более высоким частотам. Исследование ИК-спектров фотоокрашенных форм 3, 3 циклопентанзамещенных спирохроменов подтверждает эти отнесения.

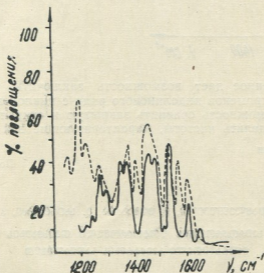


Рис. 2. ИК-спектр 6-хлор-8-нитро-2Н-хромен-2-спиро-2'-N-пропилиндолин-3-спиро-1''циклопентана в вазелиновом масле.  
 — бесцветная форма; — окрашенная форма

**Область  $1350\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ .**  $\nu_{\text{s}}\text{ NO}_2$  в неокрашенной форме спирохромена характеризуется интенсивной полосой поглощения при  $1340\text{ см}^{-1}$  (рис. 3). Окрашивание сопровождается уменьшением интенсивности данной полосы с образованием массива в области  $1290\text{--}1270\text{ см}^{-1}$ . Образование этого массива объясняется, вероятно, смещением  $\nu_{\text{s}}\text{ NO}_2$  к низким частотам в результате раскрытия пиранового цикла. Аналогичный результат получен в [3, 4].

При исследовании ИК-спектров спирохроменов индолинового ряда [2] нами было найдено, что при окрашивании появляется полоса поглощения при  $1220\text{ см}^{-1}$ . В данной работе мы наблюдали появление ряда полос в этой области, в частности интенсивных полос при  $1250\text{ см}^{-1}$ ,  $1220\text{ см}^{-1}$  и  $1200\text{ см}^{-1}$  (рис. 3). Появление полосы поглоще-

ნია при  $1220\text{ см}^{-1}$  нами объяснялось повышением электронной плотности на  $\text{C}=\text{C}$  связи. Получение трех полос в этой области можно объяснить наличием связи  $\text{C}\cdots\text{C}$  с различной электронной плотностью, т. е. наличием молекул в различных состояниях.

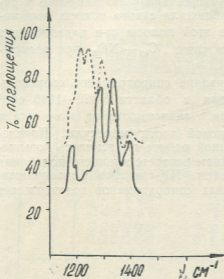


Рис. 3. ИК-спектр 6-нитро-8-метокси-2Н-хромен 2-спиро-2'-N-этилндолин-3-спиро-1''-циклопентана в вазелиновом масле.  
— бесцветная форма; — окрашенная форма

Вышеизложенное дает возможность заключить, что лабильная структура спирохроменов индолинового ряда с циклопентановым фрагментом дала возможность сравнить закрытую и открытую формы спирохромена и выделить частоты, характеризующие эти формы.

Институт кибернетики  
АН ГССР

Поступило 27.05.1981

8. ზუბაბა, ი. ფაველინოვილი, მ. ჭუბაბრია, ე. სხირტლაძე, კ. ჯაპარიძე  
ზოვიერთი სპიროქრომენის ფოტოქრომული თვისებების შესწავლა  
ინფრაწითელი სპექტრების საშუალებით

რეზიუმე

შესწავლილია ინდოლინის რიგის სპიროქრომენის 2H ქრომენ-2-სპირო-2'-N-ალკილ-ინდოლინ-3'-სპირო-1''-ციკლოპენტანების ინფრაწითელი სპექტრი. მოლეკულის შედგენილობაში ციკლოპენტანის ფრაგმენტის შეყვანის შედეგად მიღებული სპიროქრომენის ლაბილური სტრუქტურა შესაძლებლობას იძლევა ერთმანეთს შევადაროთ შეფერილი და უფერო ფორმა და გამოვყოთ ამ ფორმების მახასიათებელი სიხშირეები.

M. T. GUGAVA, I. Ya. PAVLENISHVILI, M. Ya. CHUBABRIA, E. V. SKHIRTLDZE,  
K. G. JAPARIDZE

### THE STUDY OF PHOTOCROMIC PROPERTIES OF SOME SPIROCHROMENS BY MEANS OF IR-SPECTRA

Summary

IR-spectra of spirochromen 2H-chromen-2-spiro-2'-N-alkyl-indoline-3'-spiro-1''-cyclopentanes was studied. Spirochromen labile structure obtained by

introducing the cyclopentane fragment into the molecule composition made it possible to compare the coloured forms with uncoloured ones and distinguish the characteristic frequencies of these forms.

306735040  
20220101333

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Чубабрия М. Я. Кандидатская диссертация, Тбилиси, 1970.
  2. Джапаридзе К. Г., Павленишвили И. Я., Гугава М. Т., Майсურадзе Д. П. Сообщ. АН ГССР, 56, 3, 577 (1969).
  3. Guiliano M., Davin-Pretelli E., Mille G., Chouteau J., Gugliemetti R., *Helvetica Chimica Acta*, 61, 3, 1072 (1978).
  4. Guiliano M., Mille G., Chouteau J., Kister, J., Metzger J., *Analytica Chimica Acta*, 93, 33 (1977).
  5. Schile C., Arnold G., *Tetrahedron Letters*, 13, 1191 (1967).
-



УДК 536.63

Д. Ш. ЦАГАРЕИШВИЛИ, Г. В. ЦАГАРЕИШВИЛИ

### РАСЧЕТ ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ИЗМЕНЕНИЯ ИЗОХОРНОЙ ТЕПЛОЕМОСТИ $\beta$ -РОМБООБРАЗНОГО БОРА ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Бор является важнейшим материалом для современной техники, вследствие чего изучение его термодинамических характеристик в широком интервале температур и давлений вызывает постоянный интерес. Однако некоторые термические и упругие свойства бора трудно определить экспериментально. Поэтому теоретические исследования физико-химических констант бора при различных температурах и давлениях следует считать весьма полезными не только с познавательной, но и с практической точки зрения. В предыдущей работе [1] с помощью предложенных в [2] квазитермодинамических соотношений исследованы различные термические и упругие свойства  $\beta$ -ромбоэдрического бора в широком диапазоне температур и при нулевом давлении.

Данная работа посвящена теоретическому определению изотермического изменения изохорной теплоемкости  $\beta$ -бора в широком интервале давлений. Для решения этой задачи сначала нами установлена общая для всех твердых тел связь изменения их изохорной теплоемкости с изменением объема при постоянной температуре и высоких давлениях.

Зависимость изохорной теплоемкости  $C_v$  от давления  $P$  при постоянной температуре  $T$  выражается в дифференциальной форме уравнением [2].

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial P}\right)_T = -\alpha VT \left[ \left(\frac{\partial \ln \alpha}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial \ln B_T}{\partial T}\right)_V \right] \quad (1)$$

Логарифмические производные от термического коэффициента расширения  $\alpha$  и от изотермического модуля объемной упругости  $B_T$  по  $T$  при постоянном  $V$  определяются из термодинамических соотношений [2]

$$(\partial \ln \alpha / \partial T)_V = (\partial \ln \alpha / \partial T)_P - \alpha \delta_T, \quad (2)$$

$$(\partial \ln B_T / \partial T)_V = \alpha (\mu_T - \delta_T), \quad (3)$$

где  $\delta_T = -(1/\alpha)(\partial \ln B_T / \partial T)_P$  — параметр Андерсона — Грюнайзена [2], а производная  $\mu_T = (\partial B_T / \partial P)_T$ .

Подставляя (2) и (3) в (1), находим

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial P}\right)_T = -\alpha^2 VT \left[ \frac{1}{\alpha} \left(\frac{\partial \ln \alpha}{\partial T}\right)_P + \mu_T - 2\delta_T \right] = -\alpha^2 VT \Phi \quad (4)$$

Выражение (4) устанавливает взаимосвязь между  $C_v$  и  $P$  при  $T = \text{const}$  в дифференциальной форме через экспериментально определяемые термоупругие свойства твердого тела. Однако точное интегрирование уравнения (4) затруднено, так как зависимость функции



$\varphi$  от давления обычно неизвестна. Поэтому целесообразно установить связь между  $C_v$  и изотермическим сжатием  $x=V/V_0$ , где  $V_0$  — объем тела при  $P=0$ , а переход от координат  $C_v(x, T=\text{const})$  к координатам  $C_v(P, T=\text{const})$  осуществить с помощью изотермического уравнения состояния твердого тела.

В [3, 4] приближенно проинтегрировано уравнение (4), принимая  $\varphi = \varphi(P) = \text{const} = \varphi_0$ , вследствие чего получена следующая формула

$$C_v/C_v^0 = 1 - A(1 - x^{2\mu_T - 1}), \quad (5)$$

где  $A$  — коэффициент, определяемый из соотношения

$$A = \varphi_0 (C_p^0 - C_v^0) / C_v^0 (2\mu_T - 1). \quad (6)$$

В выражениях (5) и (6), а также в нижеприведенных уравнениях индексом «0» обозначены значения термодинамических величин при  $P=0$ ;  $C_p$  — изобарная теплоемкость кристалла.

Уравнение (5) обладает тем недостатком, что оно не исключает возможность появления при высоких  $P$  отрицательных значений  $C_v$  наряду с этим, приближение  $\varphi = \varphi(P) = \text{const} = \varphi_0$  в работах [3, 4] не обосновано в достаточной степени строго экспериментальными фактами или теоретическими соображениями.

В настоящей работе сделана попытка установить взаимосвязь между  $C_v$  и  $x$  квазизотермодинамическим методом [2]. С этой целью введем новый параметр твердого тела  $\Omega$ , определяемый из соотношения

$$\Omega = (\partial \ln C_v / \partial \ln x)_T \quad (7)$$

и характеризующий функциональную зависимость изотермического изменения  $C_v$  от сжатия  $x$ .

Так как модуль  $B_T = -(\partial P / \partial \ln x)_T$ , а параметр Грюнайзена  $\gamma = \alpha V B_T / C_v$  [2], то из (4), учитывая (7), получаем

$$\Omega = \gamma \alpha T [(1/\alpha)(\partial \ln \alpha / \partial T)_p + \mu_T - 2\delta_T]. \quad (8)$$

Выражение (8) является точным термодинамическим соотношением, связывающим параметр  $\Omega$  твердого тела с его другими термоупругими свойствами. Однако по уравнению (8) трудно определить характер зависимости  $\Omega$  от  $x$  при  $T = \text{const}$ ; к тому же значения  $\Omega$ , вычисленные из (8), не будут обладать высокой точностью из-за накопления экспериментальных ошибок отдельных слагаемых (заклученных в квадратные скобки), вследствие чего можно неправильно определить даже знак параметра  $\Omega$ .

Исходя из вышесказанного, представляет интерес найти другое уравнение зависимости параметра  $\Omega$  от термоупругих свойств кристалла, позволяющее не только определить вид функции  $\Omega(x, T = \text{const})$ , но и надежно вычислять ее значения. С этой целью продифференцируем соотношение  $\gamma = \alpha V B_T / C_v$  по  $T$  при  $V = \text{const}$  в приближении  $\gamma/V = f(T) = \text{const}$  [2], вследствие чего будем иметь

$$(\partial \ln \alpha / \partial T)_v + (\partial \ln B_T / \partial T)_v = (\partial \ln C_v / \partial T)_v \quad (9)$$

Комбинируя выражения  $\gamma = \alpha V B_T / C_v$ , (1) и (9) и принимая во внимание соотношение  $B_T = -(\partial P / \partial \ln x)_T$ , получим

$$\Omega = \gamma (\partial \ln C_v / \partial \ln T)_v \quad (10)$$

или при нулевом давлении

$$\Omega^0 = \gamma_0 (\partial \ln C_v / \partial \ln T)^0_v \quad (11)$$

Таким образом, для расчета параметра  $\Omega^0$  по соотношению (11) необходимы экспериментальные данные как по параметру  $\gamma_0$ , так и по функции  $C_v^0(T, P = \text{const})$ , которая позволяет рассчитать билогарифмическую производную  $(\partial \ln C_v / \partial \ln T)_v^0$ . Заметим, что данную производную можно найти также и по температуре Дебая  $\Theta_0$ . Функция  $(\partial \ln C_v / \partial \ln T)_v = f(\Theta/T)$  протабулирована в [2].

Уравнение (10) позволяет исследовать зависимость параметра  $\Omega$  от  $x$  в приближении Дебая. В табл. 1 представлены результаты расчета  $\Omega$  и произведения  $\Omega \cdot x$  для меди при 298 К в широком интервале значений  $x$ , на основании аппроксимации  $\gamma/x = f(x) = \text{const}$  [2], использование которой при интегрировании соотношения  $\gamma = -(\partial \ln \Theta / \partial \ln x)_T$  приводит к уравнению  $\Theta = \Theta_0 \exp[\gamma_0(1-x)]$ . В расчетах для Си принято  $\Theta_0 = 343$  К [2]. Производная  $(\partial \ln C_v / \partial \ln T)_v$  определялась по величине  $\Theta_0$ , используя табличные данные функции  $(\partial \ln C_v / \partial \ln T)_v = f(\Theta/T)$ , приведенные в [2].

Из табл. 1 видно, что произведение  $\Omega \cdot x$  есть слабая функция  $x$ , следовательно, можно использовать аппроксимацию

$$\Omega \cdot x = f(x) = \text{const} = \Omega^0 \quad (12)$$

при интегрировании уравнения (7), вследствие чего получаем формулу для расчета изотермического изменения изохорной теплоемкости твердых веществ при высоких давлениях

$$C_v / C_v^0 = \exp[\Omega^0(1-x)/x]. \quad (13)$$

Из (13) следует, что при  $x \rightarrow 0$  изохорная теплоемкость твердых тел стремится к нулю.

Для апроксимации уравнений (5) и (13) вычислялись отношения  $C_v / C_v^0$  для Al и Си при 298 К и различных значений  $x$ . Используемые при этом исходные данные для Al и Си представлены в табл. 2, а величины отношений  $C_v / C_v^0$  — в табл. 3 и 4. Под  $(C_v / C_v^0)_1$  в табл. 3 обозначена функция  $C_v / C_v^0 = f(x)$  для Al, найденная в приближении Дебая на основании полученной экспериментальным путем в [5] уравнения  $\Theta = 395 \exp[1,78(1-x)]$ , а под  $(C_v / C_v^0)_2$  в табл. 4 подразумевается функция  $C_v / C_v^0 = f(x)$  для Си, вычисленная теоретическим путем в [6].

В табл. 3 и 4 под  $\Delta_1$  обозначены относительные расхождения вычисленных из уравнения (13) значений  $C_v / C_v^0$  от  $(C_v / C_v^0)_1$  и  $(C_v / C_v^0)_2$ , а под  $\Delta_2$  — рассчитанных из соотношения (5) величин  $C_v / C_v^0$  от  $(C_v / C_v^0)_1$  и  $(C_v / C_v^0)_2$ .

Анализ данных табл. 3 и 4 позволяет сделать следующие выводы: как для Al, так и для Си, вычисленные из найденного нами уравнения (13) значения отношения  $C_v / C_v^0$  в широком интервале изменения  $x$  лучше (и к тому же с высокой точностью) согласуются с величинами  $(C_v / C_v^0)_1$  и  $(C_v / C_v^0)_2$ , нежели рассчитанные из соотношения (5) отношения  $C_v / C_v^0$ . Следовательно, аппроксимация (12) правильно описывает функцию  $\Omega(x, T = \text{const})$  при высоких давлениях.

Следует отметить, что уравнение (13) пригодно для предсказания кривой  $C_v(x, T = \text{const})$  в интервале  $0 - P_n$ , где  $P_n$  — давление, при котором рассматриваемое твердое тело претерпевает первое полиморфное превращение.

Исходя из сказанного, расчет функции  $C_v / C_v^0 = f(x, T = \text{const})$  для  $\beta$ -бора производился нами по уравнению (13) в предположении, что в широком интервале давлений он не претерпевает полиморфные превращения. Значение параметра  $\Omega^0$  определялось из выражения (11).

Результаты расчетов параметра  $\Omega$  и произведения  $\Omega \cdot x$  для Cu при 298 К  
и сжатиях  $x = 1,0 - 0,30$

Таблица 1

ЭЛЕМЕНТЫ  
ЭЛЕМЕНТЫ

x	1,00	0,90	0,80	0,70	0,60	0,50	0,40	0,30
$(\partial \ln C_v / \partial \ln T)_v$	0,13	0,19	0,27	0,40	0,57	0,80	1,10	1,45
$\gamma$	1,99	1,79	1,60	1,40	1,20	1,00	0,80	0,60
$\Omega$ по (10)	0,26	0,34	0,43	0,56	0,68	0,80	0,88	0,87
$\Omega \cdot x$	0,26	0,31	0,34	0,39	0,41	0,40	0,35	0,26

Таблица 2

Исходные данные для расчета отношения  $C_v/C_v^0$  по  
уравнениям (13) и (5) при 298 К

Металл	$\theta_D$ , К [2]	$\left(\frac{\partial \ln C_v}{\partial \ln T}\right)_v^0$ [2]	$\gamma_0$ [2]	$\alpha_0 \cdot 10^6$ [2]	$\frac{1}{\alpha^0} \left(\frac{\partial \ln \alpha^0}{\partial T}\right)_p$ [7]	$\mu^0$ [2]	$\delta^0 \gamma$ [8]	$\Omega^0$ по (11)	A по (6)
Al	395	0,17	2,19	69,9	28,3	5,24	7,4	0,37	0,089
Cu	343	0,13	1,99	50,1	13,7	5,47	7,8	0,26	0,011

Таблица 3

Результаты расчетов отношения  $C_v/C_v^0$  по уравнениям (13) и (5) для Al при 298 К

x	$\theta$ , К [5]	$C_v$ , кал г-атом. К по Дебаю [9]	$\left(\frac{C_v}{C_v^0}\right)_1$ по Дебаю	$C_v/C_v^0$		$\Delta_1$	$\Delta_2$
				(13)	(5)		
1,00	395	5,469	1,000	1,000	1,000	0	0
0,98	409	5,436	0,994	0,992	0,985	-0,2	-0,9
0,96	424	5,399	0,987	0,985	0,971	-0,2	-1,6
0,94	440	5,359	0,980	0,977	0,960	-0,3	-2,1
0,92	455	5,321	0,973	0,968	0,951	-0,5	-2,3
0,90	472	5,276	0,965	0,960	0,944	-0,5	-2,2

Таблица 4

Результаты расчетов отношения  $C_v/C_v^0$  по уравнениям (13) и  
(5) для Cu при 298 К

x	$(C_v/C_v^0)_2$ по [6]	$C_v/C_v^0$		$\Delta_1$	$\Delta_2$
		(13)	(5)		
0,95	0,987	0,986	0,996	-0,1	+ 0,9
0,89	0,971	0,968	0,992	-0,3	+ 2,2
0,85	0,957	0,955	0,991	-0,2	+ 3,6
0,80	0,937	0,937	0,990	0	+ 5,6
0,76	0,916	0,921	0,990	+0,5	+ 8,0
0,70	0,875	0,895	0,989	+2,2	+13,0

При этом параметр  $\gamma_0$  вычисляли по соотношению  $\gamma_0 = \alpha_0 V_0 B_0^0 / C_{V_0}^0$ , а  $C_{V_0}^0$  при различных температурах определяли из термодинамического уравнения,  $C_{V_0}^0 = C_{P_0}^0 - \alpha_0^2 V_0 B_0^0 / T$  [2]; значения величин  $\alpha_0$ ,  $V_0$  и  $B_0^0$  для  $\beta$ -бора при данной температуре находили с помощью предложенных в [1] уравнений, выражающих зависимость названных функций от температуры; экспериментальные данные по функции  $C_{P_0}^0 = f(T, P = \text{const})$  для  $\beta$ -бора брались из [10 — 12]. Значения производной  $(\partial \ln C_{V_0} / \partial \ln T)_V$  при различных температурах определялись с помощью метода конечных отрезков на основании вычисленных нами  $C_{V_0}(T, P = \text{const})$  данных.

Переход от координат  $C_{V_0}(x, T = \text{const})$  к координатам  $C_{V_0}(P, T = \text{const})$  осуществляли из следующего изотермического уравнения состояния твердых тел

$$P = \frac{B_0^0 \ln x}{x} \left[ \frac{1}{2} (\mu_0^0 - 2) \ln x - 1 \right], \quad (14)$$

Таблица 5

Значения некоторых термических и упругих свойств  $\beta$ -ромбоэдрического бора в широком интервале температур

T, K	$C_{P_0}^0$	$\alpha_0 \cdot 10^6$ , град <sup>-1</sup>	$V_0$ см <sup>3</sup> моль	$B_0^0$ , Мбар	$C_{V_0}^0$	$\mu_0^0$	$\gamma_0$	$(\frac{\partial \ln C_{V_0}}{\partial \ln T})_V^0$	$\Omega^0$
	кал моль. К				кал моль. К				
50	0,029	0,15	4,613	3,25	0,028	5,58	1,88	2,94	5,468
100	0,250	1,17	4,613	3,25	0,249	5,04	1,68	2,80	4,704
150	0,785	3,66	0,614	3,25	0,784	5,02	1,67	2,06	3,432
200	1,383	6,48	4,615	3,24	1,380	5,06	1,68	2,00	3,360
250	2,128	9,78	4,617	3,23	2,119	4,99	1,65	1,35	2,227
298	2,67	12,51	4,620	3,22	2,653	5,06	1,67	1,16	1,940
400	3,72	17,6	4,627	3,18	3,676	5,13	1,68	1,06	1,780
500	4,49	21,5	4,636	3,13	4,41	5,20	1,69	0,65	1,098
600	4,99	24,1	4,647	3,08	4,87	5,28	1,70	0,492	0,836
800	5,56	27,4	4,671	2,95	5,36	5,29	1,68	0,296	0,497
1000	5,95	30,1	4,697	2,81	5,66	5,38	1,68	0,22	0,369
1200	6,26	32,5	4,727	2,67	5,87	5,46	1,67	0,204	0,340
1400	6,54	34,9	4,759	2,51	6,05	5,50	1,65	0,224	0,369
1600	6,82	37,3	4,799	2,36	6,22	5,52	1,62	0,192	0,311
2000	7,44	43,4	4,872	2,05	6,54	5,71	1,59	0,228	0,362
2400	8,01	49,9	4,963	1,74	6,77	5,78	1,52	0,175	0,266

которое получено нами путем разложения при  $T = \text{const}$  произведения  $P \cdot x$  в ряд Тейлора по положительным степеням  $\ln x$  и удержанием первых двух членов названного ряда. Апробирование уравнения (14) показало, что оно обладает более высокой точностью прогнозирования при высоких давлениях функции  $P(x, T = \text{const})$  для твердых тел по величинам их  $B_0^0$  и  $\mu_0^0$ , нежели известное двухпараметрическое уравнение Мурнагана [13]. Значения величины  $\mu_0^0$  для  $\beta$ -бора при различных температурах находили с помощью параметра  $\gamma_0$  на основании приведенных в [2] квазитермодинамических соотношений.

Значения использованных при выполнении вышеупомянутых расчетов всех исходных термодинамических величин, а также параметра  $\Omega^0$  в интервале температур 50—2400 К приведены в таблице 5. Результаты вычисленной искомой функции  $y = C_{V_0} / C_{V_0}^0 = f(x, P, T = \text{const})$

Значения отношения  $y=C_v/C_v^0$  для  $\beta$ -ромбэдрического бора при различных температурах и давлениях (Р даны в единицах  $10^{12}$  дин/см<sup>2</sup>=Мбар)

Т, К		x				
		0,95	0,90	0,85	0,80	0,75
50	Р	0,192	0,452	0,802	1,269	1,889
	у	0,750	0,545	0,381	0,255	0,161
100	Р	0,189	0,444	0,775	1,214	1,792
	у	0,781	0,593	0,436	0,308	0,208
150	Р	0,189	0,441	0,774	1,212	1,788
	у	0,835	0,683	0,546	0,424	0,318
200	Р	0,189	0,440	0,774	1,212	1,790
	у	0,838	0,688	0,553	0,432	0,326
250	Р	0,188	0,438	0,768	1,201	1,772
	у	0,889	0,781	0,675	0,573	0,476
298	Р	0,187	0,438	0,769	1,205	1,779
	у	0,903	0,806	0,710	0,616	0,524
400	Р	0,185	0,434	0,763	1,197	1,769
	у	0,910	0,820	0,730	0,641	0,552
500	Р	0,183	0,428	0,754	1,185	1,753
	у	0,944	0,885	0,824	0,760	0,693
600	Р	0,180	0,423	0,746	1,173	1,739
	у	0,957	0,911	0,863	0,811	0,757
800	Р	0,173	0,405	0,715	1,125	1,667
	у	0,974	0,946	0,916	0,883	0,847
1000	Р	0,165	0,388	0,685	1,079	1,602
	у	0,981	0,960	0,937	0,912	0,884
1200	Р	0,157	0,370	0,654	1,032	1,534
	у	0,982	0,963	0,942	0,918	0,895
1400	Р	0,148	0,348	0,616	0,974	1,447
	у	0,981	0,960	0,937	0,912	0,884
1600	Р	0,139	0,328	0,580	0,917	1,364
	у	0,984	0,966	0,946	0,925	0,901
2000	Р	0,121	0,287	0,510	0,808	1,206
	у	0,981	0,960	0,938	0,913	0,886
2400	Р	0,103	0,244	0,435	0,690	1,030
	у	0,986	0,975	0,961	0,945	0,927

для  $\beta$  — бора в указанном интервале температур и при давлениях 0,1—1,9 Мбар представлены в табл. 6.

Институт металлургии им. 50-летия СССР  
АН ГССР

Поступило 05.01.1981

დ. ცაბარაიშვილი, ბ. ცაბარაიშვილი

$\beta$ -რომბედაკრული ბორის იზოტოპული სითბოტანკაჲდობის იზოტოპრული

ცვლილბის პანანბარბეჲა მალალ წნეჲეჲეჲე

რეზიუმე

შემოტანილია მყარი სხეულის თვისებების განმსაზღვრელი ახალი პარამეტრი  $\Omega = (\partial \ln C_v / \partial \ln V)_T$ , რომელიც ახასიათებს მისი იზოტოპული სითბოტეჲადობის ( $C_v$ ) ცვლილების მოცულობისაგან ( $V$ ) დამოკიდებულების მრუდს

მუდმივ ტემპერატურაზე (T). ნაპოვნია გამოსახულება  $\Omega$  პარამეტრის რიცხობრივი მნიშვნელობის განსასაზღვრად ნულოვანი წნევისას:  $\Omega^0 = \gamma_0 (\partial \ln C_v / \partial \ln T)_v^0 /$  სადაც  $\gamma_0$  — გრიუნაიზენის პარამეტრია. მიღებულია ყველაზე უფრო სხეულისათვის საერთო ფენომენოლოგიური განტოლება, რომელიც გამოსახავს  $C_v/C_v^0$  და  $V/V_0$  ფარდობებს შორის ურთიერთკავშირს მაღალ წნევებზე. ამ განტოლების საშუალებით გაანგარიშებულია  $C_v/C_v^0$  ფარდობის მნიშვნელობები  $\beta$ -რომბოედრული ბორისათვის 50—2400 K ტემპერატურულ ინტერვალში და 0,1—1,9 მეგაბარი წნევების დიაპაზონში. ბორის მოცულობის წნევისაგან დამოკიდებულება მუდმივ ტემპერატურაზე განსაზღვრულია მყარი სხეულების ახალი ფენომენოლოგიური იზოთერმული მდგომარეობის განტოლების საფუძველზე.

D. SH. TSAGAREISHVILI, G. V. TSAGAREISHVILI

## CALCULATIONS OF ISOTHERMAL VARIATION OF ISOCHORIC HEAT CAPACITY OF $\beta$ -RHOMBOHEDRAL BORON UNDER HIGH PRESSURES

### Summary

A new parameter of a solid  $\Omega = (\partial \ln C_v / \partial \ln V)_T$  is introduced characterizing the curve of the dependence of its isochoric heat capacity  $C_v$  on the volume  $V$  at the constant temperature  $T$ . An expression for the determination of the numerical value of the parameter  $\Omega$  at zero pressure is found:  $\Omega^0 = \gamma_0 (\partial \ln C_v / \partial \ln T)_v^0$  where  $\gamma_0$  is Grüneisen's parameter. A phenomenological equation common for all solids has been obtained, expressing the correlation between  $C_v/C_v^0$  and  $V/V_0$ . The values of the ratio  $C_v/C_v^0$  for  $\beta$ -rhombohedral boron in the temperature range 50—2400 K and pressures 0.1—1.9 Mbar are calculated using the suggested formula. The dependence of boron volume on pressure at a constant temperature was determined on the basis of the new phenomenological isothermal equation of the state of solids.

### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Tsagareishvili G. V., Tsagareishvili D. Sh., Khvedelidze A. G. *J. Less-Common Metals*, **75**, 1, 141, (1980).
2. Цагарейшвили Д. Ш. Методы расчета термических и упругих свойств кристаллических неорганических веществ, «Мецნიერება», Тбилиси, 1977.
3. Родионов К. П. *Физика металлов и металловедение*, **29**, 6, 1169 (1970).
4. Родионов К. П. *Журнал технической физики*, **36**, 7, 1287 (1966).
5. Raimondi D. L., Jura G. *J. Phys. Chem. Solids*, **28**, 8, 1419, (1967).
6. O'Keefe D. J. *J. Appl. Phys.*, **41**, 13, 5101 (1970).
7. Bastide J. P., Lorier S. *Susse C. High Temper. — High Pressures*, **7**, 153. (1975).
8. Bonlin L. *High Temper.—High Pressures*, **5**, 5, 581 (1973).
9. Giguère P. A., Boisvert M. *Tables des foncton thermodynamiques de Debye. L'Université Laval, Québec*, 1962.
10. Богданов В. И., Векилов Ю. X., Цагарейшвили Г. В., Жгенти Н. М. *Физика твердого тела*, **12**, 3333 (1970).
11. McDonald R. A., Stull D. R. *J. Chem. Eng. Data*, **7**, 84 (1962).
12. Johnston H. L., Hersh H. N., Kerr E. C. *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1112 (1951).
13. Murnaghan F. D. *Proc. Natu. Acad. Sci. U. S.*, **30**, 244 (1944).



## ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 541.124:128

Л. И. ГВАСАЛИЯ, Д. А. БАСИЛАЯ, М. А. КУСРАШВИЛИ

### МЕХАНИЗМ ОТРАВЛЕНИЯ МЕДЬ-ХРОМ-МАРГАНЦЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА СЕРОВОДОРОДОМ

Катализаторы, применяемые в процессе низкотемпературной конверсии оксида углерода (II), которые в качестве основных компонентов содержат оксиды меди, цинка и алюминия, весьма чувствительны к действию серосодержащих ядов. Даже незначительные количества сернистых примесей в конвертируемом газе связываются с компонентами катализатора, образуя сульфиды. Впоследствии резко падает активность катализатора и сокращается срок службы. В литературе имеются сведения, что при содержании в цинк-медном катализаторе 0,02% серы, активность его снижается на 30%, а при содержании серы 0,1% — полностью [1]. Указывается также на резкое снижение активности медь-цинк-хромового катализатора при содержании в последнем по ходу газа слое 0,1% серы [2]. Такая высокая чувствительность низкотемпературных катализаторов конверсии оксида углерода (II) по отношению к сернистым соединениям тормозит их широкое внедрение в производство.

Вопросам дезактивации катализаторов в последнее время уделяется большое внимание, однако до настоящего времени отсутствует единое представление о механизме отравления медьсодержащих контактов сернистыми соединениями и не выяснено количественное влияние серосодержащих ядов на их активность. Обобщить механизм отравления различных катализаторов сернистыми соединениями не представляется возможным. Поэтому следует провести исследования процесса отравления для каждого конкретного катализатора в зависимости от его состава и области применения. С этой точки зрения представляет интерес изучение отравления медь-хром-марганцевого катализатора сероводородом.

Медь-хром-марганцевый катализатор (МХМ) предназначен для процесса низкотемпературной конверсии оксида углерода (II). Он обладает довольно высокой активностью, а по серостойкости значительно превосходит катализаторы аналогичного назначения [3]. МХМ катализатор представляет собой сложную систему, состоящую из различных оксидов меди, хрома и марганца. Повышенная серостойкость этой системы обусловлена наличием в ней большого количества оксидов марганца (до 60—65%).

На рисунках 1 и 2 представлен процесс дезактивации МХМ катализатора при отравлении сероводородом.

Анализ кривых отравления и изменения константы скорости реакции конверсии оксида углерода (II) показывает, что характер отравления меняется по мере увеличения количества яда, подаваемого на катализатор. Линейная зависимость начального участка может быть объяснена тем, что молекулы яда адсорбируются не основным активным центром, а соседним. Резкое падение активности (следующий участок кривой) можно объяснить тем, что яд адсорбируется активными центрами, доля которых составляет лишь небольшую часть всей поверхности катализатора и, таким образом, резко понижает его ак-

тивность. В действительности, изменение удельной поверхности катализатора (рассчитанной методом БЭТ) показало, что под влиянием сернистых соединений происходит ее значительное сокращение с 79 до 24 м<sup>2</sup>/г.

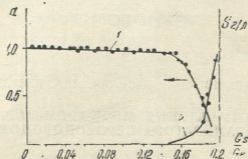


Рис. 1. Падение активности медь-хром-марганцевого катализатора при отравлении сероводородом: 1—зависимость активности от  $G_s/G_k$ ; 2—содержание серы в конвертируемом газе

Проведенные нами рентгенографические исследования на различных стадиях работы МХМ катализатора (рис. 3) показали, что в исходном образце катализатора преобладают фазы  $CuO$ ,  $CuCr_2O_7 \cdot 2H_2O$ ,  $Mn_2O_3$ . В дальнейшем происходит восстановление оксида меди (II) до оксида меди (I) и даже до металлического состояния. Металлическая медь, во многом определяющая активность катализаторов конверсии оксида углерода, может существовать в таком высокоактивном состоянии лишь в определенных условиях.

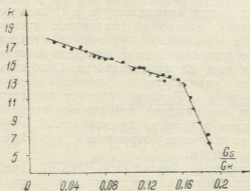


Рис. 2. Зависимость константы скорости реакции конверсии оксида углерода от количества подаваемого газа

Наиболее приемлемым, с нашей точки зрения, является предположение о выделении металлической меди на поверхности устойчивых оксидов прочих металлов. Из рисунка 3 можно судить, что высокоактивная фаза меди сохраняется и в слабоотравленном образце, что соответствует верхним слоям реактора при послышной съемке. На этой же серии рентгенограмм можно проследить высокую стойкость медьсодержащего соединения  $CuCr_2O_7 \cdot 2H_2O$ .

Была предпринята попытка проследить за соединениями хрома, меди и марганца в процессе работы катализатора с помощью рентгенографического анализа. Сравнение пиков соответствующих сульфидов марганца в двух последних рентгенограммах серии, приведенной на рис. 3, показывает рост объемной доли этого соединения с увеличени-



ем времени работы катализатора. Таким же образом, наряду с уменьшением количества меди и ее оксидов растет количество сульфида меди. Убывание высокоактивной фазы за счет увеличения сульфидов, безусловно, влечет дезактивацию катализатора, однако уменьшение степени превращения не может быть следствием только этого обстоятельства.

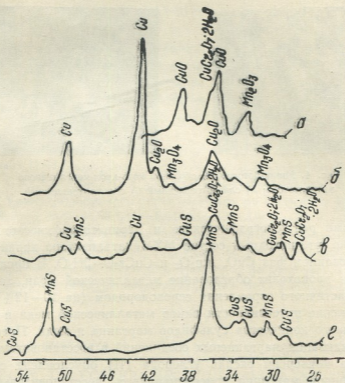


Рис. 3. Серия рентгенограмм медь-хром-марганцевого катализатора; а) исходный, б) восстановленный, в) слабоотравленный, г) сильноотравленный.

Процесс рекристаллизации меди начинается при формировании и продолжается в процессе эксплуатации с тем большей скоростью, чем выше содержание серы в рабочем газе. Как показали электронно-микроскопические исследования, в сильноотравленных образцах ( $S=1,45-1,045$  г) (рис. 4б) присутствуют частицы больших размеров, нежели в слабоотравленных ( $S=0,59-0,08$  г) (рис. 4а). Это сильно влияет на поверхностные свойства катализаторов, что, в свою очередь, определяет его активность. При больших размерах частиц затрудняется процесс перевоплощения катализатора.

Как показывают микрофотографии слабоотравленного образца (рис. 4а), размеры большинства частиц  $4-6$  мкм. Почти все частицы имеют округлую форму и шероховатую поверхность. Катализатор, взятый с лобового слоя, дает иную картину (рис. 4б). Здесь, наряду с мелкими частицами в довольно большом количестве, встречаются гораздо более крупные образования с нечеткой окантовкой, в среднем на порядок больших размеров, чем мелкие частицы ( $20$  мкм и выше). Вероятно, эти крупные частицы представляют собой сульфиды меди и марганца, либо их смесь. Обилие сульфидной фазы придает черным порошкам сильноотравленных катализаторов зеленый оттенок.

Проведенные физико-химические исследования дали возможность проверить высказанное предположение [4] о том, что в процессе восстановления присутствующий в газе сероводород вступает в реакцию с продуктами восстановления высших оксидов марганца в момент их образования.

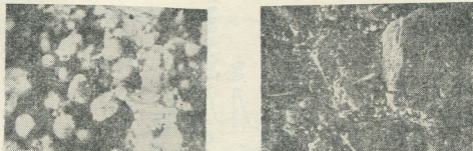
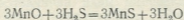
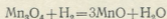
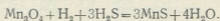


Рис. 4. Микрофотографии образцов медь-хром-марганцевого катализатора; а) слабоотравленный б) сильноотравленный

Методами рентгенографического и дериватографического анализов доказано, что исходный состав МХМ катализатора характеризуется существованием фаз  $\text{CuO}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  и  $\text{CuCr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . В процессе восстановления происходит образование металлической меди, закиси меди; после частичного отравления сероводородом (на 10—12%) наблюдается снижение интенсивности пиков металлической меди и проявление небольшого количества сульфидов марганца и меди. Преобладающая сульфидизация марганцевых соединений в восстановительной среде процесса конверсии оксида углерода (II) обусловлена свойством высших оксидов марганца приостанавливать восстановительные процессы на стадии образования оксида марганца (II) в отличие от других оксидов переходных металлов. Поэтому на первой ступени преобладает следующий механизм взаимодействия сероводорода с МХМ катализатором:



Суммарно:



Вероятность преобладания рассмотренного выше процесса над отравлением медных соединений обусловлена также стабильностью фазы бихромата меди, отсутствие которой наблюдается полностью в дезактивированных образцах. На дифрактограммах таких образцов фиксируются только фазы сульфидов меди и марганца.

Электронно-микроскопические исследования показывают, что слабоотравленные образцы имеют почти одинаковый размер кристаллов 3—5 мкм; после отравления размер кристаллов увеличивается почти на порядок и по форме имеет тетрагональную огранку.

მოწამვლის მექანიზმი

რეზიუმე

შესწავლილია სპილენძ-ქრომ-მანგანუმთან კატალიზატორის გოგირდწყალბადით მოწამვლის პროცესი და დადგენილია მექანიზმი.

დასაწყისში საწამლავი ადსორბირდება არა კატალიზატორის ზედაპირის აქტიურ ცენტრებზე, არამედ მის მეზობლად მდებარე ცენტრებზე და მხოლოდ ამის შემდეგ გადაინაცვლებს აქტიურ ცენტრებს, რომლებიც მთელი ზედაპირის ძალზე მცირე ნაწილს შეადგენენ.

რენტგენოგრაფული და დერივატოგრაფიული ანალიზით ნაჩვენებია, რომ სპილენძ-ქრომ-მანგანუმთან კატალიზატორის საწყისი შედგენილობა ხასიათდება  $\text{CuO}$ ,  $\text{CuCr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  და  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  ფაზების არსებობით. აღდგენის პროცესში წარმოიქმნებიან მეტალური სპილენძი და სპილენძის ქვეყანგი. მოწამვლის შემდეგ მეტალური სპილენძის პიკების ინტენსიობა მკვეთრად მცირდება, მათ ნაცვლად ჩნდება მანგანუმისა და სპილენძის სულფიდების შესაბამისი პიკები. აღდგენის პროცესში მანგანუმის ნაერთების უპირატესი სულფიდობაცია შეპირობებულია მანგანუმის უმაღლესი ჟანგეულების თვისებით — შეაჩეროს აღდგენის პროცესი მანგანუმის ჟანგის  $\text{MnO}$  წარმოქმნის ეტაპზე.

L. I. GVASALIYA, D. A. BASILAYA, M. A. KUSRASHVILI

MECHANISM OF COPPER-CHROMIUM-MANGANESE CATALYST  
CONTAMINATION WITH HYDROGEN SULFIDE

Summary

The process of copper-chromium—manganese catalyst contamination with hydrogen sulfide has been studied and its mechanism has been established.

At the beginning of contamination the contaminant is adsorbed not by surface active centres, but by those adjacent to them. Under these conditions the catalyst activity is high. The next stage of contamination corresponds to an abrupt activity drop showing the adsorption of contaminant molecules by the catalyst surface active centres.

The results of X-ray diffraction and derivatographic analyses have shown that the initial composition of the copper-chromium manganese catalyst is characterized by the presence of the following phases:  $\text{CuO}$ ,  $\text{CuCr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . The formation of metallic copper and cuprous oxide occurs during reduction. After the partial contamination the intensities of metallic copper peaks sharply drop and the peaks corresponding to copper and manganese sulfides appear. The predominant sulfidization by manganese compounds during reduction is caused by highest manganese oxides stopping the reduction processes at the stage of manganese oxide formation.



1. Kuriek S. Przemysl chemiczny, 46, 265, (1967).
2. Семенова Т. А., Штейнберг Б. И., Будкина О. Г. и др. Химическая промышленность, 8, 592 (1970).
3. Гвасалия, Л. И., Базилая Д. А. Вопросы кинетики и катализа. Межвузовский сборник, Иваново, 150, 1978.
4. Чагунава В. Т. Исследования по применению марганцевых контактов в химической промышленности, Тбилиси, изд. «Мецნიერება», 1965.

УДК 547.473.2/3—124 621.352.7

К. М. САЛДАДЗЕ, Ц. С. КУРЦХАЛИЯ, З. Ш. СИМОНИЯ,  
 Д. И. КАРАУЛАШВИЛИ, Р. Г. КАКАУРИДZE, М. В. НАДИРАШВИЛИ,  
 Д. А. ПАРЦВАНИЯ

## ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРА НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРОДИАЛИЗНОГО ОБЕССОЛИВАНИЯ

При электродиализном обессоливании по мере снижения соледержания происходит понижение электропроводности системы и возрастает расход электроэнергии на проведение процесса. Следовательно, обессоливание разбавленных растворов экономически не оправдано. Кроме того, при применении разбавленных растворов процесс электродиализа осложняется возникновением концентрационной поляризации при низких значениях плотностей тока и последующими нежелательными явлениями.

Однако с увеличением концентрации раствора увеличивается его вязкость, что значительно тормозит процесс электродиализа, т. к. возрастает сопротивление раствора и ограничивается доставка ионов к мембране.

Так как концентрация раствора в значительной мере контролирует процесс электродиализа, то выбор оптимальной концентрации играет существенную роль при разработке технологии электродиализной очистки растворов.

В настоящей статье даны результаты исследования влияния концентрации капролактама на обессоливание промышленных полупродуктов его производства.

Объектом исследования служил водный раствор, физико-химические показатели которого представлены в таблице 1.

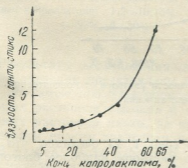


Рис. 1. Зависимость кинетической вязкости раствора от концентрации капролактама

Была изучена зависимость физико-химических свойств исследуемого раствора от концентрации. Растворы различной концентрации были получены разбавлением исходного раствора.

Кривая зависимости вязкости раствора от содержания капролактама (рис. 1) показывает медленное, постоянное повышение вязкости при увеличении концентрации до 25%. С последующим увеличением концентрации вязкость растворов резко повышается.

Общее содержание устойчивых органических примесей исследуемого раствора находится в пределах  $10^{-3}$ — $10^{-5}$  г-экв./л (табл. 1). Они практически недиссоциированы. Электропроводность их растворов, концентрация которых соответствует максимальной растворимости в воде (для циклогексанона 20 г/л, для циклогексанола 4 г/л, а для циклогексаноноксида 5 г/л) не превышает электропроводности дистиллированной воды  $3$ — $4 \cdot 10^{-6}$  сим/см.

Таблица 1  
Физико-химические показатели раствора

Показатели	Единицы измерения	Количество
Концентрация капролактама	%	65
Удельная электропроводность	мик. сим/см.	1200
Оптическая плотность при $\lambda$ —290 нм		1,9
Окраска при $\lambda$ —590 нм		0,2
Циклогексанон	%	$5 \cdot 10^{-4}$
Циклогексаноол	%	$8 \cdot 10^{-3}$
Циклогексаноноксим	%	$2 \cdot 10^{-3}$
Сульфат аммония	%	1,3
Октагидрофенанзин	мг/кг	$2,5 \cdot 10^{-6}$
pH		7

Следовательно, можно предположить, что электропроводность данного раствора, в основном, обеспечивается наличием в нем сульфата аммония.

Сделанное допущение подтверждается тем, что кривая зависимости удельной электропроводности раствора от концентрации характеризует его как сильный электролит (рис. 2). Кривая имеет экстремум, который совпадает с диапазоном концентрации капролактама 15—25%. Высокая электропроводность в этой области концентрации, вероятно, обусловлена сравнительно низкой вязкостью и, следовательно, низким сопротивлением раствора (рис. 1).

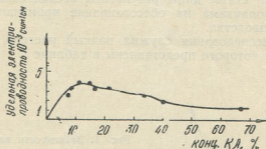


Рис. 2. Зависимость удельной электропроводности раствора от концентрации капролактама и сульфата аммония

Из экспериментальных результатов (рис. 1, 2) очевидно, что при электродиализной очистке исследуемого раствора наиболее благоприятные условия создаются в интервале концентрации 15—25%.

С целью изучения влияния концентрации раствора на процесс его электродиализной очистки были проведены опыты на растворах с различной концентрацией.

Электродиализ был проведен на лабораторном 8-камерном электродиализаторе фильтр-прессного типа с применением ионообменных мембран МК-40 и МА-40. Опыты проводились при скорости рабочего раствора 2,5—3 л/ч. Концентрируемым раствором служила подщелоченная дистиллированная вода.

По перегибам поляризационных кривых (рис. 3) очевидно, что в процессе электродиализной очистки разбавленных растворов концентрационная поляризация мембран начинается при низких значениях плотностей тока. Повышение концентрации очищаемого раствора до 20% резко увеличивает предельную плотность тока, а дальнейшее увеличение концентрации закономерно снижает ее.

Низкое значение предельной плотности тока 10—15%-ных растворов является следствием наличия в них очень малого количества примесей. Эти растворы характеризуются низкой вязкостью и высокой электропроводностью (рис. 1, 2), поэтому поляризующие условия мембран создаются при низких значениях плотностей тока. Данное предположение подтверждается экспериментальными результатами, представленными на рис. 4. Как известно коэффициент диффузии обратно пропорционален вязкости и прямо пропорционален предельной плотности тока [1]. Следовательно, в тех случаях, если предельная плотность тока зависит только от вязкости раствора, т. е. от коэффициента диффузии, то она должна быть обратно пропорциональной вязкости. Как видно из рис. 4, это условие соблюдается для концентрированных растворов. Очевидно, дополнительным фактором изменения предельной плотности тока в случае разбавленных растворов является количество содержащихся в капролактаме примесей.

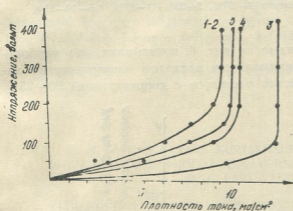


Рис. 3. Поляризационные кривые процесса электродиализной очистки растворов с содержанием капролактама: 1, 2—10, 15%. 3—10%, 4—25%, 5—30%

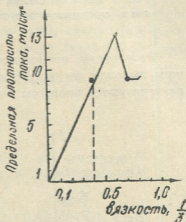


Рис. 4. Зависимость предельной плотности тока процесса электродиализной очистки растворов от обратной величины вязкости

Результаты исследования зависимости обессоливания растворов от концентрации представлены на рис. 5. Обессоливание было рассчитано по изменению электропроводности. Степень обессоливания 20—25%-ных растворов высокая и достигает 90%. Степень очистки 10—15%-ных растворов низка, не превышает 50%. Наблюдаемый эффект обусловлен низким значением предельной плотности тока.

В разбавленных растворах растет степень диссоциации органических малодиссоциированных примесей капролактама, что и повышает электропроводность соответствующих растворов. Низкое значение предельной плотности тока недостаточно для очистки разбавленных растворов от малоподвижных органических ионов, а с повышением предельной плотности тока начинается непроизводительный перенос  $H^+$  и  $OH^-$  ионов.

Для установления оптимальной рабочей области концентрации исследуемого раствора в процессе его электродиализной очистки была

изучена зависимость выхода по току и удельного расхода электроэнергии от концентрации.

Выход по току и удельный расход электроэнергии были рассчитаны по изменению концентрации сульфата аммония при предельных значениях плотностей тока.

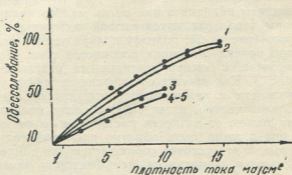


Рис. 5. Изменение степени обессоливания при электродиализной очистке раствора, содержащего капролактam: 1—20%, 2—25%, 3—30%, 4,5—10—15%

Результаты, представленные на рис. 6, показывают, что наибольшим выходом по току с минимальным расходом электроэнергии характеризуются процессы очистки растворов с концентрацией 20—25%.

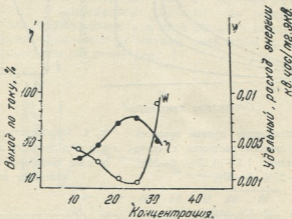


Рис. 6. Зависимость удельного расхода энергии и выхода по току от концентрации

Экспериментальные результаты исследования зависимости предельной плотности тока (рис. 3), степени обессоливания (рис. 5), выхода по току и удельного расхода электроэнергии (рис. 6) от концентрации доказывают, что оптимальной рабочей областью концентрации в процессе электродиализной очистки водных растворов полупродуктов производства капролактама является 20—25%.



რეზიუმე

შესწავლილია კონცენტრაციის გავლენა კაპროლაქტამის შემცველი წყალ-ხსნარების ელექტროდიალიზის მეთოდით გაწმენის პროცესზე.

ექსპერიმენტული შედეგების საფუძველზე დადგენილია, რომ კონცენტრაციის ინტერვალში 10-დან 25%-მდე ხსნარები ხასიათდებიან დაბალი კინეტიკური სიბლანტითა და მაღალი ხვედრითი ელექტროგამტარობით.

საკვლევი ხსნარების ელექტროდიალიზის მეთოდით გაწმენის პროცესის შესწავლის დროს (გამოყენებულია იონგაცვლითი მემბრანები MA-40 და MK-40) აღმოჩენილია, რომ მიუხედავად დიდი ელექტროგამტარებლობისა და დაბალი სიბლანტისა, განზავებული ხსნარები (10—15%) ხასიათდებიან გაწმენის დაბალი ხარისხით, რაც აიხსნება გაწმენის პროცესის ზღვრული დენის სიმკვრივის დაბალი მნიშვნელობით.

20—25% ხსნარების ელექტროდიალიზის მეთოდით გაწმენის პროცესი ხასიათდება ზღვრული სიმკვრივის და დენით გამოსავლის მაღალი მნიშვნელობით, შესაბამისად მაღალია გაწმენის ხარისხი, ხოლო ხვედრითი ენერჯის ხარჯი კი მინიმალური.

ექსპერიმენტის შედეგებიდან გამომდინარე ოპტიმალურ კონცენტრაციად მიღებულია 20—25%.

K. M. SALDADZE, Ts. S. KURTSKHALIYA, Z. SH. SIMONIYA,  
D. I. KARaulASHVILI, R. G. KAKAURIDZE, M. V. NADIRASHVILI,  
D. A. PARTSVANIYA

THE EFFECT OF SOLUTION CONCENTRATION ON THE  
PROCESS OF ELECTRODIALYSIS DEMINERALIZATION

Summary

This paper presents the results of studies of the effect of caprolactam concentration on salt elimination from the industrial intermediate products at caprolactam manufacturing by the method of electro dialysis with ion exchange membranes.

The solution under study contained 65% of caprolactam.

Solutions of various concentrations were obtained by dilution of the initial solution.

The dependence of physicochemical properties of solutions on concentration has been studied. The experimental results of dependence of viscosity and electric conductivity on concentration have shown that in the concentration range from 10 to 25 %, the solutions are characterized by relatively low viscosity and high electric conductivity.

Salt elimination by the electric dialysis was carried out with 8 chamber electro dialyzer with ion exchange membranes MK-40 and MA-40. Experiments were carried out when the rate of the working solution was 2.5—3 I/h. The concentrated solution was alkalized distilled water.

Polarization curves have shown that diluted solutions are characterized by very low values of the current ultimate density. That is, probably, explained by low concentrations of electrolyte in the purified solution and violation of depolarization conditions.

An increase in caprolactam concentration to 20% causes an abrupt increase in the current ultimate density.

Similar results have been obtained while studying the dependence of salt elimination on concentration.

High salt elimination was reached in the concentration range from 20 to 25%. Low degree of salt elimination (50%) of 10 and 15% solutions was caused by a low value of the current density, being not sufficient for solution purification from slowly travelling ions of organic compounds.

To find the optimum working range of the solution under study in the process of its purification by dialysis the dependence of the output with respect to the current and specific electric power consumption on concentration was studied.

It was shown that the greatest output with respect to current and minimum electric power consumption were characteristic of the processes of purification of solutions with concentration from 20—25%.

Experimental results of studies of the dependence of the current ultimate density, the degree of salt elimination, the output with respect to the current, specific electric power consumption on concentration prove that the optimum working range of concentration in the process of electric dialysis purification of aqueous solutions of intermediate products at caprolactam manufacturing is 20—25%.

#### ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Исаев Н. И., Золотарева Е. И., Решетникова А. К. Сб. Синтез и свойства ионообменных материалов, М., изд. «Наука», 278, 1968.
-

УДК 633.72.664.3.032

Л. А. ЦУЛУКИДЗЕ, Т. Н. ТАВШАВАДЗЕ, М. Л. ХИТАРИШВИЛИ,  
 А. Ш. ПЕРАДЗЕ, В. А. ГОГОЛИДЗЕ, Д. А. ЗАМБАХИДЗЕ

## К ВОПРОСУ ПРИМЕНЕНИЯ ОТХОДОВ ЧАЙНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ В ПРОИЗВОДСТВЕ МАРГАРИНА

Бурное развитие культуры чая в СССР выдвигает проблему использования отходов чайной промышленности.

На ферментационных заводах и чаеразвесочных фабриках в виде отходов ежегодно остаются свыше 3 тыс. т сырья (чайные стружки, пыль, всего 4 вида отходов) [1].

Высокие вкусовые качества и исключительно благотворное влияние чая обусловлены всей совокупностью и гармоническим сочетанием отдельных компонентов.

Компоненты, входящие в состав чая, можно разделить на две группы: 1. Растворимые в воде. 2. Не растворимые в воде.

Основной интерес представляет первая группа, т. к. чай и отходы чайной промышленности применяются в виде водного экстракта.

К растворимым в воде компонентам относятся: моно- и дисахариды, пектиновые вещества, карбоновые кислоты (янтарная, яблочная, лимонная), аминокислоты и водорастворимые белки, алкалоиды (кофеин, гуанин, аденин, теобромин, теофиллин), дубильные вещества и катехины, ароматические вещества, витамины (аскорбиновая кислота, витамин В<sub>1</sub>-тиамин, В<sub>2</sub>-рибофлавин, никотиновая и пантотеновая кислоты), ферменты, пигменты, минеральные вещества [2].

Наряду с известными ценными свойствами чая, большое внимание привлекают его поверхностно-активные свойства, которые, как мы предполагаем, должны обеспечить высокие эмульгирующие свойства. Отходы чайной промышленности могут быть применены в качестве эмульгаторов в производстве маргарина взамен применяемых в настоящее время фосфатидных концентратов и эмульгатора Т-2. Наши предположения полностью оправдались.

С учетом высоких поверхностно-активных свойств, водная вытяжка самого чая (черного, зеленого) была применена в качестве пенообразователя в кондитерской промышленности [3]. Но как известно, чай дорогостоящий и фондируемый пищевой продукт, поэтому наши опыты проводились на отходах чайной промышленности, хотя в начале для опытов применяли чай (черный, зеленый).

Опыты показали, что водные вытяжки отходов чайной промышленности с успехом могут быть применены в качестве эмульгаторов в производстве маргарина.

Приготовление эмульгатора осуществлялось водной вытяжкой смеси всех 4-х видов отходов чайной промышленности при соотношении твердой фазы к воде 1:15, т. е. 1 кг чайных отходов заливали 15 литрами воды 70° и при этой температуре настаивали в продолжение 2—2,5 часов, затем кипятили 15 минут и фильтровали через 3 слоя марли.

Опыты, проведенные на полученном экстракте, выявили необходимость использования более концентрированных растворов, т. к. при

остальных вполне удовлетворительных показателях, влага в маргарине превышала норму.

Последующие серии опытов проводили на водном экстракте, при соотношении чайных отходов к воде 1:10. Экстрагирование проводили по вышеописанной методике.

Во всех опытах составные части маргарина брались без изменения, изменялось лишь количество эмульгатора.

Состав столового маргарина:

Пищевой саломас	— 70%
Растительное масло	— 10 »
Краситель	— 2 »
Соль	— 5 »
Сахар	— 3 »
Молоко	— 7 »

На основании серии полужаводских опытов установлено оптимальное количество экстракта чайных отходов, добавление которого обеспечивает высокие качества маргарина, удовлетворяющие требованиям стандарта (см. табл. 1).

Таблица 1

Характеристика маргарина с применением нового эмульгатора

№№ проб	Количество стол. маргарина, кг	Количество эмульгатора, мл		Результаты анализа			
		при соотн. 1 : 15	при с. отп. 1 : 10	температура плав., С°	влаж., %	кислотность	устойчивость на органолеп. пок. после 45 дней
1	10	600	—	32	20	1.2	уст.
2	"	500	—	31.6	19	1.2	"
3	"	400	—	32	18	1.2	неуст.
4	"	—	350	32	17	1.2	уст.
5	"	—	330	32	16	1.1	"
6	"	—	300	31,6	15,6	1.1	"
7	"	—	215	31.6	11,7	1,2	неуст.
8	"	—	260	32	15	1.2	уст.

Как видно из таблицы (на основании химического анализа и органолептических показателей готовой продукции) [4], необходимое оптимальное количество эмульгатора для столового маргарина составляет 0,3% в пересчете на сухой вес чайных отходов при соотношении отходов к воде 1:10.

Ценное свойство чая — способность долго храниться без изменения, дало нам повод предположить, что эмульгатор из чайных отходов будет способствовать увеличению срока хранения готовой продукции. Наблюдения подтвердили наше предположение. Так, например, для образцов с минимальным количеством эмульгатора срок хранения невелик (таблица 1, пробы 3, 7) и наоборот, маргарин с оптимальным количеством эмульгатора хранится значительно дольше (маргарин, приготовленный 8/X-76 г., хранился при температуре 0° в продолжение более 6 месяцев без изменения вкуса и других органолептических показателей).

Параллельно с химическим анализом для проб с удовлетворительными результатами проводили бактериологическое исследование в начале приготовления маргарина и спустя 45 дней. Ни в одном об-

разце в посевах не обнаружены патогенные микробы, стафилококки, микробы кишечной группы, кишечной палочки, протей. Общая бактериологическая обсемененность не превышала норму [5].

Предлагаемый эмульгатор не требует изменений в технологии производства и специального оборудования, облегчает условия труда. Как известно, эмульгатор Т-2 — тягучая масса, поэтому выемка из тары и растворение в воде требует больших усилий, и что главное, в руководстве ВНИИЖа указано, что «его состав, вытекающий из условий полимеризации глицерина, обуславливает нежелательность использования его в пищевой промышленности, в том числе при производстве маргарина» [6].

Применение эмульгатора из отходов чайной промышленности может дать значительный экономический эффект. Например, на тонну столового маргарина расходуется 2 кг эмульгатора Т-2 (стоимость 1 кг 1,64 руб.), т. е. на тонну маргарина 3,28 руб.

Расход эмульгатора из отходов чайной промышленности на тонну столового маргарина составляет 3 кг в пересчете на сухие отходы (30 литров 10%-го экстракта при соотношении сухих отходов к воде 1:10).

Стоимость 1 т отходов чайной промышленности 125 руб [1]. Стоимость эмульгатора из отходов чайной промышленности на тонну столового маргарина составит 0,37 руб.

Таким образом, экономия от применения эмульгатора из отходов чайной промышленности в пересчете на 1 т маргарина составит 2,9 руб. Только для Тбилижиркомбината экономия в день по нашим расчетам составит 203 руб., а в год 66990 руб.

Грузинский политехнический институт  
им. В. И. Ленина

Тбилисский жиркомбинат

Поступило 05.03.1981

ლ. წულუკიძე, თ. თავზავაძე, ა. ხითაიშვილი, ა. ჯიბრაძე, ვ. გოგოლიძე,  
დ. ზამბახიძე

მარგარინის წარმოებაში ჩაის მრავალფეროვანი ნარჩენების გამოყენების  
საკითხისათვის

რეზიუმე

ემულგატორის როლი მარგარინის წარმოებაში მეტად მნიშვნელოვანია, რადგან ამ წარმოების ტექნოლოგიურ ციკლში ძირითადია მყარი ემულსიის წარმოქმნის პროცესი.

საბჭოთა კავშირში ჩაის კულტურის ფართოდ გავრცელებამ დღის წესრიგში დააყენა ჩაის მრეწველობის ნარჩენების გამოყენების საკითხი.

ფერმენტაციულ და ჩაის საწონ ფაბრიკებში ნარჩენების სახით ყოველწლიურად 3 ათას ტონაზე მეტი გამოუყენებელი ნედლეული რჩება.

ჩაისში შემავალი კომპონენტების მრავალფეროვანი და მდიდარი შედგენილობა საყოველთაოდ არის ცნობილი. მასში ბიოლოგიურად აქტიური და მთელი რიგი სხვა მნიშვნელოვანი ნაერთების არსებობა უაღრესად დადებით გავლენას ახდენს ცოცხალი ორგანიზმის სასიცოცხლო პროცესების მიმდინარეობაზე. დიდ ყურადღებას იმსახურებს აგრეთვე ჩაისა და მისი ნარჩენების მალაღობრივი უნარები, რამაც განაპირობა ჩვენს მიერ მისი გამოყენება ემულგატორად მარგარინის წარმოებაში.

ჩატარებულია ნახევრადსაქარხნო და საქარხნო ცდები ემულგატორად ჩაის წარმოების ნარჩენების (10% წყლიანი ექსტრაქტის) გამოყენებით.

ამ ცდების საფუძველზე დადგენილია, რომ ჩვენს მიერ მოწოდებული ემულგატორი არ მოითხოვს მარგარინის წარმოების ტექნოლოგიის შეცვლას, აუმჯობესებს შრომის პირობებს, საგრძნობლად ამცირებს მიღებული პროდუქციის თვითღირებულებას და ზრდის შენახვის ხანგრძლივობას, ამდენად იგი ანტიოქსიდანტის დანიშნულებასაც ასრულებს.

წინასწარი გაანგარიშების საფუძველზე წლიური ეკონომია მხოლოდ თბილისის ცხიმკომბინატისათვის დაახლოებით 67 ათას მანეთს შეადგენს.

ქიმიური და მიკრობიოლოგიური ანალიზებით დადგენილია, რომ მარგარინის კაშვში ახალი ემულგატორის ოპტიმალური რაოდენობით შეტანა უზრუნველყოფს მიღებულ პროდუქტის მაღალ ხარისხს.

L. A. TSULUKIDZE, T. N. TAVSHAVADZE, M. L. KHITARISHVILI,  
A. Sh. PERADZE, V. A. GOGLIDZE, D. A. ZAMBAKHIDZE

## ON USE OF BY-PRODUCTS OF THE TEA INDUSTRY IN MARGARINE PRODUCTION

### Summary

The role of emulsifying agent in margarine production is very essential, since the formation of solid emulsion is most important in this technological process.

This paper gives the results of our factory and semi-factory experiments on the use of a new emulsifying agent (10% aqueous extract of the tea industry by-products).

As a result of our experiments it is found that the proposed emulsifying agent does not require any changes of the technology of margarine production, improves the conditions of labour, considerably decreases the net cost of the obtained product and increases the time of storage, in addition it plays the role of an anti-oxidant.

According to preliminary calculations the annual saving only at Tbilisi fat plant will be about 67 thousands roubles.

An addition of the optimal quantity of the proposed emulsifying agent provides high quality of margarine. It is confirmed by chemical and microbiological analyses.

### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Статистические данные производственного отдела Чай-Грузии, 1979.
2. Хочолава И. А. Технология чая, 1972.
3. Бережiani Л. В., Тархнишвили К. А., Иванов К. А. Новый пенообразователь для кондитерского производства, «Хлебопекарная и кондитерская промышленность», № 7, (1972).
4. Данные центральной лаборатории Тбилисского жиркомбината, 767, 1977.
5. Заключение Республиканской санэпидемстанции МЗ СССР за №№ 721, 722, 743, 1976.
6. Руководство по методам исследования, техническому контролю и учету производства в масложировой промышленности Т. III, Л., 387, 1964.

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546.07+547.842

Г. В. ЦИНЦАДЗЕ, Т. К. ДЖАШИАШВИЛИ, П. П. МГАЛОБЛИШВИЛИ,  
 М. Ю. ЛОЧОШВИЛИ

### СИНТЕЗ И ИК-СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ СМЕШАННЫХ ФОРМИАТНЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ С $\alpha$ - И $\beta$ -АМИНОПИРИДИНАМИ

Настоящая работа посвящена синтезу и изучению ИК-спектров поглощения координационных соединений кобальта (II), никеля (II), меди (II), цинка и кадмия с  $\alpha$ - и  $\beta$ -аминопиридинами.

Для синтеза соединений в качестве исходных веществ применялись формиаты кобальта (II), никеля (II), меди (II), цинка и кадмия,  $\alpha$ - и  $\beta$ -аминопиридины (все—марки «ЧДА»). Растворителем применялся очищенный и обезвоженный этанол.

Синтез комплексов кобальта (II), никеля (II), меди (II), цинка (II) и кадмия (II) с  $\alpha$ - и  $\beta$ -аминопиридинами осуществлялся следующим образом: к этанольным растворам солей соответствующих металлов при непрерывном перемешивании приливался этанольный раствор лиганда в соотношении 1:2. Через несколько суток из растворов выпадали порошки (кристаллы), которые отделялись от маточника фильтрованием, сушились и анализировались. Металлы определяли трилонометрически [1], а азот, углерод и водород — микрометодом. Результаты химического анализа (средние значения из трех определений) приводятся в табл. 1.

Таблица 1  
 Результаты химического анализа смешанных координационных соединений металлов с  $\alpha$ - и  $\beta$ -аминопиридинами (I, L') и формиато-группами (X)

Соединение	В ы ч и с л е н о, %				Н а й д е н о, %				Окраска соединений
	M	C	H	N	M	C	H	N	
CoX <sub>2</sub> L <sub>2</sub>	17.52	42.86	4.20	16.64	16.95	42.65	4.40	17.20	Фиолетовый порошок
NiX <sub>2</sub> L <sub>2</sub>	17.47	42.89	4.20	16.66	17.95	43.00	4.25	15.95	Светло-зеленый порошок
ZnX <sub>2</sub> L <sub>2</sub>	19.07	42.06	4.12	16.34	18.40	42.10	4.45	16.45	Белый порошок
CoX <sub>2</sub> L'	17.52	42.86	4.20	16.64	17.66	43.10	4.58	17.36	Фиолетовый порошок
CdX <sub>2</sub> L'	18.84	36.98	3.62	14.36	28.64	37.00	3.85	14.86	Коричневый порошок
CuX <sub>2</sub> L'	18.64	42.28	4.44	16.42	18.01	42.52	4.68	17.28	Зеленовато-черный порошок

Согласно данным элементного анализа, при взятых соотношениях исходных солей и лиганда всегда образуются соединения, содержащие по две молекулы органического лиганда.

С целью определения способа координирования  $\alpha$ - и  $\beta$ -аминопиридина и HCOO<sup>-</sup>— групп были изучены их ИК-спектры поглощения, которые записывали на спектрофотометре UR-20 (400—4000 см<sup>-1</sup>). Применялась методика растирания кристаллических образцов в вазелиновом масле (поглощение которого по возможности компенсировалось) или готовились таблетки с КВг. Некоторые частоты гетероцикла, NH<sub>2</sub>— и HCOO<sup>-</sup>— групп приводятся в таблице 2.

Частоты колебаний  $\nu_{as}(\text{NH}_2)$  и  $\nu_s(\text{NH}_2)$  групп  $\text{NH}_2$  молекул L и L' проявляются в интервале 3020—3500  $\text{cm}^{-1}$  и не понижаются (даже повышаются) при переходе от свободных к координированным молекулам. Это дает основание заключить, что атомы азота  $\text{NH}_2$ —групп в координации с металлами не участвуют [2]. С другой стороны, некоторые частоты колебаний гетероцикла, которые проявляются около ~800—860; ~1000—1060; ~1196—1250 и 1580—1600  $\text{cm}^{-1}$ , несколько изменяются (чаще всего повышаются) при переходе от свободных к координированным молекулам L и L'. Это обстоятельство указывает на координирование этих лигандов с металлами через атомы азота гетероцикла.

Таблица 2  
Некоторые колебательные частоты ( $\text{cm}^{-1}$ ) комплексов металлов с  $\alpha$ - и  $\beta$ -аминопиридинами (L и L') и формиато-группами (X)

Соединения	Некоторые частоты гетероцикла	Частоты $\text{NH}_2$ -групп	Частоты HCOO-групп		$\nu(\text{CH})$
			$\nu_{as}(\text{CO})$	$\nu_s(\text{CO})$	
$\text{CoX}_2\text{L}_2$	842, 1025, ~1055, 1215, 1380, 1400, 1420, 1580, 1598	3020, 3210, 3300, 3350, ~3450	1640, 1666	1445, 1462	2928, 2855
$\text{NiX}_2\text{L}_2$	830(?), 1030(?), 1200, 1230, 1390, 1420(?), 1600(n)	3170, 3190, 3500	1638, 1680	1440	2925, 2855
$\text{ZnX}_2\text{L}_2$	845, 1035(?), 1210(?), 1398, 1420(?) 1590(?)	3350(?), 3410, 3470	1640, 1680	1440, 1450	2930, 2860
L	810, 835, 995, 1025, 1050, 1190, 1220, 1395, 1420(n), 1580	3180, 3210, 3310, 3340, 3470	—	—	—
$\text{CoX}_2\text{L}'_2$	800, 860, 1030, 1050, 1197, 1205(?), 1308, 1358, 1380, 1398, 1428, 1452, 1590	3070, 3160, 1200, 3340, 3380, 3430	1630, 1670(n)	1452, 1492	2930
$\text{CdX}_2\text{L}'_2$	805, 845, 858, 1008, 1022, 1040, 1052, 1196, 1240, 1310, 1332, 1852, 1392, 1448, 1582, 1595(?)	3055, ~3150(?), 3215, 3300, 3400, 3440(?)	1630, 1655(n)	1448	2925
$\text{CuX}_2\text{L}'_2$	805, 836, 850, 1028, 1050(n), 1060, 1198, 1250(?), 1315, 1350, 1380, 1415, 1585, 1605(?)	3070, 3150, 3200, 3340, 3460	1635, 1690	1450	2922
L'	828, 847, 1018, 1049, 1170, 1210, 1440, 1588	3035, 3065, 3095, 3150, 3210, 3380	—	—	—

Частоты колебаний формиато-групп  $\nu_{as}(\text{CO})$ ,  $\nu_s(\text{CO})$  и  $\nu(\text{CH})$  проявляются в областях ~1630—1690; ~1440—1460; ~2920—2930  $\text{cm}^{-1}$  соответственно, которые могут указать на наличие мостиковых формиато-групп в исследуемых комплексах. Таким образом, во всех изученных комплексах металлов могут реализоваться октаэдрические координации центральных ионов-комплексобразователей.





რეზიუმე

სინთეზირებულია კობალტის (II), ნიკელის (II), სპილენძის (II), თუთიისა და კადმიუმის შერეული კოორდინაციული ნაერთები α- და β-ამინოპირიდინებთან და ფორმატის ჯგუფებთან. შესწავლილია შთანთქმის ინფრაწითელი სპექტრები.

დადგენილია, რომ ორგანული ლიგანდები ცენტრალურ კომპლექსწარმომქმნელ იონებს უკავშირდება ჰეტეროციკლის აზოტის მეშვეობით. ყველა შესწავლილ კომპლექსში ცენტრალურ იონებს ოქტაედრული კონფიგურაცია აქვს.

G. V. TSINTSADZE, T. K. DZHASHIASHVILI, TS. P. MGALOB'ISHVILI,  
M. YU. LOCHOSHVILI

SYNTHESIS AND IR ABSORPTION SPECTRA OF MIXED FORMATE  
COORDINATION COMPOUNDS OF METALS WITH α- AND  
β-AMINOPYRIDINES

Summary

Mixed coordination compounds of cobalt (II), nickel (II), copper (II), zinc and cadmium with α- and β-aminopyridines and formate groups have been synthesized and studied using IR absorption spectra.

It is shown that the molecules L and L' coordinate with the central ions (c. i.) through atoms of heterocycle. In all the studied complexes of metals c. i. have octahedral environment.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Пршибил Р. Комплексоны в химическом анализе, М., ИЛ, 1960.
2. Накомото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений, М., изд. «Мир», 1966.
3. Григорьев А. И. Сб. Колебательные спектры в неорганической химии, М., изд. «Наука», 1971.

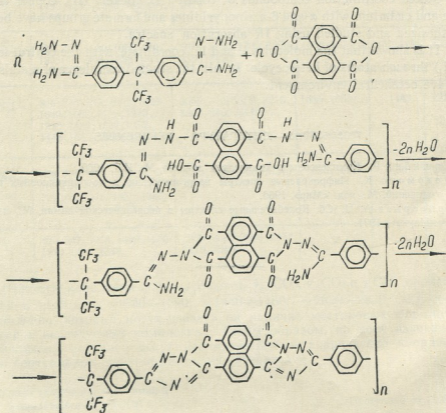
УДК 547.855.7

Е. В. КОРШАК, А. Л. РУСАНОВ, Р. С. ТАБИДЗЕ, М. К. КЕРЕСЕЛИДЗЕ,  
 Б. Р. ЛИВШИЦ

**ПОЛИНАФТОИЛЕН-S-ТРИАЗОЛ, РАСТВОРИМЫЙ  
 В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ**

Полинафтоилен-S-триазолы — новый класс лестничных полигетероариленов, получаемых взаимодействием бисамидразонов дикарбоновых кислот с диангидридом нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты [1]. Известные до сих пор полимеры, полученные на основе бисамидразонов терефталевой, изофталевой и пиридин-2,6-дикарбоновой кислот в условиях высокотемпературной полициклоконденсации в среде полифосфорной кислоты, являлись высокомолекулярными соединениями, обладающими высокими термо- и теплостойкостью, но растворимыми только в сильных кислотах, что затрудняло их переработку в изделия. С целью сообщения этим полимерам растворимости в органических растворителях, в ходе данного исследования был осуществлен синтез этих систем с применением бисамидразона 2,2-бис-(*p*-карбоксифенил)-гексафторпропана, полученного аналогично ранее известным бисамидразонам ароматических дикарбоновых кислот [2].

Синтез полинафтоилен-S-триазолов был осуществлен по аналогии с синтезом полинафтоиленбензимидазолов [3], в условиях высокотемпературной каталитической полициклоконденсации в среде *m*-крезола с применением бензойной кислоты в качестве катализатора [4] в соответствии со следующей схемой:



Синтез полинафтоилен-S-триазола был осуществлен в соответствии со следующей методикой: в трехгорлую колбу емкостью 30 мл, снабженную механической мешалкой, трубкой для ввода аргона и вакуумной воронкой, помещали 0,4601 г (0,001 моль) бисамидразона 2,2-бис-(*p*-карбоксифенил)-гексафторпропана, 0,2949 г (0,001 моль) диангидрида 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты, 0,1343 г (0,011 моль) бензойной кислоты и приливали 16 мл *m*-крезола. Реакционную смесь постепенно нагревали при перемешивании до 543 К в течение 10 часов, а затем при этой температуре выдерживали еще в течение 24 часов. Полученный полимер высаживали в метанол при перемешивании, выпавший осадок отфильтровывали, промывали метанолом и сушили. Выход полимера 90% от теоретического.

$\eta_{\text{при}}$  0,5%-ного раствора в *m*-крезоле при 298 К° — 0,6 дл/г.

Попытки выделения промежуточной полимерной структуры — поли[(*p*-карбоксихнафтоил-)амидразона] — не привели к успеху, что связано с относительно низкой электрофильностью диангидрида 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты, и в то же время, легкостью образования шестичленного имидного цикла. Единственной полимерной структурой, образуемой при температурах, не превышающих 418—423К, является полиаминонафталимид.

Структура конечного полимера была подтверждена данными ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах полимера в области 1720—1730  $\text{см}^{-1}$  содержатся максимумы поглощения, характерные для СО-нафтоилен-S-триазольного цикла [1], а также максимумы поглощения в области 1620  $\text{см}^{-1}$ , характерные для С=N-триазольного цикла и 1380  $\text{см}^{-1}$ , характерные для третичного атома азота; наряду с этим наблюдается полное отсутствие каких-либо максимумов поглощения, характерных для валентных колебаний ароматических групп  $\text{NH}_2$  и  $\text{OH}$  в области 2800—3400  $\text{см}^{-1}$ , что указывает на высокую степень циклизации полинафтоилен-S-триазола.

Синтезированный полимер хорошо растворяется в *m*-крезоле и смеси тетрахлорэтана с фенолом (3:1), а при нагревании частично растворим в *N*-метил-2-пирролидоне, диметилсульфоксиде и *N,N*-диметилацетамиде.

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

Поступило 18.10.1981

მ. კორუპაძე, ა. რუხანაშვილი, რ. ტაბაიძე, მ. კარმალიძე, ბ. ლივინიძე

ორგანულ გამხსნელებში ხსნადი პოლინაფთოილენ-S-ტრიაზოლი

რეზიუმე

კიბისებური პოლიპეტეროარილენელისათვის კერძოდ, პოლინაფთოილენ-S-ტრიაზოლებსათვის ორგანულ გამხსნელებში ხსნადობის მინიჭების მიზნით განხორციელებულია სინთეზი 2,2-ბის-(*p*-კარბოქსიფენილ)-ჰექსაფთორპროპილილენისა და 1,4,5,8-ნაფთოლინტეტრაკარბონის მჟავის დიანჰიდრიდის ურთიერთქმედების საფუძველზე.

პოლინაფთოილენ-S-ტრიაზოლების სინთეზი ჩატარებულია *m*-კრეზოლის არეში კატალიზური მაღალტემპერატურული პოლიციკლოკონდენსაციის პირობებში. კატალიზატორად გამოყენებულია ბენზომჟავა.

დადგენილია, რომ პოლიმერი კარგად იხსნება *m*-კრეზოლისა და ტეტრაქლორეთანისა და ფენოლის ნარევი (3:1) გათბობით და ნაწილობრივ ხსნადია

N-მეთილ-2-პიროლიდონში, დიმეთილ-აცეტამიდში და N, N-დიმეთილსულფონში.

მიღებული პოლიმერის სტრუქტურა შესწავლილია ინფრაწითელ სპექტროსკოპული მეთოდით.

V. V. KORSHAK, A. L. RUSANOV, R. S. TABIDZE, M. K. KERESLIDZE,  
B. R. LIVSHITS

## POLYNAPHTHOILENE-S-TRIAZOLE SOLUBLE IN ORGANIC SOLVENTS

### Summary

To make the ladder polyheteroarylene-polynaphthoilene-S-triazoles soluble in organic solvents the synthesis is carried out on the basis of bisamidrazone 2,2-bis (p-carboxyphenyl)-hexafluorpropylidene with dianhydride naphthalene-1,4,5,8 of tetracarboxylic acid.

The synthesis of polynaphthoilene-S-triazoles has been carried out under the conditions of high temperature catalytic polycyclocondensation in m-cresol using benzoic acid as a catalyst.

The synthesized polymer dissolves well in m-cresol and in a mixture of tetrachlorethane with phenol (3:1) and when heated, it is partially dissolved in N-methyl-2-pyrrolidone, dimethylacetamide and N, N-dimethylsulphoxide.

The polymer structure has been confirmed by data of the IR-spectroscopy.

### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Коршак В. В., Русанов А. Л., Леонтьева С. Н., Джашнашвили Т. К., Микадзе Л. А., Терновская Н. И., Лопатина В. Г. Высокомолек. соед., **A18**, 1574 (1976).
2. Русанов А. Л. Усп. химии, **43**, 2974 (1974).
3. Коршак В. В., Русанов А. Л., Берлин А. М., Фидлер С. Х., Лившиц Б. Р., Димшиц Т. Х., Силютина Л. Н., Блинов Е. Ф. Высокомолек. соед., **A19**, 657 (1979).
4. Коршак В. В., Русанов А. Л., Табидзе Р. С., Лившиц Б. Р. Авт. свид. СССР № 836022, Бюлл. изд. № 21 (1961).



УДК 621.039.3

Г. Л. ПАРЦАХАШВИЛИ

### РАСЧЕТ ЧИСЛА ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ТАРЕЛОК (ЧТТ) УСТАНОВКИ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ИЗОТОПНОЙ СМЕСИ

До настоящего времени не существует достаточно хорошо отработанной методики прямого расчета конструктивных параметров прямоугольно-секционного каскада для разделения многокомпонентных изотопных смесей. В литературе [1—5] описаны лишь расчеты ступенчатым методом. Сначала рассчитывается каскад непрерывного профиля, так называемый «Q каскад», а потом он аппроксимируется прямоугольно-секционированным каскадом. Как правило аппроксимация осуществляется с определенным приближением, и точность полученных параметров проверяется решением обратной задачи (определение получаемой концентрации на установке с заданными параметрами).

В настоящей статье излагается алгоритм прямого расчета конструктивных параметров установки разделения трехкомпонентной смеси в случае обогащения крайнего компонента.

Система дифференциальных уравнений, описывающих процесс разделения изотопов в стационарном режиме в случае трехкомпонентной смеси, запишется следующим образом [1—3]:

$$\begin{aligned} \frac{dx_1}{ds} &= \frac{px_{1p}}{G_k} - x_1 \left( \frac{p}{G_k} + \varepsilon_1 - \varepsilon_1 x_1 - \varepsilon_2 x_2 \right) \\ \frac{dx_2}{ds} &= \frac{px_{2p}}{G_k} - x_2 \left( \frac{p}{G_k} + \varepsilon_2 - \varepsilon_1 x_1 - \varepsilon_2 x_2 \right) \\ x_3 &= 1 - x_1 - x_2, \end{aligned} \quad (1)$$

где  $x_i$ —концентрация  $i$ -го компонента в молярных долях (целевым является первый компонент);  $x_{ip}$ ,  $x_{iF}$  и  $x_{iW}$ —концентрация  $i$ -го компонента в потоках отбора— $p$ , питания— $F$  и отвала— $W$ ;  $\varepsilon_i$ —коэффициент обогащения  $i$ -го компонента относительно 3-го,  $G_k$ —величина потока орошения  $k$ -ой секции и  $s$ —номер ступени (или координата), отсчитанная с конца каскада против направления обогащения первого (целевого) компонента.

Рассмотрим каскад, состоящий из двух (обогащающей и исчерпывающей) секций, и допустим, что задано значение следующих параметров:  $x_{1p}$ ,  $p$ ,  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$ ,  $x_{1F}$ ,  $x_{2F}$  и  $x_{1W}$  ( $x_{1W}$  иногда определяется из условия оптимальности каскада). Определению подлежат значения величин:  $F$ ,  $W$ ,  $G_p$ ,  $G_w$ ,  $N_p$  и  $N_w$  ( $G_p$  и  $G_w$ —потоки орошения, а  $N_p$  и  $N_w$ —числа теоретических тарелок секции обогащения и исчерпывания соответственно).

Величины потоков питания и отвала, как и в случае обогащения бинарных смесей, определяются из материального баланса целевого компонента

$$F = p \frac{x_{1p} - x_{1w}}{x_{1F} - x_{1w}}, \quad W = F - p. \quad (2)$$

Потоки  $G_p$  и  $G_w$  следует определить из условия оптимальности каскада, так как эти потоки отличаются друг от друга на величину  $F$ , т. е.  $G_w = G_p - F$ . Оценим предельное (минимальное) значение  $G_p$ . Используя монотонность изменения целевого компонента, из первого уравнения системы (1) получим:

$$\frac{px_{1p}}{G_p} - \frac{p}{G_p} x_{1f} - x_{1f} (\varepsilon_1 - \varepsilon_1 x_{1f} - \varepsilon_2 x_{2f}) \leq 0, \quad (3)$$

где  $x_{1f}$  — концентрация  $i$ -го компонента в точке питания колонны. В общем случае  $x_{1f} \neq x_{1F}$ , но можно подобрать точку питания установки так, чтобы для первого компонента отсутствовало смешивание потоков с разными концентрациями, т. е.  $x_{1f} = x_{1F}$ .

Используя условие, что  $x_{2f} = 1 - x_{1f} - x_{2f} < 1 - x_{1F}$ , из неравенства (3) легко получить

$$G_p > p \frac{x_{1p} - x_{1F}}{x_{1F} (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) (1 - x_{1F})}. \quad (4)$$

Для определения числа ступеней следует интегрировать систему (1). В связи с тем, что  $x_1$  изменяется монотонно, то за независимую переменную принимается  $x_1$ , и система принимает вид

$$\frac{dx_2}{dx_1} = \frac{\frac{p}{G_p} x_{2p} - x_2 \left( \frac{p}{G_p} + \varepsilon_2 - \varepsilon_1 x_1 - \varepsilon_2 x_2 \right)}{\frac{p}{G_p} x_{1p} - x_1 \left( \frac{p}{G_p} + \varepsilon_1 - \varepsilon_1 x_1 - \varepsilon_2 x_2 \right)}, \quad (5)$$

$$\frac{ds}{dx_1} = \frac{1}{\frac{p}{G_p} x_{1p} - x_1 \left( \frac{p}{G_p} + \varepsilon_1 - \varepsilon_1 x_1 - \varepsilon_2 x_2 \right)}$$

Эта система нами была проинтегрирована численными методами (Рунге-Куты и Эйлера) на ЭВМ по следующему алгоритму.

Выбирается нулевое приближение для  $x_{2p}$  из промежутка  $0 < x_{2p} < 1 - x_{1p}$  и интегрируется система до получения  $x_1 = x_{1F}$ . При этом полученные значения  $s$  и  $x_2$  соответственно равны  $N_p$  и  $x_{2f}$ , т. е.

$$N_p = s(x_{1F}) \quad \text{и} \quad x_{2f} = x_2(x_{1F}). \quad (6)$$

На основе полученного значения  $x_{2f}$  и граничного условия в точке питания  $Fx_{1F} + G_w x_{1f}^{(w)} = G_p x_{1f}$  определяется значение  $x_{2f}^{(w)}$  (концентрации второго компонента в точке питания со стороны отвалной секции) и продолжается интегрирование до  $x_1 = x_{1w}$ .

Если исходное значение  $x_{2p}$  соответствует решению системы, будет выполнено следующее условие

$$\left| \frac{Fx_{2F} - px_{2p}}{W} - x_2(x_{1w}) \right| < \beta, \quad (7)$$

где  $\beta$  малая величина, определяющая точность решения задачи, и значения  $N_w$  и  $x_{2w}$  будут равны:

$$N_w = s(x_{1w}) - N_p \quad \text{и} \quad x_{2w} = x_2(x_{1w}). \quad (8)$$

Если условие (7) не выполняется, тогда корректируется исходное значение  $x_{2p}$  и заново интегрируется система (5) до получения желаемой точности.

Для получения оптимальных значений параметров расчеты проводятся для нескольких значений  $G$  (из допустимых значений) и среди полученных значений параметров выбираются оптимальные.

Когда число секций в каскаде больше двух, следует также оптимизировать значение концентрации  $x_{1k}$  на концах каждой секции. При расчете 4-х секционного каскада значение концентрации  $x_{1k}$  нами было выбрано из условия оптимальности каскада с применением симплекс-метода поиска минимума функции многих аргументов.

Предполагаемый алгоритм является единственным в отличие от описанного в литературе, требующего как ступенчатых расчетов, так и проверку полученных параметров решением обратной задачи; в результате при использовании данного алгоритма соответственно уменьшается время расчета на ЭВМ.

Настоящий алгоритм может быть применен при разделении изотопов неона, кислорода и других химических элементов.

НИИ стабильных изотопов  
г. Тбилиси

Поступило 24.03.1981

ბ. შარვაშიაშვილი

სამკომპონენტური იზოტოპური ნარევის გამყოფი დანადგარის  
საშესურების რიცხვის გაანგარიშება

რეზიუმე

მოცემულია სამკომპონენტური იზოტოპური ნარევის გამყოფი დანადგარის კონსტრუქციული პარამეტრების პირდაპირი გაანგარიშების ალგორითმი, უდიდესი ან უმცირესი აქტივობის მქონე კომპონენტის გამდიდრების შემთხვევისათვის.

G. L. PARTSAKHASHVILI

## THE CALCULATION OF SETTING FOR SEPARATION OF THREE-COMPONENT ISOTOPE MIXTURE

Summary

The algorithm of direct calculation of constructive parameters of setting for separation of three-component isotope mixture in the case of enrichment of the last component is expounded in this work..

### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Колокольцев Н. А., Миненко В. П., Николаев Б. И., Третьяк С. А. Атомная энергия, 29, вып. 6, 425 (1970).
2. Кучеров Р. Я., Миненко В. П. Атомная энергия, 19, 360 (1965).
3. Парцхაშვილი Г. ლ. Сообщения АН ГССР, 63, № 1, 53 (1971).
4. Розен А. М. Теория разделения изотопов в колоннах, Атомиздат, М., 1960.
5. Cohen K. Theory of Isotope Separation, New-York, 1951.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

- Абашидзе Т. Д. № 1, 39  
 Абашидзе Э. И. № 1, 48; № 3, 206  
 Авалишвили Л. М. № 1, 13; № 2, 102;  
 № 3, 181  
 Авалиани А. Ш. № 1, 23  
 Агладзе Р. И. № 2, 146; № 4, 259  
 Алания М. Д. № 2, 154  
 Ананишвили В. О. № 1, 22  
 Андроникашвили Т. Г. № 1, 55; № 2, 121;  
 № 4, 275  
 Арешидзе Х. И. № 3, 186

Б

- Байрамашвили И. А. № 1, 77  
 Басиашвили Л. М. № 3, 167  
 Басилая Д. А. № 4, 301  
 Беридзе Л. А. № 2, 110  
 Березкин Г. В. № 2, 121; № 4, 275  
 Бердзенишвили И. Г. № 3, 231  
 Броучек Ф. И. № 1, 7; № 1, 67  
 Бучукури Я. Г. № 3, 167

В

- Вольпин М. Е. № 2, 151

Г

- Гагидзе А. Н. № 3, 227  
 Гвасалия Л. И. № 3, 211; № 4, 301  
 Гвелесиани З. А. № 2, 121; № 4, 275  
 Гвенцадзе Э. В. № 3, 235  
 Гелашвили М. В. № 3, 221  
 Гоголидзе В. А. № 4, 313  
 Гугава М. Т. № 3, 172, № 4, 288

Д

- Двали Т. М. № 2, 127  
 Джапаридзе К. Г. № 1, 22; № 3, 172;  
 № 4, 288  
 Джапаридзе Л. Н. № 1, 48; № 3, 206  
 Джапаридзе Г. Д. № 1, 55  
 Джалишвили А. Н. № 2, 91  
 Джашишвили Т. К., № 4, 317  
 Догондзе Л. Д. № 1, 7  
 Долидзе А. В. № 3, 186  
 Долаберидзе Л. Д. № 2, 91  
 Дракин Л. А. № 2, 132

З

- Звалишвили М. М. № 1, 13; № 2, 102;  
 № 3, 181  
 Замбахидзе Д. А. № 4, 313

Ж

- Жгенти К. А. № 2, 91  
 Жоржолани Н. Б. № 4, 270

И

- Иванова Т. А. № 3, 221

К

- Кацарава Р. Д. № 1, 13; № 2, 102; № 3,  
 181  
 Какурия Л. Ш. № 1, 48; № 3, 206  
 Камкаmidзе Д. К. № 2, 91  
 Какауридзе Р. С. № 2, 140; № 4, 307  
 Какулия Ц. В. № 2, 151  
 Кафарова А. А. № 3, 192  
 Канделаки А. Ш. № 3, 235  
 Караулашвили Д. И. № 2, 140; № 4, 307  
 Кварацхелия Г. Р. № 4, 259  
 Кервалишвили З. Я. № 2, 127  
 Кемертелидзе Э. П. № 2, 154  
 Келбакиани Н. В. № 3, 227  
 Кереселидзе М. К. № 4, 320  
 Кикачейшвили Ц. В. № 1, 61  
 Кикнадзе Н. П. № 4, 259  
 Козманишвили Д. Г. № 1, 55  
 Коршак В. В. № 4, 320  
 Комиссаренко Н. Ф. № 2, 157  
 Коданашвили М. В. № 3, 186  
 Кутателадзе М. К. № 2, 110  
 Курцхалия Ц. С. № 2, 140; № 4, 307  
 Кучухидзе Дж. К. № 2, 157  
 Кусрашвили М. А. № 3, 211; № 4, 301  
 Кутателадзе К. С. № 3, 231

Л

- Латария А. А. № 3, 167  
 Лившиц Б. Р. № 4, 320  
 Лолодзе Д. Л. № 1, 22  
 Лочошвили М. Ю. № 4, 317

М

- Майсурадзе Д. П. № 1, 22; № 3, 172  
 Майсурадзе Б. Г. № 3, 227  
 Масурашвили Л. В. № 1, 23  
 Мгалоблишвили Ц. П. № 4, 317  
 Мдивнишвили О. М. № 4, 264  
 Меладзе С. М. № 1, 75; № 3, 238  
 Мирянашвили М. В. № 1, 67  
 Миндин В. Ю. № 3, 167; № 4, 259  
 Микадзе И. И. № 4, 270  
 Модебадзе О. Е. № 1, 61  
 Мукбаниани О. В. № 1, 75; № 3, 238



**Н**

- Надирашвили М. В. № 4, 307  
 Нанукашвили Т. И. № 1, 22  
 Николайшвили З. Г. № 3, 217  
 Новиков Ю. Н. № 2, 151

**О**

- Оганезов К. А. № 1, 77  
 Отарашвили А. Г. № 2, 127

**П**

- Парцахашвили Г. А. № 1, 171; № 4, 323  
 Папава Г. Ш. № 2, 110  
 Павленишвили И. Я. № 3, 172; № 4, 288  
 Парцвания Д. А. № 4, 307  
 Перадзе А. Ш. № 4, 307  
 Перадзе А. Ш. № 4, 313

**Р**

- Русанов А. Л. № 4, 320

**С**

- Салдадзе К. М. № 2, 140; № 4, 307  
 Салдадзе Н. Г. № 3, 167  
 Саодзе М. Л. № 3, 167  
 Симоня З. Ш. № 2, 140; № 4, 307  
 Супаташвили Г. Д. № 2, 96  
 Схиртладзе Е. В. № 4, 288

**Т**

- Табуцидзе М. Л. № 1, 77  
 Тавадзе Ф. Н. № 2, 127  
 Таругашвили А. С. № 3, 227  
 Тавшавадзе Т. Н. № 4, 313  
 Табидзе Р. С. № 4, 320  
 Туркадзе Г. Г. № 4, 264

**Х**

- Харадзе Д. П. № 1, 13; № 2, 102; № 3,  
 181

Харатишвили Г. З. № 1, 55

Хананашвили Л. М. № 1, 75; № 2, 151;  
 № 3, 238

Хвошчев С. С. № 1, 26; № 4, 282

Хинтибидзе Л. С. № 2, 96

Хитаришвили М. Л. № 4, 313

Хоперия М. А. № 1, 23

**Ц**

Цагарейшвили Д. Ш. № 1, 39; № 3, 197;  
 № 4, 294

Цагарейшвили Г. В. № 1, 77; № 3, 197;  
 № 4, 294

Цицишвили Г. В. № 1, 55; № 2, 121; № 4,  
 275

Циклаури О. Г. № 1, 23

Цискаришвили П. Д. № 2, 110

Цирекидзе Н. П. № 3, 221

Цинцадзе Г. В. № 4, 317

Цкитишвили М. П. № 4, 270

Цулукидзе Л. А. № 4, 313

Цхакая О. А. № 1, 75; № 3, 238

**Ч**

Чернышев Е. А. № 2, 116

Чеишвили Т. Ш. № 3, 231

Чичинадзе Я. Б. № 1, 61

Читанишвили В. Л. № 3, 167

Чрелашвил М. В. № 4, 270

Чубабрия М. Я. № 3, 172; № 4, 288

**Ш**

Шарашидзе Н. Б. № 1, 61

Шалакина Н. В. № 2, 146

Шенгелия Дж. Г. № 2, 146

Шехтер Е. М. № 1, 61

**Э**

Эдиберидзе Д. А. № 2, 116

Эристави Л. И. № 2, 157

Эсартя И. Г. № 1, 75; № 3, 238



**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 16.08.82; подписано к печати 14.12.82; УЭ 07312; формат  
бумаги 70×108<sup>1</sup>/<sub>16</sub>; бумага № 1; высокая печать; усл. печ. л. 7,7; уч.-изд. л. 6,2,  
тираж 1170; заказ 2803; цена 90 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

129  
6/99

Цена 90 коп.



Индекс 30.06200