

784.5/2
1983

ISSN—0132—6074

საქართველოს

მეცნიერებათა

აკადემიის

მაცნე

საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИНСКОЙ ССР

PROCEEDINGS OF THE ACADEMY OF SCIENCES

OF THE GEORGIAN SSR

ЭПАППЬ
СЕРИЯ
ХИМИЧЕСКАЯ

1983 N3

თბილისი თმაп.
- ТБИЛИСИ - ТОМ
TBLILISI VOL.

9



Изв. АН ГССР, сер. химич., 1983, т. 9, № 3, 161—240

საქართველოს სსრ მთხოვნებისათვის აკადემიის გაცემის
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИНСКОЙ ССР



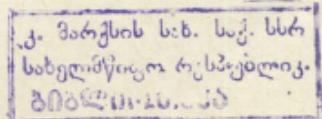
784-1/2
1983

ЗОЛОТАЯ ВЕЧНОСТЬ СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ტომი 9, № 3
Том

გურიალი დაარსდა 1975 წელს
Журнал основан в 1975 году

გამოცემობა „მიცნორება“ თაგილისი
ИЗДАТЕЛЬСТВО «МЕЦНИЕРЕБА» ТБИЛИСИ 1983



60-ე 1983 წელის ХАХОМЕТІННІХ ВІДВІДОВ

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 28.06.83; подписано к печати 15.10.1983; УЭ 05680; формат бумаги 70×108¹/₁₆; бумага № 1; высокая печать; усл. печ. л. 7,0; уч.-изд. л. 5,7; тираж 1050; заказ 2204; цена 90 коп.

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

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

სარგებლობის პოლიტიკა

რ. აგლაძე, ა. ავალიანი, თ. ანდრონიკაშვილი (რედაქტორის მოადგილე) ქ. არზ-
შვილი, ფ. ბროუჩეკი (სწავლის მღივანი), ფ. თავაძე, ნ. ლანდია, ლ. შელიძეა,
ნ. უირცხალავა, ე. ქემერტელიძე, ქ. ჭუთათელაძე, გ. ციციშვილი (რედაქტორი)
პ. ციცერონიშვილი, ქ. ჭავარიძე (რედაქტორის მოადგილე).

პასუხისმგებელი მდივანი პ. შუბლაძე

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Р. И. Агладзе, А. Ш. Авалиани, Т. Г. Андronikashvili (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. Чискаришвили.

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

ეურნალი გამოდის 3 თვეში ერთხელ
Журнал выходит раз в 3 месяца

ଅରାଗରହାରୁଷିଆ ଏବଂ ଆମୀଲିକରଣ କିମିଳା

ମିଳାରୁଷିଆରୁଷିଆ ନ., ଦାତାରାମାରୁଷିଆ ପ., ନାତନ୍ଦିଙ୍ଗ ଓ. $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 - \text{M}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{NH}_4^+$, Na^+ , K^+ , Cs^+) ସିଲିନ୍ଡରିନ୍ ପରିପାଳନ 175

ଗରହାରୁଷିଆ କିମିଳା

ମେଘରୁଷିଆରୁଷିଆ ନ., ବାନ୍ଦାନାରୁଷିଆ ଲ., ପାରାର ରୁଷାନ୍ କ୍ର ପ., ପଟମାନା ନ.,
ନିରାମିତରୁଷିଆ ପ. ଶୋଭାରୁଷିଆ ସିଲିନ୍ଡରିପ୍ରିମରଙ୍ଗାନ୍ତରୁଷିଆ ପରିପାଳନ ପଲାଗମ୍ବେରୁଷିଆ
ଦିଲ୍ ସିନ୍କ୍ରିଟିକ ଏବଂ ଟ୍ରେସରୁଷିଆ ପରିପାଳନ 182

ଫାଲାକ୍ଷିରୁଷିଆ ପ., କ୍ରେମିର ରୁଷିଆ ପ. *Helleborus caucasicus* A. Br.—
ଯୁଗ୍ମାସିମ୍ବରି ବେରିସିମ୍ବରିର ପ୍ରେସ୍‌ବେଡି ଏବଂ ପ୍ରେସ୍‌ବେଡିଲ୍ ଲିପିବ୍ଲେଟିବ୍

କଲାମାରୁଷିଆ ର., କାର୍ପିକ୍‌ରୁଷିଆ ତ., ସିକାରୁଷିଆ କ., ପାନନ୍ଦାରୁଷିଆ
ଲ., କ୍ରେମିର ପ., ଲାଲିଙ୍ଗ ର. ଶୈଳିନ୍ଦ୍ରିଯା ଏବଂ ପ୍ରାଚୀରାମିନ୍ଦ୍ରିଯା ପଲାଗମ୍ବେରୁଷିଆ
ଦିଲ୍ ପରିପାଳନ ପରିପାଳନ ପଲାଗମ୍ବେରୁଷିଆ ପରିପାଳନ 190

ପିନ୍ଧାରୁଷିଆ କିମିଳା

ପାନନ୍ଦାରୁଷିଆ ପ., କାର୍ପିକ୍‌ରୁଷିଆ କ., ପାନନ୍ଦାରୁଷିଆ କ., ପାନନ୍ଦାରୁଷିଆ
କିମିଳା କିମିଳା ପାନନ୍ଦାରୁଷିଆ କିମିଳା ପାନନ୍ଦାରୁଷିଆ କିମିଳା ପାନନ୍ଦାରୁଷିଆ
କିମିଳା କିମିଳା କିମିଳା କିମିଳା କିମିଳା କିମିଳା କିମିଳା କିମିଳା 195

ପାନନ୍ଦାରୁଷିଆ କିମିଳା କ., ପାନନ୍ଦାରୁଷିଆ କିମିଳା କ., ପାନନ୍ଦାରୁଷିଆ
କିମିଳା କିମିଳା କିମିଳା କିମିଳା କିମିଳା କିମିଳା କିମିଳା କିମିଳା କିମିଳା 201

ପାନନ୍ଦାରୁଷିଆ କିମିଳା କ., ପାନନ୍ଦାରୁଷିଆ କିମିଳା କ., ପାନନ୍ଦାରୁଷିଆ
କିମିଳା କିମିଳା କିମିଳା କିମିଳା କିମିଳା କିମିଳା କିମିଳା କିମିଳା 208

ପାନନ୍ଦାରୁଷିଆ କ., ପାନନ୍ଦାରୁଷିଆ କ., ପାନନ୍ଦାରୁଷିଆ କ., ପାନନ୍ଦାରୁଷିଆ
କିମିଳା କିମିଳା କିମିଳା କିମିଳା କିମିଳା କିମିଳା କିମିଳା କିମିଳା କିମିଳା
କିମିଳା କିମିଳା କିମିଳା କିମିଳା କିମିଳା କିମିଳା କିମିଳା କିମିଳା କିମିଳା 214

ଶିକ୍ଷଣପାଠୀ

ଶାକୁନିରୁଷିଆ ଲ., କାର୍ପିକ୍‌ରୁଷିଆ ଲ., ଶାକୁନିରୁଷିଆ ଲ., ଶାକୁନିରୁଷିଆ
ଲ., ମାଲାଲା ଶୈମିପ୍ରେଲାନ୍ଦିବ୍ ପାଇସିରୁଷିଆ ପାଇସିରୁଷିଆ ପାଇସିରୁଷିଆ
ପାଇସିରୁଷିଆ ପାଇସିରୁଷିଆ ପାଇସିରୁଷିଆ ପାଇସିରୁଷିଆ ପାଇସିରୁଷିଆ 218

ଶାକୁନିରୁଷିଆ ଲ., ଶାକୁନିରୁଷିଆ ଲ., ଶାକୁନିରୁଷିଆ ଲ., ଶାକୁନିରୁଷିଆ
ଲ., ଶାକୁନିରୁଷିଆ ଲ., ଶାକୁନିରୁଷିଆ ଲ., ଶାକୁନିରୁଷିଆ ଲ., ଶାକୁନିରୁଷିଆ
ଲ., ଶାକୁନିରୁଷିଆ ଲ., ଶାକୁନିରୁଷିଆ ଲ., ଶାକୁନିରୁଷିଆ ଲ., ଶାକୁନିରୁଷିଆ
ଲ., ଶାକୁନିରୁଷିଆ ଲ., ଶାକୁନିରୁଷିଆ ଲ., ଶାକୁନିରୁଷିଆ ଲ., ଶାକୁନିରୁଷିଆ 223

ପିନ୍ଧାରୁଷିଆ ପାଠୀ

ଶାକୁନିରୁଷିଆ ମ. ପ୍ରେଲାନ୍ ମାପ୍ରୋଟିକ ସିନ୍କ୍ରିଟିକ ଏନାଲୋଗିକ ତେରମିରୁଷିଆ
ପାଇସିରୁଷିଆ ପାଇସିରୁଷିଆ 227

ଶାକୁନିରୁଷିଆ ମ. ପାଇସିରୁଷିଆ ପାଇସିରୁଷିଆ ପାଇସିରୁଷିଆ ପାଇସିରୁଷିଆ
ପାଇସିରୁଷିଆ ପାଇସିରୁଷିଆ ପାଇସିରୁଷିଆ ପାଇସିରୁଷିଆ ପାଇସିରୁଷିଆ 230

ଶାକୁନିରୁଷିଆ ମ. ପାଇସିରୁଷିଆ ପାଇସିରୁଷିଆ ପାଇସିରୁଷିଆ ପାଇସିରୁଷିଆ
ପାଇସିରୁଷିଆ ପାଇସିରୁଷିଆ ପାଇସିରୁଷିଆ ପାଇସିରୁଷିଆ ପାଇସିରୁଷିଆ 233

ଶାକୁନିରୁଷିଆ ମ. ପାଇସିରୁଷିଆ ପାଇସିରୁଷିଆ ପାଇସିରୁଷିଆ ପାଇସିରୁଷିଆ
ପାଇସିରୁଷିଆ ପାଇସିରୁଷିଆ ପାଇସିରୁଷିଆ ପାଇସିରୁଷିଆ ପାଇସିରୁଷିଆ 236

ଶାକୁନିରୁଷିଆ ମ. ପାଇସିରୁଷିଆ ପାଇସିରୁଷିଆ ପାଇସିରୁଷିଆ ପାଇସିରୁଷିଆ
ପାଇସିରୁଷିଆ ପାଇସିରୁଷିଆ ପାଇସିରୁଷିଆ ପାଇସିରୁଷିଆ ପାଇସିରୁଷିଆ 240

СОДЕРЖАНИЕ



Истоки творческого содружества русских и грузинских химиков

05.01.1967
ЗАВЕРШЕНО

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Мзареулишивили Н. В., Давиташвили Е. Г., Натидзе В. П. Исследование систем $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 - \text{M}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{NH}_4^+, \text{Na}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$) 172

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Мегрелидзе Н. Д., Хананашвили Л. М. Вардосанидзе Ц. Н., Чомая Н. И., Ногандели Г. А. Синтез и изучение свойств некоторых кремнийорганических эпоксидных олигомеров 176
- Далакишвили Ц. М., Кемертелидзе Э. П. Липиды корней и корневищ *Helleborus caucasicus* A. Eg. — морозника кавказского 183
- Кладиашвили Р. Ш., Ковзиридзе Т. А., Сихарулидзе С. Д., Кандарели Л. Г., Куправа Ш. Д., Лагидзе Р. М. Алкилирование бензола и вератрола 2,5-диметил-3-гексин-2,5-диолом и ди-(1-окси)циклогексил-ацетиленом в присутствии безводного AlCl_3 188

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Цицишвили Г. В., Крупеникова А. Ю., Бурджанадзе М. Н., Кванталиани Е. К., Чипашвили Д. С. Влияние условий модификации на термические свойства цеолитов 192
- Кварацхелия Р. К., Мачавария Т. Ш. Роль многозарядных катионов в процессах электровосстановления «трудновосстанавливющихся» анионов 197
- Мдивнишвили О. М., Мchedlishvili Г. С., Махарадзе Л. В., Хучуа Е. А. Влияние термохимической обработки на физико-химические свойства диатомита 203
- Эристави В. Д., Чичуа Г. П., Бахия Д. Н., Шенгелия Ц. Н., Мачаладзе Т. Е., Гвахария Т. А., Джавахишвили З. О. Рентгенографический, ИК-спектральный и термографический анализы анионитов в оксалатной форме до и после насыщения их катионами металлов 210

ТЕХНОЛОГИЯ

- Джапаридзе Л. Н., Қакурия Л. Ш., Абашидзе Э. И., Мествиришвили Т. Ш., Шадури Л. Ш. Исследование процесса выщелачивания сульфат-ионов при их высоком содержании в осадке ЭДМ 216
- Геджадзе И. В., Саруханишвили А. В. Изучение стеклообразования в гранулированной шихте 220

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

- Чарквиани М. К. О кинетике термической деструкции синтетического аналога цеолита маццита 225
- Морачевский А. Г., Авалнани А. Ш., Кипиани Г. Н., Шулая Л. Н., Долидзе Л. Д. Электролитическое получение сплавов лития с оловом 229
- Папава Г. Ш., Чискаришвили Р. П. Физико-механические и диэлектрические свойства некоторых полиамидоарилатов на основе полициклических бисфенолов норборнанового типа 232
- Гапринашвили В. Н., Джашвили О. А., Гогоришвили Р. П., Керкадзе Д. В., Андгуладзе Ш. Н. Выпарка технологических растворов сульфата железа (III) 235
- Тавадзе Ф. Н., Сурмава Г. М., Кияненко В. В. О микрорельефе поверхности нитевидных кристаллов меди 239

C O N T E N T S

INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

Mzareulishvili N., V. Davitashvili E. G., Natidze V. P. Studies of the system $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 - \text{M}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{NH}_4^+$, Na^+ , Rb^+ , Cs^+)	175
--	-----

ORGANIC CHEMISTRY

Megrelidze N. J., Khananashvili L. M., Vardosanidze Ts. N., Tsomaira N. I., Nogaidelia G. A. Synthesis and the study of properties of some organosilicon oligoepoxy compounds	182
Dalakishvili Ts. M., Kemertelidze E. P. Lipids from roots and rhizomes of Helleborus caucasicus	187
Kidiashvili R. Sh., Kovziridze T. A., Sikharulidze S. D., Kandareli L. G., Kuprava Sh. D., Lagidze R. M. Alkylation of benzene and veratrole immediately with 2,5-dimethyl-3-hexyne-2,5-diol and di(1-oxy) cyclohexyl-acetylene in the presence of anhydrous aluminium chloride	191

PHYSICAL CHEMISTRY

Tsitsishvili G. V., Krupennikova A. Yu., Burdzhanadze M. N., Kvantaliani E. K., Chipashvili D. S. The effect of modification conditions of thermal properties of zeolites	196
Kvaratskheliya R. K., Machavariani T. Sh. Role of multi charge cations in the processes of electroreduction of "hardly reducing" anions	201
Mdivnishvili O. M., Mchedlishvili G. S., Makharadze L. V., Khuchua E. A. The effect of thermochemical treatment on physicochemical properties of diatomite	214
Eristavi V. D., Chichua G. P., Bakhia D. H., Shengelia Ts. N., Gvakharia T. A., Machaladze T. E., Dzhavakhishvili Z. O. X-ray, IR spectral and thermographic analyses of anionites in oxalate form before and after satulating them with metal cations	

TECHNOLOGY

Dzaparidze L. N., Kakuria L. Sh., Abashidze E. I., Mestvirishvili T. Sh., Shaduri L. Sh. Studies of leaching of sulphate-ions at their high content in EMD precipitate	219
Gejadze I. V., Sarukhanishvili A. V. Studies of glass formation in pelletizing glass-batch	223

SHORT COMMUNICATIONS

Charkviani M. K. On the destruction kinetics of the synthetic analogue of zeolite mazzite	223
Morachevsky A. G., Avaliani A. Sh., Kipiani G. N., Shulaia L. N., Dolidze L. D. Electrolytic production of lithium-tin alloys	231
Papava G. Sh., Tsiskarishvili R. P. Physical-mechanical and dielectric properties of some polyamidoarylates formed on the basis of polycyclic bisphenols of norbornan type	233
Gaprindashvili V. N., Jaoshvili O. A., Gogorishvili R. P., Ker-kadze D. V., Andguladze M. N. The evaporation of technological solutions of ferrous sulphate	240
Tavadze F., Surmava G. M., Kiyanenko V. V. On microrelief of copper whisker surface	



К 200-летию Георгиевского трактата

ИСТОКИ ТВОРЧЕСКОГО СОДРУЖЕСТВА РУССКИХ И ГРУЗИНСКИХ ХИМИКОВ

В этом году наша страна отмечает 200-летие подписания Георгиевского трактата, являющегося документом о дружбе и единстве русского и грузинского народов. Этот первый манифест в истории дружбы двух народов увековечил сокровенные чаяния грузинского народа связать свою судьбу с Россией, и его прогрессивные последствия не заставили себя ждать. На объединенной юбилейной сессии Академии наук СССР и АН Грузинской ССР, посвященной 200-летию подписания Георгиевского трактата, кандидат в члены Политбюро ЦК КПСС, первый секретарь ЦК Компартии Грузии Э. А. Шеварднадзе подчеркнул, что «история двух последних столетий, прошедших после заключения Георгиевского трактата, ясно доказала, что грузинский народ, народ древней и самобытной культуры, мог остаться на столбовой дороге мировой цивилизации только вместе с Россией, только с помощью России».

Дружественные взаимоотношения благотворно отразились на всех сферах материальной и духовной культуры грузинского народа, сыграв особую роль в деле становления и развития грузинской науки. «Взять к примеру содружество ученых России и Грузии — тему благодатную и, понятно, неисчерпаемую, перед которой в долгу не только история науки, но и наша публицистика, литература и искусство. Не случайно, что русско-грузинские научные связи приобретают постоянный характер уже с начала XVIII века — в эпоху, когда повсюду знания превращаются в науку». Эти слова тов. Э. А. Шеварднадзе, отнесенные к науке в общем, приобретают особый смысл в отношении химии, поскольку трудно назвать другую область науки, которая имела бы столь богатую и давнюю историю сотрудничества. Ряд новых материалов, выявленных в последнее время сотрудниками лаборатории истории химии и химической технологии Института неорганической химии и электрохимии АН ГССР, в дополнение к общизвестным фактам дают четкую картину многолетнего плодотворного сотрудничества русских и грузинских химиков.

Пионером этих контактов является выдающийся грузинский ученый и государственный деятель, царь Вахтанг VI Багратиони (1675—1737), автор первого химического и технического сочинения на грузинском языке — «Книга о приготовлении растворов и химических превращениях». Большая часть этой книги, охватывающей различные области технической химии, написана Вахтангом VI в его бытность в России (1724—1737). При этом им использованы и некоторые русские письменные источники. Кроме того, ряд глав книги содержит новейшие работы европейских химиков, с которыми, по-видимому, ознакомил Вахтанга VI его лейб-медик Готлиб Шобер. Доктор медицины Готлиб Шобер (1670—1739), ранее работавший лейб-медиком при Петре I, а также инспектором московской придворной аптеки и ординарным медиком при медицинской канцелярии, был в то же время превосходным химиком. Еще в 1717 году им были проведены первые в России химико-аналитические исследования некоторых минеральных источников Северного Кавказа. Им же были открыты богатые залежи

серы на юге России, для разработки которых по указу Петра I был построен завод.

Примечательно, что кроме связи с химиками, Вахтанг VI имел тесные контакты и с представителями других естественно-научных дисциплин. Он принимал деятельное участие в работе группы ученых при Петербургской Академии наук по изучению научного наследия Востока. В этой группе участвовали Д. Бернулли (1700—1782), Л. Эйлер (1707—1783), Г. В. Крафт (1701—1754), З. Т. Байер (1694—1738), Ф. Х. Майер (1697—1729) и другие всемирно известные ученые. Вместе с руководителем этой группы, выдающимся ученым XVIII в. Ж.-Н. Делилем (1688—1768) Вахтанг VI редактировал труд Улугбека и совершенствовал франко-арабо-персидско-грузинскую астрономическую терминологию.

Знаменательным событием в жизни Грузии второй половины XVIII в. явилась научная экспедиция Петербургской Академии наук (1771—1772), возглавляемая многогранно образованным ученым, акад. И. А. Гюльденштадтом (1745—1781). Именно он заложил основы работ по изучению природных богатств края — как Восточной, так и Западной Грузии. Им досконально было изучено состояние горнодобывающего, металлоплавильного, порохового, красильного и других химических промыслов. И. А. Гюльденштадт является первым ученым, проведшим химико-аналитические исследования знаменитых серных источников Тбилиси и научно обосновавшим их лечебную ценность.

Более обстоятельные исследования природных богатств Грузии были проведены в 1799—1800 гг. специальной экспедицией под общим руководством видного русского химика и государственного деятеля, почетного члена Петербургской Академии наук А. А. Мусина—Пушкина (1760—1805). В 1801—1805 гг. А. А. Мусин—Пушкин в должности «главноначальствующего экспедиции для устроения горного производства в Грузии» руководил реорганизацией горно-металлургических производств Грузии. В Тбилиси им была основана первая в Закавказье химическая лаборатория, на месте исследовавшая различные минералы и руды. В этой же лаборатории А. А. Мусин—Пушкин проводил и научные исследования. Часть его известных работ по платине (очистка платины от железа, синтез сернистой и гремучей платины и т. д.) была выполнена именно в Тбилисской лаборатории.

Тбилисская лаборатория функционировала и после смерти А. А. Мусина—Пушкина, вначале при Монетном дворе, а затем при пробирной палате. Руководил ею со дня основания в течение нескольких десятилетий сподвижник А. А. Мусина—Пушкина химик А. М. Карпинский. В конце 60-х годов XIX в. центр химических исследований природных богатств Грузии и Кавказа переместился во вновь созданную специальную лабораторию. Возглавил ее один из известнейших химиков России, в дальнейшем член-корреспондент Петербургской Академии наук Г. В. Струве (1822—1908). Лаборатория осуществляла анализы, необходимые для развития горнозаводского дела и сельского хозяйства на Кавказе и занималась распространением полезных химических знаний. Вместе с этим, в этой лаборатории Г. В. Струве проводил работы научно-исследовательского характера. В своем знаменитом руководстве «Основы химии» Д. И. Менделеев часто ссылается на труды Г. В. Струве, выполненные в Тбилисской лаборатории.

В начале XIX в. многие грузины переселяются на постоянное жительство в центры культурной и научной жизни России — Москву и Петербург. Большинство из них, успешно овладев научными знаниями, внесли немалый вклад в сокровищницу отечественной науки. Среди них в первую очередь необходимо назвать Давида Батонишвили (1767—1819), одного из самых активных деятелей по распространению в Грузии естественно-научных знаний. В 1818 году в Петербург-

ге он окончил работу над учебником «Сокращенная физика», которую издал в Грузии. Труд составлен на основе различных русских учебников, в частности, «Курса физики» П. Гиляровского. В нем довольно широко представлены главы по химии (по практике тех времен — курс химии входил в учебники по физике). Этот учебник сыграл важную роль в деле распространения химических знаний среди грузинской молодежи.

В начале XIX в. в России плодотворно работал Е. Г. Челиев (Челидзе) (1771—1839) изобретатель твердеющего в воде цемента. В 1825 г. Е. Г. Челиев (Челидзе) опубликовал книгу о цементе, в которой изложил не только практические данные, но и химические основы получения цемента. Интересно отметить, что в принципе по способу Е. Г. Челиева (Челидзе) цемент изготавливают и до сих пор.

В развитии отечественной науки и техники особое место отводится первостепенным исследованиям П. Р. Багратиони (1818—1876). Именно он разработал принцип создания сухих гальванических элементов. Ему же принадлежит и способ извлечения благородных металлов цианидным методом.

П. Р. Багратиони открыл неизвестный ранее минерал, который вследствие вошел в мировую литературу под названием «Багратионита». П. Р. Багратиони плодотворно сотрудничал с такими выдающимися представителями русской науки, как академик Б. С. Якоби (1801—1874) и Э. Х. Ленц (1804—1865), химик П. И. Евреинов (1812—1849). Будучи генерал-губернатором Прибалтийских стран, П. Р. Багратиони оказывал большую помощь делу народного образования. По его настоянию Рижский политехникум был переведен на государственное обеспечение с предоставлением тех же прав, что и у Петербургского высшего технического училища.

Среди грузинских ученых XIX в., стоявших у истоков современной химической науки и получивших всеобщее признание, в первую очередь следует отметить заслуженного профессора и ректора Новороссийского (Одесского) университета В. М. Петриашвили (1842—1908). Выдающемуся ученому, специалисту по технической химии и переработке сельскохозяйственных продуктов, В. И. Петриашвили принадлежат большие заслуги в деле воспитания молодежи, в изучении природных богатств Грузии, создании первых учебников на грузинском языке и составлении технической терминологии.

В Новороссийском (Одесском) университете работал также Александр (Саба) Клдиашвили (1873—1905) — автор первого грузинского учебника по неорганической химии. А. Клдиашвили погиб во время революции 1905 года.

Ближайшим соратником профессора В. М. Петриашвили являлся известный ученый-химик, автор ряда классических трудов по неорганической и органической химии, профессор Новороссийского (Одесского) университета, а в последующем — один из основателей и первый ректор Тбилисского университета Петр Григорьевич Меликишвили (1850—1927). Известно, как высоко ценил Д. И. Менделеев исследования П. Г. Меликишвили, который своими работами способствовал укреплению периодического закона.

В. М. Петриашвили и П. Г. Меликишвили более 40 лет проработали в Одесском университете, заслужив всеобщее признание, как ученые и прогрессивные общественные деятели.

Корифеи отечественной науки, академики Н. Д. Зелинский, Л. В. Писаржевский, А. Е. Ферсман, профессора П. И. Петренко-Критченко, А. Безредко и др. считали себя учениками П. Г. Меликишвили.

На традициях естественно-научного факультета Новороссийского (Одесского) университета выросли многие известные ученые-химики: основатель фармацевтической науки и производства в Грузии академик АН ГССР И. Г. Кутателадзе, профессора Я. П. Мосешвили, К. М.

Амираджиби, доценты П. И. Карумидзе, А. И. Чхенкали, Герой социалистического труда, заслуженный деятель среднего химического образования Н. А. Джапаридзе, А. Имнадзе, Г. Нозадзе и др.

Гордостью грузинской науки являются труды выпускников Петроградского университета.

Г. Н. Николадзе (1889—1931), доктор Сорбоннского университета, профессор Тбилисского университета и Грузинского политехнического института, один из основоположников грузинской математической школы, металлург и химик, в 1928 г. создал в Тбилиси первую в Советском Союзе опытную установку по выплавке ферросплавов. Им же был составлен первый проект азотнокислого завода.

Велики заслуги профессоров Р. Н. Николадзе (1884—1980), М. С. Бекая (1887—1964), Я. П. Мосешвили (1876—1968), М. И. Шаламберидзе (1885—1958), Н. С. Цицишвили (1889—1970), А. Д. Картвелишвили (1883—1950), И. Д. Беридзе в деле преподавания химии в высших учебных заведениях.

Плодотворную работу провел в лабораториях акад. Н. Д. Зелинского и акад. Н. Д. Прянишникова, воспитанник Тбилисского университета проф. Ш. Р. Цинцадзе (1901—1937).

Прославленный советский геолог, один из основоположников грузинской геолого-минералогической школы академик АН ГССР А. А. Твалчрелидзе (1881—1957 гг.) известен и своими работами по химической технологии. Ученик В. И. Вернадского, будучи еще студентом естественного отделения Московского университета, А. А. Твалчрелидзе провел важные исследования месторождений грузинских бентонитов, установил их химический состав, изучил свойства. Он разработал и внедрил рациональную технологию применения отбеливающих глин. В результате этих работ наша страна была избавлена от импорта дорогостоящего фторида. Он является автором ряда учебников на русском и грузинском языках.

Московский университет окончил акад. АН ГССР А. Н. Джавахишвили (1875—1973), который проводил научные исследования и в течение ряда лет читал курс химии в том же университете, на Высших женских курсах и в Коммерческом институте.

Один из первых грузинских химиков-технологов К. И. Маджагадзе (1896—1938) окончил курс Московского высшего технического училища. Им проведены важные научно-исследовательские и технологические работы по химической переработке марганцевого сырья Грузии и получению марганцевых соединений.

В высших учебных заведениях и научно-исследовательских институтах республики работал И. П. Бурджанадзе (1884—1950) — воспитанник Московского высшего технического училища. Он является автором проекта ряда заводов пищевой промышленности.

Воспитанник Харьковского политехнического института был известный деятель технического образования в Грузии проф. В. М. Какабадзе (1888—1968).

В развитии химико-технологической науки нашей республики большие заслуги имеют русские инженеры — химики-технологи, которые до революции и, особенно, после Великой Октябрьской социалистической революции бок о бок плодотворно работали с грузинскими химиками.

Химик-технолог проф. С. С. Филатов (1879—1960) выпускник Московского высшего технического училища с 1920 г. читал лекции в ТГУ, а позже заведовал кафедрой пирогенных процессов Химико-технологического института. С. С. Филатов вместе с академиком АН ГССР А. А. Твалчрелидзе принял деятельное участие в изучении уникальных природных адсорбентов — монтморилонитовых глин и в деле их промышленного освоения.

В 1928 г. в Тбилиси был приглашен ученик П. Г. Меликишвили известный ученый, академик Л. В. Писаржевский (1874—1938), который с 1929 г. был первым директором Научно-исследовательского химического института (ныне Институт физической и органической химии им. П. Г. Меликишвили АН ГССР).

Во вновь организованный институт из Украины перешли работать ведущие ученые в области неорганической и физической химии профессора М. А. Розенберг, В. А. Ройтер, Ф. И. Березовская, В. Я. Данин. Через некоторое время к ним присоединился проф. И. В. Тананаев (впоследствии академик), который, работая в АН СССР с 1935 г., продолжает активно и весьма плодотворно сотрудничать с грузинскими химиками. Под его руководством выросли многие химики нашей республики.

В тридцатые и последующие годы плодотворной оказалась практика командировок молодых грузинских химиков-исследователей в передовые научные центры Советского Союза с целью овладения новейшими научными достижениями. В результате большой помощи выдающихся советских ученых, сформировались актуальные направления научной деятельности ряда наших известных ученых.

В те же тридцатые и последующие годы в республике начала развиваться промышленность и в том числе химическое производство. При этом крепли творческие связи химиков Грузии с химиками союзных республик. Особенно плодотворной являлась помощь известных русских ученых в грозные годы Великой Отечественной войны в деле разработки совместных актуальных проблем химии и химической технологии. Следует отметить ответственную работу химиков-технологов, воспитанников грузинских высших учебных заведений во всесоюзных исследовательских институтах и на производстве.

Традиции научного сотрудничества грузинских химиков с учеными Москвы, Ленинграда, Киева, Харькова, Новосибирска и других городов нашей страны еще больше углубились в послевоенные годы. Сегодня ученые-химики республики в своей деятельности тесно связаны с АН СССР, МГУ и др. вузами, отраслевыми институтами и научно-исследовательскими учреждениями и промышленными объектами страны. Результатом этих плодотворных традиций являются подготовка стажеров-исследователей, аспирантов, совместные работы и внедрение и др.

Химики Грузии свято берегут и приумножают замечательные традиции многолетнего сотрудничества. Сегодня, когда единая научно-техническая политика приобретает решающее значение, грузинские химики вместе с химиками всей нашей страны и, в первую очередь, с русскими химиками успешно трудятся для претворения в жизнь исторических решений XXVI съезда КПСС, ноябрьского (1982) и июньского (1983) Пленумов ЦК КПСС.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.264. 656

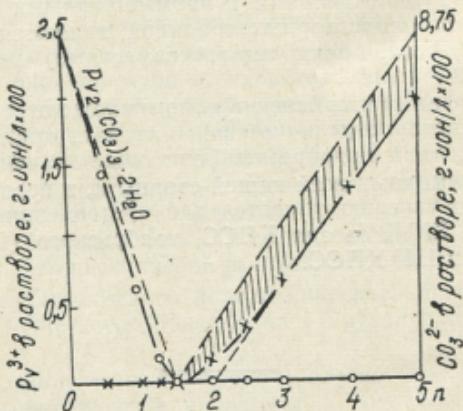
Н. В. МЗАРЕУЛИШВИЛИ, Е. Г. ДАВИТАШВИЛИ, В. П. НАТИДЗЕ

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМ
 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 - \text{M}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{NH}_4^+, \text{Na}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$)

Исследование систем, состоящих из ионов празеодима и карбонатов щелочных металлов и аммония в водной среде, проводили для выявления характера взаимодействия между реагирующими компонентами, установления состава и областей существования образующихся при этом соединений, выделения в индивидуальном состоянии и их изучения.

Методика эксперимента, анализа растворов и твердых фаз аналогична описанной ранее [1]. Опыты проводились при постоянной концентрации $\text{Pr}^{3+} = 0,025 \text{ г-ион/л}$ и переменной концентрации CO_3^{2-} . Молярное отношение $\text{CO}_3^{2-} : \text{Pr}^{3+}$ в исходных смесях, обозначаемое далее через n , изменялось в широких пределах.

Результаты исследования системы $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 - (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ представлены на рис. 1. Графики, отражающие изменение концентрации ионов празеодима в системах с карбонатами натрия, рубидия и цезия, не приводятся ввиду полной аналогии с системой с карбонатом аммония.

Рис. 1. Остаточные концентрации Pr^{3+} (○), CO_3^{2-} (×)

Согласно полученным данным, взаимодействие растворов нитрата празеодима с карбонатами щелочных металлов и аммония приводит к образованию (в виде твердых) фаз трех типов соединений: основной соли состава $\text{Pr}(\text{OH})_{0,2}(\text{CO}_3)_{1,4} \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}^*$, нормального

* Основная соль в системе образуется вследствие гидролиза карбонатов щелочных металлов.

карбоната $\text{Pr}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и комплексной соли $M[\text{Pr}(\text{CO}_3)_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{NH}_4^+$, Na^+ , Rb^+ , Cs^+). Твердые фазы были выделены в индивидуальном состоянии и теоретический состав, установленный графическим путем, подтвержден химическим, термографическим и ИК-спектропсокопическим анализами.

Основная соль празеодима $\text{Pr}(\text{OH})_{0.2}(\text{CO}_3)_{1.4} \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ во всех исследуемых системах образуется в интервале $n = 0.5$ до $n = 1$. Относительно широкий интервал соотношений реагирующих веществ от $n > 1$ до $n < 2$ соответствует выделению в твердой фазе нормально-го карбоната празеодима $\text{Pr}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При значении $n \geq 2$ образуется комплексный карбонат празеодима $M[\text{Pr}(\text{CO}_3)_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, состав которого с увеличением концентрации $M_2\text{CO}_3$ не меняется.

Ниже приводятся результаты химического анализа $\text{Pr}(\text{OH})_{0.2}(\text{CO}_3)_{1.4} \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pr}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, выделенных при $n = 1.0$ и $n = 1.5$ соответственно.

Для $\text{Pr}(\text{OH})_{0.2}(\text{CO}_3)_{1.4} \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ найдено, %: Pr — 45,56; OH^- — 1,10; CO_3^{2-} — 27,15; H_2O — 26,20. Вычислено, %: Pr — 45,82; OH^- — 1,10; CO_3^{2-} — 26,84; H_2O — 26,24.

Для $\text{Pr}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ найдено, %: Pr — 53,26; CO_3^{2-} — 35,93; H_2O — 10,81. Вычислено, %: Pr — 53,31; CO_3^{2-} — 36,13; H_2O — 10,56.

Результаты химического анализа выделенных в исследуемых системах комплексных соединений празеодима представлены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты химических анализов твердых фаз, выделенных в системах
 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 - M_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$

Найдено, %				Вычислено, %				Состав осадка
M	Pr	CO_3^{2-}	H_2O	M	Pr	CO_3^{2-}	H_2O	
$M = \text{NH}_4^+$								
4	5,90	44,34	37,83	11,93	5,71	44,74	38,10	11,45
$M = \text{Na}^+$								
4	5,93	37,30	31,89	24,78	6,15	37,68	32,09	24,08
$M = \text{Rb}^+$								
4	19,00	31,42	25,82	23,76	18,81	31,00	26,40	23,79
$M = \text{Cs}^+$								
4	26,80	28,37	24,21	20,62	26,48	28,07	23,91	21,54

Согласно результатам термографических исследований $\text{Pr}(\text{OH})_{0.2}(\text{CO}_3)_{1.4} \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ (рис. 2), термическое разложение гидроксо-карбоната празеодима происходит ступенчато. На термограмме первый эндотермический эффект связан с частичной потерей кристаллизацион-

ной воды. Нагревание образца до 410° приводит к полной дегидратации. При переходе к безводной соли гидроксильная группа не разрушается, в связи с чем ИК-спектр, снятый на UR-20 в КBr, для $\text{Pr}(\text{OH})_{0.2} \cdot (\text{CO}_3)_{1.4}$ характеризуется интенсивной полосой поглощения при 3450 cm^{-1} , относящейся к валентным колебаниям гидроксильной группы. Дальнейшее нагревание соли до 440° приводит к разложению OH-группы с одновременной декарбонизацией образца. При повышении температуры до 500° происходит полное разложение соли с обра-

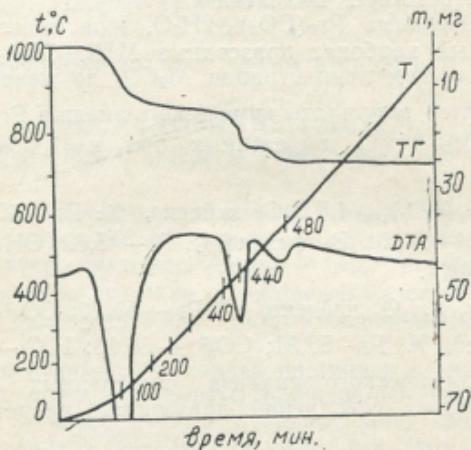


Рис. 2. Термогравиограмма $\text{Pr}(\text{OH})_{0.2}(\text{CO}_3)_{1.4} \cdot 4.5 \text{ H}_2\text{O}$

зованием окиси празеодима Pr_6O_{11} . При термическом разложении $\text{Pr}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $M/\text{Pr}(\text{CO}_3)_2/x\text{H}_2\text{O}$ в первой стадии процесса происходит обезвоживание соли, а затем разложение карбонатной части образца. Конечным продуктом термолиза нормального карбоната празеодима является Pr_6O_{11} , а для дикарбонатов щелочных металлов смешанная окись $M_2\text{O} \cdot \text{Pr}_6\text{O}_{11}$.

При термическом разложении $\text{NH}_4[\text{Pr}(\text{CO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, в отличие от рассматриваемых выше солей, помимо воды и углекислого газа выделяется и аммиак. Сопоставление дериватограммы с ИК-спектром поглощения нагретой до 290° соли показало, что в начале термолиза теряется кристаллизационная вода, а ионы NH_4^+ сохраняются. Сказанное подтверждается тем, что ИК-спектр поглощения обезвоженной соли полностью совпадает со спектром исходного соединения. Начиная с 290° , происходит удаление аммиака и декарбонизация соли, которая заканчивается при 600° .

Выделенные в системах комплексные карбонаты щелочных металлов и аммония общего вида $M[\text{Pr}(\text{CO}_3)_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ в избытке соответствующего осадителя практически не растворяются, чем они в значительной степени отличаются от аналогичных солей элементов иттриевой группы [2, 3].

Сопоставление результатов исследования систем $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 - M_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{NH}_4^+, \text{Na}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$) показывает, что механизм образования карбонатов празеодима во всех случаях протекает однотипно. Основным регулирующим фактором для получения карбонатов празеодима заданного состава является соотношение реагирующих веществ в исходной смеси.

$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 - \text{M}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{NH}_4^+, \text{Na}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$) ნისამის კვლევა

რეზიუმე

შესწავლილია სისტემები $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 - \text{M}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{NH}_4^+, \text{Na}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$). ნაჩვენება, რომ პრაშეოდიმის ნიტრატის ტუტე მეტალებისა და ამონიუმის კარბონატებთან ურთიერთქმედების დროს მყარი ფაზის სახით წარმოიქმნება სამი ტიპის ნაერთი ფუძე მარილი $\text{Pr}(\text{OH})_{0,2}(\text{CO}_3)_{1,4} \cdot 4,5 \text{H}_2\text{O}$ ნორმალური კარბონატი $\text{Pr}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ და კომპლექსური მარილი $\text{M}[\text{Pr}(\text{CO}_3)_2] \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{NH}_4^+, \text{Na}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$). მყარი ფაზები გამოყოფილია ინდივიდუალური სახით და მათი ორორიული შედგენილობა, დადგნილი გრაფიკული გზით, დადასტურებულია ქიმიური, თერმოგრაფიული და ინფრაჭიმული სპექტროსკოპული მეთოდებით.

N. V. MZAREULISHVILI, E. G. DAVITASHVILI, V. P. NATIDZE

STUDIES OF THE SYSTEM $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 - \text{M}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{NH}_4^+, \text{Na}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$)

Summary

The systems $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 - \text{M}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{NH}_4^+, \text{Na}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$) have been studied. It is shown that interaction between praseodymium nitrate with carbonates of alkali metals and ammonium at 25°C results in the formation of solid phases of three types of compounds: the basic salt $\text{Pr}(\text{OH})_{0,2}(\text{CO}_3)_{1,4} \cdot 4,5 \text{H}_2\text{O}$ the normal carbonate $\text{Pr}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ and the complex salt $\text{M}[\text{Pr}(\text{CO}_3)_2] \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{NH}_4^+, \text{Na}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$). The solid phases have been isolated in the individual state and the theoretical composition found by means of graphs is confirmed by chemical, thermographical and IR-spectroscopic analyses.

ლიტერატურა — REFERENCES

1. Мзареулишвили Н. В. Сообщения АН ГССР, 67, 3, 593 (1972).
2. Мзареулишвили Н. В., Давиташвили Е. Г., Натидзе В. П. Сообщения АН ГССР, 75, 3, 601 (1974).
3. Мзареулишвили Н. В., Натидзе В. П. Известия АН ГССР, серия химич., 2, 14 (1976).



ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.324.1 : 547.441

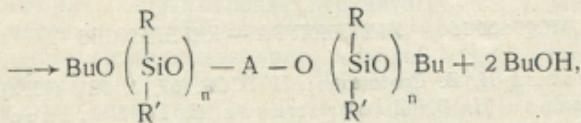
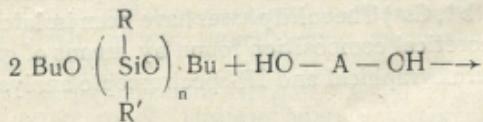
Н. Д. МЕГРЕЛИДЗЕ, Л. М. ХАНАНАШВИЛИ, Ц. Н. ВАРДОСАНИДЗЕ,
Н. И. ЦОМАЯ, Г. А. НОГАИДЕЛИ

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ НЕКОТОРЫХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

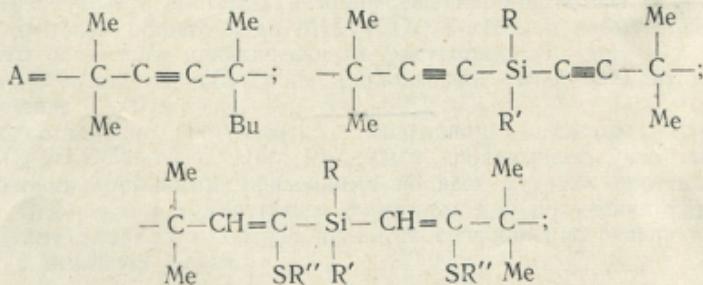
Эпоксидные олигомеры с силоксановыми цепями молекул обладают высокой реакционной способностью и находят широкое применение в различных областях народного хозяйства [1, 2]. В частности, кремнийорганические эпоксидные олигомеры используются как модификаторы эпоксициановых смол [3].

Для получения кремнийорганических эпоксидных олигомеров нами были синтезированы эпоксикремнийорганические эфиры ацетилено-вого ряда и меркаптосодержащие диглицидные эфиры этиленового ряда.

Исходные бис(бутоксициднорганосилоксимеркаптоэтиленил)диоргансиланы были получены реакцией гетерофункциональной конденсации диглициднорганосиланов и L,w-диглициднорганосилоксимеркаптосодержащими этиленовыми γ-гликолями в присутствии катализатора бутилата натрия по реакции

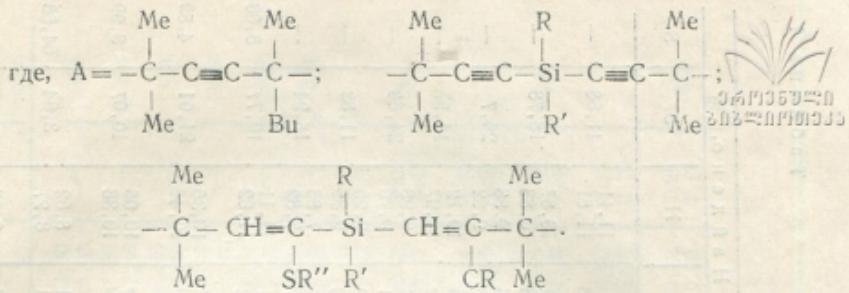


где, $n=1,3,4$. $\text{R}=\text{R}'=\text{Me}$; $\text{R}=\text{Me}$, $\text{R}'=\text{Ph}$.



$\text{R}=\text{R}'=\text{Me}$; $\text{R}=\text{Me}$, $\text{R}'=\text{Ph}$; $\text{R}''=-\text{C}_6\text{H}_{13}$; $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$.

$n=1, 3, 4$. $\text{R}=\text{Me}$, $\text{R}'=\text{Me}$; $\text{R}=\text{Me}$, $\text{R}'=\text{Ph}$.

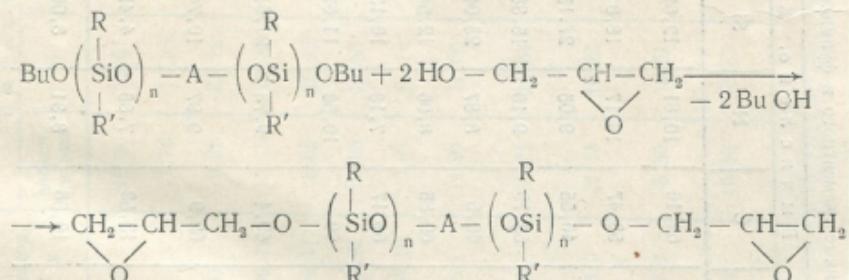


где

$$R = \text{Me}, R' = \text{Me}; R = \text{Me}, R' = \text{Ph}, R'' = -\text{C}_6\text{H}_{13}; -\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5.$$

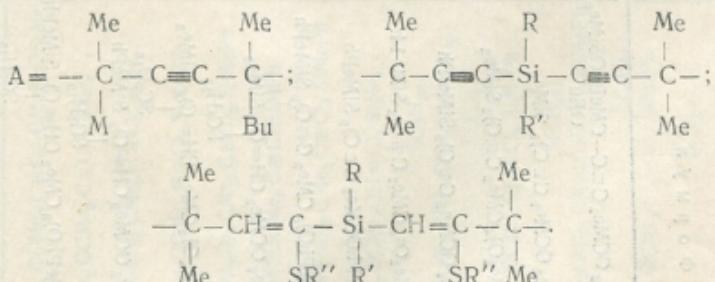
Ход гетерофункциональной конденсации контролировали по данным ИК-спектроскопии. В начале реакции в ИК-спектрах наблюдаются полосы поглощения в области 3200—3400 см⁻¹, характерные для гидроксильных групп, которые по ходу реакции постепенно уменьшаются. Исчезновение указанной полосы поглощения свидетельствует о завершенности реакции. Характеристика полученных бис(бутоксидиорганосилоксиацетилинил)диорганосиланов и бис(бутоксидиорганосилоксимеркаптоэтилинил)диорганосиланов приведены в табл. 1.

Синтез кремнийорганических эпоксидных олигомеров был осуществлен взаимодействием бис(бутоксидиорганосилоксиацетилинил)диорганосиланов или бис(бутоксидиорганосилоксимеркаптоэтилинил)диорганосиланов с глицидолом в присутствии 0,1% пиридина при 115—120°C и мольном соотношении дигидроксисилоксан: глицидол 1:4 по реакции



где,

$$n = 1, 3, 4. \quad R = \text{Me}, \quad R' = \text{Me}; \quad R = \text{Me}, \quad R' = \text{Ph}.$$



$$\text{где, } R = \text{Me}, R' = \text{Me}; R = \text{Me}, R' = \text{Ph}; R'' = -\text{C}_6\text{H}_{13}, -\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5.$$

Выход кремнийорганических эпоксидных олигомеров высок и составляет 96—98%.

Данные элементного и функционального анализа

№ нр	Ф о р м у л а	В и ч и с л е н и е, %					Брутто- формула	Н а й д е н и е, %				
		Бутекс гр.	C	H	Si	S		Бутекс гр.	C	H	Si	S
1	BuO SiMe ₂ OCMe ₂ C≡C—CMeBeOSiMe ₂ OBu	38,5	62,16	10,81	12,61	—	C ₂₀ H ₄₂ Si ₂ O ₄	37,6	63,8 63,58	11,11 11,81	11,68	—
2	(BuO SiMe ₂ OCMe ₂ C≡C) ₂ SiMe ₂	24,15	58,47	10,17	18,8	—	C ₂₀ H ₄₀ Si ₂ O ₄	24,82	60,12 60,08	10,87 10,83	16,78	—
3	(BuO (SiMe ₂ O) ₂ CMc ₂ C≡C) ₂ SiMe ₂	12,28	46,55	9,05	27,15	—	C ₂₀ H ₄₄ Si ₂ O ₁₀	13,4	46,46 45,08	9,88 9,62	26,7	—
4	(BuOSiMe ₂ OCMe ₂ C≡C) ₂ SiMePh	20,88	63,79	9,16	15,38	—	C ₂₀ H ₄₂ Si ₂ O ₄	21,22	65,79 64,02	10,12 10,07	14,57	—
5	(BuO (SiMe ₂ O) ₂ CMc ₂ C≡O) ₂ SiMePh	11,49	49,6	8,87	25,04	—	C ₂₀ H ₄₀ Si ₂ O ₁₀	10,52	50,24 50,71	9,98 9,76	24,68	—
6	(BuO SiMePhOCMe ₂ C≡Cl) ₂ SiMePh	17,01	69,85	8,06	12,54	—	S ₂₀ H ₄₄ Si ₂ O ₄	17,86	70,28 70,58	9,29 9,36	11,82	—
7	(BuO (SiMePhO) ₂ CMc ₂ C≡Cl) ₂ SiMePh	9,38	66,17	7,16	16,13	—	S ₂₀ H ₄₂ Si ₂ O ₄	8,47	67,7 67,27	7,86 7,82	15,34	—
8	(BuO SiMe ₂ OCMe ₂ CH=C ₂) ₂ SiMe ₂	15,83	60	10,56	11,67	8,89	C ₂₀ H ₄₂ Si ₂ O ₄ S ₂	15,02	61,21 61,12	11,11 11,62	10,77	8,08
9	(BuO (SiMe ₂ O) ₂ CMc ₂ CH=C ₂) ₂ SiMe ₂	9,78	49,4	9,78	21,61	5,49	C ₂₀ H ₄₂ Si ₂ O ₁₂ S ₂	8,84	50,64 50,58	10,36 10,46	21,01	4,59
10	(BuOSiMe ₂ OCMe ₂ CH=C ₂) ₂ SiMePh	14,58	62,9	9,97	10,74	8,18	C ₂₀ H ₄₀ Si ₂ O ₄ S ₂	13,78	63,18 63,42	10,06 10,38	10,07	8,99
11	(BuO (SiMePhO) ₂ CMc ₂ CH=C ₂) ₂ SiMePh	7,86	13,52	7,86	4,41	65,3	C ₂₀ H ₄₂ Si ₂ O ₄ S ₂	7,01	13,11 13,01	8,62 8,27	3,64	64,58
12	(BuOSiMe ₂ OCMe ₂ CH=C ₂) ₂ SiMePh	14,36	10,58	8,31	8,06	64,99	C ₂₀ H ₄₀ Si ₂ O ₄ S ₂	13,80	11,26 11,18	8,68 8,81	7,98	64,14

Характеристика кремнийорганических эпоксидных олигомеров

Таблица 1

№ нр	Фо рмула	Выход, %	Вычисление, %*				Брутто- формула	Найдено, %			
			эпокс. группа	Si	S	молек. веса		эпокс. группа	Si	S	молек. веса
1	BnOSiMe ₂ OCMe ₂ C≡C—CMeBnOSiMe ₂ OBr	98	19,36	12,61	—	444	C ₂₁ H ₄₀ Si ₂ O ₄	19,72	11,80	—	427
2	(BnOSiMe ₂ OCMe ₂ C≡C ₂) ₂ SiMe ₂	97,3	17,76	17,35	—	484	C ₂₂ H ₄₀ Si ₂ O ₄	19,87	11,83	—	478
3	(BnO(SiMe ₂ O) ₂ CMe ₂ C≡C ₂) ₂ SiMe ₂	97	9,26	27,15	—	928	C ₂₂ H ₄₀ Si ₂ O ₁₂	10,17	26,28	—	919
4	(BnOSiMe ₂ OCMe ₂ C≡C ₂) ₂ SiMePh	96,12	15,75	15,38	—	546	C ₂₂ H ₄₀ Si ₂ O ₄	15,66	15,87	—	548
5	(BnO(SiMe ₂ O) ₂ CMe ₂ C≡C ₂) ₂ SiMePh	96,17	8,68	25,45	—	990	C ₂₂ H ₄₀ Si ₂ O ₁₂	9,58	26,27	—	985
6	(BnOSiMePhOCMe ₂ C≡C ₂) ₂ SiMePh	97,92	12,83	12,53	—	670	C ₂₂ H ₄₀ Si ₂ O ₄	13,28	12,12	—	679
7	(BnO(SiMePhO) ₂ CMe ₂ C≡C ₂) ₂ SiMePh	96,19	6,91	16,14	—	1214	C ₂₂ H ₄₀ Si ₂ H ₁₆	6,21	17,20	—	—
8	(BnOSiMe ₂ OCMe ₂ CH=C ₂) ₂ SiMe ₂	98	11,94	11,66	8,88	720	C ₂₂ H ₄₀ Si ₂ O ₄ S ₂	11,42	12,43	9,02	708
9	(BnO(SiMe ₂ O) ₂ CMe ₂ CH=C ₂) ₂ SiMe ₂	98	7,21	21,64	5,49	1164	C ₂₂ H ₄₀ Si ₂ O ₁₂ S ₂	6,48	21,36	4,61	—
10	(BnOSiMe ₂ OCMe ₂ CH=C ₂) ₂ SiMePh	96,9	11,11	10,85	8,26	774	C ₂₂ H ₄₀ Si ₂ O ₄ S ₂	10,19	11,42	7,47	760
11	(BnO(SiMePhO) ₂ CMe ₂ CH=C ₂) ₂ SiMePh	97,7	5,39	13,51	4,41	1160	C ₂₂ H ₄₀ Si ₂ O ₁₂ S ₂	5,50	13,80	3,78	—
12	(BnOSiMe ₂ OCMe ₂ CH=C ₂) ₂ SiMePh	98	10,83	10,57	8,06	794	C ₂₂ H ₄₀ Si ₂ O ₄ S ₂	10,03	9,82	7,96	812



Полученные кремнийорганические эпоксидные олигомеры вещества сиропообразной консистенции, строение которых подтверждено ИК-спектрами.

В ИК-спектрах наблюдаются полосы поглощения в области 2240—2247 см⁻¹ и 1620 см⁻¹, характерные для тройной и двойной связи соответственно деформационные колебания в области 920—845 см⁻¹, характерные для эпоксидного кольца.

Элементный состав, молекулярные массы и выход синтезированных олигомеров приведены в табл. 2.

Отверждение диглицидных эфиров осуществляли при комнатной температуре полиэтиленполиамином, а при 150—160° — п-фенилендиамином, 4,4'-диаминодиренилметионом; 4,4'-диаминосульфоном, 4,4'-диаминодифенилоксидом, бородифенилсилоксаном.

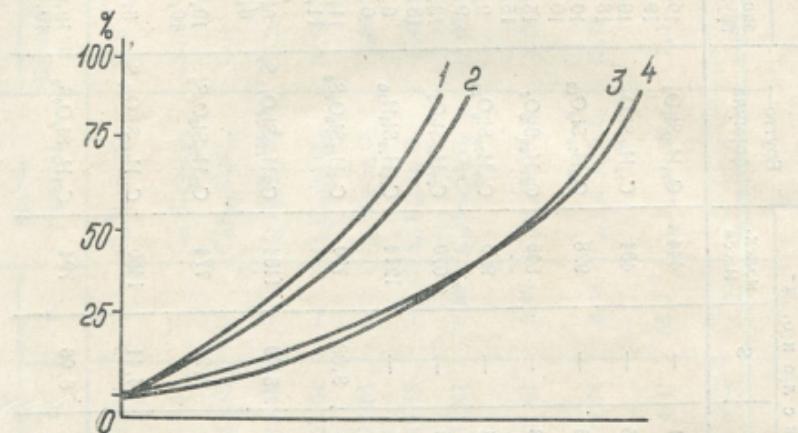


Рис. 1. Зависимость выхода гель-фракций кремнийорганических эпоксидных олигомеров от продолжительности структурирования

Как видно из данных рис. 1, скорость структурирования бис(эпоксидорганосилоксимеркаптоэтиленил)диорганосиланов (кривые 1, 2) в присутствии 4,4'-диаминодифенилоксида и бородифенилсилоксана протекает быстрее, чем в случае бис(эпоксисилоксиацетиленил)диорганосиланов (кривые 3, 4), что, по-видимому, объясняется влиянием меркаптогруппы.

Бис(эпоксидиметилсилоксиацетиленил)диметилсилан (табл. 2, вещество 2) был испытан в качестве модификатора промышленной эпоксидановой смолы марки ЭД-20.

Из данных табл. 3 видно, что испытанный кремнийорганический диглицидный эфир обладает относительно высокой теплостойкостью (182°) и эластичностью. Предел прочности модифицированной смолы равен 81,0 МПа, а относительное удлинение достигает 12,0 %.

Термогравиметрический анализ структурированных полимеров при скорости подъема температуры 10 $\frac{\text{град}}{\text{мин.}}$ показал, что потеря массы зависит как от строения кремнийорганического эпоксидного олигомера, так и от состава отвердителя. Самой низкой термической стабильностью характеризуется полимер 5 (табл. 2); отверженный полиэтиленполиамином (рис. 2, кр. 1); потеря массы диглицидного эфира, отверженного п-фенилендиамином и 4,4'-диаминодифенилметаном, составляет 5—7% при температуре 200° (рис. 2, кр. 2, 3). Использование в качестве отвердителей 4,4'-диаминосульфона и 4,4'-диаминодифенилоксида повышает термостабильность отверженных полимеров. Приме-

Таблица 3

Физико-механические и диэлектрические свойства эпоксидной смолы, модифицированной эпоксикремнийорганическим олигомером ацетиленового ряда.

Теплостойкость по Вика, °С	Массовое содержание модификатора смолы, 100 масс. г	Предел прочности при разрыве, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Твердость по Бриннелю, кг/мм ²	Электрическая прочность, кВ/мм	Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте, 10 ³ Гц	Диэлектрическая проницаемость при частоте, 10 ³ Гц	Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см
156	10	715	10,0	10	91	0,022	5,92	$4,3 \times 10^{13}$
182	15	810	12,0	10	68	0,029	6,06	$4,3 \times 10^{13}$
161	10	680	10,0	12	52	0,018	5,85	403×10^{13}
165	24	52,0	9,1	14	46	0,011	5,02	$4,3 \times 10^{13}$
110	Немодифицированная смола	35,0	0,8	10	20—25	0,0045	3,90	—

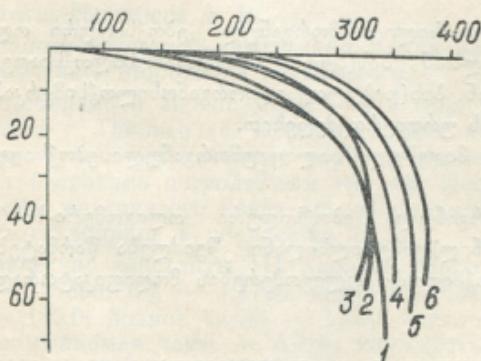


Рис. 2. Термогравиметрические кривые полимеров, отверженных полиэтиленполиамином (1), п-фенилдиамином (2), 4,4-диаминодифенилметаном (3), 4,4-диаминосульфоном (4), 4,4-диаминодифенилоксидом (5), борфенилсилоуксаном (6).

нение бородифенилсилоуксана в качестве отвердителя синтезированных эпоксидных олигомеров позволяет повысить термическую стабильность отверженных образцов полимеров.

Таким образом, установлено, что бис(эпоксиддиметилсилоуксигиденил) диметилсилан обладает высокой модифицирующей способностью и может быть использован в качестве эффективного модifikатора промышленной эпоксидной смолы.

Синтез бис(бутоксидиорганосилоксигиденил)диорганосилана.

В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой с масляным затвором, капельной воронкой, термометром и обратным холодильником поместили 0,1 моля гликоля. При энергичном перемешивании и температуре 100—110° из капельной воронки приливали 1 моль дигидроксидограносилана. Смесь нагревали в течение 3-х часов, после чего от продукта реакции отгоняли бутиловый спирт и непрореагировавшие исходные соединения. Оставшийся бис(бутоксидиорганосилоксигиденил)диорганосилан вакуумировали при остаточном давлении 1,33 мПа в течение 2 часов при температуре 80—100°C.

Синтез бис(эпоксидиметилсилоксиацетиленил)
диметилсилана.

В трехгорлую колбу помещали смесь 0,4 моля глицидола, 0,1 моля бис (бутоксициорганосилоксиацетиленил) диорганосилана и 0,1% сухого пиридина. Смесь нагревали при температуре 100°C в течение 6 часов до полного выделения бутилового спирта, а затем полученный олигомер вакуумировали при остаточном давлении 1,33 мПа до достижения постоянной величины содержания эпоксидных групп.

Тбилисский государственный
университет

Поступило 08.05.1982

Б. ШОДАЛОВИДИ, Л. КАНАНАШВИЛИ, Т. ВАРДОСАНДЗЕ, Н. СОМАИА, Г. НОГАИДЕЛИ

Чтобы изучить свойства полученных олигосилоксанов, мы исследовали их в качестве модификаторов смолы ЭД 20.

Рис. 10.2

На рисунке 10.2 показано, что олигосилоксаны обладают высокой адсорбционной способностью к смолам ЭД 20. При добавлении 10% олигосилоксана в смолу ЭД 20 ее адсорбционная способность к смоле повышается в 2 раза.

Для изучения свойств полученных олигосилоксанов мы исследовали их в качестве модификаторов смолы ЭД 20.

На рисунке 10.3 показано, что олигосилоксаны обладают высокой адсорбционной способностью к смолам ЭД 20. При добавлении 10% олигосилоксана в смолу ЭД 20 ее адсорбционная способность к смоле повышается в 2 раза.

N. J. MEGRELIDZE, L. M. KHANANASHVILI, TS. N. VARDOSANIDZE,
N. I. TSOMAIA, G. A. NOGAIDELI.

SYNTHESIS AND THE STUDY OF PROPERTIES OF SOME ORGANOSILICON OLIGOEOPOXY COMPOUNDS

Summary

The organosilicon oligomer epoxy compounds have been synthesised by the interaction of glycidol with bis(butoxydiorganosiloxyacetylenyl)diorganosilanes or with bis(butoxydiorganosiloxymerkaptoethylenyl) diorganosilanes.

The structure of obtained oligomeric organosilicon compounds has been confirmed by physico-chemical analyses. The synthesised oligomer bis(epoxydimethylsiloxyacetilenyl) dimethylsilane was tested and proved to be successfully used, as a modifying agent of manufactured resins of ED 20 type.

ЛІТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Благонравова А. А., Непомнящий А. И. Лаковые эпоксидные смолы, М., изд. «Химия», 1970.
2. Черняк К. М. Эпоксидные компаунды, М., изд. «Химия», 1967.
3. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам, М., изд. «Энергия», 202, 1973.

УДК 547.915.665.3

Ц. М. ДАЛАКИШВИЛИ, Э. П. КЕМЕРТЕЛИДЗЕ

ЛИПИДЫ КОРНЕЙ И КОРНЕВИЩ *HELLEBORUS CAUCASICUS* A. BR.— — МОРОЗНИКА КАВКАЗСКОГО

Химический состав и высокая биологическая активность липидов корней и корневищ Морозника абхазского — *Helleborus abchasicus* A. Br. [1] обусловили целесообразность исследования и другого широко распространенного на Кавказе вида этого рода — Морозника кавказского — *Helleborus caucasicus* A. Br.

В данной работе изучается химический состав нейтральных липидов корней и корневищ Морозника кавказского.

Сыре было собрано в апреле месяце 1978 года во время цветения в окрестностях г. Тбилиси (с. Цодорети). Для получения суммы липидов воздушно-сухие измельченные корни и корневища Морозника кавказского экстрагировали петролейным эфиром. После отгонки растворителя получали желтоватого цвета специфического запаха и вкуса жидкости — сумму липидов в количестве 12%.

Физико-химические константы [1] липидов Морозника кавказского таковы: d_{40}^{20} — 0,9300; n_D^{20} — 1,4720; кислотное число — 121,0; число омыления — 183,0; йодное число — 115,0; число Рейхерта-Мейля — 1,7%; неомываемая часть — 5,5%; влажность и летучие вещества — 8%; эфирное число — 62,0.

Состав липидов Морозника кавказского исследовали методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) на силикагеле КСК в системе петролейный эфир-этиловый эфир-уксусная кислота (84 : 15 : 1), параллельно со стандартными образцами. Пластиинки проявляли 10%-ным раствором фосфорномолибденовой кислоты. На ТСХ липидов обнаружены зоны, соответствующие углеводородам (Уг), эфирам стеринов (Эс), метиловым эфирам жирных кислот (МЭЖК), триацилглицеролам (ТАГ), свободным жирным кислотам (СЖК), диацилглицеролам (ДАГ), свободным стеринам (СС) и неидентифицированное соединение с R_f 0,0.

Для выделения отдельных классов 8 г суммы липидов хроматографировали на колонке (150×2 см) с силикагелем КСК. Из колонки фракции элюировали последовательно гексаном и смесью гексан-диэтиловый эфир в соотношениях 99 : 1; 97 : 3; 95 : 5; 99 : 10; 95 : 15; 80 : 20.

Полученные при этом фракции подвергали двухкратной препаративной ТСХ на силикагеле КСК — в системе — петролейный эфир-диэтиловый эфир в соотношениях (85 : 15), (95 : 5). Выделены следующие классы — Уг — 7%; ЭС — 2,5%; МЭЖК — 6,2%; ТАГ — 4,0%; СЖК — 47,0% и ДАГ + СС — 4,2%. Из последней фракции препаративной ТСХ в системе — гептан-метилэтилкетон-уксусная кислота (43 : 7 : 0,5) выделены ДАГ с R_f 0,28.

Из перечисленных липидных классов подробно анализировали сложные эфиры.

Углеводороды разделяли на субфракции А и Б препаративной ТСХ в системе петролейного эфира и проявляли реактивом Морозника. В ИК-спектре* проявляются интенсивные полосы поглощения 2870 см⁻¹ (2950 см⁻¹ (метильная группа), 750 см⁻¹ 1460 см⁻¹ 2850 см⁻¹ (алифатическая цепь).

Субфракции углеводородов анализировали на газо-жидкостном хроматографе (ГЖХ) «Varian» с пламенно-ионизационным детектором, колонка (100 × 2 мл) с 3% GE — 30 на хромосорбе W, 250—300°.

Данными ИК-спектроскопии и ГЖХ подтверждается наличие смеси углеводородов.

Метиловые эфиры жирных кислот (МЭЖК). В ИК-спектре отмечены интенсивные полосы 3010 см⁻¹ (—CH=CH—); 1170 см⁻¹

(C—O в RCOOR₁); 1740 см⁻¹ (—C=O). Отсутствуют специфичные поло-

сы для транс-изомеров 960—970 см⁻¹, а наличие полос при 730 см⁻¹ указывает на цис-конфигурацию олеиновых групп.

В ЯМР-спектре МЭЖК, снятом на спектрометре высокого разрешения в CCl₄ «Varian XL — 100», с внутренним стандартом тетраметилсилина (δ шкала) обнаруживается квинтетный сигнал 5,4 м. д. (R—CH=CH—R); квадруплет 4,1 м. д., характерный для метилен-

новых протонов этильной группы (R—CO—CH₂CH₃); 3,6 м. д. (—O—CH₃); тройчатый 2,7 м. д. (=CHCH₂CH=); тройчатый 2,1 м. д. (CH₂CH₂COOR); квадруплет 2,0 м. д. (—CH=CHCH₂CH₂); 1,58 м. д. (—CH₂CH₂COOH); 1,32 м. д. (—CH₂)_n; 0,90 м. д. (CH₃CH₂—).

Часть МЭЖК омыляли с 10% KOH, полученные жирные кислоты метилировали диазометаном.

Нативные и МЭЖК после гидролиза, как и кислоты сложных эфиров (ТАГ, ДАГ, ЭС), анализировали на газожидкостном хроматографе «Rey 105» с пламенно-ионизационным детектором, на капиллярной колонке длиной 8 м, заполненной 3% OV 101, при температуре 200°, скорость газа-носителя (He) — 50 мл/мин.

Кислоты идентифицировали по C_{уд} относительно C_{18:0} и по эквиваленту длины цепи (ЭДЦ).

По данным ИК-, ЯМР- и ГЖХ анализов в липидах корней и корневищ Морозника кавказского (таблица 1) подтверждается наличие эфиров жирных кислот, в частности, — метилпальмитата, метиллиноолеата, этиллиноолеата.

Природные метиловые и этиловые эфиры C_{16:0} и C_{18:2} ранее обнаружены нами в липидах подземных органов Морозника абхазского [2]. Кислотный состав эфиров жирных кислот липидов корней и корневищ Морозника кавказского характеризуется тоже двумя компонентами кислот, но в отличие от Морозника абхазского в них не синтезируется этилпальмитат [3].

Метиловые и этиловые эфиры жирных кислот в липидах высших растений присутствуют в весьма редких случаях [4].

Эфиры стеринов подвергали кислотному метанолизу 5% HCl, в метаноле [5]. Продукты метанолиза элюировали гексаном и разделяли препаративной ТСХ в системе гексан-диэтиловый эфир (85:15) на эфиры жирных кислот и стеринов. Пластиинки проявляли 50%-ной H₂SO₄ с нагреванием. МЭЖК анализировали ГЖХ методом (таблица 1).

* ИК-спектр снимали на UR-10.

Стерины очищали кристаллизацией в абсолютном метаноле, а затем препаративной ТСХ на силикагеле и подвергали ГЖХ анализу на приборе «Varian» с пламенно-ионизационным детектором, колонка (1500×4 мм), заполненная 3% GE—30 на хромосорбе W, при температуре 200° , скорость газа-носителя (Не) — 50 мл/мин.

ГЖХ анализ показал, что основным компонентом смеси эфиров стеринов является β -ситостерин, количество которого достигает 58,0%; остальные два пика не удалось идентифицировать.

Триглицеридную фракцию подвергали кислотному метанолизу 2,5 %-ной соляной кислоты в метаноле [5], растворитель отгоняли, смесь разделяли на МЭЖК и спирты — препаративной ТСХ на силикагеле. МЭЖК экстрагировали гексаном и анализировали ГЖХ методом (таблица 1).

Таблица 1

Жирнокислотный состав сложных эфиров корней и корневищ *Helleborus caucasicus* A. Br. (в %, ГЖХ)

Кислоты	Нативные		МЭЖК пос- ле омыления	ЭС	ТАГ	ДАГ
	МЭЖК	ЭЭЖК				
C _{9:0}	—	—	—	—	0,2	сл
C _{10:0}	—	—	—	—	1,8	сл
C _{11:0}	—	—	—	—	0,7	сл
C _{12:0}	—	—	—	—	1,4	2,0
C _{14:0}	—	—	—	—	2,6	4,3
C _{16:0}	—	—	—	65,5	56,2	23,4
C _{18:0}	—	—	—	10,1	8,3	4,3
P _{18:1}	42,3	—	43,4	9,0	12,6	26,2
C _{18:2}	51,8	5,9	56,6	15,4	16,2	39,8
Σ насыщен- ных	—	—	—	75,6	71,2	34,0
Σ ненасы- щенных	100	—	100	24,4	28,8	66,0

Спирты элюировали метанолом, ацетилировали раствором уксусного ангидрида в абсолютном этилацетате, содержащем катализическое количество хлорной кислоты [6]. Ацетаты полиолов анализировали на газожидкостном хроматографе «Хром 2» с пламенно-ионизационным детектором, колонка (2000×3 мм) с 10% Реплекс — 400 на хромосорбе W, $t = 140^\circ$. Скорость газа-носителя (азота) — 60 мл/мин. Идентификацию ацетатов полиолов проводили, сравнивая их с достоверными образцами.

По данным ГЖХ анализа в триглицеридной фракции липидов корней и корневищ Морозника кавказского обнаружен только глицерин, а липиды корней и корневищ Морозника абхазского наряду с эфирами глицерина содержат редко встречающиеся в природе диольные липиды [2].

Жирные кислоты диаглицеролов анализировали подобно ТАГ. Отнесение фракции к классу ДАГ подтвердили ИК- и ЯМР-спектральным анализом [4]. По сравнению с триацилглицеролами кислоты этого класса больше представлены ненасыщенными компонентами C_{18:2} и C_{18:1}.

Как видно из приведенных выше данных, жирнокислотный состав сложных эфиров разнообразнее.

Фракции ДАГ и МЭЖК обогащены ненасыщенными кислотами, а во фракциях ЭС и ТАГ преобладают насыщенные.

Для исследования общих стеринов сумму липидов Морозника кавказского омыляли 25 %-ным раствором KOH [8], неомыляемую часть извлекали гексаном, растворитель отгоняли. Сумму стеринов трехкратно перекристаллизовывали в абсолютном метаноле. По данным ГЖХ липиды Морозника кавказского содержат 65% β-ситостерина, 22,0% стигмастерина и 13% неидентифицированного соединения.

Как уже отмечалось выше, во фракции эфиров стеринов обнаружены β-ситостерин и два неидентифицированных соединения, как и в эфирах стеринов Морозника абхазского [3], в сумме липидов Морозника кавказского дополнительно найден стигмастерин. Липиды корней и корневищ Морозника кавказского обращают на себя внимание довольно необычным для высших растений количественным соотношением отдельных классов липидов.

В сумме доминирующим является метаболически активный класс СЖК, в сравнительно значительном количестве обнаружены липофильные соединения — углеводороды и метиловые эфиры жирных кислот, а содержание основного класса липидов ТАГ — небольшое (4%).

Институт фармакохимии
им. И. Г. Кутателадзе
АН ГССР

Поступило 12.11.1982

Б. Азанянцашвили, О. Шевелевидзе

HELLEBORUS CAUCASICUS A. Br. — კავკასიური ხარისხიას ფასების და ფაზების
ანალიზი

რეზიუმე

საქართველოში მზარდი კავკასიური ხარისხიას ფესვებიდან და ფესურებიდან მიღებულია ლიპიდების გამი 12%-ის რაოდნობით. ლიპიდებიდან გამოყოფილია ნატერტყალბადები (7,0%), სტერინების ეთერები (2,5%), ცხიმოვანი მევავების მეთოლის ეთერები (6,2%), ტრიაცილგლიცეროლები (4,0%), თავისუფალი ცხიმოვანი მევავები (47,0%), დიაცილგლიცეროლები და სტერინები (4,2%).

კავკასიური ხარისხიას ლიპიდები თავისი ქიმიური შედეგებით განსხვავდება ტიპური ცხიმისაგან. მის ძირითად კომპონენტს წარმოადგენს მეტაბოლიტურად აქტიური კლასი — თავისუფალი ცხიმოვანი მევავები, ტრიაცილგლიცეროლების შემცველობა კი დაბალია. მასში აღმოჩენილია აგრეთვე ნატერტყალბადები სახით ცხიმოვანი მევავების ეთერები. სტერინების ეთერების, ტრიაცილგლიცეროლების, დიაცილგლიცეროლების მევავები ფრაქციების ძირითადი კომპონენტებია C_{16:0}; C_{18:1}; C_{18:2}; C_{18:2} ცხიმოვანი მევავები, ხოლო ტრიაცილგლიცეროლების ფრაქციაში გამოვლინებულია მხოლოდ გლიცერინი.

სტერინების ეთერების სპირტოვანი ფრაქცია ძირითადად წარმოდგენილია მ-სიტოსტერინით, ხოლო გამური ლიპიდების სპირტებში დამატებით კლინდება სტიგმასტერინი.



LIPIDS FROM ROOTS AND RHIZOMES OF HELLEBORUS CAUCASICUS

Summary

The roots and rhizomes of *Helleborus caucasicus* grown in Georgia contain not less than 12% of lipids. The following components were isolated from lipids: hydrocarbon 7,0%, sterine ethers 2,5%, methylated ethers of fatty acids 6,2%; triacilglyceroles 4,0%, free fatty acids 47,0% diacilglyceroles and sterines 4,2%.

The lipids of *Helleborus caucasicus* differ from typical fats by their chemical structure. At a low content of triacilglyceroles the main component of the sum of the lipids is the metabolically active class of the fatty free acids: Methyl ethers of fatty acids were found in their active forms.

$C_{16:0}$; $C_{18:0}$; $C_{18:1}$; $C_{18:2}$ are dominant in the acidic part in sterine ethers triacilglyceroles, diacilglyceroles.

In the alcoholic part of triacilglyceroles glycerine was found to be present while β -cristolene was found in sterene ethers and stigmasterine in summing lipids.

The presence of methylpalmitate, methyllinoleate, ethyllinoleate was established in methyl ethers of fatty acids.

ЛІТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Руководство по методам исследования, технологическому контролю и учету производства в масложировой промышленности. Л., I, II (1967).
2. Далакишили Ц. М., Кемертелидзе Э. П. Фитохимическое исследование Морозника абхазского, Тб., изд. «Мецниреба», 1978.
3. Далакишили Ц. М. Сообщения АН ГССР, 89, I, 114 (1978).
4. Панекина Т. В., Гусакова С. Д., Баубаев Т. Т. ХПС, 44, 49 (1978).
5. Rahm J. S., Holtman R. T. S. Lipid Resv, 5, 169 (1965)
6. Вавер В. А., Дорогов В. В., Пергельсон Л. Д. Изв. АН СССР, 12, 2681 (1967).
7. Панекина Т. В., Гусакова С. Д., Табак М. Я., Умаров А. У. ХПС, 44 (1978).
8. Далакишили Ц. М., Соркина Т. И., Кемертелидзе Э. П. Сообщения АН ГССР, 53, 3, 605 (1969).

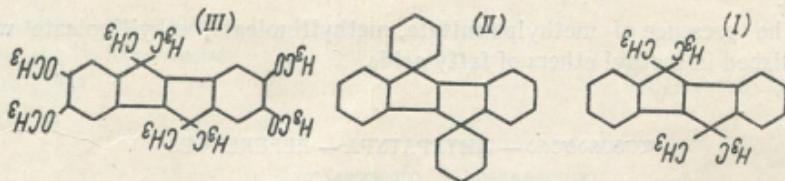


УДК 547.655

Р. Ш. КЛДИАШВИЛИ, Т. А. КОВЗИРИДЗЕ, С. Д. СИХАРУЛИДЗЕ,
Л. Г. КАНДАРЕЛИ, Ш. Д. КУПРАВА, Р. М. ЛАГИДЗЕ

АЛКИЛИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА И ВЕРАТРОЛА 2,5-ДИМЕТИЛ-3-ГЕКСИН-2,5-ДИОЛОМ И ДИ-(1-ОКСИ)ЦИКЛОГЕКСИЛ-АЦЕТИЛЕНОМ В ПРИСУТСТВИИ БЕЗВОДНОГО AlCl_3

В результате систематических исследований в области реакции алкилирования аренов уксуснокислыми эфирами ацетиленовых γ -гликолов в присутствии безводного хлористого алюминия ранее был разработан новый общий путь синтеза замещенных дibenзопенталанов типа 4,4,8,8-тетраметил-2,3,6,7-дibenзопенталана (1) [1—3].



В ходе изучения механизма этих реакций было показано также, что углеводород (1) и его метоксипроизводные с хорошими выходами образуются конденсацией 2,5-диметил-3,4-дихлор-2,4-гексадиена с бензолом, анизолом и вератролом [4, 5].

Мы не предполагали, что в отличие от уксуснокислых эфиров γ -ацетиленовых гликолов алкилирование непосредственно ацетиленовыми γ -гликолями в аналогичных условиях приведет к тем же результатам. Однако выяснилось, что в некоторых случаях алкилирование аренов непосредственно ацетиленовыми γ -гликолями протекает довольно гладко и с удовлетворительными выходами образуются соответствующие углеводороды. В этом отношении наиболее удачный пример алкилирования бензола бут-2-ин-1,4-диолом, приводящим к образованию 2-фенилнафталина, был описан в работах [6, 7].

Аналогичные результаты были получены при алкилировании 2,5-диметил-3-гексин-2,5-диолом бензола; м- и п-ксиолов; 3,6-диметил-4-октин-3,6-диолом бензола; ди-(1-окси)циклогексилацетиленом толуола и 1,1'-этилинелбисцикlopентанолом п-ксиолола [7].

С точки зрения выхода в практику и перспективности разнообразного применения среди различных углеводородов типа замещенных дibenзопенталанов особого внимания заслуживает соединение (1) [8—10].

В этом плане, в целях поиска более простых эффективных способов его получения исключительного внимания заслуживает детальное изучение условий его синтеза непосредственно конденсацией 2,5-диметил-3-гексин-2,5-диола с бензолом в присутствии безводного хлористого алюминия. В результате проведенной работы показано, что положительные результаты были достигнуты при проведении конденсации

2,5-диметил-3-гексин-2,5-диола с бензолом в молярных соотношениях реагирующих веществ: диола, безводного хлористого алюминия, бензола, как 1:1, 75:20. Несмотря на то, что в данном случае выход углеводорода (I) не превышает 47—50%. Применение этого способа в ряде случаев вполне оправдано и может служить хорошей альтернативой его синтеза алкилированием бензола диацетатом 2,5-диметил-3-гексин-2,5-диола, или 2,5-диметил-3,4-дихлор-2,4-гексадиеном. В этой связи следует подчеркнуть, что при проведении реакции в описанных условиях исключена необходимость предварительного получения диацетата 2,5-диметил-3-гексин-2,5-диола, или 2,5-диметил-3,4-дихлор-2,4-гексадиена и, что не менее важно, выделение соединения (I) из продуктов реакции в чистом виде не связано с какими-либо трудностями.

В продуктах реакции 2,5-диметил-3-гексин-2,5-диола с бензолом нам удалось идентифицировать 2,5-диметил-3,4-дихлор-2,4-гексадиен. Этот факт в значительной мере проливает свет на характер консекutивно протекающих превращений, представляющих интерес для объяснения механизма реакции и согласуется с известными представлениями Нориса и других авторов о характере взаимодействия безводного хлористого алюминия с различными спиртами [11].

По нашему мнению, проведение реакции в большом избытке бензола в значительной мере предотвращает обычно наблюдающиеся превращения 2,5-диметил-3-гексин-2,5-диола под действием безводного хлористого алюминия, приводящие к образованию значительных количеств эниновых соединений, продуктов циклизации и полимерных веществ.

В данной работе нам удалось также показать, что в отличие от ранее описанной реакции конденсацииmonoацетата ди-(1-окси)-циклогексилацетилена с бензолом, в результате которой образуется диспиро-(5,1', 10,1"-циклогексил-4b,5,9b,10-тетрагидроиндено(2,1-а)инден) (II) [1, 12] с выходом до 10%, при конденсации соответствующего диола с бензолом выход углеводорода (II) достигает 30—35%.

Аналогичные результаты были получены также при алкилировании вератрола непосредственно 2,5-диметил-3-гексин-2,5-диолом, позволившие увеличить выход целевого продукта 2',3',2'',3''-тетраметокси-4,4,8,8-тетраметил-2,3,6,7-дibenзопенталана (III) с 25% до 42% по сравнению с ранее проведенной конденсацией диацетата указанного диола с вератролом [6].

ГЖХ анализ проводили на приборе «Цвет-4-67» с детектором по теплопроводности, колонка 1 м × 3 мм, стандартная фаза — 3% апизон-1 на хромосорбе — W, скорость 60 мл/мин, газ-носитель — гелий. Температура колонки: для соединения (I) — 200°, для соединения (III) — 250°, для соединения (IV) — 150°. Температура испарителя: для соединения (I) — 250°, для соединения (III) — 270°, для соединения (IV) — 200°. Время удерживания: для соединения (I) — 115 сек, для соединения (III) — 105 сек, для соединения (IV) — 86 сек.

Получение соединения (I). Смесь 15 г диола и 200 мл бензола предварительно подогревают до 30—35° и небольшими порциями при непрерывном перемешивании приблизительно в течение одного часа добавляют в 24,7 г безводного хлористого алюминия. Реакция начинается заметным на глаз выделением HCl, по мере ослабления которого температуру постепенно повышают до 70°. Продолжительность реакции 3—3,5 часа. Вакуум-разгонкой 21 г конденсата получены две широкие фракции: I — фракция с т.кип. 60—115°/1—2 мм, 1 г, II — фракция с т.кип. 145—150°/1—2 мм, 14 г.

С помощью ГЖХ анализа установлено, что в I фракции наблюдаются несколько пиков, в том числе пик, отвечающий 2,5-диметил-3,4-дихлор-2,4-гексадиену (до 20%).

II фракция после добавления нескольких капель этанола и непрерывной выдержки в холодильнике почти полностью кристалли-

зуется. Перекристаллизованный из этанола продукт плавится при 83° и с заведомым образцом соединения (I) в смешанной пробе депрессию температуры плавления не дает.

Получение соединения (II). К смеси 13 г безводного хлористого алюминия (0,097 м) и 100 г бензола (1,22 М) при непрерывном перемешивании добавляют предварительно подогретый до 40° раствор 12 г ди-(1-окси)-циклогексилацетилена (0,054 М) в 50 мл бензола по каплям в течение одного часа. Реакция начинается с выделения HCl, по мере ослабления которого температуру постепенно повышают до 60° и при этой температуре проводят в течение трех часов. Образовавшийся комплекс разлагают подкисленной водой и органический слой отделяют в делительной воронке. Бензольный раствор сушат над Na_2SO_4 , перколируют через колонку, заполненную Al_2O_3 , и первые порции элюата собирают отдельно. Оставшуюся часть элюата сушат над Na_2SO_4 и бензол отгоняют. Получившийся остаток промывают несколько раз гексаном и перекристаллизовывают из смеси бензол-этанол (1:1). Трижды перекристаллизованный продукт плавится при 189° и с заведомым образцом соединения (II) в смешанной пробе депрессию температуры плавления не дает.

Получение соединения (III). Реакцию алкилирования ве-
тратрола 2,5-диметил-3-гексин-2,5-диолом проводят в условиях, описанных в первом опыте, при молярных соотношениях реагирующих веществ: диола, AlCl_3 и вератрола, как 1:1, 75:12. Продолжительность реакции 3,5—4 часа, максимальная температура 80 — 85° . Обработкой комплекса в обычных условиях из 15 г диола получено 35 г конденсата, вакуум-разгонкой которого выделена широкая фракция с т. кип. 195 — $210^{\circ}/1$ мм в количестве 24 г. При добавлении 30 мл этанола она частично закристаллизовалась. После повторной перекристаллизации из этанола продукт плавится при температуре 142° и отвечает соединению (III).

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

Поступило 24.10.1982

Л. გლეივაშვილი, თ. გომიშვილი, ს. სიჩარულიძე, ლ. ჭავჭავაძე,
გ. კურაბა, რ. ლალიძე

გვხოლისა და ვერატროლის ალკილირება 2,5-დიმეთილ-3-
გენერატ-2,5-დიოლით და 40-(1-ოქსი)-ციკლოპენეზილაცეილინით

უფლის კლორიდი ალფაინის თანამდებარებელი

ნაწევნებია, რომ 2,5-დიმეთილ-3-ჰექსინ-2,5-დიოლის და დი-(1-ოქსი)ციკლოპენილაცეილინის კონდენსაციით ბენზოლთან, ხოლო პირეველი მათგანის ვერატროლთან, ისევე, როგორც მათი ძმარმებავა ეთერების კონდენსაციით, საკმაოდ კარგი გამოსავლით მიღება შესაბამისი ჩანაცვლებული დიბენზოპენტალები: 4,4,8,8-ტეტრამეთილ-2,3,6,7-დიბენზოპენტალი (I), დი-სპირო-[5, 1', 10, 1'', -დიცილოჰექსილ-4b, 5, 9b, 10-ტეტრაპილინონდენო-(1,2-a)ინდენი] (II) და 2', 3', 2'', 3''-ტეტრამეტოქსი-4,4,8,8-ტეტრამეთილ-2,3,6,7-დიბენზოპენტალი (III).

ამ მეთოდის გამოყენება ზოგიერთ შემთხვევაში იძლევა გარკვეულ უპირატესობას იმის გამო, რომ წინასწარ ას არის საჭირო დასახელებული სპირო-ბენდის დიაცეტატების ან 2,5-დიმეთილ-3,4-დიქლორ-2,4-ჰექსადიონის მიღება.



ALKYLATION OF BENZENE AND VERATROLE IMMEDIATELY
WITH 2,5-DIMETHYL-3-HEXYNE-2,5-DIOL AND DI(1-OXY)CYCLO-
HEXYL-ACETYLENE IN THE PRESENCE OF
ANHYDROUS ALUMINIUM CHLORIDE

Summary

It is shown that by the condensation of 2,5-dimethyl-3-hexyne-2,5-diol with veratrole, and di-(1-oxy) cyclohexylacetylene with benzene, as well as by the condensation of their acetic esters, the corresponding dibenzopentalanes: 4,4, 8,8-tetramethyl-2,3,6,7 (I), dibenzopentalane di-spiro [5,1', 10,1''-dicyclohexyl-4b,5,9b, 10-tetrahydroindeno (1,2-a) indene] (II) and 2',3',2'', 3'' tetramethoxy-4,4,8,8-tetramethyl-2,3,6,7-dibenzopentalane(III) were obtained in good yields.

In a number of cases the use of this method has a certain advantage, for it removes the necessity of preliminary getting of diacetates of the named diols.

СПОБОРОВА — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Лагидзе Р. М., Иремадзе Н. К., Куправа Ш. Д., Петров А. Д. ДАН СССР, 121, 3, 470, (1958).
2. Лагидзе Р. М., Чигогидзе Л. П., Иремадзе Н. К., Куправа Ш. Д., Самсония Г. Г. Сообщения АН ГССР, 25, I, 19, (1960).
3. Лагидзе Р. М., Чавчанидзе Д. Г., Иремадзе Н. К., Чигогидзе Л. П. Сообщения АН ГССР, 62, 3, 577 (1971).
4. Куправа Ш. Д., Самсония Г. Г., Клдиашвили Р. Ш. Лоладзе Н. Р., Абесадзе И. Г., Лагидзе Р. М. Сообщения АН ГССР, 91, 3, 613 (1978).
5. Лагидзе Р. М., Самсония Г. Г., Куправа Ш. Д., Клдиашвили Р. Ш., Чавчанидзе Д. Г. Сообщения АН ГССР, 96, 2, 345 (1979).
6. Лагидзе Р. М., Лоладзе Н. Р., Петров А. Д. Сообщения АН ГССР, 19, 3, 279 (1957).
7. Лагидзе Р. М., Лоладзе Н. Р., Иремадзе Н. К., Чигогидзе Л. П., Двалишвили А. И. Сообщения АН ГССР, 23, I, 27 (1959).
8. Лагидзе Р. М., Иремадзе Н. К., Вашакидзе М. Ш., Розынов Б. В. Химия природных соединений, 2, 188, (1973).
9. Лагидзе Р. М., Иремадзе Н. К., Чигогидзе Л. П., Лагидзе Д. Р., Девдарини Р. Р. Сообщ. АН ГССР, 80, 3, 601 (1975).
10. Лагидзе Р. М., Иремадзе Н. К., Чигогидзе Л. П., Лагидзе Д. Р., Девдарини Р. Р., Розынов Б. В. Химия природных соединений, I, 43 (1979).
11. Norris J. F., Sturgis B. M. J. Am. Chem. Soc., 61, 1413, (1939)
12. Лагидзе Р. М., Иремадзе Н. К., Чигогидзе Л. П. ЖОХ, 26, 2754 (1956).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 549.67 : 772.96

Г. В. ЦИЦИШВИЛИ, А. Ю. КРУПЕННИКОВА, М. Н. БУРДЖАНДЗЕ,
Е. К. КВАНТАЛИАНИ, Д. С. ЧИПАШВИЛИ

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ МОДИФИЦИРОВАНИЯ НА ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕОЛИТОВ

Природные и синтетические цеолиты, благодаря своим уникальным молекулярно-ситовым, катализитическим и адсорбционно-избирательным свойствам, находят все большие области применения в разных отраслях народного хозяйства и, естественно, являются объектами многочисленных научных исследований.

В настоящее время наиболее известными цеолитами, производство которых налажено в Советском Союзе, являются цеолиты типа А, фожазиты X и Y, морденит, эрионит, шабазит [1—4].

Различные типы цеолитов отличаются по структуре кристаллов и по химическому составу. Кроме того, путем ионного обмена можно получать различные катионзамещенные формы цеолитов с видоизменяемой спецификой физико-химических свойств [5].

В данной работе приводятся результаты изучения термических свойств скандийсодержащих образцов цеолита типа Y, представляющих значительный интерес для использования в качестве катализаторов. Для обсуждения сущности вклада катионов скандия в специфическое проявление способности к катализитическому действию приводятся данные по «водородным» формам цеолита типа Y, полученным в условиях, принятых для катионного обмена с использованием кислого раствора, но не содержащего катионы скандия [6].

Значительный интерес к цеолитам типа Y определяется их относительной термостабильностью и устойчивостью в кислых средах. Означенные свойства расширяют области применения цеолитов в особых условиях в качестве адсорбентов, катализаторов и ионообменников.

Метод термического анализа широко используется при исследовании природных и синтетических материалов. Термический метод позволяет точно определять содержание воды в образцах, получать данные относительно температурного интервала удаления воды и термостабильности решетки цеолитов и т. д.

Термографические исследования проводились на дериватографе системы Паулик, Паулик, Эрдей, обеспечивающем одновременность получения четырех термических кривых, описывающих процессы, связанные с нагреванием изучаемых образцов. Эталоном служила окись алюминия. Скорость нагрева составляла 10 град/мин. Запись дериватограмм проводилась в течение 100 мин при чувствительности ТГ — 200 мг, ДТГ — 1/10, ДТА — 1/20. В случаях проведения экспериментов по изучению дегидратационной способности исходные образцы дегидратировались и выдерживались при относительном давлении паров воды, равном 0,40, до установления постоянной массы. Потери при нагревании, определяемые на термографической установке, принимались как характеристика адсорбционной способности цеолита.

Как видно из дериватограммы (рис. 1), для цеолита NaY характерен один эндотермический эффект в пределах 323—623 К с максимумом

мумом при 493 К и один экзотермический эффект при 1133 К. Сопоставление кривых ДТА, ДТГ и ТГ позволяет заключить, что эндотермический эффект обусловлен выделением воды из цеолита. Почти вся вода теряется в пределах эндоэффекта плавно и одноступенчато. Известно, что экзотермический эффект на кривой ДТА цеолита Y связан с разрушением кристаллической решетки образца. Таким образом,

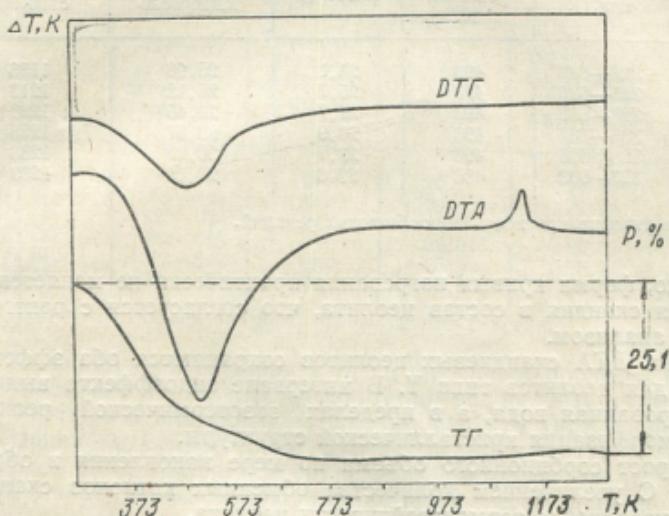


Рис. 1. Термограммы цеолита NaY

структура исследуемого цеолита сохраняется при нагревании в динамических условиях до 1073 К, что указывает на высокую термическую стабильность данного цеолита. Содержание воды, определенное термографическим методом, составляет 25,1 %.

Термографические данные по исследованию скандиевых образцов приведены на рис. 2 и в табл. 1.

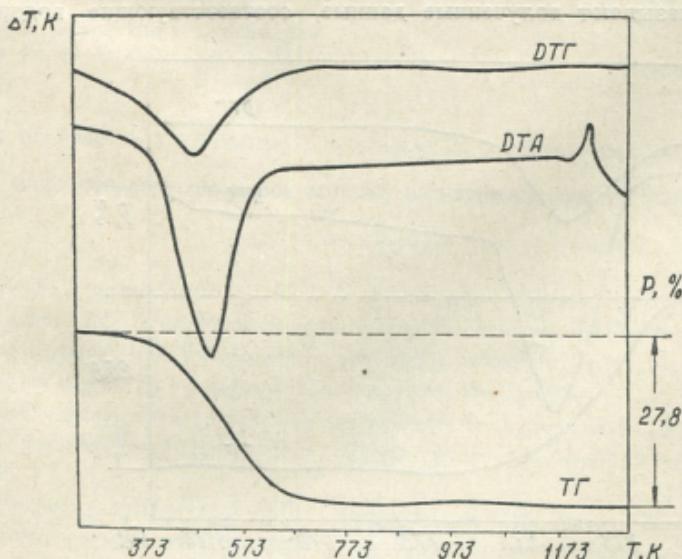


Рис. 2. Термограммы скандийсодержащих цеолитов

Образец*	Температ. интервал дегидратации, К	Температ. максим. скорости реакции, К	Содерж. воды, масс. %	Энергия активации процесса дегидратации, кДж/моль	Температура динамического предела термостаб., К
NaY	323—633	493	25,1	25,96	1133
ScY (1)	323—623	493	25,7	25,12	1213
ScY (2)	323—633	493	26,7	23,45	1223
ScY (3)	333—633	493	26,9	20,51	1223
ScY (4)	323 623	493	27,7	20,09	1233
ScY (5)	323—633	493	27,8	20,09	1233

* В скобках указана кратность ионообменных реакций.

Как видно, форма кривых нагревания практически не меняется по мере введения скандия в состав цеолита, что согласуется с рентгенографическим анализом.

На кривых ДТА скандиевых цеолитов сохраняются оба эффекта, характерные для цеолитов типа Y. В интервале эндоэффекта выделяется адсорбированная вода, а в пределах экзотермической реакции происходит аморфизация кристаллической структуры.

Заметен рост сорбционного объема по мере накопления в образцах скандия. С увеличением количества обменных катионов скандия наблюдается увеличение термоустойчивости цеолита.

Регидратационная способность исследуемых образцов почти полностью сохраняется до 873 К.

Таким образом, введение скандия в структуру цеолита типа Y в определенных пределах приводит к увеличению адсорбционной способности, содержания воды и термостабильности цеолита.

Кроме того, с увеличением числа обменных катионов скандия уменьшается энергия активации процесса дегидратации, что указывает на сравнительное облегчение дегидратации скандиевых образцов изученного ряда.

Как показывают полученные данные, соответствующие водород-

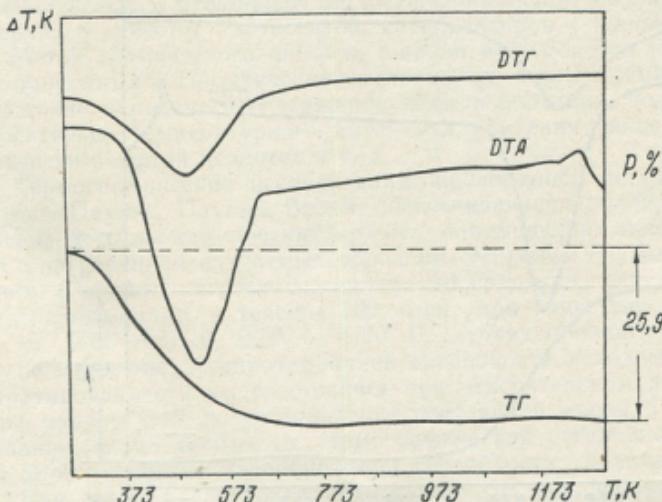


Рис. 3. Термограммы водородных форм цеолита типа Y

ные формы отличаются от скандиевых цеолитов несколько меньшим увеличением содержания адсорбированной воды (рис. 3, табл. 2). Исключение составляет однократно обработанный образец.

Таблица 2

Термографическая характеристика водородных цеолитов типа Y

Образец*	Температ. интервал дегидрата- ции, К	Температ. максим. скорости реакции, К	Содерж. воды, масс. %	Энергия акти- вации процес- са дегидрат., кДж/моль	Температура динамич. пре- дела термо- стаб. К
NaY	323—633	493	25,1	25,96	1133
HY (1)	323—643	493	26,4	21,35	1223
HY (2)	323—653	493	26,1	20,93	1223
HY (3)	323—643	493	26,0	20,51	1223
HY (4)	323—643	493	25,9	20,51	1223
HY (5)	323—653	493	25,9	20,09	1223

* В скобках указана кратность ионообменных реакций.

Замечается уменьшение энергии активации процесса дегидратации. Это указывает на то, что дегидратация водородных форм осуществляется легче, чем исходного натриевого цеолита типа Y. Форма кривых нагревания не меняется, но замечается перемещение в сторону высоких температур высокотемпературного экзотермического эффекта, подтверждающее повышенную термическую стабильность водородных форм цеолитов.

Сопоставление термографических характеристик образцов (табл. I и 2) позволяет судить об определенных различиях между цеолитами, содержащими скандий, и образцами, полученными в иммитированных условиях катионного обмена. Разница прослеживается, главным образом, в температурных интервалах дегидратации и в содержании воды в модифицированных цеолитах.

Установлено, что цеолит типа Y в чисто кислотной среде несколько менее устойчив, чем в случае обработки его скандийсодержащим раствором.

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

Поступило 13.09.1982

၃. အောက်အွေး၏ ၄. နှစ်ပေါင်းကျယ်၏ ၅. အုပ်ဆုံးများ၏ ၆. ပြည်ရှိသူတော် ၇. ပုဂ္ဂိုလ်

፲፭፻፭

შესწავლით Sc-ის ფორმის Y ტიპის ცეოლითების თერმული თვისებები. სკანდიუმის კატიონების როლის დადგენის მიზნით, შესწავლითა აგრეთვე Y ტიპის ცეოლითის წყალბალური ფორმები, სინთეზირებული ანალოგიურ პირობებში, მაგრამ Sc-ის კატიონების მონაცილების გარეშე.

ნაჩერებია, რომ ცეოლითის სტრუქტურაში სკანდიუმის კატიონების შეყვანა განსაზღვრულ ფარგლებში იწვევს ცეოლითის თერმომდგრადობის გაზრდას.

როგორც თერმული ანალიზის შედეგებიდან ჩანს, სკანდალუმანაცვლებული და იმიტირებული ონმიმოცვლით მიღებული წყალბაზური ფორმები ერთმანეთისაგან განსხვავდებიან წყლის შემცველობით, დეპილატაციის ტემპერატურული ინტერვალით და თერმული სტაბილობით.

G. V. TSITSISHVILI, A. YU. KRUPENNIKOVA, M. N. BURDZHANADZE,
E. K. KVANTALIANI, D. S. CHIPASHVILI



ქართველი
მეცნიერებათა
აკადემია

THE EFFECT OF MODIFICATION CONDITIONS ON THERMAL PROPERTIES OF ZEOLITES

Summary

Thermal properties of samples of Type Y zeolites containing scandium have been studied. To discuss the contribution of scandium cations the data are given for hydrogen forms of Type Y zeolite, synthesized under similar conditions, but without scandium.

It is shown that scandium introduction into the zeolite structure in certain limits results in an increase of zeolite thermostability.

The comparison of thermographic characteristics of samples allows to consider certain differences between zeolites containing scandium and samples obtained under simulated conditions of cation exchange. The difference is mainly seen in the temperature ranges of dehydration and in the water content in modified zeolites.

It is of interest that Type Y zeolite in acidic medium is rather less stable than in the case of its treatment with solution containing scandium.

СПИСОК СЧАРУ — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Сб. Синтетические цеолиты, получение, исследование и применение, М., изд. АН СССР, 1962.
2. Сб. Цеолиты, их синтез, свойства и применение, М.—Л., изд. «Наука», 1965.
3. Сб. Адсорбенты, их получение, свойства и применение, Л., изд. «Наука», 1971.
4. Сб. Адсорбенты, их получение, свойства и применение. Л., изд. «Наука», 1978.
5. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита, М., изд. «Мир», 1976.
6. Цицишвили Г. В., Крупенникова А. Ю., Бурджанадзе М. Н. ДАН СССР, т. 240 № 3, 64, 1978.

УДК 541.135.6

Р. К. КВАРАЦХЕЛИЯ, Т. Ш. МАЧАВАРИАНИ

РОЛЬ МНОГОЗАРЯДНЫХ КАТИОНОВ В ПРОЦЕССАХ
ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ
«ТРУДНОВОССТАНАВЛИВАЮЩИХСЯ»
АНИОНОВ

Резкое снижение перенапряжения процессов электровосстановления нитрат- и нитрит-ионов и появление волн последних при добавлении солей многозарядных катионов (лантана, церия и др.) было описано ранее как для случая ртутного капельного электрода [1—3], так и для твердых электродов [4]. В настоящем сообщении описывается ряд новых данных по влиянию добавок ионов La^{3+} на восстановление анионов NO_3^- , NO_2^- и JO_3^- и анализируется совокупность экспериментальных данных по упомянутому эффекту, являющемуся источником ценной информации при обсуждении вопроса о причинах сильного влияния природы электрода на кинетику процессов электровосстановления «трудновосстанавливющихся» анионов (в некоторых работах это влияние объясняется степенью гидрофильности металла электрода [5, 6]).

Недавно нами было показано [7], что эффект ионов La^{3+} проявляется не только в тех случаях, когда отсутствие волн анионов NO_3^- и NO_2^- связано с природой электрода [1—4], но и в тех случаях, когда причиной их отсутствия является слабая протонодонорная способность среды. Это указывает на комплексность действия добавок солей поливалентных катионов, основными причинами которого являются: образование с одним из продуктов реакции — ионом OH^- поляридерных комплексов (действующих, вследствие высокого положительного заряда, на отрицательную величину ψ_1 — потенциала) [1—3], образование ионных пар с анионами NO_3^- и NO_2^- (в которых высокопрочные связи N—O поляризованы сильным полем многозарядных катионов) [4] и усиление протонодонорных свойств растворителя в приэлектродном слое (вследствие весьма высокой энергии гидратации ионов La^{3+}) [7, 8]. Следует отметить, что сам факт появления волн ионов NO_3^- и NO_2^- при добавлении LaCl_3 в сложных для данных восстановительных процессов условиях служит важным доказательством в пользу протонодонорного действия молекул H_2O гидратных оболочек катионов и против решающей роли гидрофильности металла электрода в этих процессах. Действительно, добавки ионов La^{3+} не могут существенно повлиять на гидрофильность электрода, и появление в этих условиях волн анионов NO_3^- и NO_2^- объясняется вышеуказанными факторами, в том числе и высокой протонодонорной способностью гидратированных ионов La^{3+} .

На рис. 1 представлены вольтамперограммы NO_3^- -иона, снятые на электроде из весьма гидрофильного металла — индия в растворах различных фонов. В отсутствие добавок LaCl_3 предельные токи волн NO_3^- -иона являются кинетическими; значения $i_{\text{пп}}$ составляют лишь 11,7% i_a (0,1 M LiCl), 16% i_a (0,1 M BaCl_2) и 16,4% i_a (0,1 M NH_4Cl). В присутствии LaCl_3 высота волн сильно увеличивается (процесс

переходит из кинетической в область смешанной кинетики; значение $i_{\text{пр.}}$ равно 52,8% i_d), однако величина потенциала полуволны практически не меняется. То обстоятельство, что даже на таком гидрофильтре

СОВРЕМЕННЫЕ
ЗАДАЧИ ПО ГИДРОФИЛЬ-

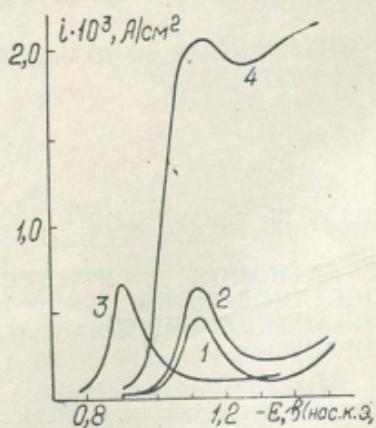


Рис. 1. Вольтамперограммы NO_3^- -иона на индийном электроде. $2 \cdot 10^{-3} \text{ M KNO}_3$, 1080 об/м. 1—0,1M LiCl; 2—0,1 M BaCl_2 ; 3—0,1 M NH_4Cl ; 4—0,1 M LiCl + $2 \cdot 10^{-3} \text{ M LaCl}_3$

ном металле, как индий, добавление LaCl_3 вызывает резкое увеличение скорости восстановления NO_3^- -иона (то же наблюдается и в случае иона NO_2^-), свидетельствует о том, что адсорбированные на поверхности электрода молекулы H_2O , определяющие его гидрофильт-

Таблица 1

Значения $i_{\text{пр.}}$ ионов NO_3^- и NO_2^- (в % от i_d) в присутствии $2 \cdot 10^{-3} \text{ M LaCl}_3$ в 0,1M LiCl при 1080 об/м на различных электродах

Электрод	E, B (нас. к. э.)	Процессы		
		$\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^-$	$\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NH}_4^+$	$\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NH}_4^+$
Ag—Hg	—1,5			19
Sn	"		13	10
Cd	—1,45			6,4
In	—1,1	52,8		
"	—1,17			2,6
Cd—Sn:				
0,1% Sn	—1,1	60		
2% Sn	"	48		
20% Sn	"	31		
80% Sn	"	22		
20% Sn	—1,45			3,4
Cd—Pb:				
0,1% Pb	—1,1	50		
2% Pb	"	25		
20% Pb	"	13		
80% Pb	"	7,2		
Cd—Zn:				
0,1—20% Zn	—1,1	78		
0,1—2% Zn	—1,5			9
1% Zn	—1,2			5,4
2% Zn	"			5,3
10% Zn	"			6,3
20% Zn	—1,25			5,4

ность, не являются основными донорами протонов в изучаемых процессах; в качестве таковых в нейтральных и щелочных растворах выступают, как указывалось нами ранее [7—9], молекулы H_2O , входящие в состав гидратных оболочек катионов фона или специальных добавок (La^{3+}) (факт резкого увеличения скорости процесса в присутствии ионов La^{3+} в 0,1 M LiCl без существенного изменения $E_{1/2}$ показывает, что природа донора протона в обоих случаях одна и та же), а также ионы NH_4^+ — в растворах солей аммония (из рис. 1 видно, что изменение природы донора протона приводит к заметному уменьшению перенапряжения процесса). Необходимо отметить, что подобный эффект ионов La^{3+} (сильное возрастание значений i_{np} без изменения $E_{1/2}$) впервые обнаружен нами, причем не только для случая индия, но и на электродах из сплавов Cd—Sn, Cd—Pb и Cd—Zn (т. е. в тех случаях, когда имеет место восстановление NO_3^- -иона в ион NO_2^-), и является, как указано выше, веским доказательством протонодонорной функции молекул H_2O гидратных оболочек катионов.

В таблице 1 представлены значения i_{np} волн ионов NO_3^- и NO_2^- (в присутствии $LaCl_3$) на различных электродах. Эти данные показывают, что добавки $LaCl_3$ наиболее эффективны в случае процесса $NO_3^- \rightarrow NO_2^-$: здесь значения i_{np} достигают 60—78% i_d . Ни в одном из изученных нами случаев добавки $LaCl_3$ не приводили к увеличению i_{np} до i_d . В случае кадмия (где величина i_{np} процесса $NO_3^- \rightarrow NO_2^-$ в отсутствие $LaCl_3$ равна 30,3% i_d) добавки $LaCl_3$ не приводят к росту i_{np} . В случае многоэлектронных процессов $NO_3^- \rightarrow NH_4^+$ и $NO_2^- \rightarrow NH_4^+$ добавки $LaCl_3$ приводят обычно к появлению волн этих процессов, не наблюдающихся в отсутствие ионов La^{3+} (электроды из Ag—Hg, Sn, Cd, сплавов Cd—Sn, Cd—Zn с малым содержанием Zn), или к увеличению высоты уже имеющихся кинетических волн NO_3^- -иона (электроды из In и сплавов Cd—Zn с содержанием Zn более 1%). Во всех этих случаях значения i_{np} даже в присутствии ионов La^{3+} невелики—2,6—19% i_d .

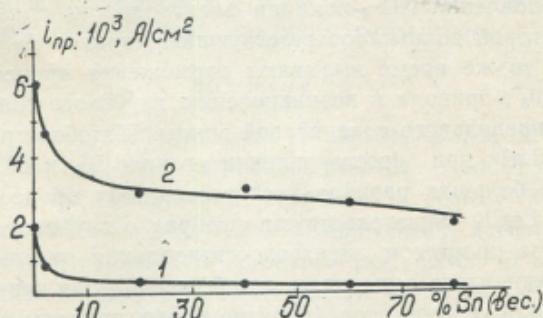


Рис. 2. Зависимость значений i_{np} , NO_3^- -иона от состава сплава Cd—Sn. 0,1 M LiCl, $5 \cdot 10^{-3}$ M KNO_3 , 1080 об/м, $-1,1$ В (нас. к. э.). 1—без $LaCl_3$; 2— $2 \cdot 10^{-3}$ M $LaCl_3$

Экспериментальные факты, связанные с эффектом ионов La^{3+} , заслуживают оценки и с точки зрения роли металла электрода в процессах электровосстановления рассматриваемых анионов. Вызывающие этот эффект обстоятельства, действуя на величину Φ_1 -потенциала, прочность связи N—O, протонодонорную способность растворителя в зоне реакции и заметно ускоряя тем самым данные процессы, тем не менее не в состоянии полностью устраниТЬ их торможение, наблюдавшееся на ряде металлов. Об этом свидетельствуют как довольно от-

рицательные значения $E_{1/2}$ волн процессов $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NH}_4^+$ и $\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NH}_4^+$ в присутствии ионов La^{3+} на различных металлах (таблица 1) так и данные, представленные на рис. 2. Из последнего видно, что ионы La^{3+} , приводя к сильному возрастанию высоты волны процесса $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^-$ на сплавах Cd—Sn и ослабляя, таким образом, отрицательное действие добавок олова к кадмievому электроду, тем не менее не в состоянии полностью устраниТЬ это действие (аналогичное явление наблюдается и в случае электродов из сплавов Cd—Pb).

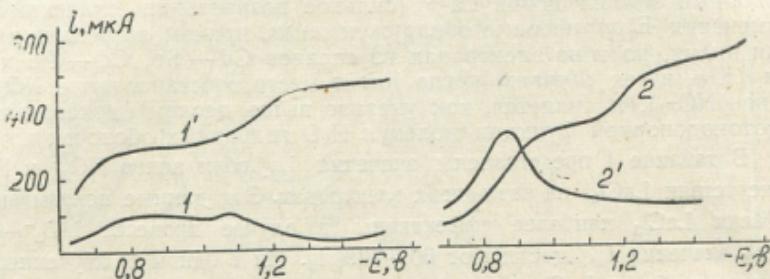


Рис. 3. Вольтамперограммы ионов NO_3^- и IO_3^- на электроде из сплава Cd—Zn (1% Zn). 0,1 M LiCl, 1080 об/м. 1, 1'— 10^{-3} M KNO_3 ; 2, 2'— 10^{-3} M KIO_3 ; 1, 2—без LaCl_3 ; 1', 2'— $2 \cdot 10^{-3}$ M LaCl_3 .

Обращает на себя внимание и существенная разница в эффекте ионов La^{3+} при восстановлении, с одной стороны, анионов NO_3^- и NO_2^- и, с другой стороны, аниона $\text{J}0_3^-$, который на электродах из большинства металлов образует волны, значения i_{pr} которых равны или близки i_d [9]. Добавки LaCl_3 или не влияют на процесс $\text{J}0_3^- \rightarrow \text{J}^-$ (как, например, в случае I_n) или же вызывают торможение последнего. Из рис. 3 видно, что добавки LaCl_3 , приводя к сильному увеличению скорости восстановления NO_3^- -иона на электроде из сплава Cd—Zn и появлению второй волны (соответствующей «цинковой» разновидности процесса), в то же время вызывают торможение процесса восстановления иона $\text{J}0_3^-$, приводя к возникновению глубокого спада тока после достижения предельного тока первой волны. Подобное различие в эффекте ионов La^{3+} при восстановлении ионов $\text{J}0_3^-$ и NO_3^- (вместе с NO_2^-), также большая разница в скоростях этих процессов в отсутствие добавок LaCl_3 свидетельствуют еще раз о глубоко индивидуальном характере процессов электровосстановления отдельных «трудно-восстанавливющихся» анионов, т. е. о большой роли природы аниона в кинетике подобных процессов (понятие «роли природы аниона» включает в себя различные механизмы процессов восстановления разных анионов, различные доли участия доноров протонов в лимитирующих стадиях разных процессов, различную роль и природу химических реакций в механизме разных процессов, различную природу разрываемых связей и т. д.). Сильный инициирующий эффект многозарядных катионов при электровосстановлении анионов NO_3^- и NO_2^- связан, очевидно, с большей трудностью разрыва связей N—O, а также с большей «протоноемкостью» лимитирующих стадий и играющих большую роль в механизме подобных процессов химических реакций [8].

რეზიუმე

ნაჩვენებია, რომ ნიტრატ- და ნიტრიტ-იონების ტალღების გამოჩენის ფაქტი ლანთანის ქლორიდის დამატებისას ამ ე.წ. „ძრელადასაფგნი“ ანონიმუს აღდგენის პროცესებისათვის რთულ პირობებში (ინაქტიური ელექტროდები და გარემოს არასაკმარისი პროტონდონორული აქტივობა) ნათლად ადასტურებს კატიონების ჰიდრატული სფეროს H_2O -ის მოლეკულების პიროტონ-დონორულ მოქმედებას და ეწინააღმდეგება ამ პროცესებში ელექტროდის მეტალის ჰიდროფილობის გადამწყვეტი როლის თეორიას. პირველად აღმოჩენილია ლანთან-იონების ეფექტი, რომელიც გამოიხატება ნიტრატ- ნიტრიტის გადათველის პროცესებში ტალღების ზღვრული დენის მკვეთრ გაზრდაში ნახევარტალის პოტენციალის სიდიდის შეუცვლელად ინდიუმის ელექტროდზე, აგრეთვე შენადნობებზე: კადმიუმი-კალა, კადმიუმი-ტყვევა და კადმიუმი-თუთია. ეს ეფექტი ადასტურებს აგრეთვე ფონის ან სპეციალური დანამატების კატიონების ჰიდრატული სფეროს. წყლის მოლეკულების პროტონ-დონორულ ფუნქციას.

ნაჩვენებია არსებითი სხვაობა ლანთანის იონების ეფექტისა, ერთის მხრივ, ნიტრატ- და ნიტრიტ-იონების, ხოლო მეორეს მხრივ, იოდატ-იონის აღდგენისას. ბოლო შემთხვევაში ლანთანის ქლორიდის დანამატი ან არ მოქმედებს იოდატ- იოდიდის გადასცვლის პროცესზე ან მტუხრუჭებს ამ უკანასკნელს.

R. K. KVARATSKHELIYA, T. SH. MACHAVARIANİ

ROLE OF MULTI-CHARGE CATIONS IN THE PROCESSES OF ELECTROREDUCTION OF „HARDLY REDUCING“ ANIONS

Summary

It has been shown that the fact of the appearance of the waves of nitrate- and nitrite- ions when lanthanum chloride is added under complicated conditions of the processes of reduction of „hardly reducing“ anions (inactive electrodes and insufficient proton-donor activity of the medium) is an important evidence of proton-donor action of cation hydrate shells of H_2O molecules and contradicts the theory of the determining role of electrode metal hydrophylicity in these processes. Found for the first time effect of lanthanum ions is described. This effect is manifested in a sharp increase in the value of the limiting current of the waves of the process nitrate \rightarrow nitrite without changing the values or half-wave potential on electrodes of indium, of alloys: cadmium-tin, cadmium-lead and cadmium-zinc. This effect also confirms the proton-donor function of cation hydrate shells of water molecules of the background or of special additions. A considerable difference is shown in the effect of lanthanum ions at reduction of nitrate and nitrite anions on the one hand and iodate anion on the other: in the latter case additions of lanthanum chloride either do not influence the process iodate \rightarrow iodide or cause its inhibition.



1. Фрумкин А. Н., Жданов С. И. Доклады АН СССР, 92, 3, 629 (1953).
 2. Фрумкин А. Н., Жданов С. И. Доклады АН СССР, 96, 4, 793 (1954) ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ
ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ
 3. Жданов С. И. Ж. аналит. химии, 12, 2, 105 (1957).
 4. Кварацхелия Р. К. Сообщения АН ГССР, 80, 3, 613 (1975).
 5. Федорович Н. В., Сарбаш Ф. С. Доклады АН СССР, 243, 5, 1231 (1978).
 6. Федорович Н. В. Итоги науки и техники (электрохимия), М., ВНИТИ, 5, 14, 1979.
 7. Кварацхелия Р. К., Габриадзе-Мачавариани Т. Ш. Электрохимия, 16, 5, 704 (1980).
 8. Кварацхелия Р. К. Электрохимическое восстановление кислородных соединений азота, Тбилиси, изд. Мецниереба, 1978.
 9. Кварацхелия Р. К. Тезисы докладов VII Всесоюзного совещания по полярографии, М., изд. Наука, 101, 1978.
-

УДК 541.183

О. М. МДИВНИШВИЛИ, Г. С. МЧЕДЛИШВИЛИ, Л. В. МАХАРАДЗЕ,
Е. А. ХУЧУА

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИАТОМИТА

Диатомиты являются ценным природным сырьем для производства фильтрующих порошков, наполнителей полимерных материалов и твердых носителей для хроматографии [1]. Природные диатомиты, используемые для этих целей, предварительно подвергаются термохимической обработке, основной целью которой является модифицирование поверхности диатомитовых частиц и регулирование их гранулометрического состава.

В связи с комплексным исследованием диатомитов Кисатибского месторождения Грузинской ССР, как сырья для производства фильтрующих порошков и наполнителей нами были изучены структурные и физико-химические свойства диатомита, подвергнутого термической и термохимической обработке солями галогенидов щелочных металлов.

Диатомит, минералогически представленный опалом, относится к высококремнистым сорбентам (80—95% SiO_2), поэтому химия поверхности диатомита предопределеняется, в основном, природой и количеством поверхностных гидроксильных групп, связанных с кремнием.

Исследование ИК-спектров поглощения диатомита в области валентных колебаний поверхностных гидроксильных групп и сорбированной воды показывает, что образец природного диатомита характеризуется широкой полосой поглощения с максимумом при $3440 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$, характерным для молекул сорбированной воды и слабо выраженным перегибом на кривой при $3620 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$, характерным для возмущенных водородной связью гидроксильных групп кремнезема. Уже после прогрева при $t = 120^\circ$, когда часть адсорбированной воды удаляется с поверхности диатомита, эта полоса поглощения проявляется более четко и начинается ее смещение в сторону больших частот ($3630 \cdot 10^2$ — $3675 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$), которое завершается к 600° . Одновременно, при 120° начинает (рис. 1) проявляться полоса поглощения при $3740 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$, характерная для свободных силанольных групп. Интенсивность этой полосы поглощения заметно усиливается при температурах выше 500° и достигает своего максимума при $t = 800^\circ$, а затем начинает уменьшаться, хотя сохраняется даже при $t = 1000^\circ$, что говорит о высокой термической стабильности одинарных силанольных групп, ранее установленной для силикагелей и аэросилов [2]. Интенсивность полосы поглощения, характерной для возмущенных водородной связью парных силанольных групп, достигающая максимума после прогрева образца диатомита до 500° , при дальнейшем повышении температуры уменьшается и достигает минимальных значений уже при 800° . В результате обезвоживания диатомита в интервале температур 120 — 200° в ИК-

спектре появляется еще одна полоса поглощения с максимумом при $3180 \cdot 10^2 \text{ см}^{-1}$, интенсивность которой не меняется даже после прокаливания образца при $t = 1000^\circ$, однако природа этой полосы поглощения остается неясной.

Полученные данные сопоставлены с результатами обезвоживания диатомита при различных температурах и обратного поглощения паров воды прокаленными образцами. В диатомите можно выделить две формы адсорбированной воды — одна, более слабо связанные с поверхностью (рис. 2); максимум десорбции которой наблюдается при $t = 300^\circ$ и, вторая, болееочно связанные с поверхностью, максимум десорбции которой смешен в область более высоких температур (550°). Десорбция слабо связанный с поверхностью диатомита воды приводит к резкому усилению полосы поглощения при $3675 \cdot 10^2 \text{ см}^{-1}$, однако выше $t = 400^\circ$ интенсивность ее уменьшается, так как начинается процесс конденсации парных силанольных групп с образованием силоксановых мостиков. Десорбция прочно связанных с поверхностью диатомитов молекул воды, в основном, завершается при 800° и в интервале температур $700-800^\circ$ наблюдается максимальная интенсивность полосы поглощения свободных силанольных групп при $3740 \cdot 10^2 \text{ см}^{-1}$. Повторная адсорбция паров воды на прокаленных образцах полностью обратима до $t = 400^\circ$, затем заметно уменьшается в интервале температур $500-700^\circ$ и $800-1000^\circ$, после чего процесс становится необратимым. Полученные данные свидетельствуют о том, что в адсорбции молекул воды на диатомите участвуют как парные, так и одинарные силанольные группы.

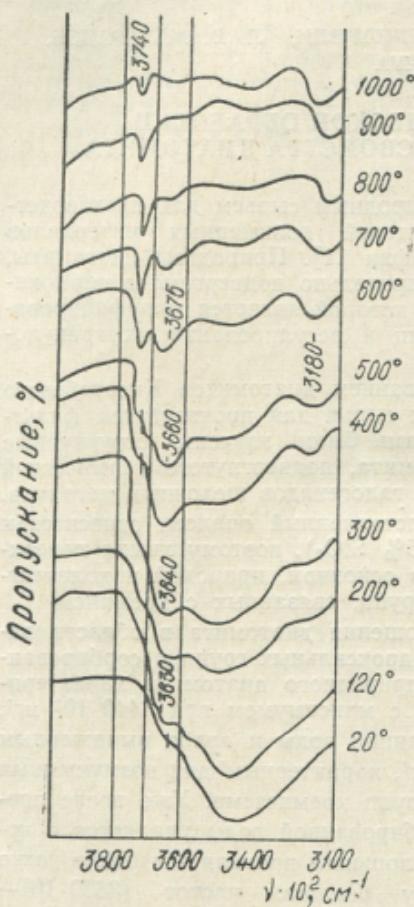


Рис. 1. ИК-спектры диатомита, прокаленного при различных температурах

мита также указывают на существование в диатомите двух типов силанольных групп с различной степенью протонизации водорода. Количество слабокислотных центров составляет $0,18-0,20 \text{ гэ/кг}$, а более сильноакислотных $0,14-0,16 \text{ гэ/кг}$.

Регулирование физико-химических свойств природного диатомита было осуществлено нами путем прокаливания диатомита при $900-1000^\circ$ и его термохимической обработкой при тех же температурах в присутствии солей щелочных металлов, из которых наиболее эффективной, как показали эксперименты [3], является кремнефтористый натрий.

Рентгенофазовый анализ показывает, что природный диатомит, (рис. 3) является рентгеноаморфным веществом, хотя известно, что опал является скрытокристаллической формой кристобалита. При прокаливании до 1000°, в зависимости от температуры и времени, в диато-

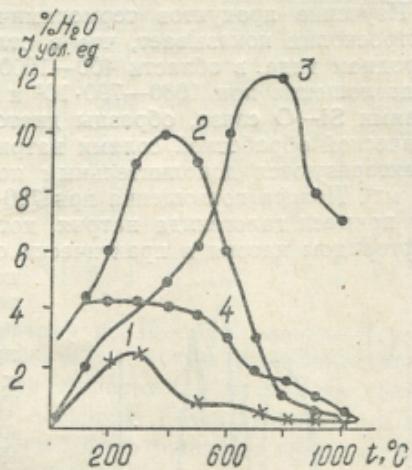


Рис. 2. Потери влаги диатомита при различных температурах (1), интенсивность полосы поглощения при $3675 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$ (2), интенсивность полосы поглощения при $3740 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$ (3), обратное водопоглощение (4)

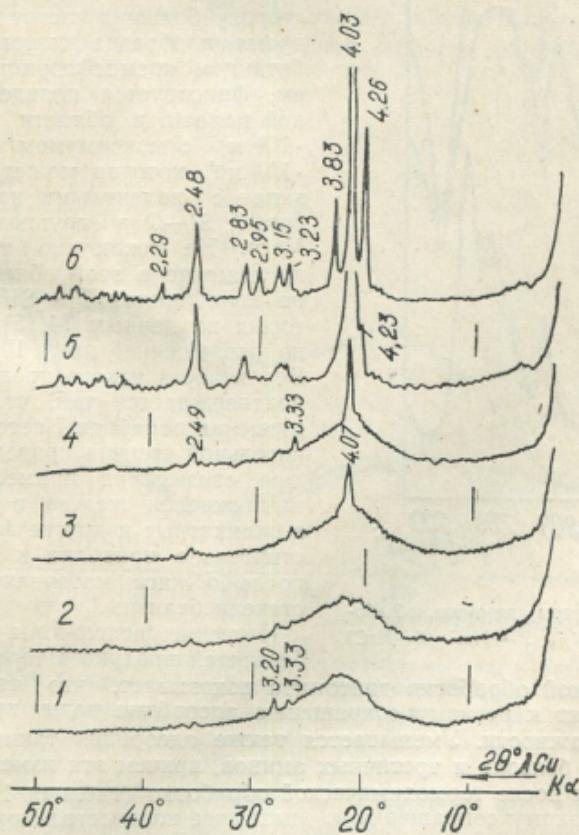


Рис. Дифрактограммы диатомита: 1 — природного, 2 — прокаленного при 1000°С (1ч), 3 — прокаленного при 1100°С (1ч), 4 — прокаленного при 1100°С, (3ч), 5 — обработанного NaCl и прокаленного при 1000°С, 6 — обработанного Na_2SiF_6 и прокаленного при 1000°С.

мите развивается процесс кристобалитизации. Добавление к диатомиту щелочных солей в количестве 3—5%, играющих роль минерализатора, в значительной степени усиливает процесс кристаллизации кремнезема.

Изучение продуктов термохимической обработки методом ИК-спектроскопии показывает, что в отличие от диатомита, который в природном виде, в области $400-1200 \cdot 10^2 \text{ см}^{-1}$, характеризуется полосами поглощения при $1080-790 \cdot 10^2$ и $465 \cdot 10^2 \text{ см}^{-1}$ обусловленных колебаниями Si—O связи, образцы диатомита, модифицированного термохимической обработкой солями натрия (NaCl , NaF , Na_2SiF_6) (рис. 4), характеризуются дополнительным поглощением при $620 \cdot 10^2$ и $720 \cdot 10^2 \text{ см}^{-1}$. Полоса поглощения при $720 \cdot 10^2 \text{ см}^{-1}$ должна быть отнесена за счет примеси галогенида натрия, которая минимальна после обработки фторидом натрия и практически отсутствует в образце, обработанном кремнефторидом натрия. Интерпретация полосы поглощения при $620 \cdot 10^2 \text{ см}^{-1}$ затруднительна; предположительно ее можно отнести к колебаниям связи Si—Cl и Si—F.

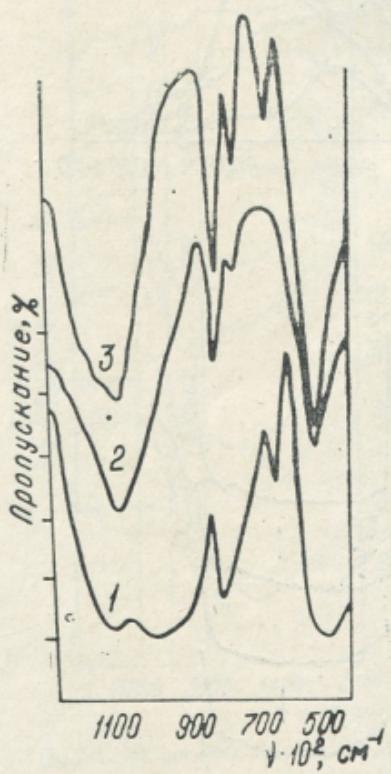


Рис. 4. ИК-спектры диатомита, обработанного: 1— Na_2SiF_6 , 2— NaF , 3— NaCl

термохимической обработки диатомита приводит к резкому сокращению адсорбции воды при низких значениях влажности. Уменьшается также адсорбция таких веществ, как аммиака, бензола и третичных аминов, причем эти изменения особенно заметны после термохимической обработки (таблица 1), которая приводит к резкому сокращению в диатомите количества крупных пор.

Необходимо отметить, что термическая обработка диатомитового порошка без введения солей мало влияет на изменение гранулометрического состава, хотя и наблюдается некоторое уменьшение количества тонкой фракции частиц менее 10 микрон, и соответственно возра-

Адсорбционная способность природного и модифицированного термохимической обработкой диатомита

Наименование образца	Количество адсорбированного в-ва, моль/кг						
	Размер молекул адсорбента в Å						
	H_2O — 3,15		NH_3 — 3,8	C_6H_6 — 6,6	$(C_6H_5)_3N$ — 8,9	$(C_4H_5)_3N$ — 9,3	
	p/p_0 0,03	0,2	0,98				
Диатомит природн.	0,72	3,5	5,4	6,0	1,4	1,6	0,38
Диатомит, прок. при 1000°	0,16	1,2	7,7	4,1	1,3	1,5	0,31
Диатомит, прок. при 1000° 3% Na_2SiF_6	0,01	0,2	3,9	3,8	0,9	0,7	0,02

стает количество частиц грубой фракции до 100—500 микрон. Термохимическая обработка с использованием в качестве модифицирующего реагента кремнефтористого натрия существенно влияет на гранулометрический состав диатомитового порошка. Резко уменьшается количество тонкой фракции, затрудняющей фильтрацию, а также грубой фракции, малоэффективной в процессах очистки; преобладающей является фракция в пределах 20—100 микрон, обеспечивающая высокую степень очистки при достаточно высокой скорости фильтрования.

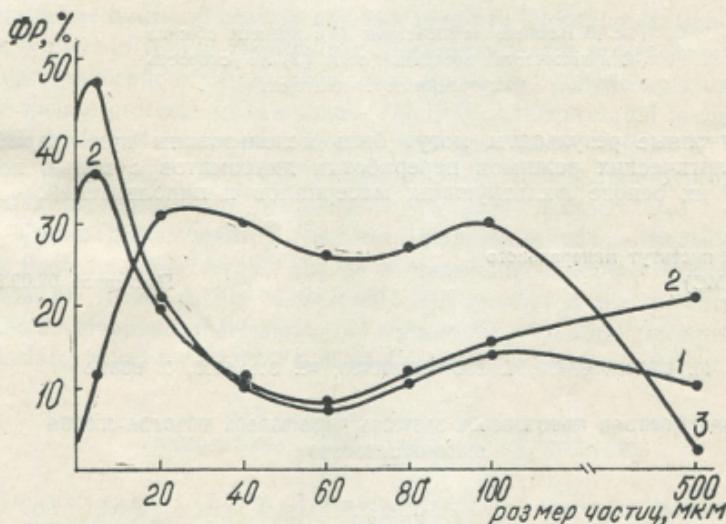


Рис. 5 Гранулометрический состав диатомитового порошка в зависимости от условий модифицирования: 1 — природный молотый диатомит; 2 — молотый диатомит после прокаливания при $1000^\circ C$; 3 — молотый диатомит после прокаливания Na_2SiF_6 , при 1000°

Влияние температуры и количества введенного модификатора хорошо видно на рисунке 6, где показано, что максимальная скорость фильтрации достигается при термохимической обработке в пределах 900—1000°, с введением 3—5% соли при продолжительности обжига не менее 90 с.

Приведенные данные показывают, что способ термической и термохимической обработки является эффективным средством регулирования физико-химических свойств диатомита.

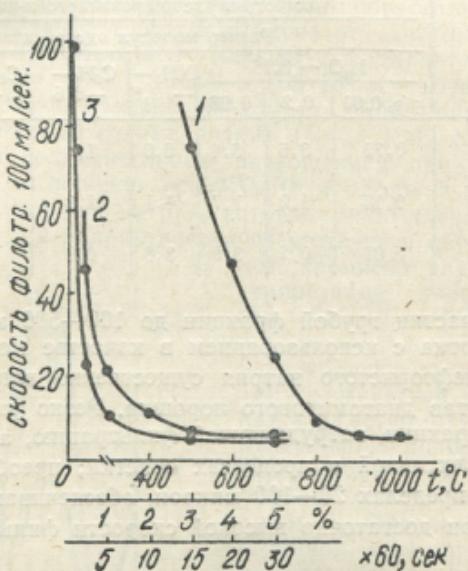


Рис. 6 Влияние температуры (1), времени обжига (3) и количества введенной соли (2) на скорость фильтрации через диатомит

Полученные результаты могут быть использованы при разработке технологических режимов переработки диатомитов с целью получения на их основе фильтрующих материалов и наполнителей.

Кавказский институт минерального сырья (КИМС)

Поступило 02.09.1982

т. Афонин А.И., к. Абдуллаев А.И., д. Бакаева, д. Курчалеев

научный сотрудник Института гидрометаллургии УдГУПС-ИИМК
т. Афонин А.И.

Л. Е. С. № 30

Широкое применение диатомитов в различных отраслях промышленности и строительстве связано с их высокой фильтрующей способностью и способностью поглощать различные вещества. Диатомиты обладают способностью адсорбировать ионные и молекулярные частицы из растворов, что делает их很有用的 для очистки воды и отходов промышленности. Однако, для достижения высокой фильтрующей способности и стабильных свойств диатомиты должны быть правильно обработаны. В данной работе исследовано влияние температуры, времени обжига и количества введенной соли на скорость фильтрации через диатомит.

წყვილი ჰიდროქსილის ჯგუფების კონდენსაციასთან და მთავრდება $t = 800^{\circ}\text{C}$ -ზე, ხოლო $t = 800-1000^{\circ}\text{C}$ -ის ინტერვალში მიმდინარეობს თავისუფალი ჰიდროქსილის ჯგუფების მოცილება, რომელიც მთლიანად მთავრდება უფრო მაღალ ტემპერატურაზე.

თერმული დამუშავებისაგან განსხვავებით, თერმოქიმიური დამუშავება იწვევს დიატომიტის გრანულომეტრული შედგენილობის არსებით ცვლილებებს და საგრძნობლად აუმჯობესებს მის საფილტრაციო თვისებებს. მიღებული შედეგები შეიძლება გამოვიყენოთ დიატომიტის გადამუშავების ტექნოლოგიური რეჟიმების შემუშავებისას ისეთი მასალების მიღების მიზნით, როგორიცაა დიატომიტის საფილტრაციო ფხვილი, შემავსებლები პლასტმასების წარმოებაში და ინერტული სარჩულები ქრომატოგრაფიისათვის.

O. M. MDIVNISHVILI, G. S. MCCHEDLISHVILI, L. V. MAKHARADZE,
E. A. KHUCHUA

THE EFFECT OF THERMOCHEMICAL TREATMENT ON PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF DIATOMITE

Summary

The effect of thermal and thermochemical treatment of natural diatomite, with addition of sodium fluosilicate, on its structural and physicochemical properties has been studied. The methods of the X-ray diffraction and IR-spectroscopy have shown that thermal treatment leads to irreversible changes of diatomite hydroxyl coating and as a result to hydrophobization of its surface, while addition of alkaline modifiers promotes the process of crystobalitization of amorphous silicon. It has been found that dehydroxylation of diatomite surface proceeds in two stages. The first of them related to condensation of pair hydroxyl groups perturbed by hydrogen bond finishes at $t = 800^{\circ}\text{C}$, while in the range $800-1000^{\circ}\text{C}$ the removal of free single hydroxyl groups occurs, this removal finishes completely at higher temperatures.

Unlike thermochemical treatment, thermochemical modification of diatomite leads to a considerable change of granulometric composition and improvement of filter ability of diatomite that permits to use the obtained data at the development of technological regimes for producing diatomite filtering materials, fillers for plastics and solid carriers for chromatography.

ლიტერატურა — REFERENCES

1. Джанелидзе Т. В., Мдивнишвили О. М. Сыревая база, комплексная переработка и использование диатомитов. ОИ ГрузНИИТИ, Тб., I, 17, 1981.
2. Неймарк И. Е., Шейнфайн Р. Ю. Силикагель, его получение, свойства и применение, Киев, изд. «Наукова думка», 122, 1973.
3. Мдивнишвили О. М., Мchedлишвили Г. С. Авторское свидетельство № 829142, 1981.
4. Болдырев А. И. Инфракрасные спектры минералов, М., изд. «Недра», 170, 1976.
5. Плаксин И. Н., Солнышкин В. И. Инфракрасная спектроскопия поверхностных слоев реагентов на минералах, М., изд. «Наука», 143, 1966.

УДК 543.544

В. Д. ЭРИСТАВИ, Г. П. ЧИЧУА, Д. Н. БАХИЯ, Ц. Н. ШЕНГЕЛИЯ,
Т. Е. МАЧАЛАДЗЕ, Т. А. ГВАХАРИЯ, З. О. ДЖАВАХИШВИЛИ

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЙ, ИК-СПЕКТРАЛЬНЫЙ И ТЕРМОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗЫ АНИОННОВ В ОКСАЛАТНОЙ ФОРМЕ ДО И ПОСЛЕ НАСЫЩЕНИЯ ИХ КАТИОНАМИ МЕТАЛЛОВ

В последние годы анионообменные смолы, насыщенные лигандами, успешно применяются в качестве сорбентов для разделения и концентрирования катионов металлов [1]. Считается, что сорбция металлов протекает в результате комплексообразования при контакте металла, находящегося в хроматографируемом растворе, с лигандами анионита.

Для подтверждения комплексообразования на анионитах, модифицированных оксалат-ионами, были проведены рентгенографический, ИК-спектральный и термографический анализ анионитов АВ-16, АВ-17 и ЭДЭ-10 в $C_2O_4^-$ — форме до и после насыщения их катионами металлов (Fe (II), Fe (III), Co (II), Ni (II), Cu (II), Cd (II), Zn (II)). Сорбцию металлов осуществляли динамическим методом путем пропускания растворов сульфатных солей этих металлов с pH 2,5 через сорбционные колонки (диаметром 1,6 см, с высотой слоя 5 см), заполненные оксалатными формами анионитов АВ-16, АВ-17 и ЭДЭ-10.

Для получения рентгенограмм, ИК-спектров поглощения и дериватограмм образцы анионитов предварительно высушивались до воздушно-сухого состояния. Для снятия дериватграмм порошки спрессовывали в цилиндрическом столбике и снимали в камере Дебая с расчетным диаметром 57,3 мм на рентгеновском аппарате УРС-55а при напряжении 35 кВ и силе тока на аноде 12—14 мА. Пользовались неотфильтрованным медным или железным излучением. Рентгенограммы образцов обрабатывали по методу, описанному в [2, 3]. Средние межмолекулярные расстояния рассчитывали по формуле [4, 5]

$$R = \frac{7,72}{S_{\max}} = \frac{7,72}{4\pi \left(\frac{\sin Q}{\lambda} \right)_{\max}}, \quad (1)$$

где Q — угол скольжения рентгеновских лучей;

λ — длина волны рентгеновских лучей медного или железного излучения.

ИК-спектры поглощения записывали на спектрофотометре UR-20 в области 400—1800 cm^{-1} . Использовали методику растирания образцов с КВг. Термограммы были получены на дериватографе системы Е. Паулик, И. Паулик, Л. Ердей [6]. Запись кривых нагревания производили со скоростью 2,5 град/мин. Эталоном служила окись алюминия. Навеска образцов составляла $\sim 0,1$ г.

Рентгенографическим исследованием было установлено, что образцы анализируемых анионитов имеют рентгенограммы, сходные с рентгенограммами молекулярных жидкостей и аморфных полимеров,

и характеризуются структурной упорядоченностью преимущественно ближнего порядка. Изменение порядка структурной упорядоченности образцов анионитов, насыщенных катионами металлов (что наблюдается во всех рассмотренных случаях), по сравнению с образцами исходных форм анионитов (анионитов, модифицированных оксалат-ионами) можно рассматривать как подтверждение образования новых соединений в фазе сорбента. В качестве примера в таблице 1 приведены результаты рентгенографического исследования анионита АВ-17 в C_2O_4 — форме до и после насыщения катионами металлов.

Таблица 1

Результаты рентгенографического исследования образцов анионитов до и после насыщения их катионами металлов

Анализируемый объект	$(\sin \frac{Q}{\lambda})_{\max}$	Межмолекулярное расстояние $R_{\max} (\text{\AA})$
$R_2 - C_2O_4$	0,082	7,5
$R_2 - [Cu(C_2O_4)_2]$	0,074	8,2
$R_2 - [Co(C_2O_4)_2]$	0,066	9,3
$R_2 - [Ni(C_2O_4)_2]$	0,079	7,8
$R_2 - [Fe(C_2O_4)_2]$	0,06	10,3
$R - [Fe(C_2O_4)_2]$	0,08	7,7
$R_2 - [Cd(C_2O_4)_2]$	0,077	8,0
$R_2 - [Zn(C_2O_4)_2]$	0,076	8,1

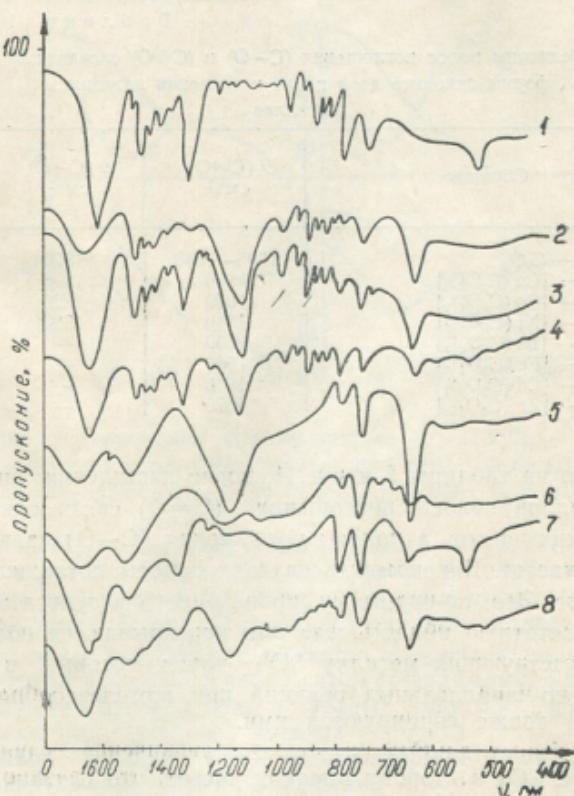


Рис. 1. ИК-спектры поглощения оксалатной формы анионита АВ-17 до (1) и после насыщения ионами Cu(II) — 2; Co(II) — 3; Ni (II) — 4; Fe (II) — 5; Fe (III) — 6; Cd (II) — 7; Zn (II) — 8

ИК-спектры поглощения оксалатной формы анионита АВ—17 до и после насыщения катионами металлов приведены на рис. 1.

Большинство полос хелатных соединений трудно идентифицировать из-за сложной структуры молекул. Поэтому изучение спектров во многих случаях ограничивается теми полосами, которые, по-видимому, чувствительны к катиону металла.

По данным литературы [7, 8] анионы оксалатов имеют две сильно взаимодействующие углерод-кислородные связи с длинной промежуточной между $C=O$ и $C-O$, которым соответствуют полосы поглощения $1600-1650 \text{ см}^{-1}$ — $\nu(C=O)$ и $1300-1400 \text{ см}^{-1}$ — $\nu(C-O)$.

Эти полосы поглощения имеют существенное значение для установления структуры молекулы и связи металла с лигандами.

Образование связи $Me-O$ сопровождается сдвигом поглощения валентных колебаний связи $\nu(C=O)$ в сторону более высоких частот, а полос поглощения связи $\nu(C-O)$ в сторону низких частот. С увеличением прочности связи $Me-O$ и $\nu(C=O)$ сдвигается в более высокочастотную область.

В таблице 2 даны в качестве примера величины полос поглощения ($C=O$) и ($C-O$) оксалатной формы анионита АВ—17 до и после насыщения катионами металлов. Аналогичная картина наблюдается и в случае оксалатных форм анионитов АВ—16 и ЭДЭ—10.

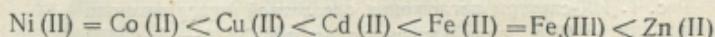
Таблица 1

Величины полос поглощения ($C-O$) и ($C=O$) оксалатной формы анионита до и после насыщения катионами металлов

Образцы	$\nu(C=O)$ см^{-1}	$\nu(C-O)$ см^{-1}
$R_2 - C_6O_4$	1595—1640	1320
$R_2 - [Cu(C_6O_4)_2]$	1650	1295
$R_2 - [Co(C_6O_4)_2]$	1640	1320
$R_2 - [Ni(C_6O_4)_2]$	1640	1320
$R_2 - [Fe(C_6O_4)_2]$	1660	—
$R - [Fe(C_6O_4)_2]$	1660	—
$R_2 - [Cd(C_6O_4)_2]$	1650	—
$R_2 - [Zn(C_6O_4)_2]$	1670	—

Как видно из таблицы 2 и рис. 1, после насыщения анионитов катионами металлов полосы поглощения ($C=O$) связи сдвигаются в сторону высоких частот, а полосы поглощения ($C-O$) связи — в сторону низких частот. В некоторых случаях полосы поглощения ($C-O$) связи исчезают. Это, по-видимому, происходит в результате их смешения в низкочастотную область, где они перекрываются полосами поглощения, сопутствующих металлу SO_4^{2-} ионов, которые в результате последовательно-параллельных реакций при комплексообразовании на анионитах [9] также сорбируются ими.

Из приведенных данных видно, что увеличение сдвига полосы поглощения ($C=O$) в сторону высоких частот, что связано с увеличением прочности связи $Me-O$, происходит в следующем порядке:



Экспериментальные, а также литературные данные [1] позволяют сделать вывод, что сорбция катионов металлов на оксалатных формах анионитов осуществляется за счет образования анионного оксалатного комплекса непосредственно в фазе сорбента.

Анализ термограмм исследованных образцов показал следующее: термограммы не идентичны, что связано с различной структурой сорбента.

На рисунке 2 в качестве примера приведены термограммы образцов анионита АВ-17 до и после насыщения их катионами металлов.

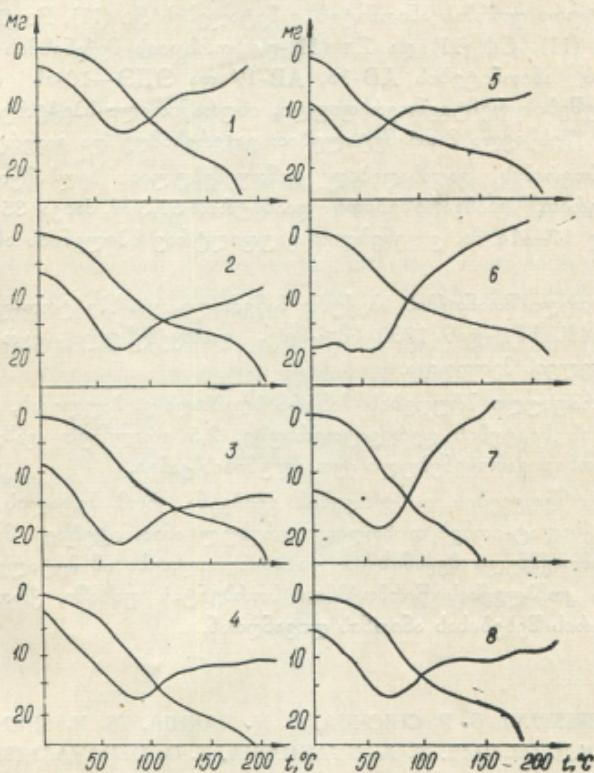


Рис. 2. Термограммы образцов анионита АВ-17 в C_2O_4 -форме до (1) и после насыщения катионами Cu (II) — 2; Co (II) — 3; Ni (II) — 4; Fe (II) — 5; Fe (III) — 6; Cd (II) — 7; Zn (II) — 8

На кривых ДТГ во всех исследованных случаях обнаруживаются по одному перегибу, вызванному дегидратацией сорбентов. Это позволяет сделать заключение, что образующиеся в процессе сорбции оксалатные комплексы металлов не содержат кристаллизационную воду.

Потеря воды для разных образцов анионитов происходит в различном температурном интервале, что, по-видимому, является следствием нахождения молекул воды в разных образцах анионитов в энергетически неравноценных ячейках сорбента.

Нагревание образцов выше температуры 170° приводит к термическому разрушению структуры ионитов.

ოქრიდას უკრი უკრიბი ა ანიმინიბი ჩ რეგისტრის უკრიბი, იცხავილოდნ
სპეციალური და თანამშრავაული ანალიზი გათი მიმდევადს
კარიონის გაჭრის გადასახმავლებლები და გაჭრის უკავებები

၁၃၈

ოქსალატური ფორმის ანიონიტებზე მეტალების Fe (II), Fe (III), Co (II), Ni (II), Cu (II), Cd (II) და Zn (II)-ის სორბციის მექანიზმის დასადგენად ჩატარებულია ანიონიტების AB-16, AB-17 და ЭДЭ-10-ის ოქსალატური ფორმის ნიმუშების რენტგენოგრაფიული, ინფრაჭითული სპექტრული და თერმოგრაფიული შესწავლა მათი მეტალებით განერიბამოვთ და გაგრძების შემდეგ.

ინფრარედული შთანთქმის სპექტრი ჩაწერილი იყო სპექტრო-ფოტომეტრზე UR—20-ზე 400 სმ⁻¹-დან 1800 სმ⁻¹-მდე. გამოყენებული იყო ნიმუშების KBr-თან შეზელვის მეთოდიკა.

თერმოგრაფიული მრუდების ჩაწერა ხდებოდა ე. პაულიკის, ი. პაულიკის და ლ. ერდეის სისტემის დერივატოგრაფზე, 2,5 გრად./წუთ გახურების სიჩქარით. ეტალონად გამოყენებული იყო ალუმინის ფანგი.

ანალიზის შედეგების დამუშავებაზ გვიჩვენა, რომ მეტალის კატიონების სორბცია ოქსალიტ-იონებით მოდიფიცირებულ ანიონიტებზე მიმდინარეობს კომპლექსური კომპლექსური მექანიზმით და ხორციელდება ამ მეტალების ანიონის ოქსალიტური კომპლექსის წარმოქმნით სორბენტის ფაზაში, ქრომატოგრაფი-რებული ხსნარის შეხებისას ანიონის ლიგანდთან.

V. D. ERISTAVI, G. P. CHICHUA, D. N. BAKHIA, TS. N. SHENGELIA,
T. E. MACHALADZE, T. A. GVAKHARIA, Z. O. DZHAVAKHISHVILI

X-RAY, IR-SPECTRAL AND THERMOGRAPHIC ANALYSES OF ANIONITES IN OXALATE FORM BEFORE AND AFTER SATURATING THEM WITH METAL CATIONS

Summary

To establish sorption mechanism of Fe (II), Fe (III), Co (I₁), Ni (I₁), Cu (I₁), Cd(I₁) and Zn (I₁) at anionites AB-16, AB-17 and ЭДЭ-10 modified with oxalate ions, X-ray, IR-spectral and thermographic analyses of sorbent samples were made before and after saturating them with cations of metals: VPC-55a apparatus with Debye camera of calculated diameter 57,3mm was used for making roentganograms. Voltage was 35 kV and the anodic current—12—14 mA. Copper or ferric radiations were used unfiltered.

IR-absorption spectra were recorded with UR-20 spectrophotometer in 400–1800 cm^{-1} spectra range; method of sample grinding with KBr was used.

Thermographic curve recording was performed on derivatograph of E. Paulic, I. Paulic, L. Erdey system, at heating rate 2.5 grd/min. Алюминий
оксид был использован в качестве стандарта.

Study of analytical results permits to presume that sorption of metals cations on anionites modified with oxalate ions proceeds in accordance with complex mechanism and due to formation of anionic oxalate complexes of these metals in sorbent phase during contact of liquid for chromatographic separation with anionite ligand.

ЛІТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Броучек Ф. И., Эристави В. Д. Осадочная и комплексообразовательно-сорбционная хроматография на модифицированных анионитах, ГПИ им. В. И. Ленина, 1977.
2. Бокий Г. Б., Порай-Кошиц М. А. Рентгеноструктурный анализ, М., 1964.
3. Эристави Д. И., Эристави В. Д., Броучек Ф. И., Цинцадзе Г. В. УХЖ, 34, 8, 658, (1968).
4. Вайнштейн. Дифракция рентгеновских лучей на цепных молекулах, М., 1965.
5. Маревская Ю. М., Куриленко О. Д., Клочков В. П., Шпигун А. А. УХЖ, Т. 31, 1161, (1965).
6. Paulik E., Paulik I., Erdely L., P. Anal. chem, 241, 1960.
7. Беллами Л. Инфракрасные спектры молекул, М., 1963.
8. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений, М., 1966.
9. Эристави В. Д., Азис Мухамед, Голубев В. С., Куциава Н. А. Ж. физ. химии, 54, 1304, (1980).



ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 661.183.6.543.544

Л. Н. ДЖАПАРИДЗЕ, Л. Ш. КАКУРИЯ, Э. И. АБАШИДЗЕ,
Т. Ш. МЕСТВИРИШВИЛИ, Л. Ш. ШАДУРИ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ СУЛЬФАТ-ИОНОВ ПРИ ИХ ВЫСОКОМ СОДЕРЖАНИИ В ОСАДКЕ ЭДМ

Работоспособность источников тока марганцево-цинковой системы определяется в основном качеством двуокиси марганца, являющейся активным материалом положительного электрода [1, 2].

Наиболее активная двуокись марганца (электролитическая двуокись марганца, ЭДМ) обладает и повышенной сорбционной способностью. SO_4^{2-} -ионы относятся к числу тех ионов, которые оказывают отрицательное влияние на свойства ЭДМ и в целом на источники тока.

В работе [3] приведены данные по выщелачиванию из анодных осадков двуокиси марганца с малым содержание SO_4^{2-} -ионов путем обработки этих осадков слабыми щелочными растворами. В настоящей работе изучена возможность выщелачивания SO_4^{2-} ионов при их высоком содержании (2,5—3,0%) в двуокиси марганца.

Извлечение SO_4^{2-} -ионов осуществлялось двухстадийной промывкой водой и слабыми щелочными растворами. Промывке подвергалась электролитическая двуокись марганца, полученная в лабораторных условиях и в цехе ЭДМ Руставского химического завода.

Водная промывка проводилась при температуре 80—85° в течение 12—24 часов. После водной промывки продукт обрабатывался растворами: содовым, содержащим 30—35 г/л Na_2CO_3 , либо содержащим 15—20 г/л NaOH при температуре 80—95°C. Время промывки 16—40 часов. Указанная концентрация щелочного раствора является максимальной, т. к. при использовании раствора большей концентрации NaOH рН водной вытяжки ЭДМ превышает 6,5, что не соответствует требованиям, предъявляемым стандартом, а повышение концентрации Na_2CO_3 в растворе не увеличивает процент выщелачивания SO_4^{2-} -ионов.

Вода после промывки первых порций ЭДМ с содержанием SO_4^{2-} -ионов многократно использовалась для промывки следующих партий анодного осадка до достижения в ней концентрации SO_4^{2-} -ионов 5,0—6,0 г/л.

Результаты промывки ЭДМ водой и щелочными растворами приводятся в табл. 1.

Как видно из табл. 1, водная промывка дает возможность извлечь из осадков ЭДМ 20—30% SO_4^{2-} -ионов от начального содержания. Последующая обработка ЭДМ щелочными растворами уменьшает содер-

жение SO_4^{2-} -ионов еще на 30—40%. Таким образом, в результате двухстадийной обработки ЭДМ содержание SO_4^{2-} -ионов в ней уменьшается на 60—70%. В полученной двуокиси марганца содержание SO_4^{2-} -ионов не превышает 1,45%. Характеристики источников тока, изготовленных на ее основе, отвечают всем требованиям, предъявляемым техническими условиями.

Таблица 1

Результаты промывки анодного осадка родой и щелочными растворами

№ проб	Продолжительность электролиза, час	Содержание SO_4^{2-} -ионов до промывки, %	Продолжительность промывки, час	Содержание SO_4^{2-} -ионов											
				Водная промывка				Промывка раствором Na_2CO_3				Водная промывка		Промывка раствором NaOH	
				ж.	ф.	тв.	ф.	ж.	ф.	тв.	ф.	ж.	ф.	тв.	ф.
1	250	2,2	0	0,0	2,2	0,0	1,70	0,0	2,2	0,0	1,58				
				6	—	1,85	1,60			1,85			1,42		
				12	—	1,80	1,50			1,78			1,27		
				18	—	1,77	1,38			1,75			1,25		
				24	220	1,70	2,0	1,20	2,0	1,58	1,65		1,15		
2	240	2,45	0	2,0	2,45	2,0	1,75	2,0	2,45	1,65	1,83				
				6	2,25	2,98	1,65		2,11		1,70				
				12	2,10		1,50		1,93		1,57				
				18	1,98		1,43		1,95		1,58				
				24	4,7	1,75		1,20	5,06	1,93		1,45			
				30			4,72	1,12	1,88	3,41		1,37			
				42				1,04		1,83					
3	240	2,02	0	4,7	2,02	4,78	1,96	0,0	2,02	3,41	1,80				
				6	1,98		1,96		1,98		1,75				
				18	2,98		1,75		1,93		1,60				
				24	4,97	1,96		1,68		1,93		1,60			
				30			6,62	1,50	2,0	1,80	4,95	1,45			
4	240	2,6	0	0,0	2,60	6,62	2,10	2,0	2,6	0,0	1,83				
				6	2,40		1,90		2,40		1,70				
				18	2,18		1,75		2,25		1,50				
				24	1,73	2,08	7,58	1,68		2,00		1,45			
				30	2,00		1,65	5,06	1,82	1,70	1,37				
5	250	2,8	0	0,0	2,80	0,0	1,90	0,0	2,80	0,0	1,98				
				6	2,50		1,85		2,55		1,80				
				18	2,30		1,75		2,40		1,72				
				24	2,10		1,60		2,30		1,58				
				30	2,0	1,90	2,0	1,45	2,0	2,00	1,98	1,40			

Результаты исследований показали, что щелочная обработка осадков приводит к появлению в составе ЭДМ ионов Na^+ . С увеличением длительности промывки содержание ионов натрия в ЭДМ возрастает, но не превышает 0,4—0,5%. Указанное количество натрия практически не оказывает влияния на емкостные характеристики элементов.

С целью установления влияния ионов Na^+ на кристаллическую структуру двуокиси марганца образцы подвергались рентгенографическому и эллипсометрическому анализам (табл. 2,3).

Рентгенографические исследования образцов показали, что применяемая обработка двуокиси марганца в основном не вызывает изменения кристаллической решетки MnO_2 . Эллипсометрическим методом были определены оптические константы исходных и обработанных образ-

Таблица 2

Влияние ионов натрия на разрядные характеристики элементов 336Л2-2ПР10105
(режим разряда анодный, внешнее сопротивление 117 Ом)

Время перемешивания, мин	Концентрация обрабатываемого р-ра Na_2CO_3 , г-ионы/л	Na^+	рН	Емкость, А·ч.	Продолжительность разряда, ч.	ЭДС, В	Концентрация ионов Na^+ в осадке, %	Концентрация обрабатываемого р-ра NaOH , г-ионы/л	Na^+	рН	Емкость, А·ч.	Продолжительность разряда, час	ЭДС, В	Концентрация ионов Na^+ в осадке, %		
6	7.10 ⁻¹	8	1,40	144	1,66	0,36	5.10 ⁻¹	12	1,35	144	1,66	0,45	12	1,34	1,66	0,45
12			1,40	144	1,66	0,37			1,30	144	1,66	0,48		1,30	1,66	0,50
18			1,38	144	1,66	0,38										
24			1,38	144	1,66	0,40										

Таблица 3

Оптические показатели ЭДМ, обработанной различными щелочными растворами (Na_2CO_3 и NaOH)

№ ^р проб	Обрабатывающий раствор	Концентрация обрабатывающего раствора, г-ионы/л	Время обработки, мин	Главный угол падения, Φ	Главный взимут, 2ψ	Показатель преломления, n	Показатель поглощения, κ	Коэффициент экстинкции, К	Отражательная способность, R %
1	Na_2CO_3	7.10 ⁻¹	6	70°25	16°20	2,70	0,26	0,70	23,80
2			18	71°41	16°00	2,69	0,26	0,70	23,82
3			24	69°20	16°00	2,54	0,23	0,58	21,07
1	NaOH	5.10 ⁻¹	6	71°20	14°00	2,87	0,22	0,63	26,73
2			18	71°15	19°00	2,84	0,24	0,68	25,40
3			24	71°32	19°30	2,82	0,32	0,90	26,80
	H_2O		60	70°00	18°30	2,68	0,30	0,80	21,70

цов MnO_2 . Обнаружено, что по оптическим показателям обработанные образцы заметно отличаются от исходных, что, по-видимому, можно объяснить незначительными изменениями в структуре двуокиси, которые рентгенографическим методом не обнаруживаются.

Институт неорганической химии
и электрохимии АН ГССР

Поступило 22.06.1982

В. ЗАГУРИНОВ, Е. ДАГШУКА, О. АБДУЛОВ, Т. МАСАДЖИДЗЕВОЛЛО, Е. ЗАГУРИНОВА

ЗАДАЧА 7. ЗАГУРИНОВА SO_4^{2-} -ОМЕНДЫС 2. ЗАГУРИНОВА 3. ЗАДАЧА 3. ЗАГУРИНОВА
ЗАДАЧА 4. ЗАГУРИНОВА 5. ЗАДАЧА 5. ЗАГУРИНОВА

Задача 3

Сфера с радиусом R имеет заряд Q . Радиальная зависимость поля E от расстояния r от центра сферы имеет вид $E = k/r^2$. Найдите выражение для поля E в точке r от центра сферы, если заряд Q равен 10^{-10} кулона .

Решение задачи: Решение задачи: Решение задачи: Решение задачи: Решение задачи:

განმავლობაში, 353—358 K ტემპერატურაზე, ხოლო ტურე ხსნარებით, რომელთა კონცენტრაცია 30—35 g/l Na_2CO_3 ან 15—20 g/l NaOH—16-40 საათის განმავლობაში, 353 —363 K ტემპერატურაზე.

მანგანუმის დიოქსიდის წყლით დამუშავებისას SO_4^{2-} -იონების გაძობურვების ხარისხი აღწევს 20—30%-ს, ხოლო ტურე ხსნარებით დამუშავებისას SO_4^{2-} -იონების შემცველობა მცირდება კიდევ 30—40%-ით; ამგვარი დამუშავების შედეგად მიღლება მაღალი ხარისხის პროცესტი, რომელშიც SO_4^{2-} -იონების შემცველობა 1,45%-ს არ აღემატება,

ტურე ხსნარებით დამუშავებულ ელექტროლიზურ დიოქსიდში შემჩნეულია Na^+ -იონების არსებობა, მაგრამ მათი კონცენტრაცია არ აღემატება 0,5%-ს და პრაქტიკულად გავლენას არ ახდენს ასეთი დიოქსიდიდან დამზადებული ელემენტების ტევადობაზე.

რენტგენოსტრუქტურული და ელიპსომეტრული მეთოდებით დადგენილია, რომ ტურე ხსნარებით დამუშავების შედეგად ელექტროლიზური დიოქსიდის მოდიფიკაცია არ იცვლება და რჩება $\gamma\text{-MnO}_2$.

L. N. DZHAPARIDZE, L. SH. KAKURIA, E. I. ABASHIDZE,
T. SH. MESTVIRISHVILI, L. SH. SHADURI

STUDIES OF LEACHING OF SULPHATE-IONS AT THEIR HIGH CONTENT IN EMD PRECIPITATE

Summary

Leaching of sulphate ions at their high content electrolytic manganese dioxide (EMD) precipitate has been studied with two-stage washing: with water and weak alkaline solutions.

It is found that water washing must be carried out at temperature of 80—85°C for 12—24 hours, alkaline washing for 16—40 hours at temperature of 80—95°C with solution containing 30—35g/l of Na_2CO_3 or 15—20g/l of NaOH. The water after washing of the first portions of EMD with the content of p ions is used many times for washing of the following portions of anode precipitate until the concentration of SO_4^{2-} -ions in it is 5,0—6,0g/l.

The results have shown that water washing allows to extract from EMD precipitate about 20—30% of SO_4^{2-} -ions with respect to their initial content. The following treatment of EMD with alkaline solutions still decreases the content of SO_4^{2-} -ions by 30-40%. In the above-mentioned manganese dioxide the content of SO_4^{2-} -does not exceed 1.45 % and is a product of high quality. It should be noted that when EMD is treated with alkaline solution Na^+ ions are found in the composition of anode precipitate. The content of sodium ions does not exceed 0,5 %. This amount of sodium in practice does not affect the capacity characteristics of the elements.

The methods of X-ray diffraction and of ellipsometry have proved that this treatment of manganese dioxide does not cause any essential changes of crystal lattice. The crystal lattice of manganese dioxide -modification remains unchanged.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Багоцкий В. С., Флеров В. И. Новейшие достижения в области химических источников тока, М., Госэнергоиздат, 1963.
2. Дамье В. Н., Рысухин Н. Ф. Производство первичных химических источников тока, М., изд. «Высшая школа», 1985.
3. Джапаридзе Л. Н., Абашидзе Э. И., Какурия Л. Ш., Известия АН ГССР, серия химическая, 8, I, 48 (1982).

УДК 666.1.001.6

И. В. ГЕДЖАДЗЕ, А. В. САРУХАНИШВИЛИ

ИЗУЧЕНИЕ СТЕКЛООБРАЗОВАНИЯ В ГРАНУЛИРОВАННОЙ ШИХТЕ

При обогащении меднопиритовой руды на Маднеульском горно-обогатительном комбинате (ГОК), наряду с извлечением медного и пиритного концентратов образуется значительное количество отходов — хвостов обогащения, рациональное использование которых имеет важное народнохозяйственное значение. Исследованиями, проведенными Кавказским институтом минерального сырья, выявлены возможность и экономическая целесообразность применения указанных отходов в различных отраслях промышленности, в том числе и в производстве стеклянной тары темнозеленого цвета [1].

Замена кварцевого песка хвостами обогащения ускоряет процессы стекловарения за счет высокой дисперсности хвостов, удельная поверхность которых достигает $1500 \text{ см}^2/\text{г}$. Известно, что стекольная шихта, составленная на основе мелкозернистого кварцевого песка, вызывает расслаивание и пыление, преждевременный износ насадок и засорение регенераторов стекловаренных печей и т. д. Для предотвращения указанных недостатков сыпучую шихту подвергают окускованию — брикетированию или гранулированию. Для стекольной шихты, содержащей хвосты обогащения Маднеульского ГОК, разработана технология ее окускования [2].

С целью установления влияния окускования стекольной шихты на процессы стеклообразования исследованию подвергалась шихта следующего состава (масс. %): 58,5-хвосты обогащения, 13,5-мраморная мука, 7,9-нефелиновый концентрат, 12,7-кальцинированная сода, 7,4-сульфат натрия, 0,4-уголь. Шихта использовалась как в гранулированном («Г»), так и в сыпучем («С») виде.

Варка стекол производилась в корундизовых тиглях в лабораторной печи с силитовыми нагревателями.

Дифференциальный термический анализ шихт «Г» и «С» обнаруживает однородность реакций, протекающих в температурном интервале 0—900° (рис. 1). Отличие дериватограмм — в снижении температур эндо- и экзотермических эффектов, связанных с началом твердофазных реакций (350° для «Г», 400° для «С») и диссоциации CaCO_3 (750 и 800°, соответственно). Остальные процессы протекают в одинаковых температурных областях.

Оплавление компонентов шихты, за исключением зерен кремнезема, происходит в интервале температур 900—1000° независимо от состояния шихты.

Рентгенофазовый анализ продуктов нагрева шихт «Г» и «С» при температурах 1100, 1200, 1300 и 1400° позволяет проследить за ходом растворения зерен кремнезема (рис. 2), предопределяющего в стекловарении длительность выдержки стекломассы при повышенных температурах. Дифрактограммы показывают, что в температурной области 1100—1300° идет процесс полиморфного превращения кварца в

кристобалит, интенсивнее в гранулированной шихте, чем в сыпучей, что не может не оказать влияния на скорость протекания реакций взаимодействия кремнезема с остальными компонентами шихты и его растворения.

СИБУРСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

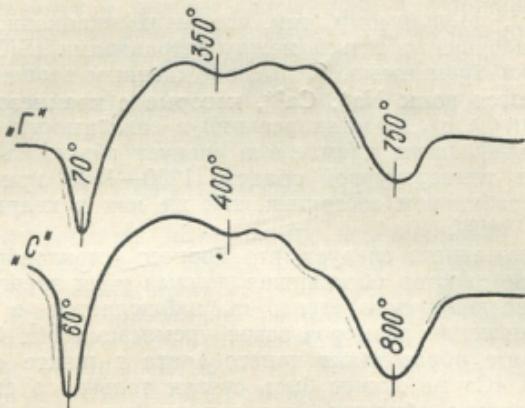


Рис. 1. Термограммы опытных шихт

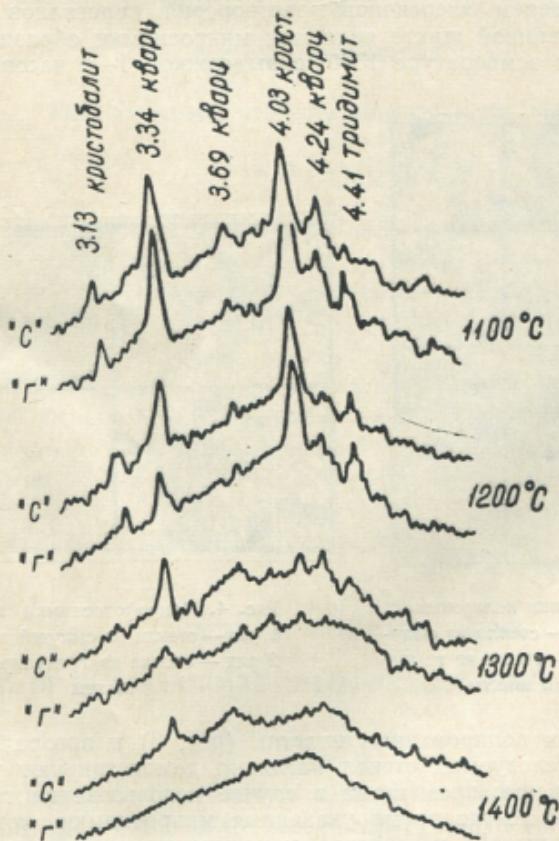


Рис. 2. Дифрактограммы шихт, предварительно нагретых до 1100, 1200, 1300 и 1400°C

В результате изучения реакционной способности разных полиморфных модификаций кремнезема [3] показано, что при 1200°C кристобалит реагирует с остальными компонентами шихты быстрее, чем кварц; при 1400°C скорости реакций одинаковы, а при 1450°C кристобалит реагирует быстрее, чем кристобалит.

Вызвано это, по-видимому, тем, что модификационное превращение вызывает разрушение связей между тетраэдрами $[\text{SiO}_4]$, а, следовательно, и сетки кремнезема. К высвобожденным вершинам тетраэдров присоединяются ионы Na^+ , Ca^{2+} , которые с кремнезомом образуют стекло. Различие в скоростях реакций в зависимости от температуры и вида модификации кремнезема следует объяснить тем обстоятельством, что в температурной области 1200 — 1300°C кристобалит находится в метастабильном состоянии, так же как и кварц при температурах выше 1400°C .

Из вышеприведенного следует, что процесс стеклообразования в шихтах на основе хвостов обогащения должен идти энергичнее, чем в шихтах на основе кварцевого песка, что наблюдается в действительности из-за уменьшения размеров зерен кремнезема [4]. Однако факт более интенсивного образования кристобалита в шихте «Г» по сравнению с шихтой «С» не может быть связан только со степенью дисперсности. Однозначно объяснить это явление довольно сложно, однако, представляется не лишенным смысла предположить катализирующее воздействие иных составляющих шихту компонентов, приведенных в тесное соприкосновение с кремнеземом.

Подтверждением энергичного растворения кристаллов кремнезема в гранулированной шихте являются микроснимки образцов стекол, полученных при температуре 1300°C с выдержкой 1—6 часов.

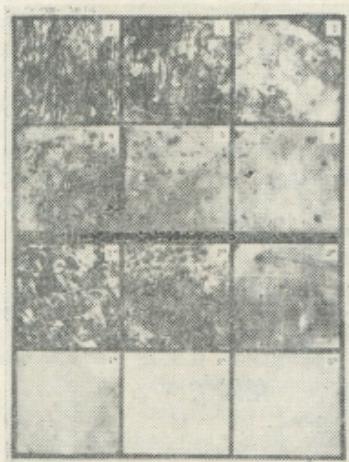


Рис. 3. Фотоснимки полированных пластин: 1,2 ряд — стекло из сыпучей шихты, 3,4 — стекло из гранулированной шихты

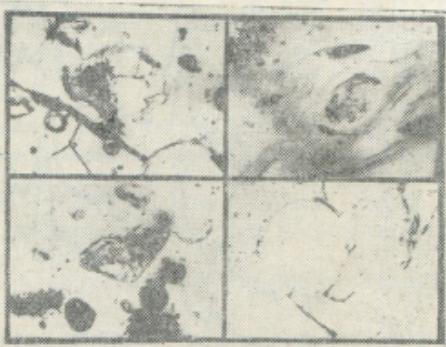
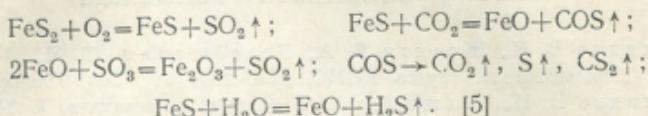


Рис. 4. Микрофотоснимки шлифов:
1 ряд — стекла из сыпучей шихты,
2 ряд — стекла из гранулированной шихты

Микроснимки полированных пластин (рис. 3) и прозрачных шлифов (рис. 4) исследуемых стекол наглядно демонстрируют ускорение процесса растворения кремнезема в случае использования гранулированной шихты. В то же время указанные микроснимки показывают, что в случае шихты «Г» ускоряется не только растворение кристаллов кремнезема, но и процесс осветления — после выдержки образцов в течение 4 часов стекло является практически осветленным, тогда как

стекло на основе шихты «С» содержит значительное количество пузырей. Этот факт является следствием двух взаимосвязанных причин: во-первых, равномерного распределения компонентов шихты в гранулах, на которое не влияют условия транспортировки и загрузки шихты стекловаренной печи, и, во-вторых, своеобразного воздействия FeS_2 , находящегося в хвостах обогащения, что приводит к ускорению процесса осветления. FeS_2 , равномерно распределенный в гранулах шихты, действует как осветитель в силу следующих реакций:



Анализ результатов проведенных исследований позволяет сделать вывод, что при всех прочих равных условиях применение гранулированной шихты благоприятно сказывается на скорости реакций силикато- и стеклообразования, процесс осветления протекает более интенсивно и общая продолжительность варки сокращается.

Указанное обусловлено плотным контактом между реагирующими компонентами и высокой однородностью шихты.

Кавказский институт минерального сырья

Поступило 02.06.1982

О. ГЕДЖАДЗЕ, А. САРУХАНИШВИЛИ

МОСКОВСКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ УНИВЕРСИТЕТСКАЯ ПРИРОДОЗНАВСТВЕННАЯ АКАДЕМИЯ

РЕЗЮМЕ

Маднеулесис სამთო გამომდიდრებულ კომპინატში სპილენძის მაღნის გამიდრების შედეგად მიღება ნარჩენების საკმაოდ დიდი რაოდენობა. მათ გამოყენებას სახალხო მეურნეობის სხვადასხვა დარგებში შეუძლია უზრუნველყოს წარმოების ეფექტიანობის მაღლება და გარემოს დაცვა გაუცემუიანებისაგან.

კვლევის თანამედროვე მეთოდების გამოყენებით შესწავლილია მაღალ-დისპერსული მინის კაზმის გახურებისას მიმდინარე ფიზიკურ-ქიმიკური პროცესები. დადგენილია კაზმის გრანულირების დადებითი გავლენა სილიკატებისა და მინის წარმოქმნის სიჩქარეზე და ხარშვის საერთო ხანგრძლივობაზე.

გრანულირებული მინის კაზმის გამოყენება საშუალებას მოგვცემს გაზარდოთ მინის სახარში ლუმელების წარმადობა.

I. V. GEJADZE, A. V. SARUKHANISHVILI

STUDIES OF GLASS FORMATION IN PELLETIZING GLASS-BATCH

Summary

The work presents the results of study of the process of glassformation in pelletizing glass-batch on the base of copper pyrite enrichment scraps of Madneuli concentrating enterprises. It was established that pelletizing favours the rate of reaction of silicate-glassformation and reduces the total duration

tion of glass-boiling. It is explained by stability of the complex and rapprochement of particles of reacting components in a pelletizing batch.

The productivity of glass-furnace can be increased by glass-batch pelletizing way.

ЛІТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Шапакидзе В. Н., Жгенти Е. А., Гелейшвили Т. П., Геджадзе И. В. Юбилейный сб. трудов КИМС, вып. XXI (14), 248, Тбилиси, (1979).
2. Шапакидзе В. Н., Геджадзе И. В. Стекло и керамика, I, 34, (1976).
3. Abov El—Azm. A., JSGT, vol. 37, No 170, 269, (1953).
4. Баландина Т. И., Зализняк А. А., Зелинская Г. Г., Рашина Е. П., Шапакидзе В. Н., Геджадзе И. В. Стекло и керамика, 10, 8 (1975).
5. Справочник по производству стекла, 2, 145, 169, 1963.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.127 : 661.183.6

М. К. ЧАРКВИАНИ

О КИНЕТИКЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ
СИНТЕТИЧЕСКОГО АНАЛОГА ЦЕОЛИТА МАЦЦИТА

Термостабильность цеолитов является важнейшей характеристикой, имеющей первостепенное значение для их применения в технологических процессах, например, в качестве адсорбентов и катализаторов. Однако различные физические и физико-химические методы оценки термостабильности цеолитов дают порой весьма разноречивые результаты, поскольку полученные данные во многом зависят от условий проведения эксперимента, например, от скорости нагревания образца в случае дифференциального термического анализа. Следует сказать, что в мировой литературе пока еще отсутствует описание строгих унифицированных методов количественной оценки термостабильности цеолитов в различных газовых и жидкых средах.

Для количественной оценки термостойкости цеолита при определенной температуре наиболее правильным нам представляется рассмотрение зависимости содержания цеолитовой фазы в образце (или, в более узком смысле, — степени кристалличности) от времени выдержки при этой температуре, т. е. изучение кинетики его термодеструкции. Определение содержания цеолитовой фазы в образцах при этом может производиться различными методами, и в первую очередь с этой целью традиционно используется рентгенофазовый анализ. Однако предложенный нами ранее способ определения содержания цеолитовой фазы в образцах по ИК-спектрам [1], несомненно, имеет свои преимущества. Он не требует дорогостоящей аппаратуры, обладает сравнительно большей чувствительностью и, как следствие, возможностью работать с меньшими количествами образцов. Однако принципиальным преимуществом ИК-спектроскопического метода является практическое отсутствие ограничений на степень дисперсности микрокристаллов цеолитов: образцы со средним поперечником кристалликами, меньшим, чем 0,01 мкм, как правило, рентгеноаморфны, тогда как ИК-спектр в полной мере отражает их упорядоченное кристаллическое строение [2]. Это преимущество ИК-спектроскопического метода перед рентгеновским может иметь особое значение в тех случаях, когда степень дисперсности цеолита в изучаемом процессе увеличивается, что может происходить, например, при его термодеструкции.

Синтетический аналог природного цеолита маццита [3] был получен по методике, разработанной в лаборатории физической химии ИФОХ АН ГССР. Отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ для него составляет 7,5. Для исследования термостабильности образцы цеолита переносились в фарфоровые тигли и помещались в муфельную печь с терморегулятором, поддерживающим температуру с точностью ± 3 К. Извлечение проб для ИК-спектроскопического анализа производилось через определенные промежутки времени. После остывания образцов они прессовались в таблетки с бромистым калием. Съемка спектров производилась на спектрофотометре UR-10 в строго идентичных условиях записи для 15. Серия химическая, т. 9, № 3

всех образцов. Для исключения влияния степени дисперсности микрокристаллического цеолита на интенсивности полос за меру содержания кристаллической фазы в образцах было принято отношение интегральной оптической плотности полосы 618 см^{-1} к суммарной интегральной оптической плотности соответствующей группы полос в области $430-470 \text{ см}^{-1}$.

Многочасовое прокаливание синтетического маццита при 823 К на воздухе практически не ведет к его заметной деструкции. Однако при дальнейшем повышении температуры до 923 К термодеструкция начинает идти с заметной скоростью, о чем свидетельствует уменьшение интенсивности полосы 618 см^{-1} , уширение полосы 1050 см^{-1} и перемещение «центра тяжести» полосы 439 см^{-1} плечу 467 см^{-1} .

Экспериментальные кривые зависимости содержания цеолитовой фазы в образцах синтетического маццита от продолжительности вы-

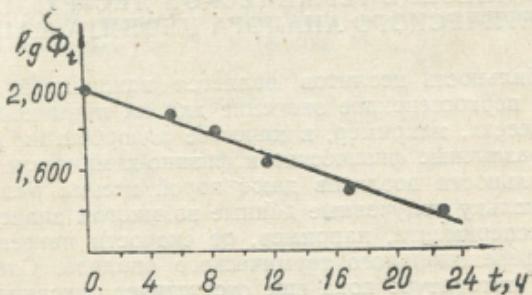


Рис. 1. Зависимость логарифма процентного содержания цеолитовой фазы от продолжительности выдержки при 923 К для синтетического маццита

держки при 923 К на воздухе (рис. 1) в исследованном интервале времени удовлетворительно аппроксимируются экспоненциальной зависимостью:

$$\Phi_t = 100 \cdot \exp(-kt) \quad (1)$$

где Φ_t — процент цеолитовой фазы в момент времени t ; t — время, отсчитываемое от начального момента выдержки, для которого содержание кристаллической фазы принято за 100% ; k — константа скорости реакции термодеструкции.

Время, требуемое для деструкции половины исходного содержания цеолитовой фазы (обозначим его через $t_{1/2}$), согласно зависимости (1), будет:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (2)$$

Эту величину можно назвать «временем полутермодеструкции» цеолита при данной температуре. Она характеризует термостойкость цеолита при этой температуре, если выполняется экспоненциальная зависимость (1).

Наилучшее приближение к экспериментальным точкам в случае термодеструкции синтетического маццита при 923 К , как показывает метод наименьших квадратов, получается для значения константы $k=0,0631 \text{ ч}^{-1}$. Этому значению соответствует период полутермодеструкции $t_{1/2}=11,0 \text{ ч}$.

Зависимость скорости деструкции от времени можно получить из соотношения (1):

$$-\frac{d\Phi_t}{dt} = 100 \cdot k \cdot \exp(-kt) \quad (3)$$

откуда следует, что начальная скорость термодеструкции синтетического маззита при 923 К составляет:

$$-\left(\frac{d\Phi_t}{dt}\right)_{t=0} = 6,30 \% \text{ цеолита} \cdot \text{ч}^{-1},$$

а скорость в момент достижения полуудалки равна:

$$-\left(\frac{d\Phi_t}{dt}\right)_{t=11,0} = 3,15 \% \text{ цеолита} \cdot \text{ч}^{-1}$$

Таким образом, термодеструкция синтетического маззита при 923 К описывается уравнением реакции первого порядка по содержанию цеолитовой фазы в образце. Однако безотносительно к конкретному виду зависимости содержания цеолитовой фазы от времени, предлагаемый кинетический подход к проблеме термической стабильности цеолитов в различных средах представляется наиболее общим и объективным.

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

Поступило 25.01.1983

М. КАРКВИАНИ

СОВЕСТОВАЯ РАБОТА НА ДЕСЯТЬЛЕТИЕ
ПОСЛЕДИЮЩАЯ УЧЕНАЯ

РУКОПИСЬ

Методика определения скорости термодеструкции гидротермально обработанного синтетического маззита на основе интегральной интенсивности соответствующих полос поглощения в области колебательных частот алюминосиликатного скелета. Время достижения 50% разрушения составляет 11,0 часа.

M. K. CHARKVIANI

ON THE DESTRUCTION KINETICS OF THE SYNTHETIC ANALOGUE OF ZEOLITE MAZZITE

Summary

A new quantitative method for determining thermal stability of zeolites, based on the study of thermal destruction kinetics at different temperatures is suggested. Time dependence of zeolitic phase content in samples is determined by integral intensity of the corresponding absorption bands in the region of vibration frequencies of aluminosilicate skeleton destruction kinetics of the synthetic analogue of the natural zeolite mazzite, synthesized by the method worked out at the Institute of Phisical and Organic Chemistry of the Academy of Sciences of the Georgian SSR, is investigated by this method. It has been established that thermal destruc-

tion of the synthetic mazzite at 923 K is described by the first order equation relevant to the content of zeolitic phase in the sample, and the period of half destruction is equal to 11,0 h.

© 1983 BALKANIC
БАЛКАНИЧЕСКИ
ЗАВОД ПРИБОРОВ

ЛІТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Чарквиани М. К., Цицишвили Г. В., Цинцкаладзе Г. П. Сб. Природные цеолиты, Тбилиси, изд. «Мецнериба», 259, 1979.
2. Jacobs P., Degois E., Weitkamp J., J. Chem. Soc. Chem. Commun., 12, 591, (1981).
3. Galli E., Passaglia E., Pongiluppi D., Rinaldi R., Contr. Mineralog. and Pet., 45, 99, (1974).

УДК 541.135

А. Г. МОРАЧЕВСКИЙ, А. Ш. АВАЛИАНИ, Г. Н. КИПИАНИ,
Л. Н. ШУЛАЯ, Л. Д. ДОЛИДЗЕ

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ СПЛАВОВ ЛИТИЯ С ОЛОВОМ

Электролиз с жидким катодом является наиболее удобным способом получения сплавов, содержащих щелочные или щелочно-земельные металлы [1]. Большой интерес к процессам сплавообразования на жидкых катодах проявляется в последнее время также в связи с перспективностью применения сплавов лития или натрия с оловом, свинцом или висмутом в термоэлектрических преобразователях тепловой энергии в электрическую [2]. В качестве электролита в таких системах используют расплавленные соли.

В настоящей работе исследовано влияние различных факторов (плотности тока, температуры, длительности электролиза, толщины катода, величины межэлектродного расстояния) на выход по току при получении сплавов литий-олово. Электролитом служила эвтектическая смесь LiCl-KCl (т. пл. 625 К). Ранее было показано [3], что при электролизе расплава LiCl-KCl с жидким оловянным катодом содержание калия в металлической фазе незначительно, практически выделяется только литий.

При обезвоживании хлорида лития использовались рекомендации, содержащиеся в работе [4]. Эвтектическая смесь LiCl-KCl готовилась непосредственным сплавлением компонентов в атмосфере HCl при температуре до 1000 К. В работе применялись соли квалификации «хх», олово марки «чда». Опыты велись в алюминиевых стаканчиках с применением графитового анода. В каждом отдельном опыте сила тока поддерживалась постоянной в соответствии с заданной плотностью тока и фиксировалась длительность процесса. Для дополнительного контроля количества электричества служил медный кулонометр. Содержание лития в сплавах определялось пламенно-фотометрическим методом. Для каждого значений параметров проводилось 2—3 опыта.

Диаграмма состояния системы Li—Sn отражает интенсивное взаимодействие между компонентами. Литий с оловом образует шесть соединений: $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$, Li_7Sn_2 , Li_5Sn_2 , Li_2Sn , LiSn , Li_2Sn_5 [5]. Наиболее прочным является плавящееся конгруэнтно соединение Li_7Sn_2 (т. пл. 1056 К). Исследования термодинамических свойств жидких сплавов лития с оловом указывают на значительные отрицательные отклонения от идеального поведения [6—8]. Величина деполяризации при выделении лития на жидком оловянном катоде достигает 0,80 В [9]. Низкая активность лития в сплавах с оловом и связанная с этим значительная деполяризация способствуют получению Li—Sn с высоким выходом по току.

Как видно из рис. 1, при получении сплава с содержанием лития до 25 ат.-% при 873 К оптимальная плотность тока составляет около $1,0 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$. Выход по току (η) при этом превышает 95 %. Кривая зависимости $\eta=f(D_k)$ проходит через максимум, что характерно для процессов электролиза с жидким катодом. При плотностях тока выше опти-

мальной скорости катодного выделения лития превышает скорость диффузии в глубину катода, и в связи с этим растут потери лития в сплаве до

25 ат % при 773 К средний выход по току составляет 93%, при 823 К 98%, при 873 К 96% (отклонение от среднего $\pm 2\%$). С повышением температуры растет скорость диффузии лития в сплаве, но и возрастает растворимость в электролите.

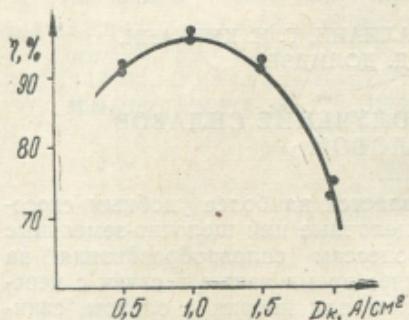


Рис. 1. Зависимость выхода по току (η) от плотности тока

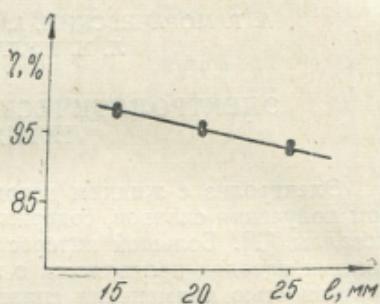


Рис. 2. Зависимость выхода по току (η) от толщины катода

Увеличение толщины катода (рис. 2) при прочих сопоставимых условиях ведет к большей длительности электролиза для получения одинакового конечного содержания лития в сплаве. Выход по току при этом несколько снижается.

Увеличение межэлектродного расстояния (рис. 3) уменьшает абсолютные потери металла, что способствует повышению выхода по току.

Сплавы системы Li—Sn при содержании лития до 25—30 ат % могут быть получены электролизом расплава LiCl—KCl при температурах 800—850 К и катодной плотности тока 1,0 A·cm⁻² с выходом по току свыше 90%.

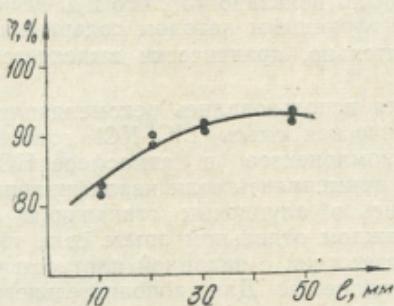


Рис. 3. Зависимость выхода по току (η) от межэлектродного расстояния

Институт неорганической химии и электрохимии АН ГССР

Поступило 17.02.1983

А. АМЕЛЮХОВСКИЙ, А. АЗАРОВАНОВ, В. ЧИЧИКОВ, М. БАБЛЯКОВА, Е. ФОЛЛЮДО

ФОНДОВАЯ-КАРДАЛЬНАЯ БИБЛИОГРАФИЯ ВОЛГАГЭА 1983 ГОДА

40 9 0 7 3

Здесъ описано катодное выделение лития из сплава Li—Sn в электролите LiCl—KCl при плотности тока 1,0 A·cm⁻². Показано, что выход по току зависит от плотности тока, толщины катода и межэлектродного расстояния.

დადგენილია, რომ 800—850 K ტემპერატურის ფარგლებში კათოდური დენის სიმკვრივის საკმაოდ მაღალი მნიშვნელობისას ($\sim 1,0 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$) შესაძლებელია Li—Sn-ის შენადნობის მიღება 30%-მდე (ატ.) ლითიუმის შემცველების დენით გამოსავალი ამ ღროს 95%-ს აღწევს.

A. G. MORACHEVSKY, A. SH. AVALIANI, G. N. KIPIANI, L. N. SHULAIA,
L. D. DOLIDZE

ELECTROLYTIC PRODUCTION OF LITHIUM-TIN ALLOYS

Summary

The effect of different factors upon the value of the current efficiency in obtaining lithium-tin alloys by electrolysis of melts LiCl-KCl on the liquid-tin cathode have been studied.

It has been established that lithium tin alloys with the content of lithium up to 30% (atomic) can be obtained at temperature 800—850 K and cathode current density $1,0 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ with the current efficiency above 90 %.

ლიტერატურა — REFERENCES

1. Морачевский А. Г., Авалиани А. Ш., Миндин В. Ю., Жидкие катоды. Тб., изд. «Мецнериба», 183, 1978.
2. Квасников Л. А., Тазетдинов Р. Г., Регенеративные топливные элементы, М., Атомиздат, 168, 1978.
3. Морачевский А. Г., Булатова В. Ф., Демидов А. И. Электрохимия, 12, 8, 1324 (1976).
4. Magicl D. L., Nume D. N. J. Electrochem. Soc., 4, 354, (1960).
5. Шанк Ф. Структуры двойных сплавов. М., изд. «Металлургия», 760, 1973.
6. Foster M. S., Crouthamel C. E., Wood S. E. J. Phys. Chem., 70, 10, 3042, (1966).
7. Морачевский А. Г., Герасименко Л. Н., Демидов А. И., Дроздова, Электрохимия, 8, 11, 1622 (1972).
8. Яценко С. П., Салтыкова Е. А. Сб. Химическая термодинамика и термохимия, М., изд. «Наука», 190, 1979.
9. Морачевский А. Г., Герасименко Л. Н., Демидов А. И., Ж. прикл. химии, 45, 9, 2078 (1972).

УДК 541.64 : 542.954 : 547.565

Г. Ш. ПАПАВА, Р. П. ЦИСКАРИШВИЛИ

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ПОЛИАМИДОАРИЛАТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ БИСФЕНОЛОВ НОРБОРНАНОВОГО ТИПА

Методом акцепторно-катализитической поликонденсации нами получены полиамидоарилаты на основе полициклических бисфенолов 4,4¹-(2-норборнилиден) дифенола (I), 4,4¹-(гексагидро-4,7-метилениндан-5-илиден) дифенола (II), 4,4¹(декагидро-1,4:5,8-диметиленнафт-2-илиден) дифенола (III), хлорангидридов изофталевой (И) и терефталевой (Т) кислот и разных диаминов при различных соотношениях исходных веществ.

Такие полимеры имеют высокие термические характеристики, эластичны и растворимы одновременно [1].

В таблице приведены физико-механические свойства пленок некоторых из полученных нами полиамидоарилатов. Из них видно, что эти полимеры высокомолекулярные, имеют хорошие физические, механические и диэлектрические показатели не только при комнатной, но и при повышенных температурах.

Неориентированные пленки приведенных в таблице 1 полиамидоарилатов имеют высокую механическую прочность и по своей эластич-

Таблица 1

Механические и диэлектрические показатели неориентированных пленок полиамидоарилатов на основе хлорангидридов изофталевой (И), терефталевой (Т) кислот, полациклических бисфенолов I, II, III и пара — (П) и мета — (М) ксиликендиаминов, полученных методом акцепторно-катализитической поликонденсации*

Исходные вещества	$\eta_{\text{пр.}}$, дл/г	Молекулярная масса, определен- ная светорассве- щением	Прочность на раз- рыв, мПа (на воздухе)			Удлинение при разрыве			Удельное объем- ное электриче- ское сопротивле- ние, $\Omega/\text{см}$	Генсис угла диэ- лектрических по- терь при 10^6 Гц, не более
			25°C	100°C	200°C	25°C	100°C	200°C		
I : I : M	0,52	45000	70	56	40	40	50	86	$1,9 \cdot 10^{14}$	0,04
I : I : P	0,48	—	65	50	30	38	50	80	—	—
I : II : M	0,60	45000	75	60	40	50	60	75	$3,0 \cdot 10^{14}$	0,03
I : II : P	0,40	—	50	45	40	30	40	70	$2,0 \cdot 10^{14}$	0,03
I : III : M	0,42	—	40	35	25	35	40	80	—	—
I : III : P	0,50	60000	60	50	35	40	50	90	$1,0 \cdot 10^{14}$	0,03
T : I : M	0,70	65000	85	70	55	50	70	90	$2,1 \cdot 10^{14}$	0,04
T : I : P	0,60	50000	75	65	45	50	60	85	$2,0 \cdot 10^{14}$	0,04
T : II : M	0,40	—	60	55	40	40	60	90	—	—
T : II : P	0,50	55000	70	60	40	50	60	90	$2,7 \cdot 10^{14}$	0,05
T : III : M	0,40	—	65	50	30	40	50	80	—	—
T : III : P	0,38	35000	40	30	15	30	40	70	—	—

*) Соотношение хлорангидрида дикарбоновой кислоты, бисфенола и диамина — 1 : 0,5 : 0,5 молей соответственно.

ности существенно превосходят полиарилаты соответствующих бисфенолов [2].

Исследованы газоразделительные свойства неориентированной пленки полiamидоарилата на основе хлорангидрида изофталевой кислоты, 4,4'-(гексагидро-4,7-метилениндан-5-илиден) дифенола и метаксилидендиамина в соотношении 1 : 0,5 : 0,5 молей соответственно и показано, что сополимеры этого ряда могут служить основой для создания мембран для выделения аммиака из газовых смесей, например, из циркуляционного газа синтеза аммиака: парциальное давление аммиака $P_{\text{NH}_3} = 202 \text{ кПа}$, коэффициент проницаемости к аммиаку $P_{\text{NH}_3} = 42 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{см}/(\text{сек} \cdot \text{кПа})$, коэффициент проницаемости к водороду $P_{\text{H}_2} = 2,1 \cdot 10^{-8}$, при $P_{\text{NH}_3} = 303 \text{ кПа}$, $P_{\text{H}_2} = 2,6 \cdot 10^{-8}$, что указывает на возможность применения этих полимеров в качестве мембран для газоразделения.

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

Поступило 21.12.1982

გ. პაპავა, რ. ცისკარიშვილი

ნორბორნენის ტიპის პოლი(მიდორილური) ზისხენელების საფუძველზე შედებული
ზოგიერთი პოლიამიდორილური უზისიურ-მიმართული და
დიელექტრული თვისებები

რეზიუმე

მიღებულია პოლიამიდორილური ნორბორნენის ტიპის პოლიციკლური ბისფენოლების 4,4'-(2-ნორბორნილიდენ) დიფენოლის, 4,4'-(ჰექსამიდორ-4,7-მეთილურინდან-5-ილიდენ) დიფენოლის, 4,4'-(დეკამიდორ-1,4:5,8-დიმეთილურ-ნაფტ-2-ილიდენ) დიფენოლის, იზოფტალისა და ტერეფტალის მეთოთა ქლორ-ანჰიდრიდების და სხვადასხვა დიამინების ურთიერთქმედებით ქცევტორისულ-კარალინური პოლიკონდენსაციის მეთოდით გამოსავალ ნივთიერებათა სხვადა-სხვა მოლური თანაფარცვობით.

ნაჩვენებია, რომ სინთეზირებული პოლიამიდორილური ხასიათდებიან კარგი ფიზიკური, მექანიკური და დიელექტრული მაჩვენებლებით. ზოგიერთი მათგანის არაორიენტირებულ პერიტ ახასიათებთ აირგამყოფი თვისებები, რაც შესაძლებელს ხდის მათ გამოყენებას აირგამყოფ მემბრანებად.

G. SH. PAPAVA, R. P. TSISKARISHVILY

PHYSICAL-MECHANICAL AND DIELECTRIC PROPERTIES OF SOME POLYAMIDOARYLATES FORMED ON THE BASIS OF POLICYCLIC BISPHENOLS OF NORBORNAN TYPE

Summary

Using the method of acceptor-catalytic polycondensation some polyamidoarylates have been synthesized by interaction of [4,4'-(2-norbornanilidene) diphenol, 4,4'-(hexahydro-4,7-methyl-enindan-5-ilydene) diphenol, 4,4'-(decahydro-1,4:5,8-dimethylenaphth-2-ilydene) diphenol, chloroanhydrides of isophthalic and terephthalic acids and various diamines with different ratios of initial products.

It is shown that polymers are characterized by good physical, mechanical and dielectric properties. Non-oriented layers of some of them exhibit gas-separating properties that make it possible to use them as gas-separating membranes.

ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Папава Г. Ш., Цискаришвили Р. П., Циргиладзе М. В., Виноградова С. В., Коршак В. В. Сообщения АН ГССР, 71, I, 117, (1973).
 2. Виноградова С. В., Коршак В. В., Папава Г. Ш., Майсурладзе Н. А., Цискаришвили П. Д. Изв. АН СССР, сер. хим. 2, 434, (1969).
-

УДК 66.047.2

В. Н. ГАПРИНДАШВИЛИ, О. А. ДЖАОШВИЛИ, Р. 'П. ГОГОРИШВИЛИ,
Д. В. КЕРКАДЗЕ, Ш. Н. АНДГУЛАДЗЕ

ВЫПАРКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ СУЛЬФАТА ЖЕЛЕЗА (III)

Накопленные огромные количества неиспользованных пиритных огарков содержат много полезных компонентов, определяющих их народнохозяйственное значение.

Разработанные способы переработки этих огарков [1-5] непригодны для отечественных пиритных огарков в связи с низким содержанием железа (<60%) и повышенным содержанием мышьяка (0,1-0,3%).

Для пиритных огарков отечественных производств наиболее приемлемыми и перспективными являются способы химической переработки с применением минеральных кислот.

Предложенная технология [6] предусматривает комплексную переработку пиритных огарков концентрированной серной кислотой с выдачей высококачественного железного окатыша и максимальным извлечением сопутствующих металлов.

Одним из основных узлов предложенной технологии [6] является выпарка сернокислотных растворов железа с выделением сульфата окиси железа.

окиси железа.

При выпарке сернокислотных растворов железа (III) концентрация серной кислоты увеличивается при низкой растворимости в нем сульфата окиси железа [7], создаются благоприятные условия выделения последнего.

Выпарка рабочего раствора, содержавшего 20—30 г/л железа и 120—180 г/л серной кислоты, проводилась на ротационном вакуум-испарителе ИР-10.

В процессе выпарки контролировались следующие параметры: вес исходного раствора $Q_{\text{п, гр}}$, вес испарившейся воды $Q_{\text{и, гр}}$, вес кристаллов сульфата окиси железа $C_{\text{тр}}$ и вес маточного раствора $O_{\text{т, гр}}$.

Результаты экспериментов (табл. 1) свидетельствуют, что на раздельное получение сульфата окиси железа и серной кислоты значительное влияние оказывает величина разряжения в реакторе, где происходит испарение и последующая кристаллизация продукта.

В зависимости от условий выпарки концентрация серной кислоты в рабочем растворе повышается до 330—440 г/л. В связи с этим растворимость сульфата окиси железа значительно уменьшается и в маточнике остается 4,0—1,5% железа от исходного. Остальное, т. е. 99,5—96,0% железа, выделяется в виде твердого сульфата окиси железа. Последний захватывает 34—45% серной кислоты от исходного ее количества, для удаления которой необходимы повторное растворение, выпарка и кристаллизация. Однако по предложенной технологии [6] подобного пере-

Таблица 1

Выпарка — кристаллизация растворов

СТАНДАРТЫ
ЗАЩИТЫ ПОЛИМЕРОВ

№№	Разрежение, атм	Температура, °C	Продолжит. вы-парки, мин	Q _p , г	Q _и , г	G, г	Q _т , г	Распределение Fe и H ₂ SO ₄ в конечных продуктах, %			
								в сульфиде железа (III)		в маточнике	
								Fe ³⁺	H ₂ SO ₄	Fe ³⁺	H ₂ SO ₄
исходный раствор Fe ³⁺ — 22 г/л, H ₂ SO ₄ — 120 г/л. d = 1,15											
1	5 · 10 ⁻²	30	50	553	395	94,9	62,1	97	44,8	3,1	55,2
2	1 · 10 ⁻¹	39	55	560	400	117,5	42,2	97	56,5	3,0	43,5
3	1,37 · 10 ⁻¹	50	60	558	395	105,6	57,3	96	55,6	3,8	44,4
4	1,71 · 10 ⁻¹	57	70	559	380	111,3	67,5	96	58,8	3,9	41,2
исходный раствор Fe ³⁺ — 22 г/л, H ₂ SO ₄ — 180 г/л. d = 1,2											
1	5 · 10 ⁻²	28	45	595	355	130	105	98,2	41,5	1,8	55,5
2	1 · 10 ⁻¹	39	50	609	355	132	122	98,5	52,2	1,5	47,8
3	1,37 · 10 ⁻¹	50	60	648	360	148	140	98,0	55,5	2,0	44,5
4	1,71 · 10 ⁻¹	57	75	598	350	137	111	97,0	65,0	3,0	35,0
исходный раствор Fe ³⁺ — 29 г/л, H ₂ SO ₄ — 175 г/л. d = 1,23											
1	5 · 10 ⁻²	28	45	572	375	108	95	93,0	40,5	7,0	59,5
2	1 · 10 ⁻¹	39	50	572	375	90	107	97,0	50,1	3,0	49,9
3	1,37 · 10 ⁻¹	50	60	575	375	97	103	93,0	53,3	7,0	46,7
4	1,71 · 10 ⁻¹	57	75	575	380	85	110	97,0	60,0	3,0	40,0
исходный раствор Fe ³⁺ — 30 г/л, H ₂ SO ₄ — 120 г/л. d = 1,26											
1	5 · 10 ⁻²	28	45	577	365	107	145	98,5	33,5	1,5	66,5
2	1 · 10 ⁻¹	39	50	582	350	132	100	98,0	40,0	2,0	60,0
3	1,37 · 10 ⁻¹	50	60	594	370	125	99	97,5	45,5	2,5	54,5
4	1,71 · 10 ⁻¹	57	57	589	360	157	72	96,0	52,5	4,0	47,5

дела не требуется, так как полученный сульфат окиси железа, содержащий серную кислоту, без осложнений можно использовать для получения окиси железа и окислов серы, возвращенных в производство серной кислоты. Что же касается маточника, содержащего серную кислоту, то его можно направить на первую стадию выщелачивания пиритного огарка.

Институт неорганической химии
и электрохимии АН ГССР

Поступило 03.02.1982

3. გაცემიდავილი, თ. ჯაორგილი, რ. გოგონიავილი, ჭ. ძირაძე
ვ. ანდრუშაძე

სულფატის დეპოლივაციის ხელახვის აორთვება

რეზიუმე

დალგენილია გოგირდმევა სსნარიდან „ირ-10“ ტიპის როტაციულ ვაკუუმ-ამაორტექლებელზე რკინის (III) სულფატისა და გოგირდამევას გაყოფის შესაძლებლობა.

მოწოდებულია გოგირდის ოქსიდების, გოგირდმევას შემცველი (330—440 გ/ლ) და დედა სსნარის დაბრუნების მიზანშეწონილობა შექმევად ციკლში პირიტული ჟანგის გამოსატურავად.

სამიზნე პროცესტში რეინის (III) სულფატის შემცველობა აღწევს
96,0—99,5%. მისი თერმული დაშლის შედეგად მიიღება რეინისა და გოგორიძის
ოქსიდები.

ინდუსტრიული
განვითარების
მინისტრი

V. N. GAPRINDASHVILI, O. A. JAOSHVILI, R. P. GGORISHVILI,
D. V. KERKADZE, M. N. ANDGULADZE

THE EVAPORATION OF TECHNOLOGICAL SOLUTIONS OF FÉRROUS SULPHATE

Summary

Ferrous oxide sulphate and return sulphuric acid were isolated on vacuum rotating vaporizer YR-10 out of ferrous sulphuric-acid solutions, got by lixiviation of native pyrite cinder with concentrated sulphuric acid.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Патент США № 3958985 25.1976
 2. Сериков Н. Ф. Сталь, 8, 650 (1954).
 3. Переработка пиритных огарков (реферат). Цветные металлы, 5, 74 (1950).
 4. Слободский Я. Я. Химическая промышленность, 4 (1934).
 5. Патент США 3.386.815 (1968).
 6. Гапринашвили В. Н., Васильев Б. Т. и др. Известия АН ГССР, серия химич., 9, I, 53 (1983).
 7. Шефтель Н. И. Сталь, 7, 655 (1954).
-

УДК 669.3—172

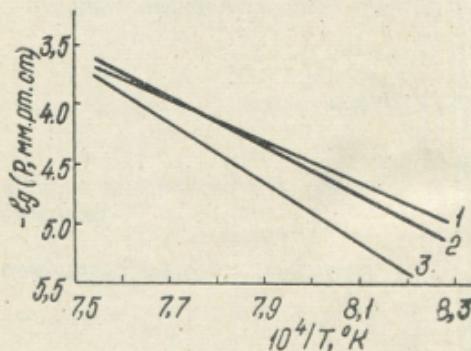
Ф. Н. ТАВАДЗЕ, Г. М. СУРМАВА, В. В. КИЯНЕНКО

О МИКРОРЕЛЬЕФЕ ПОВЕРХНОСТИ НИТЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ МЕДИ

Обнаруженные особенности в характере протекания процессов диффузии и сублимации в нитевидных кристаллах (НК) объясняются отсутствием или малой концентрацией в них структурных и поверхностных дефектов. Причем, как было показано в [1], столь удачно используемая для трактовки результатов исследования процессов диффузии в металлических НК схема строения поверхности кристалла [2], согласно которой энергия связи атома с ближайшим соседом зависит от числа ближайших соседей, оказалась неприменимой для объяснения обнаруженных особенностей в кинетике протекания процесса сублимации НК. Поэтому для трактовки этих результатов пришлось остановиться на более простой модели поверхности кристалла, по которой энергия связи отдельного атома не зависит от числа ближайших соседей, а поверхность тонких НК представить атомно-гладкой [3].

В качестве косвенного подтверждения гипотезы о том, что поверхность тонких НК представляет собой атомно-гладкой и состоит из полностью заполненных атомных плоскостей можно сделать следующий оценочный термодинамический расчет. В результате исследований было обнаружено замедление процесса сублимации НК меди с уменьшением их поперечного размера и соответствующее возрастание энергии активации процесса. Так, для НК с диаметрами 15—25 мкм она составляла 80 ккал/г-атом, для НК с диаметрами 10—15 мкм — 94 ккал/г-атом, а для НК с диаметрами ~ 6 мкм — 112 ккал/г-атом. На рис. 1 показаны экспериментально полученные температурные за-

Рис. 1. Температурная зависимость давления пара твердой меди по результатам исследования кинетики сублимации следующих образцов: 1—микропроволок, 2—нитевидных кристаллов с диаметрами 10—25 мкм, 3—нитевидных кристаллов с диаметрами 6 мкм



висимости давления пара для двух исследованных групп НК и микропроволок меди с диаметрами 20 мкм. Как видно из этих зависимостей, а также из приведенных в таблице экспериментальных значений давления пара для некоторых отдельных НК, величина давления пара над поверхностью тонких НК при одинаковых температурах меньше, чем над поверхностью толстых, причем это различие сильнее прояв-

ляется в области более низких температур. Так, в «равновесии» с НК диаметром 19,4 мкм при 945°C давление пара составляет $1,35 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст., а в «равновесии» с НК диаметром 5,5 мкм при 946°C давление пара равно $0,5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. Если принять, что поверхность тонкого НК является атомно-гладкой (плоской), а НК диаметром ~ 20 мкм — шероховатой (имеет кривизну), то увеличение давления пара можно объяснить «искривлением» поверхности.

Как известно, наличие неоднородной пористости на поверхности твердых тел приводит к особенностям, которые описывают потенциальная теория Поляни и теория капиллярной конденсации [4]. Причем, в некоторых случаях превалирует эффект так называемой капиллярной конденсации. Наличие капилляров со стенками приводит к конденсации иенасыщенного по отношению к плоскости пара и при заданном значении концентрации заполняются все капилляры, радиус которых меньше заданного критического. Вогнутости заполняются конденсатом, а выпуклости остаются. Это явление и определяет капиллярную конденсацию, дающую зависимость упругости пара от радиуса мениска поверхности шероховатости, которая описывается формулой Томсона [4]:

$$P_{\infty} = P_0 e^{-\frac{2\sigma\Omega}{rRT}}, \quad (1)$$

где: P_0 — упругость пара над плоской поверхностью,

Ω — атомарный объем,

σ — поверхностное натяжение,

$\frac{1}{r}$ — кривизна,

R — газовая постоянная,

T — абсолютная температура.

Из формулы (1) легко получить:

$$\frac{\Delta P}{P_0} = \frac{\sigma\Omega}{RTr}. \quad (2)$$

Для меди: $\sigma = 1600$ эрг/см², $\Omega = 8,9$ см³, кроме того $R = 8,3 \cdot 10^7$ эрг/г-ат·град.

Возьмем из таблицы значения P для НК диаметрами 19,4 мкм и 5,5 мкм при температурах 945°C и 946°C. Примем $T = 1218^\circ\text{K}$, тогда $\frac{\Delta P}{P_0} = \frac{0,85}{0,5} = 1,7$. Подставляя эти данные в (2), получим, что кривизна $\frac{1}{r} \approx 0,7 \cdot 10^8$ см⁻¹ и $r \approx 1,5 \cdot 10^{-8}$ см $\approx 1,5$ Å. Поскольку радиус кривизны r имеет в нашем случае смысл размера возникших шероховатостей, то увеличение давления пара в опытах с НК диаметрами 10—25 мкм можно объяснить наличием на их поверхности неровностей микрорельефа, причем детали этого рельефа имеют размер порядка размера атома. Такими неровностями могут быть полукристаллические положения, незастроенные ступени, адсорбированные атомы и т. д.

Как показали эксперименты, наибольшее различие в величинах давления пара для НК разных диаметров наблюдается в области низких и средних температур наших экспериментов. При более высоких температурах величины давления пара и скорости испарения толстых и тонких НК становятся близкими, что можно объяснить термическим разрушением атомно-гладкой поверхности тонких НК при повышен-

ных температурах. С повышением температуры активизируется процесс сублимации, и поверхности тонких и толстых НК довольно быстро приобретают близкий микрорельеф.

В заключение следует отметить, что прямое подтверждение атомно-гладкого строения поверхности НК, по-видимому, можно будет получить при детальных исследованиях тонких НК современными методами электронной микроскопии с высокой разрешающей способностью, так, например, при исследованиях НК в ионном проекторе.

Институт металургии
им. 50-летия СССР АН ГССР

Поступило 15.04.1982

Ф. ТАВАДЗЕ, Г. СУРМАВА, В. КИЯНЕНКО

СОЛЛЮБИОННЫЕ ПАРОВЫЕ ЦЕНТРИЫ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОРЕНДИССИСИИ НА ПОВЕРХНОСТИ

РУЧНОЙ

Циркулярные центры соллюбииональной парогенерации на поверхности кристаллов циркония. Структура центров парогенерации определена методом дифракции излучения. Установлено, что центры парогенерации представляют собой атомно-гладкие поверхности с радиусом кривизны порядка 1,5 Å.

F. N. TAVADZE, G. M. SURMAVA, V. V. KIYANENKO

ON MICRORELIEF OF COPPER WHISKER SURFACE

Summary

The paper presents the results of the investigation of copper whisker sublimation kinetics. On the base of revealed peculiarities (the dependence of sublimation parameters upon the transverse dimensions of the samples) we make the conclusion about the surface state of the investigated specimens. The slowing-down of the sublimation process in thin whiskers is attributed to the atomically-smooth structure of their surface. According to the estimations carried out on the basis of Thompson's formula expressing the dependence of vapour elasticity upon the curvature radius of the surface roughness, the dimensions of whisker surface microrelief are 1,5 Å.

ЛІТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Тавадзе Ф. Н., Кияненко В. В. В сб. Металловедение и коррозия металлов, Тбилиси, изд. «Мецнирб», 154, 1980.
2. Schwoebel R. L., Journal of Appl. Phys., 38, № 8, 3154, 1967.
3. Тавадзе Ф. Н., Сурмава Г. М., Кияненко В. В. В сб. The III International Symposium on Composite Metallic Materials, Bratislava, 1978.
4. Жуховицкий А. А., Шварцман Л. А. Физическая химия, М., Изд. «Металлургия», 1964.

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Цитируемая литература приводится в следующем порядке:

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

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

Ссылки на неопубликованные работы (кроме диссертаций) не допускаются.

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

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

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

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

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

Редакция бесплатно выдает авторам 12 отдельных оттисков статьи.

Цена 90 коп.

810 | 112

Индекс

