

CHEMICAL SERIES

784-f
1985

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

ქიმიკი

სერია
СЕРИЯ

ХИМИЧЕСКАЯ

1985 N3

თბილისი
ТБИЛИСИ
Tbilisi

ტომი
ТОМ
VOL.

11

საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИНСКОЙ ССР



ქიმიის სერია СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ტომი 11, № 3
Том

ქურნალი დაარსდა 1975 წელს
Журнал основан в 1975 году

გამომცემლობა „მეცნიერება“ თბილისი
ИЗДАТЕЛЬСТВО «МЕЦНИЕРЕБА» ТБИЛИСИ 1985

Известия АН ГССР
© Серия химическая, 1985

რედაქციის მისამართი:

380060, თბილისი-60, კუტუზოვის ქ. 19, ოთახი 18
ტელ. 37-86-78

Адрес редакции:

380060, Тбилиси-60, Кутузова, 19, комната 18
тел. 37-86-78

Корректор К. Кантария

Сдано в набор 05.05.85; подписано к печати 08.08.1985; УЭ 08039; формат
бумаги $70 \times 108^{1/16}$; бумага № 1; высокая печать; усл. печ. л. 7,3; уч.-изд. л. 5,8;
тираж 1100; заказ 2305; цена 90 коп.

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

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

სარედაქციო კოლეგია

რ. აგლაძე, ა. ავალიანი, თ. ანდრონიკაშვილი (რედაქტორის მოადგილე), ფ. ბროუჩეკი (სწავლული მდივანი), ფ. თავაძე, ლ. შელიძე, ნ. ფირცხალავა, ე. ქემერტელიძე, გ. ციციშვილი (რედაქტორი), პ. ცისკარიშვილი, კ. ჭავჭავაძე (რედაქტორის მოადგილე)

პასუხისმგებელი მდივანი ვ. შუბლაძე

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

Ответственный секретарь В. В. Шубладзе

EDITORIAL BOARD

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

Executive Secretary V. V. Shubladze

ქურნალი გამოდის 3 თვეში ერთხელ
Журнал выходит раз в 3 месяца

შ ი ნ ა ა რ ს ი

არაორგანული და ანალიზური ქიმია

ტ რ უ ბ ნ ი კ ო ვ ი ვ., ი უ ლ ო ვ ი ჩ ი ვ., ს ა პ ო ჟ ნ ი კ ო ვ ი ი., ზ უ რ ა ბ ა შ ვ ი ლ ი ზ. ტესტური ნაერთების შერჩევის მეთოდების დამუშავება გამოყენებითი გაჭრო- მატროგრაფიისათვის	170
ც ე ბ ი შ ვ ი ლ ი მ., მიჭაძე ი., კ რ ე ლ ა შ ვ ი ლ ი მ. თუთიისა და კობალტის შერეული ნაერთები სულფანილამიდებთან და ჰისტიდინთან	178

ორგანული ქიმია

პ ა პ ა ვ ა გ., ქ ე თ ა თ ე ლ ა ძ ე მ., ბ ე რ ი ძ ე ლ., ბ ე ლ ო გ ლ ა ზ ო ვ ი ვ., ე ო ი შ - ჩ ე ვ ი ვ. არმატული მარტივი პოლიეთერების თვისებების კვლევა	185
---	-----

ფიზიკური ქიმია

ვ ე ნ ო კ ე უ რ ი კ., გ ო გ ა ძ ე მ., ჯ ა ფ ა რ ი ძ ე კ., ქ ი ლ ა ი ა გ., ე ლ ა შ ვ ი ლ ი ზ. ოპტიკურად აქტიური სალიცილიდენანილებიანი ნემატო-ქირალური ნარეგების გამოკვლევა	190
ბ ე ზ ა რ ა შ ვ ი ლ ი გ., ძ ო წ ე ნ ი ძ ე ზ., ლ ო რ თ ქ ი ფ ა ნ ი ძ ე ლ., მ უ ს ე რ ი ძ ე მ. ქიმიურ რეაქციათა მათემატიკური მოდელირების შესახებ	196
ც ა გ ა რ ე ი შ ვ ი ლ ი ლ., წ ი ქ ა რ ი ძ ე ზ. ახალი ფორმულა იონური არაორგანული კრისტალების დეზაის ტემპერატურის გაანგარიშებისათვის მათი გაფართოების თერმული კოეფიციენტის მიხედვით	202
მ დ ი ე ნ ი შ ვ ი ლ ი ო., მ ა ხ ა რ ა ძ ე ლ., ხ უ ჭ უ ა ე. დიატომიტისა და ფოსფორის ანჰიდრიდის საფუძველზე სილიკოფოსფატური ადსორბენტის სინთეზა	208
კ უ მ ბ უ რ ი ძ ე თ., კ ო რ ო მ ი ს ლ ო ვ ი პ., ა ბ ა შ ი ძ ე ვ. ჰერის უანგბადით ად- სორბციული გამდიდრება	213

ბიქნოლოგია

გ ი გ ა უ რ ი რ., გ ო გ ი ა შ ვ ი ლ ი თ., გ ი გ ა უ რ ი ნ., დარიშხანშემცველი წარმოების ნარჩენებიდან და ნახევარპროდუქტებიდან ტუტემეტალთა არსენიტების მიღების ხერხი	218
შ ე ნ გ ე ლ ი ა ჯ., ა გ ლ ა ძ ე რ., შ ა ლ ა ი კ ი ნ ა ნ. ელექტროლოზური მანგანუმის დი- ოქსიდის მიღების პროცესზე რკინის იონების უარყოფითი გავლენის მიზეზების შესახებ	225

მოკლე წერილები

ბ რ ო უ ჩ ე კ ი ფ., შ ი რ ი ა ნ ა შ ვ ი ლ ი მ. ზოგიერთ ფექტორების გავლენა ვოლფრა- მის (VI) სორბციის პროცესზე ანიონიტების მქონე-ფორმებზე	230
ქ ა ნ ი ბ ა ი ა ე., ჯ ა ფ ა რ ი ძ ე ლ. ტყვიის ანოდებზე მიღებული ელექტროლიზური მანგანუმის დიოქსიდის ნიმუშების ფაზური შედგენილობის შესწავლა ელექტრო- მეტრული მეთოდით	233
ჩ ა ბ ა კ ა უ რ ი ბ., კ უ ხ ა რ ს კ ი რ., კ ო გ ა ნ ი ვ. მინის წარმოქმნა და ელექტროგამ- ტარობა სისტემაში $PbO \cdot B_2O_3 - PbHal_2$	237
რ ა ზ შ ა ძ ე მ., ს ა რ უ ხ ა ნ ი შ ვ ი ლ ი ა. მინის წარმოქმნა $Na_2O - MnO - B_2O_3 - SiO_2$ სისტემაში	240

СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Трубников В. И., Юдович В. Б., Сапожников Ю. М., Зурабашвили З. А. Разработка методов выбора тестовых соединений для прикладной газовой хроматографии 167
- Цкитишвили М. Г., Микадзе И. И., Чрелашвили М. В. Смешанные соединения цинка и кобальта с сульфаниламидами и гистидином 172

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Папава Г. Ш., Кутателадзе М. К., Беридзе Л. А., Белоглазов В. А., Войшев В. С. Исследование свойств ароматических простых олиэфиров 180

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Винокур К. Д., Гогодзе М. А., Джапаридзе К. Г., Чилая Г. С., Элашвили З. М. Исследование немато-хиральных смесей с оптически активными салицилиденанилами 186
- Безарашвили Г. С., Дзоценидзе З. Г., Лордкипанидзе Д. Н., Мусеридзе М. Д. О математическом моделировании химических реакций 191
- Цагарейшвили Д. Ш., Цикардидзе З. Н. Новая формула для расчета температуры Дебая ионных неорганических кристаллов по их термическому коэффициенту расширения 198
- Мдивнишвили О. М., Махарадзе Л. В., Хучуа Е. А. Синтез силикофосфатного адсорбента на основе диатомита и фосфорного ангидрида 204
- Чумбуридзе Т. А., Коромыслов П. С., Абашидзе В. Н. Адсорбционное обогащение воздуха кислородом 209

ТЕХНОЛОГИЯ

- Гигаури Р. Д., Гогияшвили Т. М., Гигаури Н. Ш. Способ получения арсенидов щелочных металлов из мышьякосодержащих отходов и полупродуктов производства 215
- Шенгелия Дж. Г., Агладзе Р. И., Шалякина Н. В. О причинах отрицательного влияния ионов железа на процесс получения электролитической двуокиси марганца 220

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

- Броучек Ф. И., Мирианашвили М. В. Влияние некоторых факторов на процесс сорбции вольфрама (VI) на ЭДТА-формах аннионитов 227
- Качибая Э. И., Джапаридзе Л. Н. Эллипсометрическое изучение фазового состава образцов электролитического диоксида марганца, полученных на свинцовых анодах 231
- Чабакаури Б. М., Кухарский Р. Н., Коган В. Е. Стеклообразование и электрическая проводимость в системе $PbO \cdot V_2O_5 - PbNa_2$ 235
- Размадзе М. Т., Саруханишвили А. В. Стеклообразование в системе $Na_2O - MnO - V_2O_5 - SiO_2$ 238

საქ. სსრ კ. მეცნიერებათა
საბ. საბ. რესპუბ.
მეცნიერებათა აკადემია

18.054

CONTENTS

INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

Trubnikov V. I., Yudovich V. B., Sapozhnikov Yu. M., Zurabashvili Z. A. The elaboration of test compounds selection methods for applied gas chromatography	171
Tskitishvili M. G., Mikadze I. I., Chrelashvili M. V. Mixed compounds of zinc and cobalt with sulfanilamides and histidine	179

ORGANIC CHEMISTRY

Papava G. Sh. Kutateladze M. K., Beridze L. A., Beloglazov V. A. Studies of the properties of aromatic simple polyethers	185
--	-----

PHYSICAL CHEMISTRY

Vinokur K. D., Gogadze M. A., Japaridze K. G., Chilaya G. S., Elashvili Z. M. Investigation of hematochiral mixtures with optically active salicylidenaniles	190
Bezarashvili G. S., Dzotsenidze Z. G., Lordkipanidze D. N., Musseridze M. D. On mathematical simulation of chemical reactions	197
Tsagareishvili D. Sh., Tsikaridze Z. N. New formula for calculations of the Debye temperature for ionic inorganic crystals by their coefficient of thermal expansion	202
Mdivnishvili O. M., Makharaдзе L. V., Khuchua E. A. Synthesis of silicophosphate adsorbent on the base of diatomite and phosphorus anhydride	208
Chumburidze T. A., Koromislov P. S., Abashidze V. N. Adsorption enriching of air by oxygen	214

TECHNOLOGY

Gigauri R. D., Gogiashvili T. M., Gigauri N. Sh. Method of obtaining arsenites of alkali metals from arsenic containing wastes and semiproducts in industry	219
Shengelia J. G., Agladze R. I., Shalyakina N. V. On the reasons of the negative effect of iron ions on the process of obtaining of electrolytic manganese dioxide	226

SHORT COMMUNICATIONS

Brouček F. I., Mirianashvili M. V. The influence of some factors on the process of wolfram (IV) sorption on EDTA-forms of anionites	230
Kachibaya E. I., Japaridze L. N. Ellipsometric studies of the phase composition in samples of electrolytic manganese dioxide obtained on lead anodes	233
Chabacauri B. M., Kukharsky R. N., Kogan V. E. The glassformation and electric-conductivity in $PbO \cdot B_2O_3 - PbHal_2$	287
Razmadze M. T., Sarukhanishvili A. V. The glassformation in $Na_2O - MnO - B_2O_3 - SiO_2$ system	240

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 669.87

В. И. ТРУБНИКОВ, В. Б. ЮДОВИЧ, Ю. М. САПОЖНИКОВ, З. А. ЗУРАБАШВИЛИ

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ВЫБОРА ТЕСТОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ ПРИКЛАДНОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Актуальность проблем стандартизации хроматографических материалов (твердых носителей, неподвижных жидких фаз, сорбентов) и аттестации наполненных хроматографических колонок очевидна и для исследовательских аналитических задач и для решения вопросов рутинного анализа, который предполагает надежную воспроизводимость и сходимость результатов. Тестовые смеси, используемые для оценки материалов и колонок по хроматографическим параметрам, должны быть тщательно и обоснованно составлены.

Для решения указанных задач нами предложен метод выбора тестовых соединений, в основу которого положен принцип классификации органических соединений по группам и классам (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

Группы и классы тестовых соединений

Количество функциональных групп и их код	Группы органических соединений и их код				
	алифатические	алициклические	ароматические	гетероциклические	
Безфункциональные соединения, БФС	1	1.1.	2.1.	3.1.	4.1.
Монофункциональные соединения, МФС	2	1.2.	2.2.	3.2.	4.2.
Полифункциональные соединения, ПФС	3	1.3.	2.3.	3.3.	4.3.

В табл. 1 по горизонтали представлены коды групп органических соединений: 1 — алифатические; 2 — алициклические; 3 — ароматические; 4 — гетероциклические. По вертикали в этой же таблице представлены коды числа функций соединений: 1 — соединения без функциональных групп (БФС), например, углеводороды; 2 — монофункциональные соединения, то есть соединения с одной функциональной группой (МФС), например, спирты, альдегиды, кетоны, эфиры; 3 — полифункциональные соединения (ПФС). Последние могут быть представлены соединениями с одним видом функций (ОФ—код 1.3.1), например, дикарбоновые кислоты, двухатомные спирты и т. д., а также соединениями со смешанными функциями (СФ—код 1.3.2), например, оксикислоты, моноаминодикарбоновые или диаминокарбоновые протеиновые аминокислоты. Для различных сочетаний групп соединений и числа функций в них в табл. 1 указаны коды, обозначенные двумя цифрами и разделенные точкой. Первая цифра указывает на код груп-

пы соединения, а вторая — на код числа функций в нем. Матрицу (табл. 1) можно составить и по другому принципу, взяв за основу функциональные группы органических соединений (табл. 2). В ряде случаев представляется наиболее целесообразным сочетание обоих вариантов составления матриц тестовых соединений.

При необходимости табл. 1 и 2 могут быть развернуты как по горизонтали, так и по вертикали. В частности, по горизонтали может быть вписана группа элементоорганических соединений, а по вертикали в табл. 1 полифункциональные соединения развернуты по числу и виду функций, а в табл. 2 значительно увеличено число функциональных групп.

Таблица 2

Классификация тестовых соединений на основе функциональных групп

Некоторые основные характеристические функциональные группы органических соединений и их код	Группы органических соединений и их код				
	алифатические	алициклические	ароматические	гетероциклические	
—COOH	1	1.1	2.1	3.1	4.1
—CHO	2	1.2	2.2	3.2	4.2
—CH ₂ OH	3	1.3	2.3	3.3	4.3
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C} \end{array}$					
—C—	4	1.4	2.4	3.4	4.4
—C—O—C—	5	1.5	2.5	3.5	4.5
—COOR	6	1.6	2.6	3.6	4.6
—CN	7	1.7	2.7	3.7	4.7
—CONH(C ₂ H ₅) ₂	8	1.8	2.8	3.8	4.8

Матричный подход к выбору тестовых соединений не исключает и некоторые другие требования, которые могут быть предъявлены к ним. В частности, во-первых, тестовые соединения должны быть широкодоступны и выпускаться по соответствующей нормативно-технической документации. Во-вторых, они должны быть стабильны в течение длительного времени; в-третьих, тестовые соединения, используемые для аттестации колонок, должны быть химически достаточно чистыми.

Изложенный подход к выбору тестовых соединений апробирован при изучении некоторых сорбентов, а именно Хроматона N—AW, с нанесенной на него силиконовой фазой SE—30, и Динохрома с неподвижной жидкой карборансилоксановой фазой Силбор. Эксперименты проводились на хроматографе с пламенно-ионизационным детектором при температуре термостата колонок 150°. Температура детектора и испарителя составляла 300°, расход азота и водорода был равен 30 см³/мин, воздуха 150 см³/мин. Использовались стальные колонки длиной 1 м и внутренним диаметром 2 мм, зернение твердого носителя — от 0,16 до 0,20 мм.

Исследования проведены на сорбентах, в качестве которых применялись летучие производные пальмитиновой, стеариновой, бензойной, фенилуксусной, никотиновой и изоникотиновой кислот: этиловые эфиры, нитрилы и диэтиламиды (элементы 1.2., 3.2., 4.2. табл. 1). Из самих кислот хроматографировались первые четыре. Анализировались также безфункциональные аналоги перечисленных кислот: гексадекан, октадекан, бензол, толуол, этилбензол, 3-пиколин- и 4-пиколин (элементы 1.1, 3.1 и 4.1. табл. 1). Показано, что время удерживания, факторы симметрии хроматографических пиков и эффективность колонок для кислот и их производных особенно сильно изменяются не только в зависимости от строения углеродного скелета органического сое-



динения, но и от наличия в них тех или иных функциональных групп. Это позволяет при составлении тестовых смесей, используемых для сравнения сорбентов и аналитических возможностей приборов, выбирать минимальное число соединений и применять соединения с одинаковым углеродным скелетом, но с различными функциональными группами.

В связи с этим, для характеристики указанных сорбентов в качестве соединений, которые могли бы составить основу тестовых смесей, выбраны производные бензойной кислоты и их безфункциональные аналоги: бензол, толуол, бензиловый спирт, бензальдегид, бензойная кислота, этиловый эфир бензойной кислоты, нитрил бензойной кислоты, диэтиламид бензойной кислоты и хлористый бензил.

В ходе экспериментов определялись относительно время удерживания τ по этиловому эфиру бензойной кислоты, фактор симметрии $\Phi_{0,1}$, измеренный на 0,1 высоты хроматографического пика, и эффективность газохроматографической колонки. Все хроматографические параметры вычислялись по известным формулам, приведенным в ГОСТ 17567—81 «Хроматография газовая. Термины и определения», а фактор симметрии рассчитывался по выражению

$$\Phi_{0,1} = 0,5 \frac{B_{0,1}}{A}$$

где $B_{0,1}$ — ширина хроматографического пика на 0,1 его высоты;

A — наибольшее из расстояний от высоты пика до его образующей, измеренное на 0,1 высоты.

Результаты экспериментов представлены в таблице 3. Для исключения погрешностей, связанных с процессом заполнения колонок, в табл. 3 приведена величина ψ , характеризующая относительную эффективность наполненных колонок. За вещество сравнения принят этиловый эфир бензойной кислоты.

Таблица 3

Аттестация наполненных колонок по тестовым смесям

Наименование соединения и его код по табл. 2	5 % SE — 30 на N — AW			5 % Силбор на Динохроме		
	τ	$\Phi_{0,1}$	ψ	τ	$\Phi_{0,1}$	ψ
Бензол —	0,42	0,80	0,63	0,57	0,60	6,75
Толуол —	0,47	0,80	1,00	0,61	0,60	5,37
Бензиловый спирт 3.3	0,74	0,80	0,34	—	—	—
Бензальдегид 3.2	0,63	0,80	0,49	0,73	0,60	2,12
Бензойная кислота 3.1	1,21	0,80	0,57	2,50	0,60	0,50
Этиловый эфир бензойной кислоты 3.6	1,00	0,90	1,00	1,00	0,60	1,00
Нитрил бензойной кислоты 3.7	1,05	0,90	1,01	0,70	0,60	1,63
Диэтиламид бензойной кислоты 3.8	3,05	0,90	1,27	1,80	0,50	2,00
Хлористый бензил —	0,46	0,70	0,45	0,64	0,60	5,63

На основе проведенных исследований составлены две тестовые смеси, которые можно использовать для аттестации наполненных колонок.



ნოკ სილოქსანოვითი და კარბორანსილოქსანოვითი ხიდიკიმი ფაზაში და დიათომითოვითი ნოსითელა. პერვაი ხმეი სოდეჩალა ხლორისტიი ბეიზილ (ვრეაი უდეჩვიანია 9 ს), ბენზალდეიდი (11 ს), ეთილბენოათი (19 ს) და ბენზოილიუ კისლოთი (23 ს). ვთორაი ხმეი სოსთოიათი იზ თოლოათი (9 ს), ბენზილოვოი სპირტი (13 ს), ბენზონიტრილა (16 ს) და დიეტილამიდა ბენ-ზოილიუ კისლოთი (57 ს).

იხვითუ, ქო უოხეხიე ინფორმატივობი და ეფექტივობი გაო-ხრომატოგრაფიქსოი ანალიზი დოსტიგათეა პუთემ ეო სტანდარტიზაციი და ოპტიმიზაციი [1]. იხვითეი პოძოქიხი ხრომატოგრაფიქსოი მათერია-ლოვ დია ანალიზი სინთეტიქსოი გორმონალთი სოდეინიეი ვ იზოთერ-მიქსოი რეჟიმი ბოლო ოსუქვეხილეო ს პოძოქიეი მოდელითი ხმეი თესტოსტერონი, თესტოსტერონი პოპინათი და თესტოსტერონი ანაიტათი, ა დია ანალიზი პოტენითივოი ამინოკისლოთ ვ რეჟიმი პროგრამირივანია თემპე-რატურა — ს პოძოქიეი მოდელითი ხმეი N-ტრიფლორაქეტილპროვითივოი ბუტილოვოი ეფიროვ სლედოქიხი სეი ამინოკისლოთ: ალანინი-იზოლეიქინი, ლეიქინი, პოლინი, მეთიონინი, გლუტამინოვოი კისლოთი და თიროზინი.

თაკიმ ობორო, პრემენიე ინდივიდუალთივოი კოდეო — ვ რასმოტ-რენთი დუი პოსლედითი სლეუქიეი, პო-ვიდითმო, ხარაქტერი ვ ოსოვითო დია რესოქიეი ვადოქ ანალიზი გოლოგიქსოი და იზომერთი ხმეიეი და ხმე-სეი ორგანიქსოი სოდეინიეი, იმეოქიხი კაკოი-ლიბო ობოქო სტრუქტურ-იუ ოსობენოქო. ვ ოსალთი სლეუქიეი პრე ანალიზე, ნაპრემი, სლოქ-ნიეი რეაქციონთი ხმეიეი ს რაზლიქნი ხისლოთ ი ვიდომ ფუნქციი უ ინ-დივიდუალთივოი ორგანიქსოი სოდეინიეი პრეპოქიტილერეო სოხვათიეი და პრემენიათეი მოდელითი ხმეი, ვკლოქოქიეი ვ სვიი სოხვათი სოდეინიეი, ოთნოქიეიეი კ ნესოქიქიმ კოდეი. ვ ობოქო სლეუქიეი, პრე იხვითეი დოს-თათოქო უნივერსალთი ხრომატოგრაფიქსოი მათერიალოვ, იხ ოტბორო პრე პრეიქნაკუ ეფექტივობი ილი სელექტივობი ქესოოობრო პრემენ-იეი მოდელითი ხმეი (ილი ხმეიეი), ვ სოხვათი (კოქორთი) ვოდიეი სოდეინიეი, პრედავლიქიეი ვსე დენადოქეი კოდეო თაბლიქი 1.

Всесоюзный научно-исследовательский
и конструкторский институт хроматографии
(ВНИИХром), г. Москва

Республиканский хроматографический
центр МЗ ГССР, г. Тбилиси

Поступило 11.12.1983

ბ. ბოზინოკოვი, ვ. იოლოვიჩი, ი. საკოხნიოკოვი, ზ. ზურაბაშვილი

**ბასტირი ნაერთოთის შერჩევის მეთოდოთის დამუშავება
გამოყენებითი გაჭროვებოქოვოი სოქიეი**

რეზიუმი

ორგანული ნაერთოთის კლასებისა და ჭგუფების კლასიფიქაციის საფუძველ-ზე ნაერთოთის ტესტირი შერჩევისათვის დამუშავებულია მატრიცული მიდ-გომა.

ნაჩეენებოა, რომ სვეტების ქრომატოგრაფიული პარამეტრები, შეესებულო სოტბენტებით 5% SE-30 ქრომატონ N-AW-ზე ან 5% სილოტოთი დინა-ქრომზე, მნიშვნელოვანდ იცვლება მოდელორი სოტბატების სხვადასხვა ფუნ-ქციონალური ჭგუფების მიხედვით და ნაკლებად იცვლება ნახშირბადის ჩონ-ჩხის მიხედვით. ყოველივე აღნიშნული საშუალებას იძლევა შერიჩეს ოპტიმა-ლორი ნაერთოთის რიქევი, რომლებიც ერთმანეთისაგან განსხვავდებიან ფუნ-ქციონალური ჭგუფების ტიპებით, და მიზანდასახულად გადაწყდეს ამოცანა სოტბენტების სტანდარტიზაციისა და სვეტების ატესტიაციისათვის.

THE ELABORATION OF TEST COMPOUNDS SELECTION METHODS FOR APPLIED GAS CHROMATOGRAPHY

Summary

The matrix principle of selection of test compounds and mixtures, based on the classification of organic compounds by groups and classes was worked out.

It is shown, that the chromatographic parameters of columns, filled with sorbents of 5% SE—30 on Chromaton N-AW or with 5% Silboron on Dinachrom significantly vary due to the presence of some functional groups in model sorbates and less vary because of the structure of carbonic skeleton lattice.

This allows to choose the optional number of compounds for test mixtures, which differ only by the type of functional groups and allows to solve the problem of sorbent standardization and column testing.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Трубников В. И., Сузонова Е. В., Зурабашвили З. А., Сакодинский К. И. Известия АН ГССР, серия химич., 1979, т. 5, № 1, с. 44—47.
-

УДК 541.49

М. Г. ЦКИТИШВИЛИ, И. И. МИКАДЗЕ, М. В. ЧРЕЛАШВИЛИ

СМЕШАННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЦИНКА И КОБАЛЬТА С СУЛЬФАНИЛАМИДАМИ И ГИСТИДИНОМ

Как известно [1], ферменты — катализаторы биологического происхождения, ускоряющие химические реакции в организме. Необходимая регуляция этих реакций осуществляется воздействием на активность фермента т. н. ингибиторами ферментов.

Карбоангидраза — металлофермент, катализирующий обратимую реакцию образования и распада угольной кислоты. В ней обнаружен металл—цинк. По активности роль цинка в ферменте может играть также кобальт. Специфичными ингибиторами карбоангидразы являются сульфаниламиды.

Надо отметить, что карбоангидраза состоит из полипептидной цепи аминокислот (первичная структура), которая, спирализуясь, образует вторичную структуру. Третичная структура имеет изогнутое складчатое строение, состоящее из антипараллельно направленных друг к другу спиралей. Именно в третичной структуре расположена активная часть фермента, в центре которого находится ион цинка. Исследованиями [1] показано, что в карбоангидразе вокруг цинка координированы остатки гистидина. Над атомом цинка находится координированная молекула воды. В этом же месте через атом азота сульфамидной группы с металлом связывается сульфаниламид. Точная структура вокруг Zn (II) пока не определена.

Исходя из вышесказанного, предполагаем, что активный центр карбоангидразы, связанный с ингибитором, представляет собой смешанное соединение металла (Zn или Co) с гистидином и сульфаниламидом. Это простейшая модель активного центра карбоангидразы, поэтому ее изучение имеет важное значение.

Целью нашей работы является получение смешанных соединений двухвалентных цинка и кобальта с гистидином и сульфаниламидами; изучение некоторых физико-химических свойств; проведение термографического и рентгенографического исследования; определение констант образования и термодинамических функций.

Для синтеза смешанных комплексных соединений цинка и кобальта с гистидином и сульфаниламидами была изучена система $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) — гистидин (HisH) — сульфаниламид (АН) при их молярном соотношении 1:1:1. Из сульфаниламидов были взяты — сульфадимезин (SH), сульфадиметоксин (FH), норсульфазол (LH) и сульфациридазин (RH).

Метод синтеза: 1. 0,22 г $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 10 мл воды, а 0,15 г HisH в 15 мл воды, 0,31 г FH (или 0,28 г SH (RH); 0,26 г LH) растворяли в 10 мл ацетона с добавлением NH_3 (рН = 9). Растворы АН и HisH смешивали, и их смесь добавляли к $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Полученный прозрачный раствор на следующий день переходил в желеобразное состояние, при перемешивании постепенно (2 недели) переходящее в порошок, а при нагревании на водяной

бане, через час выделялся осадок желтого цвета, который отфильтровывали, промывали спиртом и высушивали на воздухе.

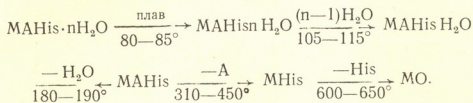
II. 0,24 г $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 0,15 г гистидина и 0,26—0,31 г АН помещали в фарфоровую чашку, смешивали в твердом состоянии, добавляли 30 мл воды и 10 мл конц. NH_3 . При нагревании смеси на водяной бане получался прозрачный красный раствор, который выпаривали до 1/4 объема раствора. Затем вновь добавляли NH_3 (до $\text{pH} = 8$). При этом выделялся осадок красного цвета, который отфильтровывали, промывали водой и высушивали на воздухе.

Результаты химического анализа синтезированных соединений приведены в табл. 1, откуда видно, что получены соединения с общей формулой $\text{MАНis} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где А — S, F, L, R; $n = 3 - 9$.

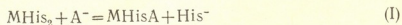
Изучена термическая устойчивость соединений: $\text{ZnFHis} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{CoSHis} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CoFHis} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ на дериватографе системы Паулик, Паулик и Эрдей в интервале 20—700°. Скорость изменения температуры 4,9° в минуту. Навеска вещества 102—105 мг.

Как показали исследования, проведенные по методу ТГА и ДТА, все изученные нами соединения характеризуются практически одинаковыми схемами термического разложения. Можно отметить, что отщепление молекул воды происходит при двух разных температурах: основная часть воды на первой стадии дегидратации в пределах 105—115° (эндоэффект). Удаление оставшейся одной молекулы воды, более прочно связанной, происходит при более высокой температуре в пределах 180—195° (эндоэффект) (табл. 2). Возможно, при низких температурах отщепляется кристаллизационная вода, а при высоких температурах — внутрисферная, т. е. по одной молекуле воды входят во внутреннюю сферу вышеуказанных соединений. После дегидратации начинается удаление органической части комплекса (молекул гистидина и сульфаниламида), которое в интервале температур 310—650° сопровождается экзоэффектами. Конечными продуктами, по всей вероятности, являются оксиды цинка и кобальта.

На основании данных термического анализа можно предположить следующий механизм разложения комплекса:



С целью изучения процессов образования смешанных соединений цинка и кобальта с гистидином и сульфаниламидами по реакции замещения



мы применили метод потенциометрического титрования. Растворы, содержащие $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (или $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); $6 \cdot 10^{-3}$ моль/л гистидина и переменные количества сульфаниламида, титровали раствором КОН с одновременным измерением pH стеклянным электродом. Опыты проводили при 25°. Метод описан в работе [2].

По результатам титрования определяли равновесные концентрации HisH и His^- и функцию образования \bar{n}_{His} , отвечающую среднему числу связанных с металлом ионов гистидина. При расчетах принимали, что равновесная концентрация HisH равна концентрации добавленной в раствор щелочи за вычетом концентрации свободных ионов водорода:

$$[\text{HisH}] = C_{\text{H}}^0 - [\text{H}^+].$$

Результаты химического анализа сульфаниламид-гистидиновых соединений цинка и кобальта и их некоторые физико-химические свойства

Соединения	Найдено, %					Вычислено, %					μ ом ⁻¹ ·см ² · моль ⁻¹	рН	Раствори- мость, г/л	Плот- ность, г/см ³	Тпл, °С	Траз., °С
	М	S	C	H	N	М	S	C	H	N						
ZnSHis·5H ₂ O	10,81	5,39	36,15	5,55	16,35	11,14	5,46	36,84	5,32	16,71	68,5	7,34	0,53	1,38	65	250
ZnFHis·5H ₂ O	10,85	5,36	36,59	5,68	15,27	10,56	5,18	34,93	5,04	15,84	72,2	7,28	0,47	1,52	77	220
ZnLHis·6H ₂ O	10,07	11,16	31,08	5,10	14,59	11,24	11,02	30,96	4,85	14,44	61,4	7,30	0,38	1,43	80	225
ZnRHis·7H ₂ O	10,52	5,27	32,85	5,48	15,84	10,46	5,13	32,68	5,32	15,69	73,8	7,44	0,34	1,48	60	195
CoSHis·6H ₂ O	10,48	5,58	36,04	5,09	17,02	9,85	5,36	36,16	5,56	16,38	77,9	7,16	0,40	1,52	80	210
CoFHis·3H ₂ O	10,28	5,77	38,11	5,47	16,72	10,22	5,56	37,50	4,72	17,01	45,1	6,72	0,36	1,57	85	240
CoLHis·7H ₂ O	10,30	11,12	29,71	4,97	14,63	9,93	10,80	30,35	5,10	14,16	50,6	7,21	0,31	1,45	70	200
CoRHis·9H ₂ O	9,71	5,29	31,11	5,39	14,77	9,00	4,90	31,20	5,70	14,98	74,0	7,40	0,29	1,39	50	190

Таблица 2

Данные дериватографического анализа некоторых смешанных соединений
Zn и Co с HisH и AN

Соединения	Дегидратация								Разложение		
	t, эндотфкт, °С			Убыль массы, %			Металл, %		t, экзотф., °С	Убыль массы, %	металл, %
	I	II	III	I	II	III	II	III			
CoSHis·6H ₂ O	80	105	185	плав.	15,17*	18,00*	11,22*	11,91*	310—420	—	—
					15,05	18,06	11,59	12,02			
CoFHis·3H ₂ O	85	115	190	плав.	6,48*	10,19*	10,36*	10,95*	315—450	—	—
					6,25	9,36	10,91	11,28			
ZnFHis·5H ₂ O	75	110	180	плав.	9,14*	12,07*	11,72*	12,45*	310—440	—	—
					9,00	11,99	11,96	12,36			

* В числителе — найдено; в знаменателе — вычислено

Равновесную концентрацию ионов гистидина вычисляли из уравнения:

$$[\text{His}^-] = K_{\text{HisH}} \frac{[\text{HisH}]}{[\text{H}^+]}$$

Константа диссоциации гистидина K_{HisH} определена в настоящей работе, значение которой согласуется с данными работы [3].

Функцию образования \bar{n}_{His} определяли по разности между общей концентрацией гистидина и равновесными концентрациями $[\text{His}^-]$ и $[\text{HisH}]$, отнесенных к молю растворенного металла:

$$\bar{n}_{\text{His}} = \frac{C_{\text{His}}^0 - [\text{His}^-] - [\text{HisH}]}{C_{\text{M}}^0}$$

Учитывая, что в соединениях MA_2 , MHis_2 и MAHis ($\text{M} = \text{Zn, Co}$) сумма координированных частиц равняется двум, а среднее число связанных ионов равняется \bar{n}_{His} , находили функцию образования сульфаниламида p_A по формуле $\bar{n}_A = 2 - \bar{n}_{\text{His}}$ и равновесную концентрацию этих ионов из выражения $[\text{A}^-] = C_{\text{AH}}^0 - \bar{n}_A \cdot C_{\text{M}}^0$.

Константы равновесий реакций (1) определяли как отношение равновесных концентраций ионов His^- и A^- , при которых функции образования \bar{n}_{His} и \bar{n}_A имеют значения 1,5 и 0,5.

Исходя из значений констант образования MHis^+ и MHis_2 ($\text{M} = \text{Zn, Co}$) и найденных нами констант равновесия реакций (1), вычислены логарифмы констант образования MAHis , значения которых приведены в табл. 3 (константы образования MHis^+ и MHis_2 ($\text{M} = \text{Zn, Co}$) определены нами и равны для CoHis_2 $\lg \beta_1 = 6,95 \pm 0,07$ и $\lg \beta_2 = 5,75 \pm 0,06$; для ZnHis_2 $\lg \beta_1 = 6,86 \pm 0,04$ и $\lg \beta_2 = 5,66 \pm 0,02$). Эти значения согласуются с данными литературы [5].

Из табл. 3 видно, что значения констант устойчивости ($\lg \beta$) и диспропорционирования ($\log K_d$) смешанных комплексов возрастают с увеличением значений констант диссоциации сульфаниламидов (pK_a). Интересно, что отношения $\log K_d/pK_a$ и $\lg \beta/pK_a$ для этих смешанных соединений имеют одинаковые значения [3].

Таблица 3

Константы образования соединений $\text{MAHis} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и MA_2 ; равновесие реакций (1) и диспропорционирование при 25°. $\lg \beta_2 = 5,75$ (для CoHis_2); $\lg \beta_2 = 5,66$ (для ZnHis_2)

AH	pKa	$\lg \beta_2$		$\lg \beta$		$\lg K$		$\log K_d$		$\frac{\log K_d}{pK_a}$	$\lg \beta/pK_a$	
		CoA ₂	ZnA ₂	CoAHis	ZnAHis	Co	Zn	Co	Zn		Co	Zn
RH	7,85	8,88	8,04	7,73	7,67	1,98	2,01	0,42	0,82	0,1066	1,005	0,997
SH	7,37	8,64	7,72	7,58	7,53	1,83	1,87	0,37	0,84	0,1106	0,998	0,992
FH	7,23	8,40	7,48	7,41	7,35	1,66	1,69	0,34	0,78	0,1043	0,991	0,982
LH	7,12	8,61	7,28	7,20	7,12	1,45	1,46	0,25	0,65	0,0874	0,967	0,957
HisH	6,06	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,756	0,744

Зависимость между $\lg \beta$ и pK_a прямолинейна. Показатели кон-
 стант диспропорционирования для всех смешанных соединений больше
 нуля и поэтому можно считать, что все эти соединения в растворах
 обладают повышенной устойчивостью по сравнению с комплексами с
 одинаковыми лигандами, т. е. $MAHis$ более устойчив, чем MA_2 и
 $MHis_2$ ($M—Zn, Co$).

Так как константы диспропорционирования K_d больше единицы,
 а константы образования смешанных комплексов и средние геометри-
 ческие из соответствующих констант образования однородных соеди-
 нений близки друг к другу, то можно говорить о совместимости гисти-
 дина и сульфаниламида в координационной сфере. Об этом свиде-
 тельствует также тот факт, что вышеупомянутые лиганды полидентат-
 ны и являются молекулами крупных размеров, вследствие чего дости-
 гается плотная упаковка лигандов, и смешанное соединение приобре-
 тает повышенную устойчивость.

Определены константы образования соединений типа $MAHis$
 ($M—Zn, Co$) при температурах 25, 35, 45, 55°, на основе которых оп-
 ределены термодинамические функции: ΔG , ΔH и ΔS .

Были определены также константы диссоциации гистидина при
 разных температурах и установлено, что с повышением температуры
 степень диссоциации гистидина мало изменяется.

Величины констант образования смешанных соединений Zn и Co
 с гистидином и сульфаниламидами, определенные при изменении тем-
 пературы, сведены в табл. 4.

Таблица 4

Константы образования смешанных соединений цинка и кобальта с $HisH$ и AH
 в диапазоне температур 298 — 328 К

АН	298 К		308 К		318 К		328 К	
	Co	Zn	Co	Zn	Co	Zn	Co	Zn
RH	7,73	7,67	7,48	7,40	7,24	7,16	6,94	6,86
SH	7,58	7,53	7,32	7,26	7,09	7,00	6,78	6,68
FH	7,41	7,35	7,15	7,07	6,88	6,79	6,56	6,46
LH	7,20	7,12	6,96	6,84	6,70	6,58	6,38	6,25

Погрешность определения $\pm 0,01 — 0,02$

Для расчета термодинамических функций: свободной энергии
 (ΔG), энтальпии (ΔH) и энтропии (ΔS) использовали уравнения, при-
 веденные в работе [6]. Результаты расчетов термодинамических функ-
 ций сведены в табл. 5.

Таблица 5

Термодинамические функции комплексообразования смешанных соединений Zn и
 Co с $HisH$ и AH , а также сульфаниламидатов Zn и Co при 35°. ΔG и ΔH
 в единицах кДж/моль, а ΔS — э. е.

АН	Zn						Co					
	сульфаниламидаты			смешанные			сульфаниламидаты			смешанные		
	— ΔG	— ΔH	ΔS	— ΔG	— ΔH	ΔS	— ΔG	— ΔH	ΔS	— ΔG	— ΔH	ΔS
RH	46,11	7,70	29,71	43,67	9,76	26,30	51,62	7,16	34,48	44,13	8,92	27,31
SH	44,67	7,83	28,57	42,83	10,17	25,32	50,07	7,58	32,63	43,17	9,34	26,23
FH	43,29	7,91	27,43	41,70	10,47	24,09	48,69	7,79	31,72	42,16	9,96	24,84
LH	45,97	8,16	26,07	40,36	10,67	23,41	47,29	7,91	30,52	41,07	10,38	24,12

Установлено, что зависимость $\lg \beta$ от $1/T$ прямолинейна. На рисунке приведена эта зависимость для системы $Zn - SH - HisH$.

Возрастанию устойчивости в экзотермических процессах способствуют отрицательные изменения энтальпии и положительные изменения энтропии, что является характерным для изученных нами комплексов. Ряд изменения энтальпии образования смешанных комплексов $MLHis > MFHis > MSHis > MRHis$ ($M - Zn, Co$) является обратным ряду их устойчивости, выраженному величинами изменения свободной энергии, в то время, как для соединений сульфаниламидов Zn и Co значения ΔH (табл. 5) меньше, чем для смешанных соединений, что можно объяснить введением в комплекс молекулы гистидина.

В ряду изученных комплексов различие в изменении энтальпии и энтропии является также результатом эффекта строения гетероцикла сульфаниламида. Наличие электроотрицательной тиогруппы в гетеро-

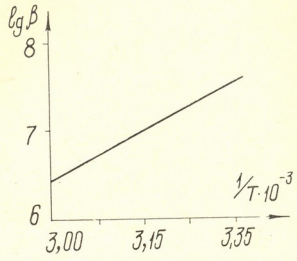


Рис. 1. Зависимость $\lg \beta$ от $1/T$ для смешанного соединения цинка с сульфадимезином и гистидином

цикле норсульфазола способствует ослаблению связи металл-кислород ($-SO_2$ группы), и, судя по величине ΔH , в смешанном комплексе упрочняется связь металл-азот. Обратное влияние оказывают электроположительные $-CH_3$ и $-OCH_3$ группы, в результате чего смешанные соединения с SH, FH, RH характеризуются наименьшим значением энтальпии и наибольшим значением энтропии, чем гистидин-норсульфазолат цинка и кобальта. Наконец, обуславливающим фактором устойчивости смешанных гистидин-сульфаниламидных комплексов является энтропийный фактор.

Из вышеизложенного следует, что устойчивость смешанных комплексов цинка и кобальта с гистидином и сульфаниламидом меньше, чем устойчивость гистидината этих же металлов. Эти значения уменьшаются по сульфаниламидам в ряду $RH > SH > FH > LH$ ($\lg \beta$). Такая последовательность была обнаружена ранее [7] в сульфаниламидных соединениях кобальта и никеля.

Рентгенографическим исследованием доказано, что $MANis \cdot nH_2O$ ($M - Zn, Co$) аморфные соединения.

Как известно из литературы, при $pH > 6$ гистидин в растворе находится в депротонированной форме и ведет себя как тридентатный лиганд. Координация с металлом осуществляется через карбоксильный кислород, имидазольный азот и атом азота аминогруппы, что подтверждается данными о кристаллической структуре комплекса цинка и кобальта с гистидином [8—10].

Что касается сульфаниламидов, при $pH 6-8$ они депротонированы и являются бидентатными лигандами, с переходными металлами ко-

ორდინირიანთა ჩერა ატომთა კისლორთა ($-\text{SO}_2$ გრუპთა) დ აზოთა (ტეტე-როციკლა) [11, 12].

ნა ოსოვე ვიშენიშლოთ, მოქიო პრედპოლოქიშთა სტროენიე სმეშანთა კომპლექსთა სოედინიეშთა ცინკთა დ კობალთა ს გისტიდინო დ სულფანილამიდთა. დია პრიმერა რასსოთრით კობალთა ს სულფადიმეზინო. ვვიდუ თოთ, ჩო ობროვანიე სმეშანთა კომპლექსთა სოედინიეშთა ცინკთა დ კობალთა ს გისტიდინო დ სულფანილამიდთა პროისოქიშთა პრ $\text{pH} = 8$, თო მოქიო პრედპოლოქიშთა, ჩო ვ ეთი სოედინიეშთა გისტიდინ დ სულფადიმეზინ ივლიანთა ტრე- დ ბიდენტატთა ლიგანდთა სოოთვესთენო, ზანიმთა ვსეო პიათა კოორდინაციონთა მესთ. შესთო მესო ვ ოქტაედრე ზანიო მოლეკულთა ვოთ. ტაკიმ ობროვ, $\text{CoSHis} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ იმეოთ სტროენიე $[\text{CoSHisH}_2\text{O}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, ჩო დ პოდტვერჯდეთა დერивატოგრაფიქსთა დანთა (ტაბლ. 2).

ინსტიტუთი ფიზიქსოქი დ ორგანიქსოქი ქიმიი იმ. პ. გ. მელიქიშვილი ან გსსრ

პოსტუპილო 26.04.1983

ა. ცვიტიშვილი, ი. მიქაძე, ა. ზრელაშვილი

თუთიისა დ კობალტის შერეული ნაერთები სულფანილამიდებთან დ ჰისტიდინთან დ ჰისტიდინთან

რ ე ზ ი შ ე

სინთეზირებულთა თუთიისა (II) დ კობალტის (II) შერეულთა ტიპის ახალი კოორდინაციული ნაერთები სულფანილამიდებთან დ ჰისტიდინთან ზოგადი ფორმულით $\text{MAHis} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, სადაც A — სულფადიმეზინის (S), ნორსულფაზოლის (L), სულფადიმეტოქსინისა (F) დ სულფაპირიდაზინის (R) დებროტონირებულთა მოლეკულებთა. His — ჰისტიდინთა, $n=3-9$. შესწავლილთა მიღებულთა ნაერთებთა ზოგიერთი ფიზიქურ-ქიმიური თვისებთა; ჩატარებულთა მათი თერმოგრაფიული დ რენტგენოგრაფიული კვლევთა.

წყალსნარებში კომპლექსწარმოქმნის შესწავლით ტემპერატურის ცვლილებისას ($25-55^\circ$) სისტემებში $\text{MCl}_2-\text{AH}-\text{HisH}$ ($\text{M}-\text{Zn, Co}$; AH — სულფანილამიდებთა ნეიტრალური მოლეკულებთა) განსაზღვრულთა წარმოქმნილთა ნაერთებთა მდგრადობის მუდმივებთა. მათი მნიშვნელობები იზრდება შემდეგი თანმიმდევრობით: $\text{LH} < \text{FH} < \text{SH} < \text{RH}$ დ $\text{Zn} < \text{Co}$. მდგრადობის მუდმივებთა საფუძველზე გამოთვლილთა თერმოდინამიური ფუნქციებთა. შერეული კომპლექსებთა წარმოქმნის ენთალპიის ცვლილებთა მიღებულთა მწკრივი $\text{MLHis} > \text{MFHis} > \text{MSHis} > \text{MRHis}$ შებრუნებულთა მათი მდგრადობის რიგთან, რომელიც თავისუფალი ენერჯის მნიშვნელობათა ცვლილებით გამოიხატება. შესწავლილთა კომპლექსებში ΔH დ ΔS -ის ცვლილებებთა შორის განსხვავებთა წარმოადგენს სულფანილამიდებთა ჰეტეროციკლებთა აგებულებთა ეფექტებთა შედეგს. დადგენილთა შერეული ნაერთებთა წარმოქმნის ეგზოთერმული ხასიათი.

ექსპერიმენტული მონაცემებთა საფუძველზე ნავარაუდევთა სინთეზირებულთა ნაერთებთა აგებულებთა.

MIXED COMPOUNDS OF ZINC AND COBALT WITH
 SULFANILAMIDES AND HISTIDINE

Summary

New coordination compounds of a mixed type of zinc (II) and cobalt (II) with sulfanilamides and histidine of the common composition $MAHis \cdot nH_2O$, have been synthesized, where A are deprotonated molecules of sulfadimesine (S), norsulfazole (L), sulfadimethoxine (F), sulfapyridazine (R); His—histidine; $n=3-9$. Some physico-chemical properties of the obtained compounds were studied and their thermographic and radiographic investigations were carried out.

The stability constants of the compounds formed in the system $MCl_2 \cdot AH = HisH$ (M is Zn or Co; AH are sulfanilamides) were determined in studies of the complex formation in aqueous solutions at temperature variations ($25-55^\circ$). Their values enhance in the following line $LH < FH < SH < RH$ and $Zn < Co$. Thermodynamic functions were calculated on the basis of the stability constants. The line of the enthalpy changes of the formation of mixed complexes $MLHis > MFHis > MSHis > MRHis$ is inverse to the series of their stability expressed by the values of free energy change. In the series of the studied complexes the difference in H and S changes is the result of the effect of sulfanilamide heterocycle formation. Proceeding from the experimental data the structure of the synthesized compounds is suggested.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Coleman J. E. Nature., 1967, v. 214, April 8, p. 193.
2. Фридман Я. Д. Ж. неорг. химии, 1966, т. 11, вып. 1, с. 111.
3. Пупликова О. Н., Акимова Л. Н., Савич И. А. Вестник Московского университета, 1966, № 3, с. 106.
4. Фридман Я. Д. Химия комплексных соединений редких и сопутствующих элементов, Фрунзе, изд. «ИЛИМ», 1970, с. 6.
5. Morris P. J., Martin R. V. J. Inorg. and Nucl. Chem., 1970, v. 32, № 9, p. 2891.
6. Яцимирский К. Б., Васильев В. П. Константы нестойкости комплексных соединений, М., изд. АН СССР, 1959, с. 57.
7. Цкитишвили М. Г., Микадзе И. И. Ж. неорг. химии, 1979, т. 24, вып. 7, с. 1896.
8. Cardlin R., Harding M. M. J. Chem. Soc., 1970 (A), № 3, p. 384.
9. Harding M. M., Long H. A. J. Chem. Soc., 1968, A, № 10, p. 2554.
10. Harding M. M., Cole S. I. Acta Cryst. 1963, v. 16, p. 643.
11. Гогоришвили П. В., Цкитишвили М. Г., Мачошвили Р. И., Харитонов Ю. Я. Ж. неорг. химии, 1975, т. 20, вып. 5, с. 1420.
12. Пилипенко А. Т., Шевченко Л. А., Куширенко Н. К., Пархомовский В. К. Укр. хим. журнал, 1982, т. 48, № 4, с. 339.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.64 : 542.954

Г. Ш. ПАПАВА, М. К. КУТАТЕЛАДЗЕ, Л. А. БЕРИДЗЕ, В. А. БЕЛОГЛАЗОВ, В. С. ВОИЩЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ АРОМАТИЧЕСКИХ ПРОСТЫХ ПОЛИЭФИРОВ

Нами синтезированы однородные и смешанные ароматические простые полиэфиры с кардовыми группировками норборнанового типа [1—3]. Учитывая комплекс ценных свойств полимеров (хорошая растворимость в органических растворителях, высокую термо- и хемостойкость), представлялось интересным проведение дальнейшего исследования с целью углубленного изучения их свойств.

Для исследования выбраны ароматические простые полиэфиры, полученные на основе бисфенолов: 4,4'-диоксидифенилпропана (I), 4,4'-(гексагидро-4,7-метилениндан-5-илиден)дифенола (II), 4,4'-(гексагидро-4,7-метилениндан-5-илиден)-ди-о-крезола (III) и галогенидов: 4,4'-дифтордифенилсульфона (IV), 3,3, 4,4-тетрахлордифенилсульфона (V), 4,4'-дифторбензофенона (VI), 2,4-дифторнитробензола (VII).

Полимеры синтезированы взаимодействием фенолятов перечисленных выше бисфенолов и галогенариллов в диметилсульфоксиде в инертной среде. В случае 2,4-дифторнитробензола синтез проводится при 90°, поскольку он является более активным компонентом. На основе остальных галогенариллов поликонденсация проводится при 170—185°. Концентрация исходных веществ в диметилсульфоксиде составляет 1,7 моль/л [3].

Свойства синтезированных полимеров приведены в таблице 1.

Таблица 1

Некоторые физико-химические свойства ароматических простых полиэфиров

№ полимера	Исходные соединения*		[η], dl/g, t = 25°C в тетрагидрофуране	Инкременты показателя преломления, dn/dc	Молекулярная масса, M _w по методу светорассеяния	Температура смягчения по термомеханической кривой, С***	Температура начала уменьшения массы, С****
	Бисфенол	Галогенарил					
1	I	IV	1,05	—	—	190	460
2	II	IV	1,32	0,214	216000	260	470
2а	II	IV	0,54	0,214	58000	—	—
3	III	IV	1,36	0,203	222000	245	—
3а	III	IV	0,45	—	—	—	—
4	II	V	0,85	0,228	62000	240	440
4а	II	V	0,45	—	—	—	—
5	II	VI	0,95	0,232	82000	245	450
5а	II	VI	0,40	0,232	30000	—	—
6	III	VI	0,71	0,222	60000	235	440
7	II	VII	0,50	—	55000****	221	420

* Номера исходных соединений соответствуют нумерации в тексте.

** Термомеханические кривые сняты при нагрузке на образец (полимеры взяты в виде порошков) 0.08 ИПа и скорости подъема температуры 3°/мин.

*** Уменьшение массы полимера определено методом динамического термогравиметрического анализа, на воздухе, при скорости подъема температуры 4,5°/мин на дериватографе типа Ф. Паулик, Я. Паулик, Л. Эрдей.

**** Молекулярная масса определена осмометрическим методом.

Все синтезированные ароматические простые полиэфиры после осаждения из растворов представляют собой белые порошкообразные вещества. По данным рентгенографического анализа они обладают аморфной структурой. Рентгенографический анализ проводили на установке УРС—55^a в камере типа РКД*.

Как видно из данных таблицы 1, полимеры обладают достаточно высокой молекулярной массой. Молекулярные массы в основном определены методом светорассеяния. Инкремент показателя преломления измеряли на рефрактометре типа Пульфриха**.

На рисунке 1 представлен графический материал по характеристическим вязкостям.

Исследование полидисперсности** ароматических простых полиэфиров показало, что полимеры обладают узким молекулярно-массовым распределением. Интегральные кривые молекулярно-массового распределения приведены на рисунке 2. Полидисперсность определяли методом турбодиметрического титрования на фотоэлектрическом турбодиметре ФЕТ при зеленой длине волны, при температуре 25°C. В качестве растворителя использовали хлороформ, осадителя — н-гептан.

Исследованы механические свойства монолитных образцов и неориентированных пленок ароматических простых полиэфиров. Результаты приведены в таблице 2.

Как показало исследование монолитных образцов полимеров, они обладают хорошими механическими свойствами. Ароматические простые полиэфиры с гексагидрометилендиановыми кардовыми группировками по ряду показателей превосходят полимеры, синтезированные на основе 2,2-бис-(4-оксифенил) пропана.

Исследование механических свойств неориентированных пленок показало, что на них большое влияние оказывают химическое строение и молекулярная масса ароматического простого полиэфира. Уменьшение характеристической вязкости раствора полимера и наличие метильных заместителей в фенильных ядрах в остатках бисфенола приводит к существенному уменьшению относительного удлинения при разрыве и вынужденной эластичности (таблица 2).

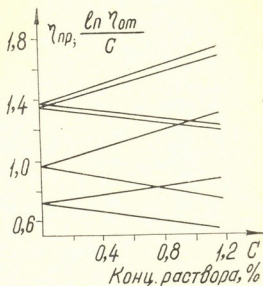


Рис. 1. Характеристическая вязкость растворов полиэфиров на основе: 1—4,4-(гексагидро-4,7-метилендиан-5-илиден) дифенола и 4,4'-дифтордифенилсульфона; 2—4,4'-(гексагидро-4,7-метилендиан-5-илиден)-ди-о-крезола и 4,4'-дифтордифенилсульфона; 3—4,4'-(гексагидро-4,7-метилендиан-5-илиден) дифенола и 4,4'-дифторбензофенона; 4—4,4'-(гексагидро-4,7-метилендиан-5-илиден)-ди-о-крезола и 4,4'-дифторбензофенона в тетрагидроэтане, при 25°

* Рентгенографический анализ проводили в лаборатории физической химии ИФОХ им. П. Г. Меликишвили АН ГССР.

** Молекулярные массы и полидисперсность определены в лаборатории исследования полимеров ИНЭОС АН СССР.



Механические свойства ароматических простых полиэфиров

№ полимеров	Монолитных образцов				Неориентированных пленок		
	Удельная ударная вязкость, н. см./см ²	Твердость по Бринеллю, МПа	Предел прочности при сжатии, МПа	Модуль упругости, МПа	Вынужденная эластичность, МПа	Прочность при разрыве, МПа	Удлинение при разрыве, %
1	24,5-29,9(4)	—	70 (4)	2600 (4)	60	70	100
2	60,0	230	90	3000	65	80	150
2а	—	—	—	—	разрыв, хрупкий	65	50
3	98 0	200	140	2800	—	—	—
3а	—	—	—	—	разрыв, хрупкий	85	16
4	29,5	160	120	2000	75	75	11
4а	—	—	—	—	разрыв, хрупкий	60	7
5	129,5	170	80	2000	83	75	180
5а	—	—	—	—	70	70	80

Из приведенных результатов исследования электрических свойств ароматических простых полиэфиров при различных температурах вид-

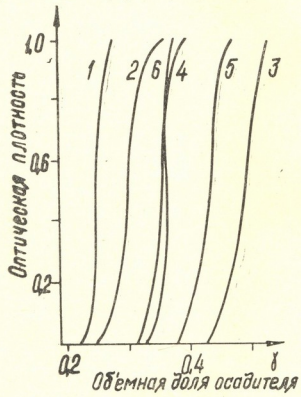


Рис. 2. Интегральные кривые молекулярно-массового распределения ароматических простых полиэфиров на основе: 1 — 4,4'-(гексагидро-4,7-метилениндан-5-илиден) дифенола и 4,4'-дифтордифенилсульфона, η пр. - 1,44 дл/г; 2—того же полимера η пр.-0,50 дл/г; 3—4,4'-(гексагидро-4,7-метилениндан-5-илиден)-ди-о-крезола и 4,4'-дифтордифенилсульфона; 4 — 4,4'-(гексагидро-4,7-метилениндан-5-илиден) дифенола и 4,4'-дифторбензофенона η пр.-0,96 дл/г; 5—того же полимера η пр.-0,45 дл/г; 6 — 4,4'-(гексагидро-4,7-метилениндан-5-илиден)-ди-о-крезола и 4,4'-дифторбензофенона

но, что полимеры обладают хорошими диэлектрическими свойствами, сохраняющимися при повышенных температурах. Так, удельная объемная электропроводность этих полимеров при 20° ниже 10⁻¹⁷ Ом⁻¹. см⁻¹, при 180° ниже 10⁻¹⁶ Ом⁻¹. м⁻¹, а при 240° ниже 10⁻¹⁵ Ом⁻¹. м⁻¹.

Сравнивая кривые изменения логарифма электропроводности от температуры для исследованных кардовых полиэфиров, можно отметить, что по величине проводимости они незначительно отличаются друг от друга. Однако электропроводность ароматического простого полиэфира на основе 2,2-бис-(4-оксифенил)пропана выше по сравнению с исследуемыми кардовыми полимерами. Эта разница более ощутима при высоких температурах (см. рис. 3).

В таблице 3 приведены температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg} \delta$) и диэлектрической проницаемости (ϵ), измеренных при частоте 1 кГц. Как видно из таблицы, тангенс угла диэлектрических потерь и диэлектрическая проницаемость практически не меняется в интервале температур $-160^\circ - +240^\circ$ (см. рис. 4).

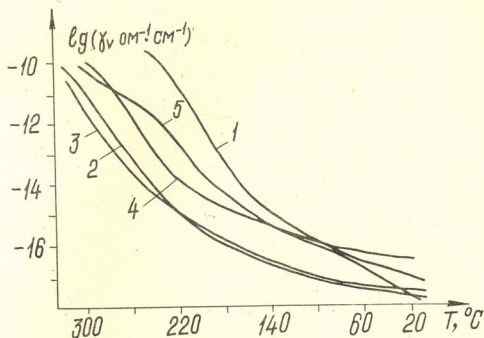


Рис. 3. Зависимость логарифма удельной объемной электропроводности ($\lg \gamma_v$) от температуры для полиэфиров на основе: 1—4,4'-диоксифенилпропана и 4,4'-дифтордифенилсульфона; 2—4,4'-(гексагидро-4,7-метилениндан-5-илиден) дифенола и 4,4'-дифтордифенилсульфона; 3 — 4,4'-(гексагидро-4,7-метилен-5-илиден)-ди-о-крезола и 4,4'-дифтордифенилсульфона; 4—4,4'-(гексагидро-4,7-метилениндан-5-илиден) дифенола и 3,3', 4,4'-тетрахлордифенилсульфона; 5 — 4,4'-(гексагидро-4,7-метилениндан-5-илиден)дифенола и 4,4'-дифторбензофенона

Таблица 3

Электрические показатели ароматических простых полиэфиров

№ полимера*	Удельная объемная электропроводность, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$			Тангенс угла диэлектрических потерь **		Диэлектрическая проницаемость**	
	20°	180°	240°	-160°	240°	-160	240°
1	10^{-16}	10^{-11}	10^{-10}	—	—	—	—
2	10^{-17}	10^{-16}	10^{-15}	$5 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-3}$	2,9	2,9
3	10^{-17}	10^{-17}	10^{-15}	$3 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-3}$	3,0	2,9
4	10^{-17}	10^{-15}	10^{-13}	$6 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-3}$	3,2	3,3
5	10^{-16}	10^{-15}	10^{-13}	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-3}$	3,2	3,3

* Номера полимеров соответствуют нумерации в таблице 1.

** $\text{tg} \delta$ и ϵ определены при частоте 1 кГц

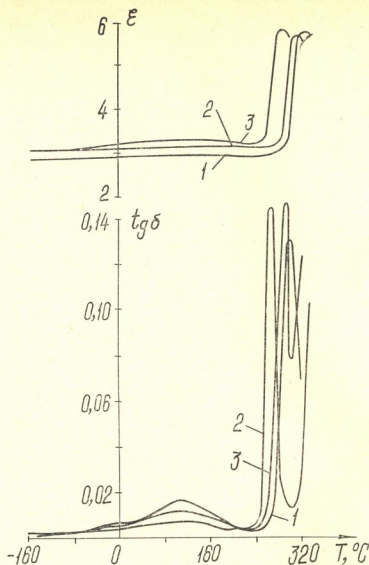


Рис. 4. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) и диэлектрической проницаемости (ϵ) от температуры для полиэфиров на основе 4,4'-(гексагидрометилениндан-5-илиден) дифенола и 1-4,4'-дифтордифенилсульфона, 2-3,3',4',4'-тетрахлордифенилсульфона, 3-4,4'-дифторбензофенона

Приведенные данные показывают, что синтезированные ароматические простые полиэфиры, содержащие гексагидрометилениндановые кардовые группировки, можно успешно использовать в качестве изоляционных материалов в широком интервале температур.

Институт физической и органической химии

им. П. Г. Меликишвили АН ГССР

Поступило 17.05.1983

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Беридзе Л. А., Қоршак В. В., Виноградова С. В., Кутателадзе М. К., Папава Г. Ш., Цискаришвили П. Д. Авт. свид. СССР № 503859, 1974, Бюлл. изобр. 1976, № 7. 67.
2. Беридзе Л. А., Кутателадзе М. К., Папава Г. Ш., Цискаришвили П. Д. Изв. АН ГССР, серия химич., 1976, 2, № 3, 226.
3. Папава Г. Ш., Беридзе Л. А., Кутателадзе М. К., Цискаришвили П. Д., Қоршак В. В., Виноградова С. В. Высокомолекул. соед. 1981, 23 А, № 10, 2314.
4. Johnson R. N., Farnham A. G., Clendinning R. A., Hale W. F., Marriam C. N., J. Polymer Sci., 1967, A-1, 5, № 9, 2375.

არომატული მარტივი პოლიეთერების თვისებების კვლევა

რ ე ზ ი მ ე

განსაზღვრულია ბისფენოლების: 4,4'-დიოქსიდიფენილპროპანის, 4,4'-(ჰექსაჰიდრო-4,7-მეთილენინდან-5-ილიდენ)დიფენოლის, 4,4'-(ჰექსაჰიდრო-4,7-მეთილენინდან-5-ილიდენ)-დი-ო-კრეზოლის და ჰალოგენარილების: 4,4'-დიფთორდიფენილსულფონის, 3,3', 4,4'-ტეტრაქლორდიფენილსულფონის, 4,4'-დიფთორბენზოფენონის, 2,4-დიფთორნიტრობენზოლის საფუძველზე მიღებული არომატული მარტივი პოლიეთერების მოლეკულური მასები, პოლიდისპერსულობა, მექანიკური და დიელექტრული თვისებები.

ნაჩვენებია, რომ პოლიმერები ხასიათდებიან მაღალი მოლეკულური მასებით (განსაზღვრულია შუქგაბნევის მეთოდით) და ვიწრო მოლეკულურმასური განაწილებით.

მექანიკური თვისებები შესწავლილია როგორც მონოლითურ ნიმუშებზე, ასევე არაორიენტირებულ აფსკებზე. ჰექსაჰიდრომეთილენინდანის კარდული ჯგუფის შემცველი პოლიმერები მთელი რიგი მაჩვენებლებით აღემატებიან 4,4'-დიოქსიდიფენილპროპანის საფუძველზე მიღებულ პოლიმერს. არაორიენტირებული აფსკების მექანიკურ თვისებებზე გავლენას ახდენს არომატული მარტივი პოლიეთერის როგორც ქიმიური სტრუქტურა, ასევე მოლეკულური მასა.

კარგი დიელექტრული მაჩვენებლებით პოლიმერები ხასიათდებიან ტემპერატურის ფართო ინტერვალში, რაც მათი დიელექტრულ მასალებად გამოყენების საშუალებას იძლევა.

G. SH. PAPAUA, M. K. KUTATELADZE, L. A. BERIDZE, V. A. BELOGLAZOV,
V. S. VOISCHEV

 STUDIES OF THE PROPERTIES OF AROMATIC SIMPLE
 POLYETHERS

Summary

The molecular weights, intrinsic viscosities, polydispersion, mechanical and dielectric properties of aromatic polyethers were determined. The polyethers were synthesized on the basis of bisphenols: 4,4'-dioxydiphenylpropane, 4,4'-(hexahydro-4,7-methylenindan-5-iliden) diphenol, 4,4'-(hexahydro-4,7-methylenindan-5-iliden)-di-o-cresol and aryl halides: 4,4'-difluorodiphenylsulfone, 3,3', 4,4'-tetrachlorodiphenylsulfone, 4,4'-difluorobenzophenone, 2,4-difluoronitrobenzene.

It has been shown that polymers have high molecular weights (determined by method of light scattering) and narrow molecular-mass distribution.

The mechanical properties were determined both on monolith samples and on unoriented films. The polymers with hexahydro-methylenindan card groups have a number of indices better than those of the polymers synthesized on the basis of 2,2-bis-(4-oxypheyl) propane. The mechanical properties of unoriented films are greatly affected by both chemical structure and molecular weight of aromatic polyether.

The polymers are characterized by good dielectric indices in a wide temperature range.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

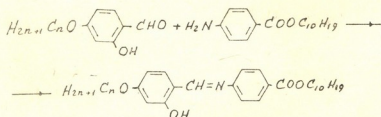
УДК 532.783 — 539.2

К. Д. ВИНОКУР, М. А. ГОГАДЗЕ, К. Г. ДЖАПАРИДЗЕ, Г. С. ЧИЛАЯ,
 З. М. ЭЛАШВИЛИ

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕМАТО-ХИРАЛЬНЫХ СМЕСЕЙ С ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫМИ САЛИЦИЛИДЕНАНИЛАМИ

Одним из перспективных типов жидкокристаллических спиральных систем, удовлетворяющих растущим требованиям практического применения, являются холестерические системы с индуцированной спиральной структурой. Эти системы, сохраняя многие достоинства нематических жидких кристаллов (химическую стабильность, широкие температурные интервалы существования мезофазы, низкую вязкость и т. д.), обладают селективными оптическими свойствами, обусловленными закрученной надмолекулярной структурой. Поэтому они успешно могут быть использованы при создании различного рода электро- и термооптических устройств.

Системы с индуцированной спиральной структурой представляют собой смеси нематических жидких кристаллов с оптически активными добавками (ОАД), при этом наиболее перспективными являются нежидкокристаллические оптически активные соединения. В частности, о качестве ОАД хорошо зарекомендовали себя производные 1-ментола [1]. С целью расширения этого класса соединений нами был синтезирован ряд алкоксисалицилиденанилов на основе 1-ментола по схеме



где $n = 1 \div 7$, а $\text{C}_{10}\text{H}_{19}$ — радикал 1-ментола.

Исходный 1-ментоловый эфир *n*-аминобензойной кислоты получался этерификацией *p*-нитробензойной кислоты с последующим восстановлением нитрогруппы; а алкоксисалицилиденные альдегиды-алкоксинированием 2,4-диоксибензальдегида.

Выбор данного ряда был обусловлен тем, что салицилиденанилы, обладая внутримолекулярной водородной связью, являются гидролитически устойчивыми основаниями Шиффа и характеризуются высокой химической стабильностью.

Известен ряд работ [2, 3], в которых описаны салицилиденанилы, обладающие жидкокристаллическими свойствами. При введении в них оптически активных амиловых радикалов [4] эти соединения наряду с жидкокристаллическими проявляют и сегнетоэлектрические свой-

ства. В отличие от них, исследованные нами 1-ментоловые алкоксисалицилиденанилы жидкокристаллическими свойствами не обладают, что, по-видимому, связано с особенностями строения 1-ментола. Так, на рис. 1 представлена модель молекулы 4-метоксисалицилиден-4-(п-ментилбензоат)анила. Из рис. 1 следует, что 1-ментоловый фрагмент выходит из плоскости длинной молекулярной оси, тем самым препятствуя образованию мезофазы. Следует подчеркнуть, что синтезированные нами ОАД обладают люминисцентными свойствами, что указывает на наличие внутримолекулярной водородной связи.

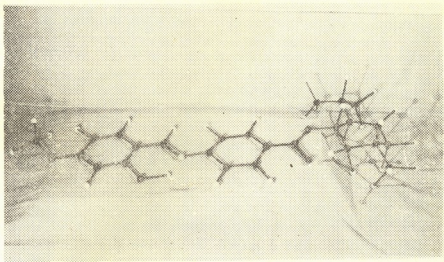


Рис. 1. Модель молекулы 4-метоксисалицилиден-4-(п-ментилбензоат)анила

В качестве нематических матриц мы выбирали жидкокристаллические соединения разных классов: азометиновое соединение — 4-метокси-бензилиден-4'-бутиланилин (МББА) азоксисоединение — 4-бутил-4'-метоксиазоксибензол (БМАОБ), смесь цианобифенолов (ЖК 807 — по номенклатуре Научно-исследовательского института органических полупродуктов и красителей).

Во всех полученных хиральных системах мы исследовали температурную зависимость шага надмолекулярной спирали $P(T)$. Шаги спирали, значения которых лежат в инфракрасной области, измерялись методом брегговского отражения монохроматического света от конфокальной текстуры по методике, описанной в [5]. Оказалось, что характер кривых $P(T)$ в целом не зависит от природы нематического

растворителя и во всех исследованных смесях $\frac{dP}{dT} > 0$, что соответствует разработанной ранее в [6] теоретической модели спирального закручивания, предполагающей совместный учет разброса молекул относительно оси преимущественной ориентации с вращением молекул вокруг длинной молекулярной оси.

Из зависимости $P(T)$ рассчитывалась температурная чувствительность смеси $\frac{1}{P} \frac{dP}{dT}$ при температурах ниже точки изотропного перехода $T_{из}$ на 4° ($T = T_{из} - 4^\circ$).

При всех исследованных нами концентрациях ОАД наблюдалась линейная зависимость обратного шага P^{-1} от молярности ОАД — С

$$P^{-1} = AC.$$

Коэффициент пропорциональности А характеризует закручивающую способность добавки и назван силой индукции спирали. На рис. 2 представлена зависимость силы индукции спирали от числа атомов

углерода в алкоксирадикале ОАД для смесей на основе МББА (рис. 2а) и БМАОБ (рис. 2б). Наблюдаемая четно-нечетная корреляция величины А указывает на влияние геометрии ОАД при образовании спиральной структуры.

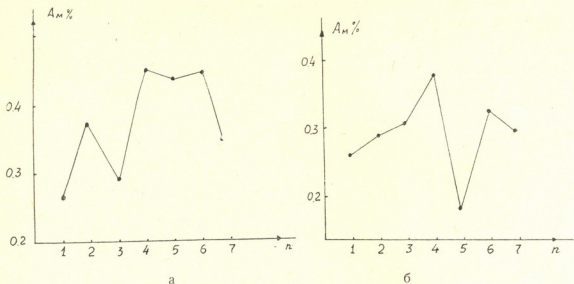


Рис. 2. Зависимость силы индукции спирали А от числа атомов углерода n в алкоксирадикале ОАД для смесей на основе МББА (а) и БМАОБ (б)

При исследовании было обнаружено, что сила индукции спирали ОАД в азоксисоединении выше, чем в азометиновом, причем разница в силе индукции достаточно велика и в среднем составляет 25%. Например, при $n = 4$ в БМАОБ $A = 0,45$, в МББА — $A = 0,38$. Зависимость закручивающей способности от химической природы раствори-

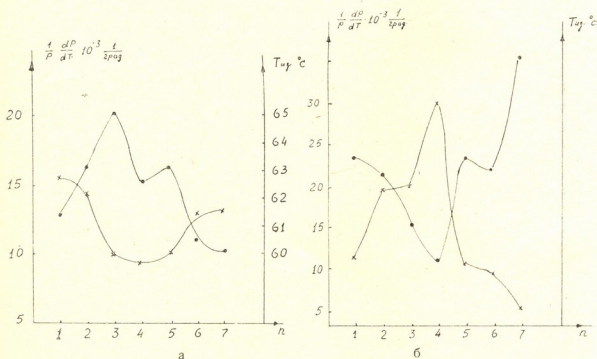


Рис. 3. Зависимость температурной чувствительности $\frac{1}{P} \frac{dP}{dT}$ (x) и температуры изотропного перехода $T_{из}$ (°) от числа атомов углерода n в алкоксирадикале ОАД для смесей на основе МББА (а) и БМАОБ (б)

теля вызвана различным характером межмолекулярного взаимодействия в системах и возможностью специфических диполь-дипольных взаимодействий.

При исследовании температурной чувствительности смесей наблюдалась ее корреляция с температурой изотропного перехода смесей. На рис. 3 представлены зависимости $\frac{1}{P} \frac{dP}{dT}$ и $T_{из}$ от числа атомов в алкоксирадикале ОАД для систем на основе БМАОБ и МББА. Как следует из рис. 3а, температурная чувствительность смесей на основе БМАОБ достигает максимума при $n = 3 \div 4$, при этих же значениях n мы наблюдаем минимум $T_{из}$. В смесях на основе МББА наблюдается обратная картина (рис. 3б). Но и здесь минимум зависимости $\frac{1}{P} \frac{dP}{dT}$, наблюдаемый при $n = 4$, совпадает по положению с максимумом кривой $T_{из}(n)$. Более сложная зависимость чувствительности от n наблюдается в смесях на основе цианобифенилов, но она также коррелирует с зависимостью $T_{из}(n)$ (рис. 4). Следует указать, что во всех исследованных смесях наблюдается аномальное поведение при

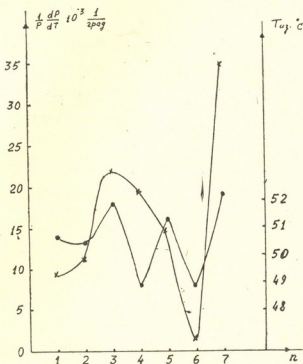


Рис. 4. Зависимость температурной чувствительности $\frac{1}{P} \frac{dP}{dT}$ (x) и температуры изотропного перехода $T_{из}$ (•) от числа атомов углерода n в алкоксирадикале ОАД для смесей на основе ЖК 807

$n = 5$. Качественные отличия приведенных зависимостей указывают на принципиально различный характер межмолекулярного взаимодействия указанных трех типов нематических матриц с 1-ментоловыми алкоксисалицилиденанилами.

Описанных особенностей температурной чувствительности салицилиденовых производных 1-ментола нет при использовании алкоксибензоатов 1-ментола в качестве ОАД [7], что, по-видимому, следует связать с наличием квазишестичленного цикла с внутримолекулярной водородной связью и возможностью образования прочных межмолекулярных ассоциатов.

ობიექტურად აქტიური სალიცილიდენანილური ნემატო-ქირალური ნარევის გამოკვლევა

რეზიუმე

სინთეზირებულია ობიექტურად აქტიური 1-მენთილალკოქსისალიცილიდენანილები. შესწავლილია სხვადასხვა ქიმიური ბუნების ნემატურ თხევადკრისტალებში აღნიშნული ობიექტურად აქტიური დანამატებით სპირალური სტრუქტურის ინდუცირება.

ნაჩვენებია სპირალის მაინდუცირებელი უნარის (ინდუქციის ძალის) ლუწკენტოვანი დამოკიდებულება ობიექტურად აქტიური დანამატის ალკოქსირადი-კალის ნახშირბადის ატომების რიცხვთან.

დადგენილია კორელაცია ნარეგების ტემპერატურულ მგრძობიარობასა და მათ იზოტროპულ მდგომარეობაში გადასვლის ტემპერატურას შორის.

K. D. VINOKUR, M. A. GOGADZE, K. G. JAPARIDZE, Z. S. CHILAYA,
Z. M. ELASHVILI

INVESTIGATION OF NEMATO-CHIRAL MIXTURES WITH
OPTICALLY ACTIVE SALICYLIDENANILES

Summary

The optically active alkoxy-salicylidenanile derivatives of 1-menthol was synthesized and their mechanism of spiral induction in chemically different nematic liquid crystals was investigated.

The even-odd dependence of helical twisting power on the number of carbonic atoms in alkoxygroup of optically active component molecule is observed.

The correlation of the temperature sensitivity of investigated mixtures with their clearing points was discovered.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Чилая Г. С., Элашвили З. М., Пилиашвили Т. С., Джапаридзе К. Г. Тезисы докладов II конференции соц. стран по жидким кристаллам. Болгария, 1977, стр. 251.
2. Лосева М. В., Островский Б. М., Рабинович А. З., Сонин А. С., Чернова Н. И. ФТТ, 22, 239 (1980).
3. Мясникова Т. П., Островский Б. М., Рабинович А. З., Лосева М. В., Чернова Н. И. Тезисы докладов IV конференции соц. стран по жидким кристаллам, Тбилиси, 1981, т. I, стр. 110.
4. Лосева М. В., Чернова Н. И., Рабинович А. З. Там же, стр. 263.
5. Kahn F. J. Phys Rev. Let., 24, No. 5, 209 (1970).
6. Chilaya G. S., Elashvili Z. M., Lisetski L. N., Piliashvili T. S., Vinokur K. D. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 74, 261 (1981).
7. Пилиашвили Т. С., Винокур К. Д., Элашвили З. М., Чилая Г. С., Джапаридзе К. Г. Тезисы докладов IV конференции соц. стран по жидким кристаллам, Тбилиси, 1981, т. II, стр. 127.

УДК 518.5 : 541.124

Г. С. БЕЗАРАШВИЛИ, З. Г. ДЗОЦЕНИДЗЕ, Д. Н. ЛОРДКИПАНИДЗЕ,
М. Д. МУСЕРИДЗЕ**О МАТЕМАТИЧЕСКОМ МОДЕЛИРОВАНИИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ**

Протекание химических реакций в закрытых системах описывается, как правило, нелинейными дифференциальными уравнениями первого порядка. Решение таких уравнений даже в сравнительно простых случаях возможно только приближенными численными методами [1]. Однако применение традиционных математических методов численного интегрирования на ЭВМ подобных уравнений (например, классических методов Рунге-Кутты) в данном случае сталкивается со значительными трудностями. Они вызваны тем, что уравнения, описывающие развитие химического процесса во времени (т. е. уравнения химической кинетики), относятся к «жестким» системам [2]. С химической точки зрения это означает, что скорости различных стадий сложного химического процесса (например — воспламенения) сильно отличаются друг от друга, но пренебречь ни одной из них нельзя (имеется в виду весь интервал решения системы уравнений). Использование классического метода Рунге-Кутты даже в случае умеренного шага интегрирования может привести к потере устойчивости, балансности и положительности решения. Формальный выход из такой ситуации заключается в уменьшении шага интегрирования, однако эта процедура связана с соответствующим повышением времени счета задачи на ЭВМ, вследствие чего алгоритм решения становится весьма неэффективным. Все это порождает необходимость разработки специальных алгоритмов решения системы кинетических уравнений (см., например, [1—3]).

В настоящей работе рассматриваются три способа расчета «жестких» систем уравнений химической кинетики на ЭВМ: модифицированный метод Рунге-Кутты, отличающийся от классического введением множителя-регуляризатора, итерационный метод (метод последовательных приближений) и метод Монте-Карло. Сравняются результаты практической реализации этих методов на вычислительной машине.

РЕГУЛЯРИЗАЦИЯ СИСТЕМЫ КИНЕТИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ

Рассмотрим задачу Коши:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dc_i}{dt} &= f_i; \quad i = 1, 2, \dots, l \\ \text{при } t=0 \quad c_i &= c_i^0 \end{aligned} \right\}, \quad (1)$$

где c_i соответствует концентрации частиц i , f_i — скорость накопления этих частиц, t — физическое время.

Для системы (1) составим неявную разностную схему:

$$\frac{(c_i)_{m+1} - (c_i)_m}{h} = (f_i)_{m+1}; \quad m=0, 1, 2, \dots$$

$$i=1, 2, \dots, l \quad (2)$$

Здесь m отвечает нумерации счетных точек по оси t , h — шаг интегрирования, l — число типов реагирующих частиц.

Разложим функцию f_i в ряд Тейлора в окрестности точки $(c_i)_m$, сохранив линейные члены. После подстановки полученного выражения в уравнение (2) получим:

$$\frac{(c_i)_{m+1} - (c_i)_m}{h} \approx (f_i)_m [1 - h(D_i)_m]^{-1}, \quad (3)$$

где $(D_i)_m \equiv (\partial f_i / \partial c_i)_m$,

Разностную схему (3) можно решать известным методом Рунге-Кутты четвертого порядка [4]. Множитель $[1 - h(D_i)_m]^{-1}$ в выражении (3) выполняет функцию регуляризатора. Для вычисления параметров D_i в первом приближении можно принять формальную независимость всех c_i друг от друга:

$$\frac{\partial c_A}{\partial c_B} = \begin{cases} 0, & \text{если } A \neq B \\ 1, & \text{если } A = B \end{cases} \quad (4)$$

МЕТОД ИТЕРАЦИИ

Итерационные схемы можно трактовать как методы установления для соответствующих нестационарных уравнений. Рассмотрим абстрактную задачу Коши [5]:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial c_i}{\partial t^*} + \frac{\partial c_i}{\partial t} = f_i; \quad i=1, 2, \dots, l \\ \text{при } t^* \geq 0 \text{ и } t=0 \quad c_i = c_i^0 \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

где t^* — фиктивное (абстрактное) время. В [5] показано, что решение нестационарного уравнения (5) с ростом t^* стремится к решению стационарного уравнения (1), которое уже не зависит от t^* (т. е. имеет место «установление», выход на стационарный режим).

Аппроксимируем уравнение (5) конечно-разностной схемой; причем, для производных $\partial c_i / \partial t$ и параметров f_i используем соответствующие неявные элементы:

$$\frac{(c_i)_{m+1}^n - (c_i)_m^n}{\tau} + \frac{(c_i)_{m+1}^{n+1} - (c_i)_{m-1}^{n+1}}{h} = (f_i)_{m+1}^n, \quad (6)$$

где n соответствует нумерации счетных точек по оси t^* , а $\tau \equiv \Delta t^*$.

Функцию $(f_i)_m$ разложим в ряд Тейлора в окрестности точки $(c_i)_m$, сохранив только линейные члены:

$$(f_i)_{m+1}^n \cong (f_i)_m^n + (D_i)_m^n [(c_i)_{m+1}^n - (c_i)_m^n], \quad (7)$$

где $(D_i)_m^n = (\partial f_i / \partial c_i)_m^n$.

После алгебраических преобразований получим следующую итерационную формулу:

$$\left. \begin{aligned} (c_i)_{0}^{n+1} &= c_i^0 \\ (c_i)_{m}^{n+1} &= \frac{(c_i)_{m-1}^{n+1} + h (R_i)_{m}^n}{h (Q_i)_{m}^n}; \\ i &= 1, 2, \dots, l, \quad m = 1, 2, \dots, \quad n = 0, 1, 2, \dots \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

где

$$\left. \begin{aligned} (R_i)_{m}^n &= (f_i)_{m}^n + (c_i)_{m}^n \left[\frac{1}{\tau} - (D_i)_{m}^n \right] \\ (Q_i)_{m}^n &= \frac{1}{\tau} + \frac{1}{h} - (D_i)_{m}^n \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Использование выражений (8) — (9) заключается в следующем: на нулевом слое фиктивного времени принимается некоторое начальное распределение c_i параметров («нулевое» приближение) с соблюдением условия $(c_i)_0 = c_i^0$. Далее с помощью формул (9) вычисляются параметры R_i и Q_i и на основе неявной схемы (8) устанавливаются значения c_i величин на следующем слое фиктивного времени («первое» приближение). Таким же образом находятся значения c_i на втором слое i^* времени и процесс итераций продолжается до тех пор, пока различие между значениями c_i на нижнем (n) и верхнем ($n+1$) слоях фиктивного времени не станет пренебрежимо малым. Параметры $(D_i)_{m}^n$ можно рассчитать таким же образом, как при использовании метода Рунге—Кутты (см. выше).

МЕТОД МОНТЕ-КАРЛО

Химические процессы по своему характеру являются статистическими и они могут быть представлены как процессы перехода молекулярных систем из начального состояния — в конечное равновесное. Из этого следует, что для решения кинетических уравнений можно применять такие методы, которые допускают статистическое описание изучаемого процесса. Одним из таких методов является метод Монте-Карло. Это численный метод решения математических задач с помощью моделирования случайных величин [6, 8]. Он по существу является математическим экспериментом, отличается сравнительной простотой и приспособленностью для реализации на ЭВМ.

Рассмотрим «математический» реактор, в котором находятся x_i «математических» молекул компонента i . x_i пропорционален химической концентрации i -го компонента в реальном реакторе (c_i):

$$x_i = \beta c_i; \quad i = 1, 2, \dots, l, \quad (10)$$

Скорость расходования i -го компонента в «математическом» реакторе (ω_i) также пропорциональна скорости расходования этого компонента в химической системе (v_i):

$$\omega_i = - \frac{dx_i}{dt} = - \beta \frac{dc_i}{dt} = \beta v_i \quad (11)$$

При достаточно малом $\Delta t \equiv h$ имеем:

$$\omega_i \approx - \frac{\Delta x_i}{h} \quad (12)$$

Когда $|\Delta x_i| \approx h \omega_i \ll 1$, данное выражение характеризует вероятность

превращения одной «математической» молекулы i -го компонента в течение промежутка времени h , т. е. вероятность осуществления химической стадии в «математическом» реакторе.

Для каждой элементарной стадии j введем дискретную случайную величину δ_j , принимающую значения «0» или «1», математическое ожидание которого ($M[\delta_j]$) определяется вероятностью осуществления данной стадии в промежутке времени h :

$$M[\delta_j] = h\omega_j = 1 \cdot h\omega_j + 0(1-h\omega_j) \quad (13)$$

Такая запись означает, что δ_j может принять значение „1“ с вероятностью $h\omega_j$, либо „0“ с вероятностью $(1-h\omega_j)$. Эту информацию можно записать в виде следующей таблицы [6]:

$$\delta_j = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ h\omega_j & 1-h\omega_j \end{pmatrix} \quad (14)$$

Чтобы установить, осуществится ли стадия j в «математическом» реакторе в течение промежутка времени h , необходимо разыграть случайную величину δ_j . Такое разыгрывание заключается в нахождении ее значения путем преобразования значений случайной величины γ , равномерно распределенной в интервале (0,1). Если выполняется условие $\gamma < h\omega_j$, то $\delta_j = 1$ и стадия j осуществляется. Если же $\gamma \geq h\omega_j$, то $\delta_j = 0$, и данная стадия не осуществляется (см. [6,7]).

Значение параметра h можно установить следующим образом: при каждой серии разыгрывания выберем такое значение h , чтобы обязательно осуществилась стадия, имеющая максимальную скорость. Для такой стадии, согласно этому определению, $\Delta x = -1$ и на основе уравнения (12) получаем:

$$h = 1 / \omega_{\max} \quad (15)$$

Описанную методику можно использовать для моделирования сложных химических реакций методом Монте-Карло. При этом, следует иметь в виду, что для реакций первого порядка $\omega_j = k_j x$, для реакций второго порядка $\omega_j = (k_j/\beta)x_A x_B$, а для реакций третьего порядка $\omega_j = (k_j/\beta^2)x_A x_B x_C$, где k_j — константа скорости стадии j для химической системы.

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССА ВОСПЛАМЕНЕНИЯ

Рассмотренные выше методы моделирования химических реакций на ЭВМ были апробированы нами на примере цепного разветвленного процесса самовоспламенения гремучей смеси с малой добавкой пропана. Реакционная смесь имела следующий состав: H_2 — 66,34 об.%, O_2 — 33,16%, C_3H_8 — 0,5%. Физические условия: давление — 1 333 Па, температура — 873 К. Процесс цепного воспламенения в такой системе приближенно можно представить совокупностью шести стадий [9], которые приведены в таблице 1. Там же указаны соответствующие константы скорости k_j , заимствованные из литературных источников.

Расчеты воспламенения реализовались на ЭВМ «БЭСМ-6». Параметры f_i устанавливались на основе линейных комбинаций скоростей стадий (0) — (V).

При использовании метода Рунге-Кутты для шага интегрирования принималось значение $h = 10^{-4}$ (с). В случае итерационного метода были приняты следующие значения: $h = 0,01$ и $\tau = 1,0$ (с); число итераций составляло 100. В качестве «нулевого» приближения было использовано линейное распределение c_i параметров по оси t .

При использовании метода Монте-Карло для параметра β принималось значение $\beta = 10^{12}$ (см³/моль). Из этого получались начальные значения x_1 : $x_{\text{H}_2}^0 = 1,216 \cdot 10^8$, $x_{\text{O}_2}^0 = 6,077 \cdot 10^4$, $x_{\text{C}_3\text{H}_8}^0 = 916$, $x_{\text{H}}^0 = x_{\text{O}}^0 = x_{\text{OH}}^0 = 0$. Для генерирования псевдослучайных чисел γ применялся метод Лемера (см. [6]).

Таблица 1

Кинетические характеристики процесса

Номер стадии, j	Стадии	k_j , см, моль, с	Литература
0	$\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{OH}^\cdot$	$4,48 \cdot 10^3$	[10]
I	$\text{OH}^\cdot + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	$1,13 \cdot 10^{12}$	[11]
II	$\text{H} + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{O}$	$1,14 \cdot 10^{10}$	[10]
III	$\text{O} + \text{H}_2 = \text{OH} + \text{H}$	$9,28 \cdot 10^{10}$	[11]
IV	$\text{H} \rightarrow$ гибель*	850,0	[12]
V	$\text{H} + \text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow$ гибель	$6,84 \cdot 10^{11}$	[12]

* Гетерогенная гибель протекает в диффузионной области.

Полученные результаты представлены на рисунках 1 — 3; показаны расчетные кинетические кривые для молекул пропана, атомов водорода и кислорода, гидроксильных радикалов, а также для глубины выгорания (η), рассчитанной по уравнению [9]:

$$\eta = 1 - (c_{\text{O}_2}/c_{\text{O}_2}^0)$$

Полученные результаты удовлетворительно согласуются друг с другом. Некоторые расхождения между ними неизбежны, ибо все эти

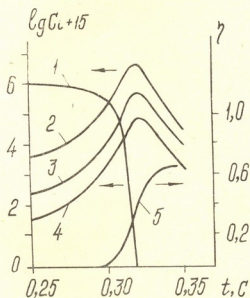


Рис. 1. Кинетика воспламенения, рассчитанная методом Рунге-Кутты; 1 — C_3H_8 , 2 — H , 3 — O , 4 — OH , 5 — η

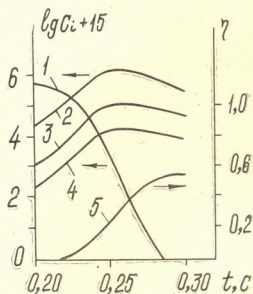


Рис. 2. Кинетика процесса, рассчитанная методом итераций; 1 — C_3H_8 , 2 — H , 3 — O , 4 — OH , 5 — η

методы являются приближенными. Для времени задержки воспламенения установлены следующие значения: метод Рунге-Кутты — 0,3 с, метод итераций и метод Монте-Карло — 0,22 с. Значения соотношения

$[OH]_{max} : [O]_{max} : [H]_{max}$ составляют соответственно: 1 : 6 : 87, 1 : 6 : 83 и 1 : 6 : 60. Значения параметров $[H]_{max}/[H_2]^0$ и $[O]_{max}/[O_2]^0$, выраженные в процентах, составляют: 4,4 и 0,6%; 1,2 и 0,2%; 6, 7 и 1,3% соответственно. Помимо этого, кинетические кривые, полученные методом итераций (рис. 2), имеют более пологий вид по сравнению с кривыми, приведенными на рисунках 1 и 3. Это, по-видимому, характерно для итерационных методов расчета.

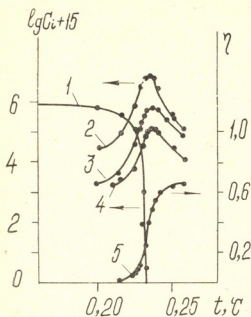


Рис. 3. Кинетические кривые воспламенения реакционной смеси, рассчитанные методом Монте-Карло; 1 — C_3H_8 , 2 — H , 3 — O , 4 — OH , 5 — η

Эффективность рассмотренных нами методов по сравнению с классическими проявляется в резком сокращении времени счета задачи на ЭВМ. При использовании традиционного метода Рунге-Кутты для рассматриваемой нами кинетической системы пришлось бы использовать очень малый шаг интегрирования $h \approx 10^{-6}$ (с), вследствие чего коммерческое время машинного счета даже для ЭВМ „БЭСМ—6“ составило бы величину порядка одного часа. В нашем

случае аналогичное время для модифицированного метода Рунге-Кутты, итерационного метода и метода Монте-Карло составляет 2 мин, 1 мин и 15 мин соответственно. В связи с этим, следует отметить, что метод Монте-Карло позволяет легко и естественно, без математических осложнений моделировать сложные химические реакции на ЭВМ; однако для своей реализации он требует гораздо большего времени, чем, например, итерационный метод или модификация метода Рунге-Кутты. Это обстоятельство следует иметь в виду при выборе метода моделирования химических процессов на вычислительных машинах.

Тбилисский государственный университет

Поступило 07.04.1983

ბ. ბაზარაშვილი, ზ. კოჭანიძე, დ. ლორთქიფანიძე, მ. მუსარიძე

ქიმიურ რეაქციათა მათემატიკური მოდელირების შესახებ

რ ე ზ ი მ ე

ქიმიური კინეტიკის განტოლებათა „ხისტი“ სისტემების ამოხსნა ტრადიციული რუნგე-კუტას მეთოდებით მნიშვნელოვან სიძნელეებთან არის დაკავშირებული. ჩვენს მიერ შემუშავებულია ასეთი სისტემების ამოხსნის სხვადასხვა რიცხობრივი მეთოდი. მასში განხილულია მონტე-კარლოს, იტერაციებისა და მოდიფიცირებული რუნგე-კუტას მეთოდები და შემოთავაზებულია შესაბამისი სპეციალური ალგორითმები. განხორციელებულია წყალბად-ჟანგბადის ნარევის პრობანით ინჰიბირებული აალების მოდელირება ელექტრონულ გამოთვლელ მანქანაზე „ბესმ-6“. გათვლა ჩატარებულია სასრულო-სხვაობიანი სქემის მიხედვით ზემოაღნიშნული სამი მეთოდის საფუძველზე. მიღებული შედეგები კარგ შესაბამისობაშია ერთმანეთთან. გათვლის კომპიუტული დრო იტე-

რაციული და რუნგე-კუტას მოდიფიცირებული მეთოდების გამოყენების შემთხვევაში შეადგენს 1—2 წუთს, ხოლო მონტე-კარლოს მეთოდის შემთხვევაში — 15 წუთს. აღნიშნული მეთოდები ბევრად უფრო ეფექტურია, ვიდრე ტრადიციული რუნგე-კუტას მეთოდები, რომელთა კომპიუტული დრო ერთი რიგით მეტია. ამასთან აღსანიშნავია, რომ მონტე-კარლოს მეთოდი შედარებით მეტ დროს მოითხოვს, ვიდრე იტერაციებისა და რუნგე-კუტას მოდიფიცირებული მეთოდები. ეს გარემოება მხედველობაშია მისაღები მოდელირების მეთოდის შერჩევის დროს.

G. S. BEZARASHVILI, Z. G. DZOTSENIDZE, D. N. LORDKIPANIDZE
M. D. MUSERIDZE

ON MATHEMATICAL SIMULATION OF CHEMICAL REACTIONS

Summary

The equations describing chemical process (the equations of chemical kinetic) — are called the equations of „stiff systems“.

The application of traditional mathematic methods of numeric integration on electronic computer has many difficulties.

This paper concerns the questions of elaborating effective methods for solution of these systems.

Monte-Carlo method, iteration method and regularization of „stiff systems“ were considered and special algorithms were suggested.

The modification of inhibited by propane ignition of stoichiometric hydrogen - oxygen mixture was carried out on the electronic computer „BESM — 6“. The results of calculations are in satisfactory agreement with each other. However it should be noted, that Monte-Carlo method requires more computing time than iteration procedure or modification of Runge - Cutta method; 2 min for Runge - Cutta method; 1 min for iteration and 15 min for Monte-Carlo method. When selecting the modification methods, this fact should be taken into account.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Применение вычислительной математики в химической и физической кинетике (Под ред. Л. С. Полак). М., изд. «Наука», 1969, 279 с.
2. Теоретические основы и конструирование численных алгоритмов задач математической физики (Под ред. К. И. Бабенко). М., изд. «Наука», 1979, с. 148.
3. Димитров В. И. Простая кинетика, Новосибирск, изд. «Наука», 1982, с. 172.
4. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике для научных работников и инженеров, М., изд. «Наука», 1978, с. 702.
5. Самарский А. А., Николаев Е. С. Методы решения сеточных уравнений. М., изд. «Наука», 1978, 591 с.
6. Соболев И. М. Численные методы Монте-Карло, М., изд. «Наука», 1973, 311 с.
7. Безденежных А. А. Инженерные методы составления уравнений скоростей реакций и расчета кинетических констант, Л., изд. «Химия», 1973, с. 240.
8. Чавчаваძე ვ. ვ., ჯაპარიძე კ. გ., კუმაშვილი ვ. ა. Труды института кибернетики АН ГССР, 1, 1963, с. 85.
9. Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, М., изд. АН СССР, 1958, 684 с.
10. Кондратьев В. Н. Константы скорости газофазных реакций (Справочник). М., изд. «Наука», 1917, 351 с.
11. Baulch D. L. et al. Evaluated Kinetic Data for High Temperature Reactions. London Butterworths, 1972, p. 431.
12. ლორდკიპანიძე დ. ნ. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук, М., ИХФ АН СССР, 1982, 180 с.

УДК 536.7.206.1

Д. Ш. ЦАГАРЕИШВИЛИ, З. Н. ЦИКАРИДЗЕ

НОВАЯ ФОРМУЛА ДЛЯ РАСЧЕТА ТЕМПЕРАТУРЫ ДЕБАЯ ИОННЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ ПО ИХ ТЕРМИЧЕСКОМУ КОЭФФИЦИЕНТУ РАСШИРЕНИЯ

Впервые взаимосвязь между характеристической частотой ν_E эйнштейновского твердого тела и его термическим коэффициентом объемного расширения (α) полуэмпирическим путем установлена в работе [1] в виде следующего соотношения:

$$\nu_E = K_1 \frac{(C_V^{at})^{1/2}}{M_{at}^{1/2} V_{at}^{1/3} \alpha^{1/2}}, \quad (1)$$

где K_1 — константа, C_V^{at} — γ -атомная изохорная теплоемкость, M_{at} — γ -атомная масса, а V_{at} — γ -атомный объем кристалла.

Так как $\nu_E = 0,75\nu_m$ [2] и $\Theta = (h/k)\nu_m$ [2], где ν_m — максимальная частота колебаний атомов, Θ — характеристическая температура Дебая [3], h и k — постоянные Планка и Больцмана, то взаимосвязь между Θ и α твердых тел обычно выражают уравнением (заменяя при этом в соотношении (1) C_V^{at} на C_p^{at} , где C_p^{at} — γ -атомная изобарная теплоемкость вещества)

$$\Theta = K_2 \frac{(C_p^{at})^{1/2}}{M_{at}^{1/2} V_{at}^{1/3} \alpha^{1/2}}, \quad (2)$$

где K_2 — постоянная, значение которой находится из (2) с использованием найденных точными методами (в частности, по закону T^3 Дебая или по упругим характеристикам твердых тел) величин Θ различных кристаллов.

В [4] рекомендуется Θ вычислять из соотношения

$$\Theta = 19,0 \frac{(C_p^{at})^{1/2}}{M_{at}^{1/2} V_{at}^{1/3} \alpha^{1/2}}, \quad (3)$$

где C_p^{at} подставляется в кал/г-атом, K , M_{at} — в г, V_{at} — в см³/г-атом и α — в К⁻¹.

В работе [5] предложена следующая формула

$$\Theta = \frac{17,15 (C_p^{at})^{1/2}}{a^{1/3} M_{at}^{1/2} V_{at}^{1/3} \alpha^{1/2}}, \quad (4)$$



где a — плотность упаковки атомов, которая для различных типов решеток имеет следующие значения [6]: ГЦК — $a = 0,74$; ОЦК — $a = 0,68$; тип алмаза — $a = 0,34$.

Результаты расчетов константы K_2 из соотношения (2) показали, что ее значения для различных (например, для LiF и MnO) кристаллов отклоняются от усредненной величины \bar{K}_2 в пределах $\pm 25\%$. Наряду с этим для расчета Θ по соотношениям (3) и (4) необходимо предполагать значением величины C_p^{at} . Однако, в принципе, если C_p кристалла экспериментально определена, например, при комнатной температуре, то Θ непосредственно можно определить по C_p^{at} без использования величины его термического коэффициента расширения с помощью формулы Н. А. Ландия [7] $\Theta = 343 (6,6 - C_p^{at})$. Следовательно, представляет интерес изыскать новое уравнение взаимосвязи Θ с коэффициентом α , которое позволит рассчитать Θ кристалла в том случае, если данные по его теплоемкостям отсутствуют, но известно экспериментальное значение термического коэффициента объемного расширения при комнатной температуре.

В данной работе сделана попытка дать строгое теоретическое обоснование формулы (2), а также преобразовать ее так, чтобы для расчета Θ кристалла по α не требовались данные по его теплоемкостям. При этом ограничимся рассмотрением ионных неорганических кристаллов, характеризующихся в интервале температур от ОК до точки плавления положительными значениями коэффициентов линейных расширений по их главным осям, и спектр частот которых может быть аппроксимирован с одной характеристической температурой Дебая.

Связь Θ кристаллов с их адиабатическим модулем объемной упругости (B_s) выражается уравнением [8]

$$\Theta = \frac{h}{k} \left(\frac{3N}{4\pi} \right)^{1/3} \frac{V_{at}^{1/6} B_s^{1/2}}{M_{at}^{1/2}} \cdot f(\sigma), \quad (5)$$

где N — постоянная Авогадро; $f(\sigma)$ — функция, зависящая от коэффициента Пуассона σ (протабулирована в [8]).

Определим B_s из найденного в работе [1] точного термодинамического соотношения

$$B_s = \frac{\gamma C_p^{at}}{\alpha V_{at}}, \quad (6)$$

где γ — параметр Грюнайзена.
Подставляя (6) в (5), будем иметь

$$\Theta = \frac{h}{k} \left(\frac{3N}{4\pi} \right)^{1/3} \gamma^{1/2} f(\sigma) \frac{(C_p^{at})^{1/2}}{M_{at}^{1/2} V_{at}^{1/3} \sigma^{1/2}} \quad (7)$$

Сопоставляя уравнения (2) и (7), получим

$$K_2 = \frac{h}{k} \left(\frac{3N}{4\pi} \right)^{1/3} \gamma^{1/2} \cdot f(\sigma). \quad (8)$$

Таким образом, коэффициент K_2 в формуле (2) зависит от коэффициента Пуассона и параметра Грюнайзена. Определим число-

вое значение постоянной K_2 на основании следующих аппроксимаций (справедливых для большинства ионных кристаллических неорганических соединений): $\gamma = 1.6$ и $\sigma = 0.25$. Тогда из приведенной в [8] таблицы находим $f(\sigma) = 0.860$. Подставляя в (8) также значения фундаментальных постоянных $h = 6,6256 \cdot 10^{-34}$ Дж·сек, $k = 1,38054 \cdot 10^{-23}$ Дж·град $^{-1}$, $N = 6,02252 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$ и учитывая равенство $1 \text{ кал} = 4,184 \cdot 10^7 \text{ см}^2 \cdot \text{г} \cdot \text{сек}^{-2}$, находим $K_2 = 17,68 \text{ см} \cdot \text{г}^{1/2} \cdot \text{К} / \text{кал}^{1/2} \cdot \text{моль}^{1/3}$; как видно, полученное теоретическим путем из (8) значение постоянной K_2 весьма близко к величине, подобранной в работе [4] эмпирическим путем. Следовательно, соотношение (2) является частным случаем более общего теоретического уравнения (7).

С целью преобразования уравнения (7) запишем его в следующей форме

$$\Theta = \frac{K_3}{M_{\text{ат}}^{1/2} V_{\text{ат}}^{1/3} \alpha^{1/3}}, \quad (9)$$

где под постоянной K_3 подразумевается выражение

$$K_3 = \frac{h}{k} \left(\frac{3N}{4\pi} \right)^{1/3} \gamma^{1/2} \cdot f(\sigma) \left(C_p \right)^{1/2} \alpha^{1/6}. \quad (10)$$

Исследование константы K_3 показало, что она является функцией заряда аниона (μ_a); при этом функция $K_3 = f(\mu_a)$ имеет вид

$$K_3 = K_4 \mu_a^{1/5}, \quad (11)$$

где K_4 — коэффициент пропорциональности.

Комбинируя (9) и (11), будем иметь

$$\Theta = K_4 \frac{\mu_a^{1/5}}{M_{\text{ат}}^{1/2} V_{\text{ат}}^{1/3} \alpha^{1/3}}. \quad (12)$$

С использованием известных значений Θ были рассчитаны из выражения (12) величины константы K_4 для некоторых ионных неорганических кристаллов. При этом установлено, что размах варьирования константы K_4 для различных кристаллов меньше, нежели константы K_2 . Подставляя в соотношении (12) усредненное значение константы K_4 и выражая $M_{\text{ат}}$, $V_{\text{ат}}$ и α в вышеприведенных единицах, окончательно получим

$$\Theta = 175 \frac{\mu_a^{1/5}}{M_{\text{ат}}^{1/2} V_{\text{ат}}^{1/3} \alpha^{1/3}}. \quad (13)$$

В таблице представлены результаты сопоставления рассчитанных по формуле (13) и экспериментальных величин температуры Дебая ($\Theta_{\text{ЭК}}$) некоторых ионных неорганических кристаллов. Усредненный по всем атомам объем кристаллов определялся из равенства $V_{\text{ат}} = M_{\text{ат}} / \rho$, где ρ — их плотность. Значения ρ рассмотренных соединений были почерпнуты в справочнике [9], а также в периодических изданиях последних лет, из которых брались данные по величинам их $\Theta_{\text{ЭК}}$. Под $\Theta_{\text{ЭК}}$ в таблице подразумеваются значения Θ , вычисленные по упругим

Сопоставление вычисленных по уравнению (13) и экспериментальных величин Θ для некоторых ионных неорганических кристаллов

Кристалл	$M_{ат}$	$V_{ат}$, см ³ /моль	$\alpha \cdot 10^6 K^{-1}$ при 298 К	$\Theta_{расч.}$ К	$\Theta_{эк}$, К	$\bar{\Delta}$, %
LiH	3,98	4,84	108 (10)	1093	1156 (18)	- 5,4
LiF	12,97	4,9	98,2 (11)	620	735 (19)	-15,6
LiCl	21,05	10,15	130,7 (11)	347	391 (19)	-11,3
LiBr	43,42	12,5	146,6 (11)	217	248 (19)	-12,5
LiI	66,92	16,5	180,0 (11)	149	176 (19)	-15,3
NaF	20,99	7,5	98,7 (11)	422	472 (19)	-10,6
NaCl	29,22	13,5	116,3 (11)	279	321 (19)	-13,1
NaBr	51,45	16,1	125,4 (11)	193	208 (19)	- 7,2
NaI	74,98	20,45	135,0 (11)	130	157 (19)	-17,2
KF	29,05	11,5	94,9 (11)	315	314 (19)	+ 0,3
KCl	37,28	18,75	110,1 (11)	225	224 (19)	+ 0,4
KBr	59,51	21,65	112,4 (11)	168	172 (19)	- 2,3
KI	83,01	26,55	119,5 (11)	131	124 (19)	+ 5,6
RbF	52,23	18,1	94,0 (11)	202	224 (19)	- 9,8
RbCl	60,47	21,6	106,2 (11)	171	162 (19)	+ 5,6
RbBr	82,70	24,7	115,9 (11)	136	129 (19)	+ 5,4
RbI	106,19	29,9	118,5 (11)	112	103 (19)	+ 8,7
CsF	75,96	21,15	105 (11)	153	158 (20)	- 3,2
CsCl	84,18	21,3	141,9 (11)	132	159 (19)	-17,0
CsBr	106,40	24,0	145,7 (11)	112	136 (19)	-17,6
CsI	129,91	28,8	147,3 (11)	94	114 (19)	-17,5
AgCl	71,66	12,9	93 (11)	194	162 (21)	+19,8
AgBr	93,89	14,5	105 (11)	157	136 (19)	+15,4
TlBr	142,14	19,10	148 (11)	104	115 (19)	- 7,8
CaF ₂	26,03	8,2	56,5 (11)	442	515 (22)	-14,2
SrF ₂	41,87	9,8	54,6 (11)	333	380 (23)	-12,4
BaF ₂	58,45	11,97	54,9 (11)	263	282 (24)	- 6,7
CdF ₂	50,13	7,83	66,0 (11)	307	337 (25)	- 8,9
BeO	12,51	4,18	17,7 (11)	1352	1280 (26)	+ 5,6
MgO	20,16	5,61	31,5 (11)	796	913 (22)	-12,8
CaO	28,04	8,5	28,0 (11)	612	605 (27)	+ 1,2
SrO	51,81	10,3	42,0 (11)	368	401 (27)	- 8,2
BaO	76,67	13,4	38,4 (12)	286	291 (20)	- 1,7
MnO	35,47	6,85	20,4 (11)	651	533 (20)	+22,1
NiO	42,36	5,49	27,0 (13)	584	577 (20)	+ 1,2
CoO	37,47	5,82	40,0 (13)	534	513 (20)	+ 4,1
PbS	119,63	15,95	60,9 (14)	186	230 (22)	-19,1
1 bTe	167,4	20,0	59,4 (14)	147	177 (28)	-16,9
Al ₂ O ₃	20,39	5,12	16,4 (11)	1018	1020 (22)	- 0,2
TiO ₂	26,63	6,25	23,5 (15)	741	772 (22)	- 4,0
ThO ₂	132,02	8,8	27,0 (11)	283	290 (29)	- 2,4
Fe ₃ O ₄	33,08	6,36	22,0 (13)	675	632 (22)	+ 6,8
MgAl ₂ O ₄	20,32	5,60	23,0 (16)	882	874 (22)	+ 0,9
FeCr ₂ O ₄	31,98	6,95	25,5 (16)	623	701 (22)	- 9,7
Mg ₂ SiO ₄	20,10	6,05	24,0 (17)	856	736 (22)	+16,3

свойствам кристалла (при комнатной температуре или вблизи 0 К) с помощью описанных в [22, 30, 31] различных методов, или найденные из низкотемпературной кривой $C_p(T)$ на основании закона Т³Дебая. В формуле (13) под α подразумевается ее величина при комнатной температуре.

Как видно из таблицы, среднее отклонение ($\bar{\Delta}$) расчетных величин Θ от $\Theta_{эк}$, вычисленное по соотношению $\bar{\Delta} = \Sigma \Delta / m$, где m — число рассмотренных соединений, равно $\pm 9,0\%$, а максимальное отклонение $\Delta_m = 22\%$. Таким образом, формула (13) позволяет предсказывать неизвестные значения Θ ионных неорганических кристаллов по их термическому коэффициенту объемного расширения, по-видимому, с точ-



ნობსტუო $\pm 10 - 15\%$, ვოლნე დოსტატოჩნოი დია დოვლეთვორიტელნოი ონეჩი
 კი ს იხ მოძოშუო ველიჩინ რაზლიჩნოი თორმიჩესკიხ ი უპრუგიხ სვოიხ
 კრისტალლოვ ვ შიროკო ინტერვალე ტემპერატურ ნა ოსნოვანი ვუვედენნოი
 ვ [11] კვაზიტერმოდინამიჩესკიხ სოთნოშენიი.

ინსტიტუტ მეტალურგიი
 იმ. 50-ლეთია СССР ან გССР

პოსტუპილო 12.04.1983

დ. ცაბარეიშვილი, ზ. წიკარიძე

ახალი ფორმულა იონური არაორგანული კრისტალების დებაის
 ტემპერატურის გაანგარიშებისათვის მათი გაფართოების
 თერმული კოეფიციენტის მიხედვით

რ ე ზ ი უ მ ე

დებაისა და გრიუნაიზენის თეორიული განტოლებების საფუძველზე მი-
 ღებულა თანაფარდობა, რომელიც გამოხატავს მყარი სხეულების დებაის ტემ-
 პერატურის (Θ) კავშირს მათი მოცულობითი გაფართოების თერმული კოეფი-
 ციენტის (α) სიდიდესთან. ნაჩვენებია, რომ ამ თანაფარდობის კერძო შემთხვე-
 ვას წარმოადგენს გრიუნაიზენის ცნობილი ნახევრადემპირიული ფორმულა.

შემოთავაზებულია ახალი ფორმულა იონური არაორგანული კრისტალებ-
 ბის დებაის ტემპერატურების გაანგარიშებისათვის მათი α სიდიდეების გამო-
 ყენებით

$$\Theta = 175 \frac{\mu_a^{1/5}}{M_{ar}^{1/2} V_{ar}^{1/3} \alpha^{1/3}}$$

სადაც μ_a — ანიონის მუხტია; M_{ar} — ნაერთის გ-ატომის მასა, ხოლო V_{ar} — მისი
 გ-ატომის მოცულობა.

ახალი ფორმულა საშუალებას გვაძლევს გავიანგარიშოთ იონური არაორ-
 განული კრისტალების დებაის ტემპერატურის უცნობი მნიშვნელობები $\pm 10 -$
 15% -ის სიზუსტით.

D. SH. TSAGAREISHVILI, Z. N. TSIKARIDZE

NEW FORMULA FOR CALCULATIONS OF THE DEBYE
 TEMPERATURE FOR IONIC INORGANIC CRYSTALS
 BY THEIR COEFFICIENT OF THERMAL EXPANSION

Summary

The correlation expressing the relation between the Debye temperature (Θ) of solids and their coefficient of thermal volume expansion (α) was derived on the basis of theoretical equations of Debye and Grüneisen; it was shown that a particular case of this correlation is a known semiempirical formula of Grüneisen.

The new semiempirical formula with the use of quantities α is suggested for calculations of Θ

$$\Theta = 175 \frac{\mu_{ar}^{1/5}}{M_{ar}^{1/2} V_{ar}^{1/3} \alpha^{1/3}}$$

where μ_a is an anion charge, M_{ar} is the compound g-mass and V_{ar} is its g-volume. The new formula permits to calculate unknown values of the Debye temperature for ionic inorganic crystals with the accuracy of $\pm 10 - 15\%$.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Grüneisen E. Ann. Phys., 1912, 39, № 12, 257.
2. Мелвин-Хьюз Э. А. Физическая химия, т. 1, ИЛ, М., 1962.
3. Debye P. Ann. Phys., 1912, (4), 39, 789.
4. Нешпор В. С. Физика металлов и металловедение, 1959, 7, № 4, 559.
5. Ошерин Б. Н. Порошковая металлургия, 1962, № 6, 12.
6. Ошерин Б. Н. Теплофизика высоких температур, 1964, 2, № 6, 946.
7. Ландия Н. А. Расчет высокотемпературных теплоемкостей твердых неорганических веществ по стандартной энтропии, АН ГССР, Тбилиси, 1962.
8. Soga N., Anderson O. L. J. Am. Ceram. Soc.- 1966- 49- № 6, 318.
9. Hodgman Ch. D., Weast R. S., Selby M. Handbook of Chemistry and Physics, 37 th ed., Cleveland, Ohio, (1955—1956).
10. Jex H. J. Phys. Chem. Solids, 1974, 35, № 9, 1221.
11. Цагарейшвили Д. Ш. Методы расчета термических и упругих свойств кристаллических неорганических веществ, изд. «Мецниереба», Тбилиси, 1977.
12. Chang Z. P., Graham E. K. J. Phys. Chem. Solids, 1977, 38, № 12, 1355.
13. Канделаки А. З., Рцхиладзе В. Г., Цагарейшвили Д. Ш., Хведелидзе А. Г. Сообщения АН ГССР, 1978, 92, № 2, 39.
14. Новикова С. И. Тепловое расширение твердых тел, изд. «Наука», М., 1974.
15. Krishna Rao K. V., Nagender Naidu S. V., Jyengag L. J. Am. Ceram. Soc., 1970, 53, № 3, 124.
16. Кржижановский Р. Е., Штери З. Ю. Теплофизические свойства неметаллических материалов, изд. «Энергия», Л., 1973.
17. Soga N., Anderson O. L. J. Am. Ceram. Soc., 1967, 50, № 5, 239.
18. Terras Christiane. Rapp. CEA, № 4409, 6, 1973.
19. Быстрова Т. Г., Федоров Ф. И. Докл. АН СССР, 1974, 215, № 6, 1333.
20. Subhadra K. G., Sirdeshmukh D. B. Indian J. Pure and Appl. Phys., 1978, 16, № 7, 693.
21. Donecker J. Phys. Status solidi, 1970, 37, № 1, 275.
22. Андерсон О. В. в кн.: «Физическая акустика», т. 3, часть Б, Динамика решетки (Под ред. У. Мезона), изд. «Мир», М., 1968, стр. 62—121.
23. Gerlich D. Phys. Rev., 1964, 136, № 5A, A 1366.
24. Gerlich D. Phys. Rev., 1964, 135, № 5A, A 1331.
25. Alterovitz S., Gerlich D. Phys. Rev., 1970, B1 № 10, 4136.
26. Cline C. F., Dunegan H. L., Henderson G. W. J. Appl. Phys., 1967, 38, № 4, 1944.
27. Gmelin E. Zeitsch. für Naturforschung, 1969, 24a, № 11, 1794.
28. Houston B., Strakna R. E., Beison H. S. J. Appl. Phys., 1968, 39, № 8, 3913.
29. Alim., Nagels P. Phys. Status solidi, 1967, 21, № 1, 113.
30. Алере Дж. В. кн.: Физическая акустика, т. 3, часть Б, Динамика решетки (под ред. У. Мезона), М., «Мир», 1968, стр. 13—61.
31. Федоров Ф. И., Быстрова Т. Г. Кристаллография, 1966, 11, № 3, 368.

УДК 541.183

О. М. МДИВНИШВИЛИ, Л. В. МАХАРАДЗЕ, Е. А. ХУЧА

СИНТЕЗ СИЛИКОФОСФАТНОГО АДСОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ДИАТОМИТА И ФОСФОРНОГО АНГИДРИДА

Реакция взаимодействия кремнезема с фосфорной кислотой давно привлекает внимание исследователей [1—6]. Этот интерес вызван тем обстоятельством, что фосфор и кремний способны к образованию гетерополикислот. Это позволяет предполагать, что в результате их взаимодействия могут быть получены неорганические полимеры, представляющие собой своеобразные ангидриды гетерополикислот типа $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{P}_2\text{O}_5$, которые в гидратированном состоянии имеют поверхностные группы $\text{Si} - \text{OH}$ и $\text{P} - \text{OH}$, способные обмениваться на другие катионы. В работе [7] показано, что взаимодействие кремнезема с фосфорной кислотой является сложной реакцией, причем одним из факторов, влияющих на кристаллохимические и химические свойства продуктов реакции, является температура обработки. Были изучены продукты взаимодействия силикагеля с фосфорной кислотой, полученные в интервале температур 300—700° и установлено, что их ионообменная емкость уменьшается с увеличением температуры синтеза с 4,1 мг-экв/г (300°) до 1,8 мг-экв/г (700°). Однако недостатком низкотемпературных продуктов синтеза является то, что они легко разрушаются в воде в результате гидролиза. Там же была сделана попытка синтеза ионообменника на основе силикагеля и фосфорного ангидрида, однако недостаточная воспроизводимость реакции синтеза затруднила получение сколько-нибудь достоверных данных о структуре и ионообменных свойствах продуктов синтеза.

Нами исследовано взаимодействие природного высококремнеземистого сорбента — диатомита с фосфорным ангидридом в широком интервале температур 300—1000°. Для синтеза использовался диатомит Кисатибского месторождения (ГССР) следующего состава (%):

п. п. п.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
3,52	88,5	1,96	0,27	0,80	0,70	0,36	0,3

Синтез проводился путем выдерживания в течение 14 400 с при различных температурах (300°, 450°, 700°, 1000°) тщательно гомогенизированной смеси диатомита и фосфорного ангидрида при их соотношении 1:1 и последующем отмывании полученного продукта от свободного фосфорного ангидрида, а затем сушкой образцов при 130—150°. Синтезированные образцы исследовались методами ИК-спектроскопии, рентгенографического и химического анализов.

Химический состав синтезированных образцов приведен в таблице 1.

Химический состав силикофосфата, синтезированного на основе
 диатомита и фосфорного ангидрида

Температура синтеза, t °C	SiO ₂ , %	P ₂ O ₅ , %	Мольное отношение SiO ₂ /P ₂ O ₅
300	71,3	17,6	9,7
450	58,0	31,8	4,3
700	56,6	43,9	3,0
1000	47,1	48,1	2,3

Как видно из таблицы, с увеличением температуры синтеза уменьшается мольное отношение SiO₂/P₂O₅ в полученных продуктах. Это говорит о том, что с повышением температуры увеличивается количество образующейся кристаллической фазы силикофосфата.

Сопоставление ИК-спектров синтезированных образцов со спектром исходного диатомита (рис. 1) показало, что в синтезированных образцах сохраняются полосы поглощения, характерные для диатомита (1100, 800, 720 и 475 см⁻¹), вызванные валентными и деформационными колебаниями Si—O связи аморфного кремнезема. В синтезированных образцах появляются новые полосы поглощения, которые с повышением температуры становятся более четкими и интенсивными. В образце, синтезированном при 300°, появляются новые полосы поглощения при 1175, 970, 635 и 535 см⁻¹. Повышение температуры (450°) вызывает появление еще одного пика при 1030 см⁻¹, который особенно интенсивен в продукте реакции, полученном при 1000°, а интенсивность полосы поглощения при 970 см⁻¹ с повышением температуры уменьшается и в спектре образца, синтезированного при 1000°, отсутствует. В то же время с ростом температуры усиливаются поло-

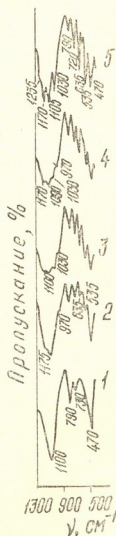


Рис. 1. ИК-спектры диатомита и продуктов его взаимодействия с фосфорным ангидридом при различных температурах: 1—диатомит, прок. при 300°, 2—диатомит, обраб. P₂O₅ при 300°, 3—диатомит, обраб. P₂O₅ при 450°, 4—диатомит, обраб. P₂O₅ при 700°, 5—диатомит, обраб. P₂O₅ при 1000°

сы поглощения при 635 и 535 см⁻¹, что должно быть связано с образованием новой кристаллической фазы. По данным [7], полосы поглощения при 1030 см⁻¹ и 1130—1180 см⁻¹ обусловлены колебаниями P—O—P и Si—O—P связей соответственно.

С целью изучения фазового состава и устойчивости синтезированных образцов к гидролизу в различных средах было проведено количественное рентгенографическое исследование образцов силикофосфата, полученных при различных температурах и подвергнутых обработке водой (кипячение в течение 10 800 с), а также растворами NaCl (1 N), NaOH (0,05 N) и HCl (0,05 N). Полученные результаты приведены на рисунке 2.

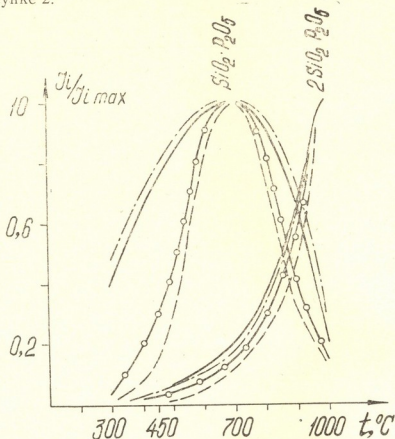


Рис. 2. Содержание кристаллической фазы $\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ и $2\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ в синтезированных при различных температурах образцах после их обработки: растворами H_2O (—), HCl (---), NaCl (— · —), NaOH (— · —)

Как показывают результаты рентгенографического анализа исследованных образцов, в процессе синтеза при различных температурах образуются две кристаллические фазы силикофосфата с мольными отношениями $\text{SiO}_2/\text{P}_2\text{O}_5$, равными 1,0 и 2,0. График построен относительно интенсивностей рефлексов с $d = 4,02 \text{ \AA}$ и $3,93 \text{ \AA}$ для $2\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ и с $d = 3,38 \text{ \AA}$ и $3,20 \text{ \AA}$ для $\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$.

Кристаллическая фаза состава $\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ начинает образовываться выше 200° и достигает максимума при 700° . Выше 700° уменьшается количество образующейся фазы состава $\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ и начинается кристаллизация фазы состава $2\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, которая достигает максимума к 1000° . Полученные данные позволили впервые установить и четко разграничить оптимальные температурные условия кристаллизации силикофосфата различного состава. Анализ полученных данных показывает, что силикофосфат состава $\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ более устойчив к гидролизу в кислой среде (HCl) и в воде, но менее устойчив в растворах NaOH и NaCl, из чего можно сделать заключение, что на степень гидролиза влияет не столько pH среды, сколько присутствие ионов натрия, расщепляющих связь Si—O—P. Что же касается силикофосфата состава $2\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, то он более устойчив к гидролизу, и обработка его водой и растворами соляной кислоты, едкого натра и хлористого натрия практически не оказывает заметного влияния на целостность его структуры. Необходимо отметить, что мольное отноше-

ние $\text{SiO}_2/\text{P}_2\text{O}_5$ — 2,3, полученное по данным химического анализа, для образца, синтезированного при 1000° , близко к мольному отношению в кристаллической фазе силикофосфата, установленной рентгенографическим анализом ($2\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$). Что же касается образца, синтезированного при 700° , то мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{P}_2\text{O}_5 = 3,0$, полученное по данным химического анализа, в три раза превышает мольное отношение в кристаллической фазе силикофосфата, установленной рентгенографическим анализом ($\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$). Это говорит о том, что в синтезированном при 700° образце сохраняется еще достаточное количество не вступившей в реакцию аморфной фазы диатомита, увеличивающей общее содержание кремнезема в полученном образце силикофосфата.

Определение ионообменной емкости синтезированных образцов было осуществлено путем определения сильнокислотных (P—OH) и слабокислотных (Si—OH) центров. Обработка образцов проводилась 1N растворами хлористого натрия и ацетата натрия с кипячением в течение 10800 с. Количество сильно- и слабокислотных центров определялось также при комнатной температуре по методике [7], которая предусматривает обработку 0,1N растворами хлористого натрия (сильнокислотные) и щелочью (полная обменная емкость). Ионообменная емкость по слабокислотным центрам определялась по разности между полной обменной и обменной емкостью по сильнокислотным центрам. При определении кислотности учитывалось количество свободной фосфорной кислоты, образующейся в результате гидролиза, которое вычитывалось из полученных значений различных форм кислотностей. Полученные данные приведены в таблице 2.

Таблица 2

Ионообменная емкость образцов силикофосфата, синтезированных на основе диатомита и фосфорного ангидрида

Условия синтеза	Ионообменная емкость, мг—экв/100 г			
	К-во сильнокислотных центров (P—OH)	К-во слабокислотных центров (Si—OH)	К-во сильнокислотных центров (P—OH) по методике [7]	К-во слабокислотных центров (Si—OH) по методике [7]
Природный диатомит	—	34,0	—	—
Силикофосфат, полученный спеканием диатомита с P_2O_5 при 300°	431,0	100,0	15,5	34,5
То же при 450°	400,0	275,0	—	—
То же при 700°	328,0	531,0	15,0	52,5
То же при 1000°	316,0	644,0	12,0	90,5

Как видно из этой таблицы, силикофосфат, полученный спеканием диатомита с фосфорным ангидридом, характеризуется высокой обменной емкостью, обусловленной активными центрами двух типов, причем, с увеличением температуры обработки увеличивается количество слабокислотных центров и уменьшается количество сильнокислотных центров, что позволяет направленно регулировать соотношение этих центров в полученном ионообменнике, который по имеющимся данным может служить эффективным адсорбентом при извлечении из растворов катионов радиоактивных и редких элементов.

დიატომიტისა და ფოსფორის ანჰიდრიდის საფუძველზე
სილიკოფოსფატური ადსორბენტის სინთეზი

რეზიუმე

ბუნებრივი დიატომიტისა და ფოსფორის ანჰიდრიდის ურთიერთქმედებით სინთეზირებულია $\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ და $2\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ შედგენილობის კრისტალური სილიკოფოსფატი.

დადგენილია, რომ $\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ შედგენილობის სილიკოფოსფატის სინთეზის ოპტიმალური ტემპერატურა არის 700°C , ხოლო $2\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ შედგენილობის სინთეზისათვის — 1000°C .

ნაჩვენებია, რომ სილიკოფოსფატი წყლის გარემოში განიცდის ნაწილობრივ ჰიდროლიზს სუსტი (Si—OH) და ძლიერი (P—OH) მჟავური ცენტრების წარმოქმნით, რომლებიც მონაწილეობენ იონიზაციით რეაქციებში. ტემპერატურის გაზრდისას სინთეზირებულ პროდუქტებში იზრდება სუსტი და მცირდება ძლიერი მჟავური ცენტრების რიცხვი.

O. M. MDIVNISHVILI, L. V. MAKHARADZE, E. A. KHUCHUA

SYNTHESIS OF SILICOPHOSPHATE ADSORBENT ON THE BASE
OF DIATOMITE AND PHOSPHORUS ANHYDRIDE

Summary

On the base of natural diatomite and phosphorus pentoxide crystal silicophosphate of $\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ and $2\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ compound was synthesized. It was established for the first time, that the optimal condition of synthesis for silicophosphate of $\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ compound is 700°C , and 1000° for silicophosphate of $2\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ compound.

It is shown, that silicophosphate in water medium undergoes partial hydrolysis with the formation of weak—acids (Si—OH) and strong—acids centers (P—OH), good for ion-exchange reaction.

It was established, that the number of weak—acids centers increases with the increase of synthesis temperature, while the number of strong—acids centers decreases.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Hüttner K. Z. anorg. chem., 1708, 59, 216.
2. Schwarz Z. anorg. chem., 1928, 176, 236.
3. Low By M. J. D., Ramamurthy P. J. Phys. Chem. 1968, v. 72 № 9.
4. Jory R. Ann. Chem. 1957, 58, 103.
5. Белянкин Д. С., Торопов Н. А., Коновалова У. А. Тр. Ленинградского технологического института, 1951, вып. 20, 45.
6. Свешникова В. Н., Данилова Е. П. Ж. неорг. химии, 1957, 2, 928.
7. Чжан Линь-На, Бойчинова Е. С., Сеткина О. Н. Ж. неорганической химии, 1964, т. IX, вып. 6, 1472—1481 с.



УДК 541.183 : 549.67

Т. А. ЧУМБУРИДЗЕ, П. С. КОРОМЫСЛОВ, В. Н. АБАШИДЗЕ

АДСОРБЦИОННОЕ ОБОГАЩЕНИЕ ВОЗДУХА КИСЛОРОДОМ

В области разделения газовых систем одной из наиболее интересных и актуальных проблем является разделение бинарной смеси кислород—азот. В последнее время в связи с интенсивным развитием химической и металлургической промышленности сильно возросла потребность в кислороде, азоте и обогащенном кислороде воздухе. До последнего времени получение O_2 в промышленном масштабе в основном осуществлялось методом низкотемпературной дистилляции, характеризующейся технологической сложностью, трудоемкостью и значительной дороговизной. Однако в настоящее время адсорбционные процессы, ранее применявшиеся в воздуходелительной технике исключительно для вспомогательных целей, широко применяются и для разделения воздуха. Разработан более эффективный и экономичный адсорбционный метод обогащения воздуха кислородом при помощи цеолитов, отличающийся тем, что непрерывный и автоматизированный процесс осуществляется при комнатной температуре. Капитальные затраты на установку адсорбционного разделения воздуха значительно ниже, чем для установки глубокого охлаждения той же производительности. Подбор режима технологического процесса дает возможность достигнуть обогащение воздуха кислородом в различной степени, которое в некоторых случаях равняется 80—90%. Адсорбционный метод особенно рентабелен в случае установок малой и средней производительности [1].

В настоящее время в мировой научной литературе имеется немалое число исследований, в которых приводятся интересные данные по обогащению воздуха кислородом с использованием различных адсорбентов [2—15]. В этих работах в 2-х, 3-х или 4-х адсорберных установках в качестве адсорбентов в основном использованы синтетические цеолиты типа А и X, содержащие различные катионы [2, 5], а также углеродные молекулярные сита [4] и природные цеолиты [7, 8]. Эксперименты осуществляются при комнатной температуре и повышенном давлении (2—4 ати). Длительность полного рабочего цикла для различных установок колеблется в пределах от 90 секунд до 12 минут, а степень обогащения воздуха кислородом изменяется в диапазоне от 45 до 96% O_2 [2—8]. Таким образом, в большинстве адсорбционных установок, в основном, используются синтетические цеолиты типа А и X, но по ряду физико-химических показателей более целесообразно применение для этих целей природных цеолитов. В связи с этим, лабораторией хроматографии Института физической и органической химии им. П. Г. Меликишвили АН ГССР совместно со специальным конструкторским бюро научного приборостроения АН ГССР разработаны адсорбционные установки по обогащению воздуха кислородом с помощью природных цеолитов. Созданы и испытаны одноадсорберная неавтоматизированная и четырехадсорберная автоматизированная установки.

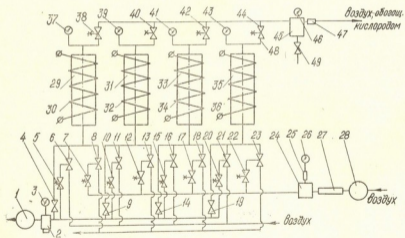


Рис. 1. Схема лабораторного экспериментального образца полностью автоматизированной четырехадсорберной адсорбционной установки по обогащению воздуха кислородом:

адсорберы — 29, 31, 33, 35; нагреватели — 30, 32, 34, 36; компрессор — 28; вакуум-насос — 1; ресивер — 24; накопитель — 45; фильтр — 27; клапаны — 5—8; 10—13; 15—18, 20—23; 38, 40, 42, 44; вентили — 4, 9, 14, 19, 49; предохранительный клапан — 25, 47; манометры — 26, 46; мановакуумметры — 37, 39, 41, 43; вакуумметр — 3

После проведения экспериментов на одноадсорберной установке было установлено, что с увеличением температуры активации (т. е. степени дегидратации) образцов содержание кислорода в обогащенном воздухе значительно и последовательно возрастает, что вызвано повышением селективности природного морденита по отношению к азоту. То же самое можно сказать и в отношении увеличения веса адсорбента и давления воздуха в адсорбере. Максимальная степень обогащения воздуха кислородом достигается в случае использования

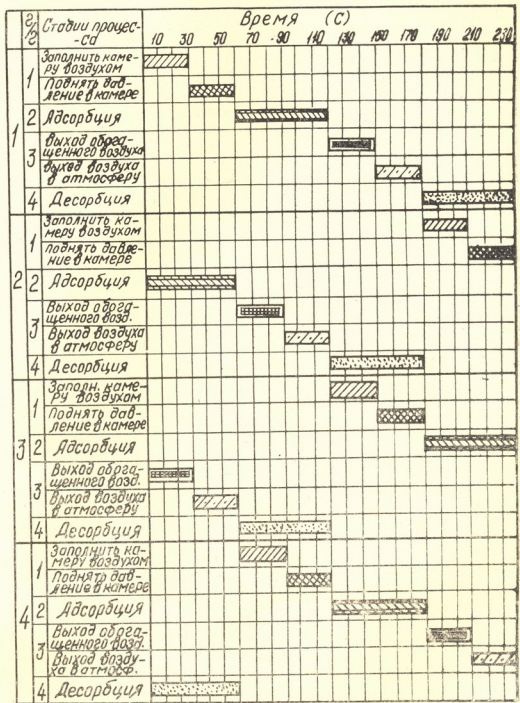


Рис. 2. Циклограмма четырехадсорберной установки

морденитсодержащего туфа, подвергнутого глубокой активации при 500—600°. В этом случае концентрация O₂ в обогащенной пробе более чем в два раза повышена по сравнению с исходной пробой. Таким образом, как и следовало ожидать на основании хроматографических данных, исходный природный морденитсодержащий туф (CaM) Рате-

ванского месторождения с успехом можно применять в адсорбционной установке для получения воздуха, в значительной степени обогащенного O_2 .

На основании полученных данных была создана полностью автоматизированная четырехадсорберная адсорбционная установка (рис. 1). Она работает циклически посредством командного электропневматического прибора (КЭП), который предназначается для регулирования во времени, последовательности и продолжительности различных операций в технологических и иных процессах по заданному графику посредством быстродействующего включения или выключения электрических или пневматических цепей. Продолжительность циклов КЭП — от 30 секунд до 18 часов. Общее число различных рабочих циклов — 163. По таблице выбирается время цикла, необходимое для данного процесса. Например, если полный цикл работы длится 240 секунд, то за этот промежуток времени проходят четыре основные стадии процесса, каждая из которых длится 60 секунд: 1. Заполнение адсорбера воздухом (30 с) и поднятие в нем давления (30 с); 2. Адсорбция (60 с); 3. Выход обогащенного по кислороду воздуха (30 с) и выход воздуха в атмосферу (30 с); 4. Десорбция (60 с). В каждом из четырех адсорберов одновременно идет определенная стадия процесса, отличная от других, что наглядно видно из циклограммы установки (рис. 2).

В четырехадсорберной установке (как и в одноадсорберной) в качестве адсорбента был использован природный морденитсодержащий туф Ратеванского месторождения с размерами зерен 3—5 мм [16]. В каждый адсорбер было загружено по 4 кг адсорбента. Перед проведением эксперимента морденит в адсорберах активировался в 3-х температурных режимах — 300, 350 и 400° в течение 1 часа в условиях вакуумирования. После охлаждения адсорберов при комнатной температуре проводились эксперименты для определения степени обогащения воздуха кислородом. Нагнетаемый компрессором воздух до адсорберов пропускаться через фильтр, заполненный гранулами дегидратированного синтетического цеолита, для удаления H_2O и CO_2 . В зависимости от температуры дегидратации Са-морденита и длительности цикла установки были получены фракции воздуха с различной степенью обогащения O_2 . Анализы обогащенного воздуха проводились на автоматическом непрерывно действующем лабораторном приборе «Циркон», подсоединенном к адсорбционной установке. Полученные данные автоматически записывались электронным потенциометром. Полученные экспериментальные данные приведены в таблице 1.

Таблица 1
Концентрация O_2 в обогащенном воздухе, об. %

Длительность цикла, мин	Температура активации морденита, °C		
	300	350	400
2 (давление адсорбции — $P_{адс}$ — 1,5 ати)	23	29	34
4 ($P_{адс}$ — 2,2 ати)	24	32	41
6 ($P_{адс}$ — 2,8 ати)	27	37	49
8 ($P_{адс}$ — 3,3 ати)	29	41	54

Из таблицы видно, что с ростом температуры активации Са-морденита содержание O_2 в продукционном газе последовательно воз-

растает, что связано с повышением селективности цеолита по отношению к азоту вследствие увеличения степени дегидратации адсорбента. С другой стороны, увеличение длительности полного цикла адсорбционной установки приводит также к аналогичному результату, что вызвано в основном повышением давления адсорбции в адсорберах установки и увеличением времени вакуумирования цеолита (степени откачки азота). Таким образом, переключение КЭП на разные технологические режимы вызывает непрерывное получение воздуха с различной степенью обогащения кислородом (рис. 3).

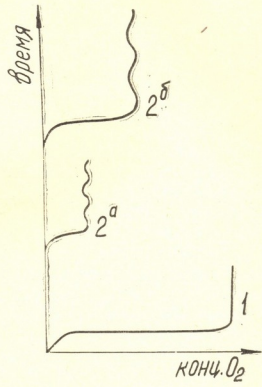


Рис. 3. Кривые, соответствующие определенным концентрациям кислорода;
1. Технический кислород (~98% O₂).
2. Обогащенный кислородом воздух на:
а) 34% (P_{адс} — 1,5 атм),
б) 54% (P_{адс} — 3,3 атм).
Активация природного Са-морденита — 400°, т-ра опыта — 18°

Максимальная степень содержания O₂ в продукционном газе получена в случае 8-минутного цикла и активации образца при 400°. В этом случае концентрация O₂ в обогащенной пробе повышена по сравнению со стандартной более чем в 2,5 раза, что, безусловно, не является пределом.

Таким образом, в зависимости от экспериментальных условий и режима активации морденитсодержащего туфа на лабораторной автоматизированной четырехадсорберной установке имеется возможность получить непрерывный поток воздуха, обогащенного кислородом до 55 %.

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

Поступило 29.03.1983

თ. ჰუმბურდიძე, ზ. კორუმისლოში, ვ. აბაშიძე
ჰაერის ქანგაბალით აღსორბიული გამდიდრება

რეზიუმე

ჩატარებულია გამოკვლევები არავეტომატურ ერთადსორბერიან და ავტომატურ ოთხადსორბერიან ლაბორატორიულ ექსპერიმენტულ დანადგარებზე. აღსორბენტად გამოყენებული იყო რატევანის საბადოს ბუნებრივი მორდენიტ-შემცველი ტუფი (~40—50% მორდენიტი).

დადგენილია, რომ ავტომატური აღსორბიული დანადგარის სრული ციკლის ხანგრძლივობისა და აღსორბენტის აქტივაციის ტემპერატურის ზრდას-



თან ერთად ჟანგბადის შემცველობა პროდუქციულ გაზში მნიშვნელოვნად
 თანმიმდევრულად იზრდება.

ნაჩვენებია, რომ ჰაერის ჟანგბადით მაქსიმალური გამდიდრება უდრის ~55
 მოც. % O₂.

T. A. CHUMBURIDZE, P. S. KOROMISLOV, V. N. ABASHIDZE

ADSORPTION ENRICHING OF AIR BY OXYGEN

Summary

The studies were carried out with a single-adsorber nonautomatized device and with a laboratory experimental prototype of automatized four-adsorber device. The natural mordenite containing tuff (~40—50% of mordenite) from the Ratevani deposit was used as an adsorbent.

It was found that when the duration of the whole cycle of automatized adsorption device operation is increased and the temperature of adsorbent activation is elevated the oxygen content in the produced gas increases considerably and continuously.

It has been shown that the maximum enriching of air by oxygen equals ~55 of O₂ volume percent.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Henry W. Пат. США, № 3140931, 1964.
2. Berlin N. H. Пат. США, № 3313091, 1967.
3. Clarence W. W. Пат. США № 588707, 1976.
4. Armond J. W. Англ. пат., № 49567/73, 1976.
5. Wagner J. L., Пат. ФРГ, № 2038261, 1976.
6. Хагнвара Дзэндзи. Яп. заявка, № 52—13672, 1978.
7. Ясухиро Маэда. Яп. заявка, № 50—157606, 1977.
8. Ясухиро Маэда. Яп. заявка, № 52—54966, 1978.
9. Галабова И. М. Авт. св. НРБ, № 35909, 1978.
10. Armond J. W. Англ. пат. № 30093/75, 1979.
11. Амитани Тацуо. Яп. заявка, № 53—29306, 1979.
12. Окубо Удзис. Яп. заявка, № 52—109626, 1979.
13. Фудзимори, Эйити. Яп. заявка, № 52—88824, 1979.
14. Armond J. W., Англ. пат., № 7894/76, 1980.
15. Австр. пат., № 5707/72, 1980.
16. Цицишвили Г. В. ДАН СССР, 1975, 225, 3, 587.

ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 553.4 : 66.022 : 66.021.97

Р. Д. ГИГАУРИ, Т. М. ГОГИАШВИЛИ, Н. Ш. ГИГАУРИ

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АРСЕНИТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ МЫШЬЯКСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ И ПОЛУПРОДУКТОВ ПРОИЗВОДСТВА

Содержание мышьяка в земной коре сравнительно невелико ($1 \cdot 10^{-10}\%$), однако количество природных форм нахождения его достигает более 120 [1]. Как известно [2], мышьяк является постоянным природным спутником таких широко применяемых металлов, как олово, свинец, кадмий, медь, кобальт, никель, особенно — золото и серебро. Так что, руды этих и других цветных и благородных металлов всегда содержат мышьяк в том или ином количестве. При этом число новых месторождений цветных и благородных металлов, содержащих одновременно As, постепенно возрастает. При предварительном обогащении, а именно, при окислительно-восстановительном обжиге этих руд небольшая часть мышьяка переходит в концентраты, что существенно усложняет процесс получения целевых металлов [3, 4], а основная часть выводится из технологического процесса в виде мышьяковистого ангидрида, концентрируется в продуктах дымовой системы и образует отходы производства, т. н. отвальные хвосты [1]. А иногда, например, при шахтной свинцовой плавке руд и концентратов мышьяк не удаляется из образующегося шпейза и постепенно накапливается в полупродуктах [5]. Несмотря на то, что мышьякосоодержащие отходы содержат в значительном количестве и другие ценные компоненты, они пока не находят применения в народном хозяйстве. Более того, они не так уж редко складываются на открытых площадках предприятий цветных и благородных металлов и становятся причиной загрязнения окружающей среды. Для предотвращения этого на многих производствах строят специальные могильники, которые обходятся дорого.

Таким образом, в настоящее время проблема мышьяка состоит в том, что поступление его в технологический цикл производства значительно превосходит потребление мышьяка и мышьякосоодержащих соединений в промышленности и других отраслях народного хозяйства. С другой стороны, комплексное и рациональное использование мышьякосоодержащих отходов становится невозможным без предварительного удаления мышьяка из этих смесей [3, 6, 7].

Решение этой проблемы, по нашему мнению, должно осуществляться в двух направлениях:

1. Путем вывода мышьяка из отходов и полупродуктов производства цветных и благородных металлов в виде хранимых соединений на воздухе и в контакте с водой.

2. Нахождением возможностей крупнотонажного потребления мышьяка и его соединений на базе мышьякосоодержащих смесей в разных отраслях народного хозяйства.

Как известно [1], арсениты щелочных металлов широко применяются в сельском хозяйстве (инсектициды), медицине, стекольном про-



изводстве, кожевенной промышленности и в других отраслях народного хозяйства. Кроме того, они являются исходными материалами для получения весьма разнообразных соединений мышьяка (III). Поэтому разработка нового, более удобного способа выделения-получения арсенидов щелочных металлов из вышеупомянутых отходов и полу-продуктов производства, очевидно, снимет с повестки дня вопрос об их захоронении и строительстве дорогостоящих спецсооружений.

Решению этих вопросов и посвящается настоящая работа.

За последнее время арсениды щелочных металлов получают взаимодействием мышьяковистого ангидрида с водными растворами соответствующих щелочей [8] или карбонатов [1]. Указанный способ на первый взгляд достаточно прост в технологическом отношении, однако ему присущ ряд существенных недостатков, среди которых необходимо отметить следующие:

— исходным материалом является технический или рафинированный белый мышьяк, получение из руд и очистка которого связаны с большими техническими трудностями. Так, требуется высокая температура (500—700°) с целью обжига руд и дальнейшей сублимации белого мышьяка, для чего расходуется большое количество топлива и электроэнергии; при такой температуре мышьяковистый ангидрид частично присоединяется к оксидам металлов с образованием соответствующих арсенидов, в результате чего выход целевого продукта уменьшается; выхлопные газы содержат 3—5% мышьяковистого ангидрида, который теряется и, кроме того, становится причиной загрязнения окружающей среды;

— невозможность получения чистых целевых продуктов. Например, арсенид натрия получается в виде пасты черного цвета или порошкообразного продукта, имеющего серовато-белый цвет;

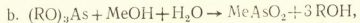
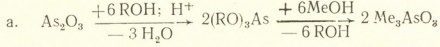
— синтезированные арсениды не имеют постоянного состава и, в лучшем случае, являются смесью соответствующих мета- (MeAsO₂) и ортоарсенидов (Me₃AsO₃). При хранении они затвердевают, образуя сплошную массу, трудно поддаются дроблению, что затрудняет их применение в сельском хозяйстве.

Целью настоящей работы является упрощение процесса получения арсенидов щелочных металлов (Na, K), улучшение качества продуктов (получение целевых продуктов в индивидуальном состоянии, увеличение размеров кристаллов) и предотвращение загрязнения окружающей среды. Опыты показали, что арсениды натрия и калия получают с почти количественным выходом в результате обработки мышьяксодержащих отходов и полупродуктов производства цветных и благородных металлов высшими алифатическими спиртами ROH, где R = C₅H₁₁ или изо = C₅H₁₁, с последующим разложением промежуточных продуктов без выделения их в индивидуальном состоянии 6—8N раствором щелочи.

В качестве исходного сырья были использованы отходы производства цветных и благородных металлов, содержащие 51,96% мышьяка, и полупродукт, содержащий 66,13% мышьяка. В таблице 1 эти образцы сокращенно обозначены как «Южуралзолото» и «Новосибирск».

После разложения промежуточных продуктов растворами щелочей исходные спирты почти полностью (93—98%) регенерируются.

Получение целевых продуктов можно выразить общими схемами:



где Me = Na и K,

Загрузка исходных веществ

№№ пп	Для обработки взяты						Время кипячения суспензии, ч	Выделены после обработки				
	Твердость смеси			RON				H ₂ O		Спиртовый р-р		
	П р о б а	г	As, %	R	г	мл		г	%	№ пробы	г	As, %
2	„Новосибирск“	100	51,96	C ₅ H ₁₁	350,0	425,8	10,0	19,0	100	II	433,0	11,74
3	„Южуралзолото“	50	66,13	изо-C ₅ H ₁₁	200,6	247,0	9,5	11,5	95,0	III	253,8	13,13
4	„Южуралзолото“	50	66,13	C ₅ H ₁₁	200,0	245,6	9,0	11,0	90,8	IV	252,0	13,19

Таблица 2

Результаты химического анализа продуктов*

№№ пп	Спиртовый р-р		Р-р MeOH			Результаты химического анализа						
	№ пробы	г	Me	N	мл	Найдено, %			Формула	Вычислено, %		
						Me	As	H ₂ O		Me	As	H ₂ O
1	I	50	Na	6	13,25	18,10	57,08	—	NaAsO ₂	17,69	57,69	—
2	I	50	Na	6	39,8	—	25,33	35,41	Na ₃ AsO ₃ ·6H ₂ O	23,00	25,00	36,00
3	II	40	Na	8	23,5	23,51	24,78	35,62	Na ₃ AsO ₃ ·6H ₂ O	23,00	25,00	36,00
4	II	40	K	8	23,4	28,13	17,76	—	K ₃ AsO ₃ ·10H ₂ O	27,85	17,85	42,85
5	III	32	K	6	9,3	23,43	45,51	—	KAsO ₂ ·H ₂ O	23,78	45,73	10,97
6	III	51,5	Na	8	11,25	13,55	45,00	21,51	NaAsO ₂ ·2H ₂ O	13,85	45,18	21,68
7	IV	60	K	6	17,6	24,09	45,87	—	KAsO ₂ ·H ₂ O	23,78	45,73	10,97
8	IV	53	K	8	35,0	—	17,75	—	K ₃ AsO ₃ ·10H ₂ O	27,85	17,85	42,85

* Выход полученных арсенидов во всех случаях количественный.



Следует отметить, что применение других алифатических спиртов нецелесообразно, поскольку бутиловый и низшие спирты частично увлекают мышьяк из отходов и полупродуктов производства, а более высшие спирты, чем амиловый, труднодоступны и дорогостоящи, хотя они успешно могут быть использованы для этих же целей.

Данные табл. 2 показывают, что синтезированные нами арсениты являются индивидуальными веществами, а их чистота вполне соответствует требованиям, предъявляемым арсенитам щелочных металлов, используемых в сельском хозяйстве в качестве инсектицидов. Следует иметь в виду и то, что регенерированные спирты могут быть вновь применены с целью извлечения мышьяка из отходов и полупродуктов производства и т. д., процесс имеет непрерывный циклический характер.

Для иллюстрации конкретных результатов приводим пример получения ортоарсената калия.

В 0,5 литровой круглодонной колбе с насадкой Дина-Старка и обратным холодильником, защищенным хлоркальциевой трубкой, кипятят суспензию 100,0 г полупродукта производства («Новосибирск») с 51,96%-ным содержанием мышьяка в 340 г (418,7 мл) изоамилового спирта в течение 9,5 часов. В результате реакции выделяется 18,3 г воды. Реакционную смесь после охлаждения фильтруют под вакуумом (водоструйный насос) через два слоя плотного фильтра (синяя лента), осадок тщательно промывают 50 г (61,6 мл) изоамилового спирта. Объединенный фильтрат составляет 428,7 г (I проба) с 11,92%-ным содержанием мышьяка (III), который использовали для получения целевых продуктов. После этого к 53,5 г спиртового раствора с 11,92%-ным содержанием мышьяка (III) при постоянном перемешивании и комнатной температуре (20°) добавляют 31,9 мл 8N КОН. Образующиеся два слоя разделяют, а спиртовый несколько раз экстрагируют дистиллированной водой. Объединенный водный раствор упаривают на водяной бане. После сушки в вакуум-эксикаторе над пятиокисью фосфора и парафином получают 35,7 г (99,4%) $K_3AsO_3 \cdot 10H_2O$.

Остальные опыты осуществлялись аналогично этому примеру (см. табл. 1 и 2), однако арсениты №№ 1, 5 и 7 (табл. 2) были высушены в вакуумсушильном шкафу при температуре 160—170° до постоянной массы.

Таким образом, нами разработан удобный способ получения арсенитов щелочных металлов из мышьяксодержащих отходов и полупродуктов производства цветных и благородных металлов. Установлено, что целевые продукты довольно высокой чистоты получают обработкой водными растворами соответствующих щелочей продуктов взаимодействия высших алифатических спиртов ($R \geq Am$) с вышеупомянутыми смесями без выделения их в индивидуальном состоянии.

Тбилисский государственный университет

Поступило 22.04.1983

რ. გიგაური, თ. გოგიაშვილი, ნ. გიგაური

დაროვნახუნამცველი წარმოების ნარჩენებიდან და ნახვარაკროღუქებიდან ტუბემატალთა არსენიტების მიღების ხარისხი

რეზიუმე

ფერადი და კეთილშობილი მეტალის მადანი ამათუ იმ რაოდენობით თითქმის ყოველთვის შეიცავს დარიშხანს. ამ მადნების გამდიდრებისა და, განსა-



კუთრებით კი, გამოწვისას დარიშხანი ეთიშება ტექნოლოგიურ პროცესს — გადლის წარმოების ნარჩენებსა და ნახევარპროდუქტებში. უკანასკნელები, დარიშხანის გარდა, შეიცავენ სხვა ძვირფას მეტალებსაც, რომელთა მიღება-გამოყოფა თითქმის შეუძლებელია დარიშხანის წინასწარ მოცილების გარეშე. არცთუ იშვიათად ხსენებული ნარჩენები თავს იყრის წარმოების მახლობლად ღია გრუნტზე, რაც გარემოს ვაჭუჭყიანების ხელსაყრელ პირობებს ქმნის.

კვლევის შედეგად დადგენილია, რომ ტუტემეტალთა არსენიტები შეიძლება მივიღოთ დარიშხანის შემცველი წარმოების ნარჩენებიდან და ნახევარპროდუქტებიდან, თუ ამ უკანასკნელთ წინასწარ დავამუშავეთ მაღალი რიგის ალიფატური სპირტებით, ხოლო ურთიერთქმედების პროდუქტებს, ინდივიდუალური სახით გამოყოფის გარეშე, დაშლიან შესაბამისი ტუტის წყალხსნარით.

გამოსავალ მასალად აღებული იყო ნოვოსიბირსკიდან და ურალიდან შემოტანილი ნარევები.

R. D. GIGAURI, T. M. GOGIASHVILI, N. SH. GIGAURI

METHOD OF OBTAINING ARSENITES OF ALKALI METALS FROM ARSENIC CONTAINING WASTES AND SEMIPRODUCTS IN INDUSTRY

Summary

A convenient method has been developed to obtain arsenites of alkali metals from arsenic-containing wastes and semiproducts in the non-ferrous and noble metals industry. It has been established that the obtained compounds are of rather high degree of purity when the products of reaction of higher aliphatic alcohols ($R \geq Am$) with the above mentioned mixtures are summarily treated with aqueous solutions of relevant alkali.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Рцхиладзе В. Г. Мышьяк, М., изд. «Металлургия», 1969, 32.
2. Химия и технология халькогенов и халькогенидов. Тезисы докладов II всесоюзного совещания, Караганда, 1982.
3. Кабанова Л. И. Труды Алтайского горнометаллург. научно-исслед. ин-та, 1960, № 9, 247.
4. Гладышев В. П., Наурызбаев М. К., Нилов А. П., Адилова М. С., Сыроешкина Т. В., Акбасова А. Д. Химия и технология соединений мышьяка и сурьмы, Алма-Ата, изд. «Наука», 1980, 100.
5. Лоскутов Ф. М. Metallurgia свинца, М., изд. «Металлургия», 456, 1965.
6. Полямбетов К., Клименко В. Л., Аузов. Ж. Цветные металлы, 1963, № 11, 35.
7. Косовер В. М. Новые исследования в цветной металлургии и обогащении, Л., изд. «Металлургия», 1969, 154.
8. Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические реактивы, Госхимиздат, 1955, 68.

УДК 541.13

Дж. Г. ШЕНГЕЛИЯ, Р. И. АГЛАДЗЕ, Н. В. ШАЛЯКИНА

О ПРИЧИНАХ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ВЛИЯНИЯ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА НА ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДВУОКСИ МАРГАНЦА

Присутствие ионов железа в растворе оказывает отрицательное влияние на процесс получения электролитической двуокиси марганца (ЭДМ) — резко снижает ее выход по току.

В работе [1] уменьшение выхода по току ЭДМ объясняется частичной или полной заменой процесса ее образования окислительно-восстановительной реакцией



протекающей в соответствующих направлениях на катоде и аноде.

В работах [2—4] высказана противоположная точка зрения о причинах отрицательного влияния ионов железа на процесс получения ЭДМ. Величина предельного диффузионного тока окисления Fe^{2+} при концентрации 2 г/л, когда прекращается процесс получения ЭДМ, по расчетам авторов на два порядка меньше величины тока, наблюдаемой в действительности ($1 \cdot 10^{-2}$ А/см²). Отсюда сделан вывод, что резкое снижение выхода по току ЭДМ в присутствии ионов Fe^{2+} не может быть объяснено протеканием реакции (1). Авторами высказано предположение, что железо (III), переходящее из раствора в анодный осадок, увеличивает перенапряжение выделения ЭДМ и снижает перенапряжение выделения кислорода. При этом доля тока, расходуемая на выделение кислорода, возрастает, и выход по току двуокиси марганца падает [3]. В работе [2] также указывается на увеличение напряжения на электролизной ванне при содержании ионов железа в растворе. Авторы объясняют этот эффект повышением перенапряжения выделения ЭДМ.

Высказанное в работах [2—4] предположение о возможном уменьшении ионами железа перенапряжения кислорода не находится в соответствии с данными литературы [5—8], согласно которым катионы обычно оказывают тормозящее действие на выделение кислорода.

Следует также отметить, что в работах [2—4] изучалось суммарное влияние Fe^{2+} и Fe^{3+} на процесс получения ЭДМ, хотя концентрация Fe^{3+} в растворе не определялась. Установление доли влияния каждого из этих ионов в отдельности является необходимым для более детального изучения причин отрицательного влияния ионов железа на процесс получения ЭДМ.

С целью исследования влияния Fe^{3+} без наложения эффекта обусловленного Fe^{2+} , опыты по препаративному электролизу проводились в электролизере с керамической диафрагмой. В катодную часть электролизера вводился раствор MnSO_4 , а в анодную часть — раствор MnSO_4 и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Для предотвращения наличия Fe^{2+} в анолит вводилась порошковая ЭДМ и осуществлялось непрерывное перемешива-

ние. Условия электролиза: $D_A = 100 \text{ A/m}^2$; $C_{Mn^{2+}} = 0,95 \text{ M}$; продолжительность электролиза — 8 часов; анод — свинец; катод — нержавеющая сталь; $t = 95-100^\circ$.

Опыты по электроосаждению ЭДМ из растворов, содержащих Fe^{2+} и Fe^{3+} , проводились в бездиафрагменном электролизере. Взятые соотношения концентраций Fe^{2+} и Fe^{3+} соответствовали установившимся в процессе электролиза значениям, определенным предварительными опытами. Выход ЭДМ по току рассчитывали по привесу анода с учетом содержания двуокиси марганца в анодном осадке.

Поляризационные измерения проводились при температуре 86° . Потенциалы измерялись по отношению к насыщенному каломельному электроду и пересчитывались к нормальному водородному электроду. В качестве анодов применялись платиновый электрод и электрод из ЭДМ, предварительно осажденной на платине электролизом в течение 0,5 часов. До снятия поляризационных кривых платина обрабатывалась азотной и концентрированной серной кислотами, промывалась водой и затем анодно поляризовалась в течение 30 мин током $6 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ в растворе $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ [6]. Растворы электролитов готовились из следующих реактивов: H_2SO_4 квалификации «хч», $MnSO_4$ и $Fe_2(SO_4)_3$ — дважды перекристаллизованные, $FeSO_4$ — полученный растворением особо чистого железа в растворе H_2SO_4 .

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Согласно полученным данным (рис. 1), ионы Fe^{3+} , так же, как и Fe^{2+} , оказывают отрицательное влияние на процесс получения ЭДМ — существенно снижают выход ее по току. Однако ионы Fe^{3+} оказывают

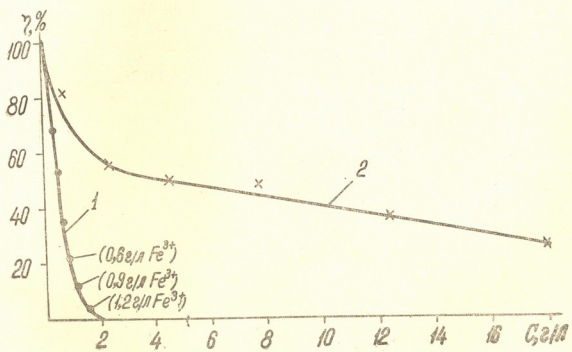


Рис. 1. Зависимость выхода ЭДМ по току (η , %) от концентрации (C , г/л), ионов Fe^{2+} (1) и Fe^{3+} (2). На кривой (1) в скобках обозначены соответствующие концентрации ионов Fe^{2+}

менее отрицательное влияние, чем смесь ионов $Fe^{2+}-Fe^{3+}$. При наличии в растворе Fe^{2+} отрицательное влияние ионов железа на процесс образования ЭДМ резко усиливается. При концентрации $1 \text{ г/л } Fe^{3+}$

выход ЭДМ по току составляет 70%, тогда как при совместном присутствии в растворе 1 г/л Fe^{2+} и 0,9 г/л Fe^{3+} , выход ЭДМ по току снижается до 13—14%.

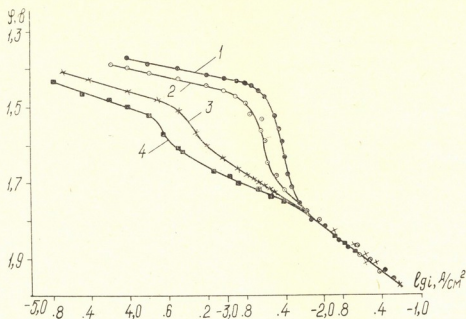


Рис. 2. Поляризационные кривые выделения кислорода на платине при 86° из растворов, содержащих 1М H_2SO_4 . Fe^{3+} — нет (1), Fe^{3+} —0,5 М (2), Fe^{3+} —0,75 М (3), Fe^{3+} —1,0 М(4)

Ионы Fe^{3+} увеличивают поляризацию выделения кислорода как на платиновом электроде, так и на электроде из ЭДМ (рис. 2, 3). На платиновом электроде тормозящее действие Fe^{3+} особенно сильно проявляется в области скачкообразного возрастания потенциала.

Потенциодинамические кривые выделения ЭДМ характеризуются

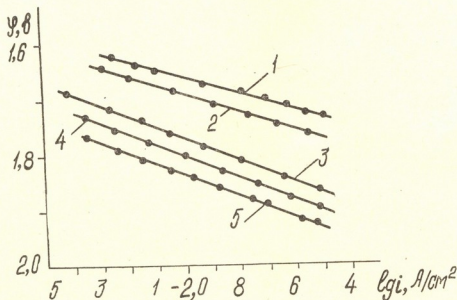


Рис. 3. Поляризационные кривые выделения кислорода на электроде из ЭДМ при 86° из растворов, содержащих 1М H_2SO_4 . Fe^{3+} — нет (1); Fe^{3+} — 0,1 М (2); Fe^{3+} — 0,25М (3); Fe^{3+} — 0,5М(4); Fe^{3+} — 1,0М (5)

следующими тремя участками (рис. 4): а) окисление Mn^{2+} с образованием ЭДМ — 1,21—1,45 В; б) предельный ток окисления Mn^{2+} — 1,45—1,70 В; в) преимущественное выделение кислорода и высоковалентных соединений марганца — выше 1,70 В.

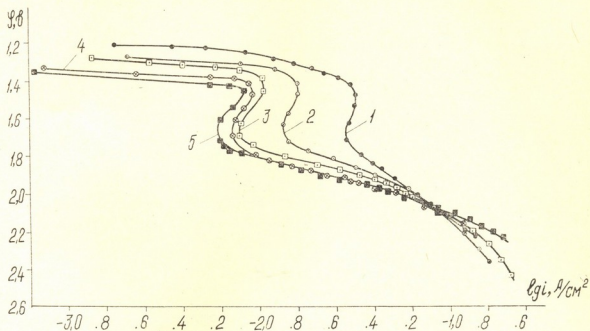


Рис. 4. Анодные поляризационные кривые, снятые при 86° на электроде из ЭДМ из растворов, содержащих $1M MnSO_4$ и $0,25 M H_2SO_4$. Fe^{3+} — нет (1); Fe^{3+} — $0,1 M$ (2), Fe^{3+} — $0,2 M$ (3), Fe^{3+} — $0,5 M$ (4), Fe^{3+} — $1,0 M$ (5)

На первых двух участках кривых обнаруживается тормозящее влияние Fe^{3+} на процесс образования ЭДМ — снижаются скорость окисления Mn^{2+} и значения предельного тока.

На рис. 5 приведены кривые изменения потенциала во времени в процессе электроосаждения ЭДМ, снятые в гальваностатическом

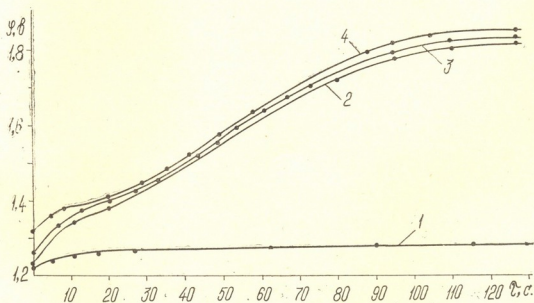


Рис. 5. Изменение потенциала во времени (τ , с) при постоянной плотности тока ($i = 1,0 \cdot 10^{-2} A/cm^2$) в процессе электроосаждения ЭДМ из растворов, содержащих $1M MnSO_4$ и $0,25 M H_2SO_4$. Fe^{3+} — нет (1); Fe^{3+} — $0,05 M$ (2), Fe^{3+} — $0,1 M$ (3), Fe^{3+} — $0,5 M$ (4)

режиме при плотности тока $1,0 \cdot 10^{-2}$ А/см². В подкисленных растворах $MnSO_4$, не содержащих Fe^{3+} , осаждение ЭДМ протекает с низкой поляризацией и потенциал электрода равен 1,31 В. С введением F^{3+} в раствор ход кривых резко меняется и наблюдается скачок потенциала в положительную сторону. При $0,1$ М F^{3+} , потенциал электрода достигает 1,74 В, что на 0,46 В выше значения, наблюдаемого в растворах, не содержащих ионов Fe^{3+} . Скачок потенциала увеличивается с ростом концентрации Fe^{3+} .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Влияние ионов Fe^{2+}

По нашему мнению, роль Fe^{2+} в суммарном эффекте отрицательного влияния ионов железа на исследуемый процесс заключается в замедлении реакции образования ЭДМ реакцией (1).

Для подтверждения этого соображения по аналогии с работой [3] была рассчитана величина предельного диффузионного тока реакции окисления Fe^{2+} на аноде по формуле

$$i_{\text{пр}} = zF \frac{D}{\delta} C,$$

где z — число электронов, F — постоянная Фарадея, D — коэффициент диффузии, см²·с⁻¹, δ — толщина диффузионного слоя, см, C — концентрация Fe^{2+} , моль/см³.

В работе [3] не был принят во внимание температурный коэффициент величины D , значения которого лежат в пределах 2,99 — 2,78% на 1 градус [9], чем и было обусловлено сравнительно низкое расчетное значение предельного диффузионного тока (порядка 10^{-4} А/см²). Так как электроосаждение ЭДМ протекает при 95—100°, значение D должно быть взято для этих температур. Исходя из того, что при 25° коэффициент диффузии Fe^{3+} равен $0,5 \cdot 10^{-5}$ см²·с⁻¹ [10], при 100° его значение с учетом температурного коэффициента увеличивается примерно до $4,5 \cdot 10^{-5}$ см²·с⁻¹. Толщина диффузионного слоя при естественной конвекции была принята равной 0,03 см [11]. Концентрация Fe^{2+} была взята равной $3,57 \cdot 10^{-5}$ моль/см³, что соответствует 2 г/л, т. е. той концентрации, при которой выход по току ЭДМ становится равным нулю.

Расчетная величина предельного диффузионного тока при температуре раствора 100° оказалось равной $5,1 \cdot 10^{-3}$ А/см², в то время как анодная плотность тока в процессе получения ЭДМ равна $1 \cdot 10^{-2}$ А/см². Сопоставляя расчетное значение предельного диффузионного тока окисления Fe^{2+} со значением плотности тока в процессе электролиза, можно заключить, что из-за протекающей реакции (1) выход по току ЭДМ при 2 г/л Fe^{2+} должен уменьшиться примерно на 50%.

Влияние ионов Fe^{3+}

Объяснение тормозящего действия катионов на процесс анодного выделения кислорода приведено в работах [5—8], в которых, в основном, развита мысль об адсорбционной природе влияния катионов на кислородное перенапряжение.

На платиновом электроде при потенциале выше 1,75 В влияние Fe^{3+} на выделение кислорода прекращается (рис. 2). Однако, в отличие от платины, на электроде из ЭДМ катионный эффект наблюдается и при более положительных потенциалах (рис. 3), что, по-видимому, обусловлено тем, что десорбция ионов Fe^{3+} на электроде из ЭДМ при этих потенциалах не происходит.

Согласно данным рис. 4, ионы Fe^{3+} оказывают тормозящее влия-

ნე на процесс окисления ионов Mn^{2+} с образованием ЭДМ. Вопрос о том, оказывают ли ионы Fe^{3+} непосредственное влияние на процесс окисления ионов Mn^{2+} (например, путем образования пассивирующих слоев на поверхности ЭДМ), или это влияние обусловлено торможением выделения кислорода, сводится к вопросу: являются ли эти два процесса кинетически взаимосвязанными. Эти вопросы в данном сообщении не рассматриваются.

Торможение обоих процессов — как окисления ионов Mn^{2+} с образованием ЭДМ, так и разряда молекул воды с выделением кислорода приводит к тому, что для поддержания постоянной плотности тока оказывается необходимым повышение потенциала электрода на величину, соответствующую возникшему перенапряжению обоих процессов, что и подтверждается данными рис. 5, согласно которым с введением Fe^{3+} в раствор потенциал анода в гальваностатическом режиме отклоняется в положительную сторону до 1,7В и выше.

Учитывая данные рис. 4, согласно которым образование ЭДМ в области 1,45 — 1,7В протекает на предельном токе и при дальнейшем увеличении потенциала происходит преимущественное выделение кислорода, повышение потенциала выше 1,7В, обусловленное присутствием Fe^{3+} в растворе, вызовет увеличение скорости выделения кислорода, тогда как скорость образования ЭДМ не будет меняться. Доля анодного тока, расходуемая на образование кислорода, увеличится, что и приведет к снижению выхода ЭДМ по току. Этому способствует также уменьшение значения предельного тока окисления Mn^{2+} с повышением концентрации Fe^{3+} в растворе.

Институт неорганической химии
и электрохимии АН СССР

Поступило 09.03.1983

ჯ. შენგელია, რ. აგლაძე, ნ. შალიაკინა

ელექტროლიზური მანგანუმის დიოქსიდის მიღების პროცესზე
რკინის იონების უარყოფითი გავლენის მიზეზების შესახებ

რეზიუმე

ელექტროლიზური მანგანუმის დიოქსიდის დენით გამოსავლის შემცირება ხსნარში Fe^{2+} -ის იონების თანაობისას გამოწვეულია ამ იონების დასაყანგად ანოდური დენის ხარჯვით. Fe^{3+} -ის იონების უარყოფითი გავლენა განპირობებულია ანოდზე მიმდინარე პროცესების — ელექტროლიზური მანგანუმის დიოქსიდისა და ჟანგბადის მიღების — პოლარიზაციის გაზრდით. ელექტროლიზის დროს პოტენციალის გადახრა დადებითი მნიშვნელობისაკენ იწვევს ჟანგბადის გამოყოფის სიჩქარის ზრდას, მაშინ როდესაც ელექტროლიზური მანგანუმის დიოქსიდის გამოყოფის სიჩქარე არ იცვლება, რადგან იგი მიმდინარეობს ზღვრულ დენზე.

J. G. SHENGELIA, R. I. AGLADZE, N. V. SHALYAKINA

ON THE REASONS OF THE NEGATIVE EFFECT OF IRON IONS ON THE PROCESS OF OBTAINING OF ELECTROLYTIC MANGANESE DIOXIDE

Summary

A decrease in the yield of electrolytic manganese dioxide against current in the presence of Fe^{2+} ions in the solution is caused by anode current consumption for oxidation of these ions. The negative effect of Fe^{3+}

ions is in increase of polarization processes occurring on the anode, with formation of electrolytic manganese dioxide and oxygen. Under the conditions of electrolysis the rate of oxygen output increases with the rise of potential, while the rate of the electrolytic manganese formation at ultimate current remains unchanged.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. D. Kylda. Chem. prumysl., 1954, 372, 4.
2. Джапаридзе Л. Н., Цагарели Г. А., Гониашвили Л. Ш., Сообщения АН СССР, 1970, 58, № 1.
3. Цагарели Г. А., Гониашвили Л. Ш., Сборник трудов молодых научных сотрудников и аспирантов, Тбилиси, 1971, 132.
4. Джапаридзе Л. Н., Цагарели Г. А., Гониашвили Л. Ш. Известия АН СССР, 1976, 2, № 1, 72.
5. Эрдей-Груз Т., Шафарин И., Труды IV совещания по электрохимии. Изв. АН СССР, М., 1956, 263.
6. Фрумкин А. Н., Каганович Р. И., Яковлева Е. В., Соболев В. В. Доклады АН СССР, 1961, 141, № 6, 1416.
7. Фрумкин А. Н., Соболев В. В. Доклады АН СССР, 1961, 141, № 1, 917.
8. Цу Юн-Цао. Основные вопросы современной теоретической электрохимии, изд. «Мир», М., 1965, 335.
9. Гейровский Я., Кута Я. Основы полярографии, изд. «Мир», М., 1965, 81.
10. Adams R. N. Electrochemistry at solid electrodes, New York, 1971, 220.
11. Левич В. Г. Физико-химическая гидродинамика, изд. «Физматгиз», М., 1959.



КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 543.544

Ф. И. БРОУЧЕК, М. В. МИРИАНАШВИЛИ

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ФАКТОРОВ НА ПРОЦЕСС СОРБЦИИ ВОЛЬФРАМА (VI) НА ЭДТА-ФОРМАХ АНИОНИТОВ

Ранее нами в свете теоретических основ комплексообразователь-но-сорбционной хроматографии на модифицированных лигандами анионитах [1,2] и, в частности, концепции о главенствующей роли реакций комплексообразования в механизме сорбции ионов металлов в комплексообразовательно-сорбционных хроматографических системах были рассмотрены вопросы о механизме сорбции и десорбции вольфрама (VI) на анионитах, модифицированных анионами комплексона III (ЭДТА), а также полученные экспериментальные данные о влиянии гидродинамического режима работы хроматографической колонки (скорости потока u , см/мин) на эффективность сорбции вольфрама (VI) на означенных анионитах [3,4].

В данной статье приводятся результаты изучения влияния величины рН и концентрации вольфрамсодержащего раствора (C , мг/мл), а также высоты слоя сорбента (h , см) на процесс сорбции вольфрама (VI) на ЭДТА-формах анионитов.

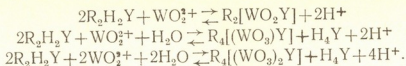
В качестве критерия эффективности сорбции была выбрана динамическая сорбционная емкость (ДСЕ) анионитов до начала проскока вольфрама (VI) в фильтрат.

Все эксперименты проводились в динамических условиях на хроматографических колонках с диаметром 1,6 см путем фильтрации через эти колонки с ЭДТА-формами анионитов АВ—16 или АВ—17 соответствующих вольфрамсодержащих растворов при заданных параметрах эксперимента. Непрерывно отбирались фракции фильтратов по 10 мл, в которых производились количественные определения содержания вольфрама (VI) фотометрическим методом [5]. Скорость потока хроматографируемых растворов (u , см/мин) составляла 2,5 см/мин. По полученным в каждой серии экспериментов выходным кривым сорбции рассчитывались величины ДСЕ и строились диаграммы зависимостей $ДСЕ = f(pH)$, $ДСЕ = f(C)$ и $ДСЕ = f(h)$ (см. рис. 1—3).

Влияние концентрации водородных ионов изучалось для величин рН 2; 6; 8 и 10 (рис. 1). Величина ДСЕ при рН 2 определялась при $C = 0,1$ мг/мл, а при рН 6—10 использовался вольфрамсодержащий раствор с $C = 5,0$ мг/мл (вследствие резкого повышения ДСЕ, очевидно, за счет изменения механизма сорбции [4]).

Как видно из рис. 1, величина рН существенно влияет на эффективность сорбции вольфрама (VI) в данной хроматографической системе. Увеличение ДСЕ с ростом рН вольфрамсодержащего раствора может быть объяснено изменением механизма сорбции, который в интервале изученных величин рН может быть соответственно описан ранее разработанными нами схемами [4].

Сорбция вольфрама (VI) при рН 2 может быть также описана схемами, предусматривающими возможность наличия катиона вольфрамила в хроматографируемом растворе:



Изучение влияния концентрации на величину ДСЕ проводилось при рН вольфрамсодержащего раствора, равном 2. Концентрация

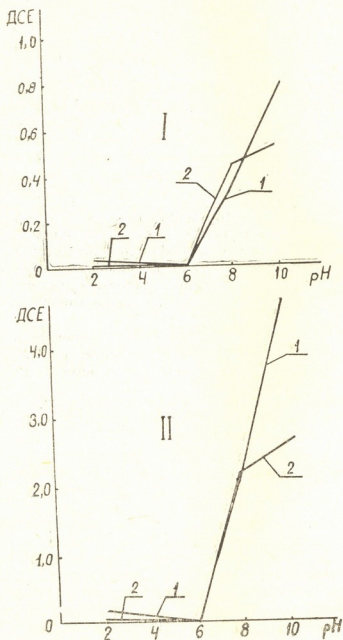


Рис. 1. Диаграммы зависимости величины ДСЕ ЭДТА-форм анионитов по вольфраму (VI) от рН фильтруемого раствора (скорость потока $U=2,5$ см/мин, высота слоя сорбента $h=9,0$ см). 1 — ДСЕ в мг-экв/мл., II — ДСЕ в мг-экв/г. 1 — анионит АВ-16, 2 — анионит АВ-17

вольфрама (VI) варьировалась в пределах 0,1—5,0 мг/мл (см. рис. 2). Увеличение концентрации вольфрамсодержащего раствора в изученном интервале вызывает понижение величин ДСЕ. Для анионита АВ-17 эта величина падает до нулевого значения при $C = 1,0$ мг/мл, а в случае анионита АВ-16 — при $C = 5,0$ мг/мл.

При изучении влияния высоты слоя сорбента на ДСЕ использовался вольфрамсодержащий раствор с $C = 0,1$ мг/мл и $pH = 2$. Высота слоя сорбента в этих сериях экспериментов варьировалась в пределах

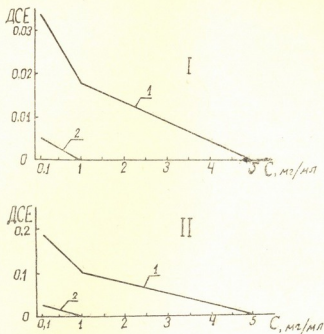


Рис. 2. Диаграммы зависимости величины ДСЕ ЭДТА-форм анионитов по вольфраму (VI) от концентрации фильтруемого раствора C , мг/мл (скорость потока $U = 2,5$ см/мин, высота слоя сорбента $h = 9,0$ см, $pH = 2$). 1 — ДСЕ в мг-экв/мл, II — ДСЕ в мг-экв/г. I — анионит АВ-16, 2 — анионит АВ-17

4,5—15,0 см (см. рис. 3). Как видно из диаграммы зависимости $DCE = f(h)$, эта величина возрастает симбатно росту h .

Установленные нами функциональные зависимости ДСЕ от изученных параметров находятся в соответствии с общими теоретически-

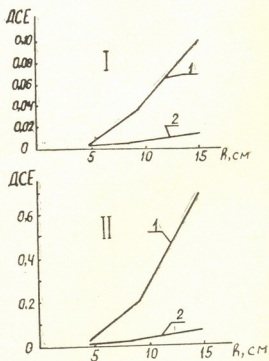


Рис. 3. Диаграммы зависимости величины ДСЕ ЭДТА-форм анионитов по вольфраму (VI) от высоты слоя сорбента— h , см (скорость потока $U = 2,5$ см/мин, $pH = 2$, концентрация $C = 0,1$ мг/мл). 1 — ДСЕ в мг-экв/мл, II — ДСЕ в мг-экв/г. I — анионит АВ-16, 2 — анионит АВ-17

ми положениями современной теории сорбции и хроматографии и свидетельствуют о перспективности использования ЭДТА-форм изучен-



ных анионитов в качестве сорбентов для разработки методов извлечения, концентрирования и отделения вольфрама (VI) в широком интервале значений pH и концентраций растворов, содержащих этот металл в различных ионных формах.

Грузинский политехнический институт им. В. И. Ленина

Поступило 15.02.1984

ფ. ბროუჩეკი, მ. მირიანაშვილი

ზოგიერთი ფაქტორების გავლენა ვოლფრამის (VI) სორბციის პროცესზე ანიონიტების EDTA-ფორმებზე

რეზიუმე

დინამიკურ პირობებში შესწავლილია ვოლფრამშემცველი ხსნარის pH-ის, კონცენტრაციის და აგრეთვე სორბენტის შრის სიმაღლის გავლენა AB—16 და AB—17 ანიონიტების EDTA-ფორმების დინამიკურ სორბციულ ტევადობაზე ვოლფრამის (VI) მიხედვით.

დადგენილია ამ სორბენტების გამოყენების პერსპექტიულობა ვოლფრამის (VI) ამოწმობის, კონცენტრირების და დაცილების მეთოდების შემუშავებისათვის.

F. I. BROUCHEK, M. V. MIRIANASHVILI

THE INFLUENCE OF SOME FACTORS ON THE PROCESS OF WOLFRAM(VI) SORPTION ON EDTA-FORMS OF ANIONITES

Summary

The influence of pH, concentration of wolfram-containing solution and the highness of sorbent layer on the value of dynamic sorption content of EDTA—forms of anionites AB—16 and AB—17 by wolfram (VI) has been studied in dynamic conditions.

The perspective of these sorbents use for the working out methods of extraction, concentration and separation of wolfram (VI) was established.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Броучек Ф. И. Известия АН ГССР, серия химическая, 1976, т. 2, № 4, 295.
2. Броучек Ф. И. Известия АН ГССР, серия химическая, 1984, т. 10, № 1, 20.
3. Броучек Ф. И., Мирианашвили М. В., Деметрашвили Р. А., Джинчарадзе Е. В., Догондзе Л. Д., Саганелидзе А. М., Орлова О. В., Чиракадзе М. А. Ани. докладов XVIII научно-техн. конф. проф.-препод. состава вузов Закавказских республик, Баку, 1973, с. 64.
4. Броучек Ф. И., Мирианашвили М. В. Известия АН ГССР, серия химическая, 1982, т. 8, № 1, 67.
5. Бусев А. И., Типцова В. Г., Иванов В. М. Практическое руководство по аналитической химии редких элементов, М., изд. Химия, 1966, с. 240.

УДК 541.12.03

Э. И. КАЧИБАЯ, Л. Н. ДЖАПАРИДЗЕ

ЭЛЛИПСОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА ОБРАЗЦОВ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА МАРГАНЦА, ПОЛУЧЕННЫХ НА СВИНЦОВЫХ АНОДАХ

В настоящее время наиболее распространенными являются химические источники тока, созданные на основе оксидных электродов. Для изготовления источников тока марганцево-цинковой (МЦ) системы используют синтезируемый электрохимическим методом диоксид марганца (ЭДМ), так как таким путем получается более активный катодный материал для МЦ-элементов. Электрические характеристики источников тока МЦ-системы во многом зависят от структуры и физико-химических свойств диоксида марганца. Несмотря на большой объем работ, посвященных изучению физических и физико-химических свойств MnO_2 , в настоящее время имеется много нерешенных вопросов.

Ранее в целях идентификации образцов диоксида марганца нами эллипсометрическим методом были определены оптические показатели различных модификаций MnO_2 . Использованный метод проявил высокую чувствительность не только к различным структурным модификациям диоксида марганца, но и к образцам одной и той же модификации, но из разных технологических партий [1, 2].

В предлагаемой работе приводятся результаты изучения фазового состава образцов ЭДМ Руставского ПО «Азот», полученных на свинцовых анодах. При получении ЭДМ на свинцовых анодах по технологическим причинам может происходить увеличение содержания свинца в продукте, что приводит к ухудшению эксплуатационно-технологических характеристик химических источников тока МЦ-системы. В этой связи, представляет интерес изучение не только электрохимических и физико-химических показателей образцов MnO_2 , содержащих свинец, но и определение их фазового состава высокочувствительными методами анализа. Образцы ЭДМ, полученные на свинцовых анодах, рентгенографически представляют γ — разновидность MnO_2 . В некоторых из них обнаруживается линия с $d = 3,11 - 2,12$ А, характеризующая $\beta = MnO_2$, а также наблюдающаяся у некоторых оксидов свинца (PbO_2 , PbO). Рентгенографическим методом идентификация таких образцов затруднена.

Изучение образцов ЭДМ проведено под поляризационным микроскопом и методом оптической эллипсометрии, основанном на изучении изменения поляризации света при его взаимодействии с поверхностью твердого тела [3—5]. Такие оптические параметры, как главный азимут (ψ), главный угол падения (φ), показатель преломления (n), показатель поглощения (k) и отражательная способность (R , %) определены с помощью микроэллипсометра специальной конструкции по способу Вустера [3] в полированных брикетах, изготовленных из порошков MnO_2 и полистирола. В отличие от однофазных образцов ЭДМ ($\gamma - MnO_2$), полученных на титановых анодах [1], во всех исследованных образцах, содержащих свинец в количестве от 0,08% до

2,00%, обнаружено наличие трех фаз (рис. 1, табл. 1). Одна из фаз состоит из ярких изотропных частиц неправильной формы, другая — менее яркая, желтоватая, — проявляет слабую анизотропию. Третья фаза — очень яркая, обладает металлическим блеском, проявляет сильную анизотропию. При просмотре полированного брикета под микроскопом эта фаза обнаруживается как в виде отдельных удли-



Рис. 1. Микрофото образца ЭДМ, содержащего свинец в количестве 1%. Увеличение 140

ненных частиц, так и в виде включений в две вышеописанные фазы. В таблицу 1 сведены оптические показатели фаз, обнаруженных в образце ЭДМ, содержащем свинец в количестве 1%. Первая фаза по оптическим показателям и по морфологии (на основании ранее проведенных исследований диоксида марганца [1, 2]) идентифицируется как электролитический γ - MnO_2 . Вторая фаза по оптическим показателям, измеренным на изотропном сечении, может быть отнесена к образцам γ - MnO_2 , но в отличие от них у нее наблюдается заметное увеличение главного азимута — $\bar{\psi}$, который является мерой светопо-

Таблица 1

Оптические показатели фаз, обнаруженных в образце ЭДМ, содержащем свинец в количестве 1%

№№	Оптические показатели для двух разных сечений при $\lambda=579$ нМ				
	$\bar{\psi}$	$2\bar{\psi}$	n	κ	R, %
1	70°25'	17°35'	2,60	0,28	24,4
	70°22'	17°6'	2,67	0,29	24,4
2	66°12'	21°5'	2,11	0,33	17,0
	70°30'	24°12'	2,58	0,40	25,8
3	71°53'	20°60'	2,87	0,33	27,7
	64°30'	32°5'	1,77	0,52	17,2

глощения, а также электропроводности кристалла. Эта фаза идентифицирована нами, как соединение в виде твердого раствора диоксида марганца с низшими оксидами марганца и оксидами свинца. Третья фаза на основании данных литературы [6] идентифицирована как окисленный свинец, или окисленный лишь с поверхности, покрытый защитной нестехиометричной оксидной пленкой. Результаты изучения

фазового состава образцов ЭДМ, полученных на свинцовых анодах, с использованием метода оптической эллипсометрии дают возможность предполагать, что свинец может содержаться в образцах не только в виде механической примеси, но и внедряться в кристаллическую решетку диоксида марганца в процессе образования на аноде.

Метод оптической эллипсометрии может быть рекомендован для использования при фазовом анализе ЭДМ в целях оценки его качества для элементной промышленности.

Институт неорганической химии
и электрохимии АН ГССР

Поступило 18.01.1984

მ. კაჩიბაია, ლ. ჯაპარიძე

ბაჰიის ანოდზე მიღებული ელექტროლიზური მანგანუმის
დიოქსიდის ნიმუშების ფაზური შედგენილობის შესწავლა
ელიფსომეტრული მეთოდით

რეზიუმე

ელიფსომეტრული მეთოდით შესწავლილია ტყვიის ანოდებზე მიღებული ელექტროლიზური მანგანუმის დიოქსიდის ნიმუშების შედგენილობა. ფაზური შედგენილობა განსაზღვრულია ისეთი ოპტიკური მაჩვენებლების გამოყენებით, როგორცაა გარდატეხის მაჩვენებელი (n), შთანთქმის მაჩვენებელი (χ) და სხვა (ψ , φ , R , %).

მანგანუმის დიოქსიდის გამოსაკვლევ ნიმუშებში დადგენილია სამი ფაზის არსებობა. ერთ-ერთი მათგანი იდენტიფიცირებულია როგორც γ - MnO_2 , ხოლო ორი დანარჩენი ფაზის ოპტიკური ანალიზი გვაძლევს საშუალებას ვივარაუდოთ, რომ ტყვია ნიმუშებში არა მარტო მექანიკური მინარევების სახით შეიძლება გვექონდეს, არამედ იგი მანგანუმის დიოქსიდის თვით კრისტალურ მესერში ჩაერთოს მისი მიღების დროს.

ელიფსომეტრული მეთოდი რეკომენდებულია ელექტროლიზური მანგანუმის დიოქსიდის ნიმუშების ფაზური შედგენილობის განსაზღვრისათვის მისი ხარისხის შესადარებლად ელემენტების წარმოებაში.

E. I. KACHIBAYA, L. N. JAPARIDZE

ELLIPSOMETRIC STUDIES OF THE PHASE COMPOSITION IN SAMPLES OF ELECTROLYTIC MANGANESE DIOXIDE OBTAINED ON LEAD ANODES

Summary

The ellipsometric method was used to study the phase composition in samples of electrolytic manganese dioxide obtained on lead anodes.

The phase identification was carried out against the principal azimuth (ψ), the principal angle of incidence (φ), the refractive index (n), the extinction coefficient (χ) and reflectivity (R , %). Three phases were found in the samples, one of them was identified as γ - MnO_2 . The analysis of optical indices of two other phases makes it possible to assume that lead can be found.

in samples not only in the form of a mechanical admixture, but it is incorporated in the MnO_2 crystal lattice during its formation on the anode.

The method of optical ellipsometry is recommended for use at the EMD phase analysis for its quality estimate for element industry.

ՏՈՒՆՆԵՐԵՆԻ — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Качибая Э. И., Ракчеев А. Д., Джапаридзе Л. Н. Сообщения АН ГССР, 1979, 95, 2, 353.
 2. Качибая Э. И., Ракчеев А. Д., Джапаридзе Л. Н. Известия АН ГССР, серия химическая, 1979, 5, 2, 186.
 3. Вустер У. Практическое руководство по кристаллофизике, М., 1958.
 4. Дичбери Р. Физическая оптика, М., 1965.
 5. Ракчеев А. Д. Автореф. докл. бюлл. МОИП, т. 72, отд. геолог., вып. 2, 1966.
 6. Бетехтин А. Г. Курс минералогии, М., Госгеолтехиздат, 1961.
-

УДК 666.11.01

Б. М. ЧАБАКАУРИ, Р. Н. КУХАРСКИЙ, В. Е. КОГАН

СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ В СИСТЕМЕ $PbO \cdot V_2O_5 - PbHal_2$

Оксигалогенидные стекла в последние годы привлекают все большее внимание, что обусловлено, в первую очередь, их уникальными электрическими и оптическими свойствами.

В то время, как галогенфосфатные стекла уже достаточно хорошо изучены и даже нашли сферу практического использования [1—3], разработка и исследование оксигалогенидных стекол не на фосфатной основе еще находятся в начальной стадии. Вместе с тем, их использование могло бы упростить технологию получения и создать новые материалы самого широкого назначения.

Ранее нами был изучен целый ряд оксигалогенидных систем на силикатной и боратной основе [4—6] и впервые была показана возможность сохранения в этих системах высоких концентраций галогенионов. В частности, в работе [6] приведены область стеклообразования и пределы изменения электрической проводимости в псевдобинарной системе $PbO \cdot V_2O_5 - PbHal_2$.

Настоящая работа посвящена определению областей стеклообразования и исследованию температурно-концентрационных зависимостей электрической проводимости в системе $PbO \cdot V_2O_5 - PbHal_2$, где $Hal = F, Cl, Br, I$.

Синтез стекол проводился в корундовых тиглях с покрытием, обеспечивающим резкое (не менее десятикратного) понижение перехода Al_2O_3 из тигля по сравнению с приводимыми в литературе [7] данными. По данным химического анализа для всех исследованных нами стекол содержание Al_2O_3 не превышало 1% по массе.

Примененная в работе методика синтеза позволила достигнуть высокой степени соответствия синтетического и аналитического составов стекол. Так, по данным химического анализа максимальное различие синтетического и аналитического содержания галогенов за счет их улетучивания из расплава в процессе варки составило: 1,45%; 0,2%; 0,46%; 0,86% (ат. %) для F; Cl; Br и I соответственно. Приведенные данные по улетучиванию галогенов относятся к наибольшему содержанию $PbHal_2$, для которых и отмечается максимальная летучесть галогенов.

Для рассматриваемой псевдобинарной системы области стеклообразования (области образования прозрачных однородных стекол) ограничены: 78% PbF_2 ; 12,5% $PbCl_2$; 15% $PbBr_2$ и 24,5% PbI_2 (мол. %).

На рис. 1 приведены данные по электрической проводимости (σ), энергии ее активации (E_a) и предэкспоненциальному множителю (σ_0) для стекол исследуемой системы. Характер зависимостей для хлорсодержащих стекол свидетельствует о том, что введенное в стекло количество хлор-ионов недостаточно для обеспечения в них анион-галогенидного переноса. Эти стекла характеризуются преимущественно протонной проводимостью, свойственной для бесщелочных стекол типа метабората свинца [8—10].

Что касается стекол с другими типами галоген-ионов, то характер полученных зависимостей говорит о том, что при концентрациях галогенидов свинца порядка 10 мол.% наблюдается переход от протонной проводимости к проводимости, обусловленной как протонами, так и галогенид-ионами, причем доля последних в электропереносе возрастает по мере увеличения концентрации галогенидов свинца. Отмеченное

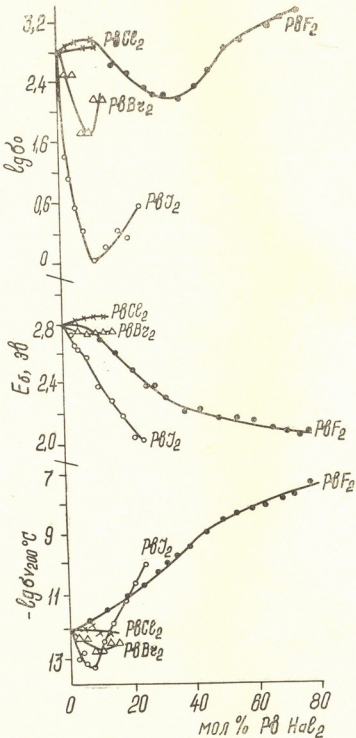
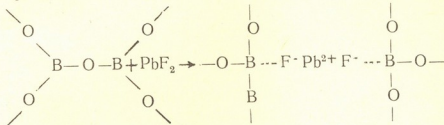


Рис. 1. Концентрационная зависимость электрической проводимости (σ), ее энергии активации (E_a) и предэкспоненциального множителя (σ_0) стекол системы $PbNa_2$: (●)— PbF_2 ; (×)— $PbCl_2$; (Δ)— $PbBr_2$; (○)— PbI_2

выражается в наличии экстремумов или перегибов на полученных зависимостях при содержании $PbNa_2$ 10 мол.%. На справедливость этого высказывания указывает проведенная нами оценка чисел переноса галоген-ионов в рассматриваемых стеклах и уменьшение интен-

სივნიტი პოლსი პოგლოწიენი პრი 2900—3200 ნმ პო მერე უვლიწიენი სოწრენი $PbHal_2$ ნიხ.

დია ფტოსოწრენი სტეკოლ ნი ვსეხ ვიწიწიენი (რის. 1) ნიბლიდუიწი პერეგიბი, ლიბო ექსტრემუმი ი პრი სოწრენი პორიკი 30—50 მოლ.%. დანიი ფიქტ ხორშო ინტერპრეტირუიწი იწიენი სტრუქტურნი რილი ფტორ-იონოვ პო მერე უვლიწიენი სოწრენი ვ სოსტე-ვე PbF_2 . ესი დო 30 მოლ. % PbF_2 ვსე იონი ფტორი ივლიწიენი ნე მოსტიკო-ვიმი, თ. ე. პრიწიენი უწიენი ვ პროწესე ელექტროპერენოსი, თო პრი ბო-ლე ვიწიწი კონწრენიციი ფტორიდი სვიწიი წიწი ფტორ-იონოვ ვ რე-ზულტატი რეიქციი



ვიწიენი უწიენი მოსტიკოვი იონოვ, კოწრენი ნე პრიწიენი უწიენი ვ პროწესე ელექტროპერენოსი.

ინსტიტუტი კიბერნიტიკი ან გსსრ

პოსტუილო 31.11.1983

ბ. ჩიბიკაური, რ. კუხარსკი, ვ. კოგანი

მიწიწი წარმოქმენი დი ელექტროგამტარობი სისტემიწი $PbO \cdot B_2O_3 - PbHal_2$

რეზიუმე

უწიწიწიწილია მიწიწი წარმოქმენი უბანი ფსევდობინარულ სისტემიწი $PbO \cdot B_2O_3 - PbHal_2$.

მიღწეულია მიწიწიწიწი სინთეზირებული დი ანალიზური შედგენილობეწიწი მიალი შესაბამისობი.

უწიწიწიწილია ელექტროგამტარობიწი დამოკიდებულება ტემპერატურისი დი კონწრენიციისიგან, რიცი აწიწიწილია გამტარობიწი ხასიოთის ცვლილებიწი დი აგრეთვე ფტორ-იონიწი როლიწი მიწიწი სტრუქტურაწი ტყვიის პილოგენილებიწი კონწრენიციისი მატებისი.

B. M. CHABACAURI, R. N. KUKHARSKY, V. E. KOGAN

THE GLASSFORMATION AND ELECTRIC-CONDUCTIVITY IN $PbO \cdot B_2O_3 - PbHal_2$ SYSTEM

Summary

The glassformation range of pseudobinary system was investigated. A high correspondence of synthetic and analytical compositions of glasses was achieved.

The temperature-concentration dependences of electric conductance were studied, the character of which was explained by the change of conductance nature and also by role of fluorine-ion in the structure of glasses with the increase of lead halogens concentration.

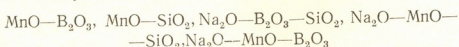
1. Петровский Г. Т., Галант В. Е., Урусевская Л. Н. ДАН СССР т. 257. № 2, с. 374—377.
2. Халилев В. Д. Фосфатные стекла. В кн.: Свойства и разработка новых оптических стекол, Л., 1977, с. 62—90.
3. Пронкин А. А. Автореферат докт. дисс., Л., 1979.
4. Коган В. Е., Пронкин А. А. Сб. научных трудов научно-технического объединения «Грузинистром», Тбилиси, 1980, с. 73—81.
5. Коган В. Е., Пронкин А. А. Тезисы докладов и сообщений VII Всесоюзного совещания по стеклообразному состоянию, Л., 1981, с. 152—153.
6. Евстропьев К. К., Коган В. Е., Пронкин А. А., Кекелия Д. И., Гиоргадзе З. И., Салуквадзе Н. А., Чабакаури Б. М. Тезисы докладов Всесоюзной конференции «Ионоселективные электроды и ионный транспорт», Л., 1982, с. 121.
7. Орлова М. А., Халилев В. Д. Физика и химия стекла, 1984, т. 10, № 2, с. 245—247.
8. Хьюз К., Изард Д. О. В кн.: Физика электролитов. Под ред. Дж. Хладника, М., 1978, с. 371—422.
9. Евстропьев К. К., Пронкин А. А. Транспортные процессы в диэлектриках, Л., 1977, 52 с.
10. Евстропьев К. К., Иванов И. А., Петровский Г. Т., Пронкин А. А. ЖПХ, 1978, т. 51, № 5, с. 985—991.

УДК 666.11.01

М. Т. РАЗМАДЗЕ, А. В. САРУХАНИШВИЛИ

СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ $\text{Na}_2\text{O} - \text{MnO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Частные двухкомпонентные и трехкомпонентные системы:



с точки зрения стеклообразования изучены в работах [1—4]. Установлены довольно обширные области стеклообразования, а также свойства большинства составов стекол.

Изучение протяженности границ стеклообразования в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{MnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ выполнено впервые и имеет значение для синтеза марганецсодержащих стекловидных покрытий без использования каких-либо суспендирующих добавок.

Синтез стекол производился в корундизовых тиглях емкостью 100 г и шамотных ячееках, позволяющих получать стекла массой 0,5—1,0 г. В качестве сырьевых материалов использованы кварцевый песок, сода (х. ч.), борная кислота (х. ч.) и карбонат марганца (х. ч.). Варка стекол производилась в электрических силтовых печах с естественной циркуляцией воздуха. Максимальная температура варки — 1300°, длительность варки — 15-30 мин.

Стеклообразное состояние контролировалось визуально, кристаллооптически и в ряде случаев измерением плотности стекол.

В работе представлены результаты исследования стеклообразования в разрезах 5, 15, 25 и 30 мол. % Na_2O концентрационного тетраэдра $\text{Na}_2\text{O}-\text{MnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (рис. 1).

По мере увеличения содержания Na_2O область стеклообразования несколько расширяется. Примечательно, что во всех разрезах получаются стекла со значительным содержанием MnO (в разрезе 1—

70 мол.%, II — до 60 мол.%, III — до 40 мол.% и в разрезе IV — до 30 мол.%).



Смещение границ стеклообразования в сторону уменьшения содержания MnO хорошо объясняется с точки зрения увеличения содержания модификаторов $Mn^{2+} + Na^+$, что приводит к расширению области стеклообразования за счет большего участия в ней компонентов-стеклообразователей ($SiO_2 + B_2O_3$).

Однако при оценке величин соотношения суммы модификаторов и суммы стеклообразователей ($\Sigma M/\Sigma C$), видно, что для получения предельных стекол достаточно 25 мол.% ΣC . Последнее находится в противоречии с установленным положением, что для получения стекол необходимо, чтобы соотношение $\Sigma M/\Sigma C = 1$, в противном случае невозможно образование стекол [5] — в системах идут процессы дальнейшей структурной ориентации, что приводит к повышению склонности расплавов к кристаллизации и, соответственно, к невозможности получения их в виде стекол.

Составы, ограниченные на рис. 1 пунктирными линиями, не должны давать стекла ввиду значений соотношения $\Sigma M/\Sigma C$ выше 1. Это

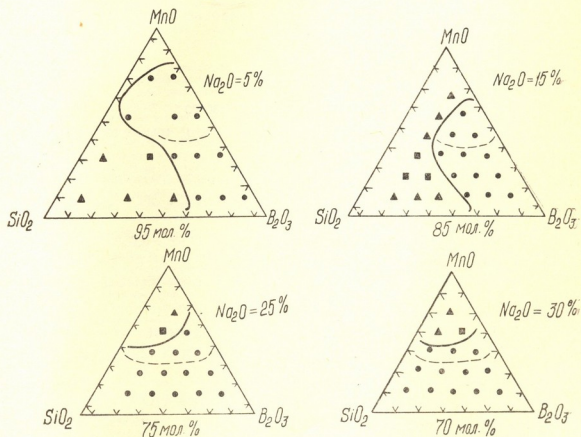


Рис. 1. Стеклообразование в системе $Na_2O-MnO-B_2O_3-SiO_2$.

● стекло, ■ ликвация, ▲ — кристаллизация.

противоречие преодолевается при принятии во внимание результатов работ [2]. Пересчет составов стекол на содержание Mn^{4+} по стехиометрической формуле магнетита Mn_2MnO_4 представлен в таблице 1. Результаты расчетов показывают, что увеличение протяженности областей стеклообразования можно считать следствием участия Mn^{4+} в образовании структурной сетки стекла.

Структурно-химический состав исследуемых стекол

Составы стекол	При наличии только Mn^{2+}			При наличии Mn^{2+} и Mn^{4+}			
	содерж. Na_2O , мол %	содерж. MnO , мол %	$\Sigma M/\Sigma C$	содерж. Na_2O , мол %	содерж. MnO , мол %	содерж. Mn_2O_3 , мол %	$\Sigma M/\Sigma C$
$0,5Na_2O \cdot 7MnO \cdot B_2O_3 \cdot 1,5SiO_2$	5	70	3,00	5	43,4	26,6	0,93
$0,5Na_2O \cdot 7MnO \cdot 2B_2O_3 \cdot 0,5SiO_2$	5	70	3,00	5	43,4	26,6	0,93
$0,5Na_2O \cdot 5MnO \cdot 3 \cdot B_2O_3 \cdot 1,5SiO_2$	5	50	1,22	5	31,0	19,0	0,56
$0,5Na_2O \cdot 5MnO \cdot 4B_2O_3 \cdot 0,5SiO_2$	5	50	1,22	5	31,0	19,0	0,56
$1,5Na_2O \cdot 5MnO \cdot 2,5B_2O_3 \cdot SiO_2$	15	50	1,85	15	31,0	19,0	0,85
$1,5Na_2O \cdot 4MnO \cdot 2,5B_2O_3 \cdot 2SiO_2$	15	40	1,22	15	24,8	15,2	0,66
$1,5Na_2O \cdot 4MnO \cdot 3,5B_2O_3 \cdot SiO_2$	15	40	1,22	15	24,8	15,2	0,66
$2,5Na_2O \cdot 4MnO \cdot 2,5B_2O_3 \cdot SiO_2$	25	40	1,85	25	24,8	15,2	0,99
$2,5Na_2O \cdot 3MnO \cdot 2,5B_2O_3 \cdot 2SiO_2$	25	30	1,22	25	18,6	11,4	0,77
$2,5Na_2O \cdot 3MnO \cdot 3,5B_2O_3 \cdot 2SiO_2$	25	30	1,22	25	18,6	11,4	0,77
$3Na_2O \cdot 3MnO \cdot B_2O_3 \cdot 3SiO_2$	30	30	1,50	30	18,6	11,4	0,94
$3Na_2O \cdot 3MnO \cdot 2B_2O_3 \cdot 2SiO_2$	30	30	1,50	30	18,6	11,4	0,94
$3Na_2O \cdot 3MnO \cdot 3B_2O_3 \cdot SiO_2$	30	30	1,50	30	18,6	11,4	0,94

На основе изучаемой системы синтезированы эмали для получения безглинистых шликеров.

Грузинский политехнический институт
им. В. И. Ленина

Поступило 28.07.1983

მ. რაზმაძე, ბ. სარუხანიშვილი

მინის წარმოქმნა $Na_2O-MnO-B_2O_3-SiO_2$ სისტემაში
რეზიუმე

$Na_2O-MnO-B_2O_3-SiO_2$ სისტემაში შესწავლილია მინის წარმოქმნის უბნები, რომლებიც წარმოდგენილია კონცენტრაციული ტეტრაედრის იზოკონცენტრაციულ ჭრილებზე.

ჩატარებული ექსპერიმენტებისა და გამოთვლების საფუძველზე გამოტანილია დასკვნა, რომ შესწავლილი სისტემის მინებში მანგანუმი ასრულებს ორმაგ როლს, რაც გამოწვეულია მანგანუმის იონის განსაზღვრული ვალენტური და კოორდინაციული მდგომარეობით.

M. T. RAZMADZE A. V. SARUKHANISHVILI

THE GLASSFORMATION IN $Na_2O-MnO-B_2O_3-SiO_2$ SYSTEM

Summary

The extent of glassformation limits in $Na_2O-MnO-B_2O_3-SiO_2$ system has been studied. Its of great importance for the synthesis of manganese containing glassy coverings of metals.

The synthesis of glasses was processed in corundine crucible; the temperature of boiling—1300°, time of boiling—15—30min.

The influence of Mn^{2+} and Mn^{4+} on the glassformation in the given system was pointed out.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Kutateladze K. C., Sarukhanishvili A. V., Gambashidze N. N., Cheishvili T. Sh. Proc. XI, Intern. on Glass, I, Prague, 1977, 279.
2. Сарухანიшвили А. В. Физика и химия стекла, 1979, 5, 530.
3. Ota R., Kunugi M. Proc. XI Intern. on Glass, I, Prague, 1977, 249.
4. Imaoka M. Advances on Glass Technology, pt. 1, New York, 1962, 149.
5. Аппен А. А. Химия стекла, Л., 1974.



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

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

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

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

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

Резюме и реферат не должны содержать без пояснения термины и формулы, смысл которых можно понять только из текста статьи.

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

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

6. Формулы и буквенные обозначения должны быть написаны 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 рисунка, вынося номер рисунка на поля. На обороте каждого рисунка карандашом должны быть написаны фамилии авторов, заглавие статьи, к которой относится рисунок. Рисунки и таблицы должны быть представлены в двух экземплярах (в напечатанном конверте).

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

Цитируемая литература приводится в следующем порядке:

а) для журнальных статей: фамилии и инициалы всех авторов, название журнала, год, том, номер (серия), страница;

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

При ссылке на патентную литературу указываются фамилия автора, наименование охранного документа, его номер, название страны (в скобках), сведения об издании, в котором опубликован документ.

Ссылки на неопубликованные работы (кроме диссертаций) не допускаются.

Использованная литература должна быть расположена в порядке последовательности цитирования.

9. Обозначение и сокращение физических величин должны соответствовать Международной системе единиц «СИ». Кроме них можно использовать лишь единицы, допускаемые к применению наравне с единицами СИ.

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

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

12. 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.

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

Редакция бесплатно выдает авторам 12 отдельных оттисков статьи.

Цена 90 коп.

6 152/154

Индекс

76203



НАЦИОНАЛЬНАЯ

БИБЛИОТЕКА СССР