

784-3  
1984



ISSN—0132—6074

საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე  
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИНСКОЙ ССР  
PROCEEDINGS OF THE ACADEMY OF SCIENCES  
OF THE GEORGIAN SSR

ქიმიკა

საჩინა  
სერია

ХИМИЧЕСКАЯ

1984 N 2

თბილისი - ტომი  
TBILISI - TOM  
VOL.

10

CHEMICAL SERIES



საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე  
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИНСКОЙ ССР



17.837

# ქიმიის სერია СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ტომი 10, № 2  
Том

ჟურნალი დაარსდა 1975 წელს  
Журнал основан в 1975 году

გამომცემლობა „მეცნიერება“ თბილისი  
ИЗДАТЕЛЬСТВО «МЕЦНИЕРЕБА» ТБИЛИСИ 1984

კ. მარქსის სხ. სეკ. სსრ  
სახელმწიფო ბიბლიოთეკა

**რედაქციის მისამართი:**

380060, თბილისი-60, კუტუზოვის ქ. 19, ოთახი 16.  
ტელ. 37-86-82

**Адрес редакции:**

380060, Тбилиси-60, Кутузова, 19, комната 16.  
тел. 37-86-82

Корректор К. Кантария

Сдано в набор 18.03.84; подписано к печати 28.06.1984; УЭ 08958; формат  
бумаги 70×108<sup>1</sup>/<sub>16</sub>; бумага № 1; высокая печать; усл. печ. л. 7,0; уч.-изд. л. 5,7;  
тираж 1070; заказ 1579; 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. მელიქაძე, ნ. ფირცხალავა-ე. ქემერტელიძე, გ. ციციშვილი (რედაქტორი), პ. ცისკარიშვილი, კ. ჯაფარიძე (რედაქტორის მოადგილე).

პასუხისმგებელი მდივანი ვ. შუბლაძე

### РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Р. И. Агладзе, А. Ш. Авалиани, Т. Г. Андрикошвили (зам. редактора),  
Ф. И. Броучек (ученый секретарь), К. Г. Джапаридзе (зам. редакто-  
ра), Э. П. Кемертелидзе, Л. Д. Меликадзе, Н. И. Пирцхалава, Ф. Н. Та-  
вадзе, 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

ჟურნალი გამოდის 3 თვეში ერთხელ  
Журнал выходит раз в 3 месяца

შ ი ნ ა ა რ ს ი

არაორბანული და ანალიზური ძივია

ციკლიშვილი მ., მიქაძე ი., კრელაშვილი მ., ყორჟოლიანი ნ., კალანდარიშვილი დ. II ჯგუფის მეტალთა კომპლექსნაერთები სულ- ფანილამიდებთან	91
მოდებაძე მ., დავითაშვილი ე. ტულიუმის ოქსალატური ნაერთების სინთე- ზი და ზოგიერთი თვისებები	98

ფიზიკური ძივია

ციციშვილი გ., ანდრონიკაშვილი თ., გამისონია მ., რუსაძე ა. იონმიმოცვლითი პროცესის შესწავლა მყვე ნიადაგებში ცეოლითის თანაობისას	102
ბორესკოვი გ. მყარი კატალიზატორების თვისებების ცვლილება სარეაქციო არის ზეგავლენით და მათი ზეგავლენა ჰეტეროგენული კატალიზის რეაქციის კინეტიკაზე	114
ანელი ჯ., თოფჩიაშვილი მ., ხანანაშვილი ლ. მედეგი რადიკალების დიფუზია კარბონატდიმეთილისილოქსანურ ბლოკ-თანაპოლიმერებში	120
თურქაძე გ. ხელშემშლელი ელემენტთა ვალენტური მდგომარეობის გავლენა და მისი გათვალისწინების ხერხი რენტგენორადიომეტრული ანალიზის დროს	126
დონდაძე ბ., ლომთათიძე გ., ნადირაძე ა., ტარუდაშვილი ა. დაშქესანის რკინის მადნის კონცენტრატის საფუძველზე დამზადებული თუჯის ბურბუშელას შემცველი მონოკაშმების ბრიკეტების თბოფიზიკური თვისებები	113
სარუხანიშვილი ა. PbO-MnO-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ის სისტემის მინების აგებულების ზოგი- ერთი ასპექტი	140
ერისთავი ვ., ბახია ჯ., ჩიჩუა გ. ნიკელისა და კობალტის სორბციის კინე- ტიკის გამოკვლევა C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ფორმის AB-16, AB-17 და ЭДЭ-10 ანიონტებზე	146

ტექნოლოგია

გაფრინდაშვილი ვ., ბერიკაშვილი ი., ჯაოშვილი ო., გოგორი- შვილი რ., ანდლუღაძე შ., ქერქაძე ჯ. პირიტული ნაწივის კონ- ცენტრირებულ გოგირდმყავასთან გამოწვის პროცესის გამოკვლევა	152
--	-----

მოკლე წერილები

ავალიანი ა., დიმიტრიადი ვ. CaCl <sub>2</sub> -BaCl <sub>2</sub> სისტემის ლღობის დიაგრამა	155
ქაცარავა რ., ხარაძე დ., ავალიშვილი ლ. ზაალიშვილი მ. ჰეტე- როჯატეური პოლიმერები ბუნებრივი ამინომჟავების საფუძველზე. პოლიფუნქცი- ონალური პოლიამიდების სინთეზი პირომელიტის დიანჰიდრიდისა და N <sup>a</sup> , N <sup>e</sup> , -ბის-ტრიმეთილსილილიზინის ალკილური ეთერების საფუძველზე	157
შმულიოვიჩი ლ., ლაისტერი ა., შმულიოვიჩი ე., ლავრეცკა- ია უ., ვოლკოვა ლ., სარქისიანი დ. ნატრიუმის მარილის (სულფო- პროპილ-1)-4-ამინოპირიდინის სინთეზი და ფარმაკოლოგიური აქტიურობა	159

ქრონიკა

## СОДЕРЖАНИЕ

### НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Цкитишвили М. Г., Микадзе И. И., Чрелашвили М. В., Жоржوليани Н. Б., Каландаришвили Д. З. Комплексные соединения металлов II группы с сульфаниламидами . . . . .	87
Модебадзе М. Е., Давиашвили Е. Г. Синтез и некоторые свойства оксалатных соединений тулия . . . . .	93

### ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г., Гамисония М. К., Русадзе А. В. Изучение ионообменного процесса в кислых почвах при наличии цеолита . . . . .	99
Боресков Г. К. Изменение свойств твердых катализаторов под воздействием реакционной среды и их влияние на кинетику реакции гетерогенного катализа . . . . .	104
Анели Дж. Н., Топчиашвили М. И., Хананашвили Л. М. Диффузия стабильных радикалов в карбонатдиметилсилоксановых блок-сополимерах . . . . .	116
Туркадзе Г. Г. Влияние валентного состояния мешающих элементов и способ его учета при рентгенорадиометрическом анализе . . . . .	122
Гонгадзе Б. В., Ломтатидзе Г. А., Надирадзе А. А., Таругашвили А. С. Теплофизические свойства брикетов моношихт на основе дашкесанского железорудного концентрата, содержащих чугунную стружку . . . . .	129
Саруханишвили А. В. Некоторые аспекты строения стекол системы $PbO-MnO-B_2O_3$ . . . . .	135
Эристави В. Д., Бахия Д. Н., Чичуа Г. П. Исследование кинетики сорбции никеля (II) и кобальта (II) на анионитах АВ-16, АВ-17 и ЭДЭ-10 в $C_2O_4$ -форме . . . . .	142

### ТЕХНОЛОГИЯ

Гаприндашвили В. Н., Джаошвили О. А., Гогоришвили Р. П., Андгуладзе Ш. Н., Керкадзе Д. В. Исследование процесса прокаливания огарка с концентрированной серной кислотой . . . . .	148
---	-----

### КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Авалиани А. Ш., Димитриади В. Л. Диаграмма плавкости системы $CaCl_2 - BaCl_2$ . . . . .	154
Кацарава Р. Д., Харадзе Д. П., Авалишвили Л. М., Заалишвили М. М. Гетероцепные полимеры на основе природных аминокислот. Синтез полифункциональных полиамидов на основе пиромеллитового диангирида и алкиловых эфиров $N^3, N^e$ - бис-триметилсилиллизина . . . . .	156
Шмуйлович Л. М., Лайхтер А. Л., Шмуйлович Е. Л., Лаврецкая Э. Ф., Волкова Л. И., Саркисян Д. А. Синтез и фармакологическая активность натриевой соли (сульфопропил-1)-4-аминопиридина . . . . .	158

### ХРОНИКА

## CONTENTS

### INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

Tskitishvili M. G., Mikadze I. I., Chrelashvili M. V., Zhorzholiani N. B., Kalandarishvili D. Z. Complex compounds of the II group metals with sulphanilamides . . . . .	91
Mødebadze M. E., Davitashvili E. G. Synthesis and some properties of thulium oxalate compounds . . . . .	98

### PHYSICAL CHEMISTRY

Tsitsishvili G. V., Andronikashvili T. G., Gamisonia M. K., Rusadze A. V. The study of ionexchange process in acid soils in the case of zeolites content . . . . .	102
Boreskov G. K. The change of qualites of solid catalysts under the influence of reaction medium and their effect on the kinetics of heterogenous catalysis reaction . . . . .	114
Aneli D. O., Topchiashvili M. I., Khananashvili L. M. The diffusion of stable radikals in carbonated-imethyloxane block copolymers . . . . .	121
Turkadze G. G. Effect of the valent state of interfering elements and the way of taking it into account at roentgenoradiometric analysis . . . . .	127
Gongadze B. V., Lomtadidze G. A., Nadiradze A. A., Tarugashvili A. S. Thermal properties of monoblend briquettes on the basis of Dashkesan iron-ore concentrate containing foundrypig iron chips . . . . .	134
Sarukhanishvili A. V. Some aspects of the structure of the system $PbO-MnO-B_2O_3$ . . . . .	140
Eristavi V. D., Bakhiya D. N., Chichua G. P. Studies of kinetics of sorption of nickel (II) and cobalt (II) on anionates AB-17, AB-16 and EDE-10 in $C_2O_4$ form . . . . .	147

### TECHNOLOGY

Gaprindashvili V. N., Jaoshvili D. A., Gogorishvili R. P., Andguladze Sh. N., Kerkadze D. V. Studies of the processes of calcination of pyrite cinders with concentrated sulfuric acid . . . . .	112
--	-----

### SHORT COMMUNICATIONS

Avaliani A. Sh., Dimitriadi V. L. Meltability diagram of $CaCl_2-BaCl_2$ system . . . . .	155
Katsarava R. D., Kharadze D. P., Avalishvili L. M., Zaalishvili M. M. Hetero-chain polymers on the base of natural amino acids synthesis of polyfunctional polyamides on the base of pyromellitic dianhydride and $N^{\epsilon}$ , $N^{\epsilon}$ -bis-trimethylsilyllysine alkyl esters . . . . .	157
Shmuylovich L. M., Likheter A. L., Shmuylovich E. L., Lavretskaya A. F., Volkova L. I., Sarkesyan D. A. Natrium salt (sulfiopropil-1)-4-aminopiritin synthesis and pharmacological activity . . . . .	159

### CHRONICLE

---



## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.49:546.4:547.551.525.211.1

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

### КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕТАЛЛОВ II ГРУППЫ С СУЛЬФАНИЛАМИДАМИ

Координационные соединения металлов с сульфаниламидами давно привлекают внимание широкого круга ученых как своими характерными химическими свойствами и строением, так и возможностью использования этих комплексов в медицине [1—3].

В литературе отсутствуют сведения о комплексных соединениях магния, кальция, стронция и бария с сульфаниламидами.

Целью нашей работы является синтез соединений металлов II группы с сульфаниламидами, изучение их состава и свойств различными физико-химическими методами, а также выявление влияния структуры лиганда на образование соединений.

Для нашего исследования были взяты следующие сульфаниламиды: сульфадимезин (SH), норсульфазол (LH), сульфадиметоксин (FH) и сульфацилидин (RH), а из металлов — магний, кальций, стронций и барий. Взаимодействие сульфаниламидов с солями этих металлов изучалось в щелочной среде.

К раствору 0,22—0,54 г  $MX_2 \cdot nH_2O$  (M—Mg, Ca, Sr, Ba; X —  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ; n = 0—7) в 15 мл воды добавляли 1,02—1,24 г АН (АН — SH, LH, FH, RH), растворенного в 20 мл воды с добавлением аммиака (молекулярное соотношение 1 : 2), рН раствора — 8. Полученный прозрачный раствор отстаивали при комнатной температуре. На другой день выделялся осадок белого цвета, который отфильтровывали и промывали водой.

По результатам химического анализа полученные соединения имеют общую формулу  $MA_2 \cdot nH_2O$  (n = 0,5—9).

Соединения типа  $MA_2 \cdot nH_2O$  (n = 0,5—9) в воде плохо растворимы, а в органических растворителях не растворимы, являются неэлектролитами, на воздухе устойчивы. При нагревании, кроме соединений Ba с LH, SH и RH и Mg с FH, плавятся, а свыше 200° — разлагаются (табл. 1).

Таблица 1  
 Некоторые физико-химические свойства сульфаниламидатов металлов II группы

Соединения	рН раствора	$\mu$ (25) ом <sup>-1</sup> см <sup>2</sup> моль <sup>-1</sup>	ПР	Т. пл., °С	Удельный вес
MgL <sub>2</sub> ·7H <sub>2</sub> O	7,10	22,16	4,05·10 <sup>-4</sup>	65	1,518
CaL <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	6,50	11,56	3,42·10 <sup>-3</sup>	90	1,476
SrL <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	6,70	18,97	2,25·10 <sup>-3</sup>	85	1,621
BaL <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	6,85	17,52	1,88·10 <sup>-3</sup>	—	2,333
CaS <sub>2</sub> ·2,5H <sub>2</sub> O	6,75	10,63	2,04·10 <sup>-3</sup>	92	1,860
SrS <sub>2</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O	6,75	9,71	1,80·10 <sup>-3</sup>	80	1,878
BaS <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	7,05	13,53	1,24·10 <sup>-3</sup>	—	1,782
MgF <sub>2</sub> ·9H <sub>2</sub> O	7,15	19,50	6,33·10 <sup>-5</sup>	—	1,890
CaF <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	7,00	6,79	2,49·10 <sup>-3</sup>	70	1,517
SrF <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	6,60	7,12	1,88·10 <sup>-3</sup>	67	1,509
BaF <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	6,35	6,25	1,45·10 <sup>-3</sup>	95	1,455
SrR <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	7,80	21,68	—	82	1,772
BaR <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O	7,65	29,37	—	—	1,814

Термическая устойчивость синтезированных соединений была изучена на дериватографе системы Паулик, Паулик, Эрдей. Скорость нагрева 5 град/мин.

Исследование показало, что эти соединения сперва плавятся, затем при эндотермических эффектах (100—205°) дегидратируются, а при экзотермических эффектах / (380—500°) и (580—730°) / отщепляют ступенчато по одной молекуле лиганда с разложением до оксидов металлов.

Установлено, что вышеупомянутые соединения термически весьма устойчивы. В зависимости от комплексообразователя термостойкость увеличивается в ряду:  $Mg < Ca < Sr \approx Ba$ .

Для установления индивидуальности синтезированных соединений типа  $MA_2 \cdot nH_2O$  были получены их дифрактограммы, снятые на рентгенодифрактометре ДРОН—2. При этом было использовано излучение меди ( $Cu\alpha, \beta$ )  $\lambda = 1,537396 \text{ \AA}$ . Интенсивность отражения на дифрактограмме ( $I$ ) оценивалась визуально. Межплоскостные расстояния ( $d$ ) находили по таблицам [4]. Сравнение дифрактограмм сульфаниламидов и их соединений с металлами показывает, что в дифрактограммах последних отсутствуют линии, характерные для лиганда. Это указывает на индивидуальность синтезированных соединений. Результаты расшифровки дифрактограмм сульфадиметоксина и его соединений с  $Ca, Sr, Ba$  приведены в табл. 2, где  $Q_{hkl}^0$  — угол отражения. Дифрактограммы остальных сульфаниламидов и их соединений с металлами II группы характеризуются указанными в табл. 4 наборами относительных интенсивностей и межплоскостных расстояний. Из табл. 2 видно, что соединения стронция и бария изоструктурны.

Устойчивость, а также состав комплексов сульфаниламидов с  $Mn$  и металлами II группы ( $Mg, Ca, Sr$  и  $Ba$ ) изучены в растворах в щелочной среде (рН 8—9) по методу, приведенному в работе [5]. Смесь

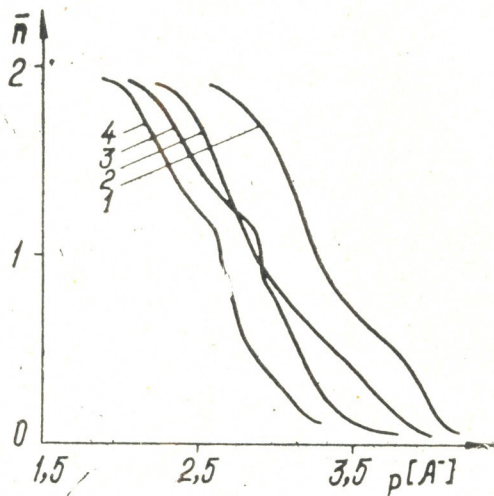


Рис. 1. Функция образования комплексных соединений кальция с сульфаниламидами:  
1 — RH; 2 — SH; 3 — FH; 4 — LN

2,5 · 10<sup>-3</sup> моль/л  $MCl_2 \cdot nH_2O$  и 5 · 10<sup>-3</sup> моль/л сульфаниламида (SH, LH, FH, RH) титровали 1,28 · 10<sup>-2</sup> моль/л раствором NaOH при рН 8—9. Константы устойчивости определяли из графика (координаты  $\bar{p}$  —  $p[A^-]$ ). Значения  $p[A^-]$  при  $\bar{p} = 0,5$  и  $1,5$  равны логарифмам констант устойчивости. На рис. 1 приведены функции образования соединений кальция с сульфаниламидами. Эти кривые аналогичны и для соединений других металлов ( $Mn, Mg, Sr, Ba$ ). Из рис. 1 видно, значения  $\bar{p}$  изменяются от 0,1 до 0,9, что позволяет предположить наличие в исследуемом растворе соединений  $MA^+$  и  $MA_2$ . Перегибы на графике указывают на ступенчатое комплексообразование. Значения логарифмов констант устойчивости ( $lgK$ ) соединений  $Mn, Mg, Ca, Sr, Ba$  с сульфаниламидами находятся в пределах 2,11—3,98. По значениям  $lgK$  составлен ряд констант устойчивости сульфаниламидатов: по лигандам —  $RH \rightarrow SH \rightarrow FH \rightarrow LN$  а по металлам —  $Mn > Mg > Ca > Sr > Ba$ . Установлено, что константы устой-



чивости этих соединений находятся в линейной зависимости от логарифма констант диссоциации сульфаниламидов.

Как известно [6], устойчивость сульфаниламидных соединений зависит от устойчивости донорно-акцепторных связей  $M-O$  и  $M-N$ . Очевидно так же, что наличие метильной и метоксильной групп уменьшают  $M-N$  связь. Но, как видно, значения  $\lg x$  мало изменяются, т. е.  $CH_3-$  и  $OCH_3-$  группы не могут влиять на устойчивость комплексов. Вероятно, их влияние компенсируется увеличением основных свойств атома азота гетероцикла и уменьшением кислотных свойств  $NH_2$  группы, так как оба эти фактора увеличивают устойчивость комплексных соединений.

Таблица 2

Относительные интенсивности (I) и межплоскостные расстояния (d) для FH и его соединений с металлами II группы

Соединения	$Q_{hkl}^{\circ}$	$I_{hkl}$	$d_{hkl}$	Соединения	$Q_{hkl}^{\circ}$	$I_{hkl}$	$d_{hkl}$
FH	6,85	5,0	6,4544	$CaF_2 \cdot 3H_2O$	6,85	5,5	6,4544
	7,18	6,0	6,1502		7,18	5,7	6,1502
	9,68	2,7	4,5716		7,60	5,7	5,8122
	10,65	3,4	4,1633		9,68	3,0	4,5716
	13,60	1,3	3,2691		10,65	3,2	4,1633
	—	—	—		13,60	2,0	3,2691
$SrF_2 \cdot H_2O$	9,37	3,7	4,7265	$BaF_2 \cdot 2H_2O$	9,37	4,0	4,7265
	10,25	3,2	4,3240		10,25	3,6	4,3240
	10,50	3,0	4,2181		10,50	3,0	4,2181
	11,37	2,7	3,9026		11,37	2,8	3,9026
	12,25	2,8	3,6258		12,25	2,8	3,6258
	12,75	3,6	3,4857		12,75	3,7	3,4857
	13,50	2,0	3,2928		13,50	2,2	3,2928

Определены термодинамические функции — свободная энергия ( $\Delta G$ ), энтальпия ( $\Delta H$ ) и энтропия ( $\Delta S$ ) реакций комплексообразования сульфаниламидов с  $Mn$ ,  $Mg$ ,  $Ca$ ,  $Sr$ ,  $Ba$ . Эти функции были вычислены по температурным изменениям констант устойчивости [7, 8]. Были определены также константы диссоциации ( $pK_a$ ) сульфаниламидов при температурах 25, 35, 45, 55°. Установлено, что при повышении температуры  $pK_a$  лигандов мало увеличиваются (на 0,12 — 0,2 единицы).

Величины констант устойчивости соединений металлов II группы и марганца с сульфаниламидами определены в интервале температур 298—328K. Для всех металлов с повышением температуры наблюдается незначительное уменьшение констант устойчивости. Это свидетельствует о небольшом изменении прочности комплексов ( $MA^+$ ,  $MA_2$ ), образование которых предполагается в данной системе. При изменении температуры зависимость между  $\lg x$  и  $pK_a$  остается прямолинейной.

Для расчета термодинамических функций ( $\Delta G$ ,  $\Delta H$  и  $\Delta S$ ) пользовались уравнениями [7, 8]:

$$\Delta G = -4,575T \lg x; \quad \frac{\alpha \lg x}{\alpha \left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta H}{4,575}; \quad \Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$$

$\Delta H$  определяли графически по наклону угла прямой линии зависимости  $\lg x$  от  $1/T$  (рис. 2). Результаты расчетов термодинамических функций приведены в табл. 3.

Так как комплексообразованию благоприятствуют положительные изменения энтропии ( $\Delta S$ ) и отрицательные значения свободной энергии ( $\Delta G$ ), поэтому, исходя из полученных значений  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  и  $\Delta S$ , можно заключить, что в данном случае устойчивость комплексного иона



определяется в основном энтропийным фактором; реакции образования комплексов  $MA^+$  и  $MA_2$  экзотермичны; абсолютная величина  $\Delta H$  уменьшается от Mn к Ba, и это изменение невелико.

Энтальпии ( $\Delta H$ ) последовательных стадий комплексообразования для ассоциации с ионными лигандами в водных растворах лежат обычно в пределах между 0 и  $-5$  ккал/моль. В нашем случае  $\Delta H$  находится в пределах  $(-1,88) \rightarrow (-2,56)$ . Это значит, что сульфаниламиды в соединениях депротонированы.

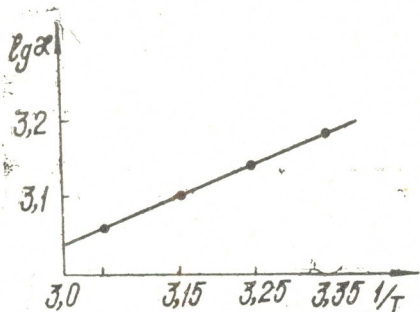


Рис. 2. Зависимость логарифма константы устойчивости от обратной температуры для сульфадиметоксината кальция

Положительная величина  $\Delta S$  меньше 10 э. е. указывает на внешне-сферный характер комплексообразования сульфаниламидов с металлами — Mn, Mg, Ca, Sr и Ba. Но так как значения  $\Delta S$  очень близки к 10 э. е. (в пределах 8—9) можно также высказать предположение, что сульфаниламиды вытесняют молекулы воды из внутренней сферы аквакомплексов, которые образованы вышеуказанными металлами из-за их большой тенденции к гидратации (эта тенденция уменьшается в ряду  $Mn > Mg > Ca > Sr > Ba$ ). Лиганд непосредственно взаимодействует с ионом металла и образует внутрикомплексные соединения. Это взаимодействие увеличивается от Ba к Mn. Положительное значение энтропии указывает также на то, что в комплексообразовании принимают участие депротонированные молекулы сульфаниламидов.

Таблица 3

Термодинамические функции комплексообразования сульфаниламидов с  $Mn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  при 308 К ( $\Delta G$  и  $\Delta H$ —в ккал/моль;  $\Delta S$ —в э. е.)

Лиганды	Mn			Mg			Ca			Sr			Ba		
	$-\Delta G$	$-\Delta H$	$\Delta S$	$-\Delta G$	$-\Delta H$	$\Delta S$	$-\Delta G$	$-\Delta H$	$\Delta S$	$-\Delta G$	$-\Delta H$	$\Delta S$	$-\Delta G$	$-\Delta H$	$\Delta S$
RH	5,55	2,72	9,19	5,43	2,71	8,83	5,30	2,65	8,60	5,19	2,61	8,38	5,12	2,56	8,31
SH	5,09	2,42	8,67	4,93	2,37	8,31	4,73	2,17	8,31	4,61	2,07	8,25	4,47	1,96	8,15
FH	4,89	2,31	8,38	4,73	2,18	8,28	4,42	1,90	8,18	4,20	1,73	8,02	4,14	1,70	7,89
LH	4,38	1,88	8,12	4,30	1,84	7,99	3,97	1,54	7,89	3,82	1,39	7,89	3,69	1,30	7,73

Известно [7], что для комплексообразования в случае ионов щелочноземельных металлов на изменение свободной энергии изменения энтальпии и энтропии влияют одинаково, причем наблюдается следующая последовательность:  $Mg > Ca > Sr > Ba$ . Это подтверждается и нашими экспериментами. В нашем случае получается такая же последовательность металлов:  $Mn > Mg > Ca > Sr > Ba$ .

На основе вышесказанного можно заключить, что металлы II группы образуют неустойчивые комплексы с сульфаниламидами. Комплек-



სობრავუიყა სპობუნაყა უმუნაყაყა ვ რაყა:  $Mg > Ca > Sr > Ba$ .  
 По этому ряду уменьшается также и тенденция образования кристаллогидратов.

ინსტიტუტ ფიზიყისი ი  
 ორგანიყისი ყიმიი  
 იმ. პ. გ. მელიყიშვილი  
 ან გსსრ

პოსტუპილო 13.07.1982

ა. ცაიტიშვილი, ი. მიყაძე, ა. ჰორჰოლიანი, დ. კალანდარიშვილი

**II ჯგუფის მეტალთა კომპლექსნაერთები სულფანილამიდებთან**

რეზიუმე

სინთეზირებულია  $MA_2 \cdot nH_2O$  ტიპის ახალი კომპლექსნაერთები, სადაც  $M—Mg, Ca, Sr, Ba; n=0,5÷9$ ; A—სულფადიმეზინი (SH), ნორსულფაზოლი (LH), სულფადიმეტოქსინი (FH), სულფაპირიდაზინი (RH). შესწავლილია ამ ნაერთების ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური თვისება. ჩატარებულია სულფანილამიდებთან II ჯგუფის მეტალთა და მანგანუმის კომპლექსწარმოქმნის თერმოგრაფიული, რენტგენოგრაფიული და პოტენციომეტრული გამოკვლევა 50% აცეტონ-ხსნარებში სხვადასხვა ტემპერატურის დროს. გამოთვლილია საფეხურებრივი მდგრადობის მუდმივები და თერმოდინამიკური ფუნქციები შესწავლილ სისტემაში წარმოქმნილი ნაერთებისათვის.

დადგენილია, რომ ნაერთები საერთო ფორმულით  $MA_2 \cdot nH_2O$  ხასიათდებიან ინდივიდუალობით. გამოვლენილია სულფადიმეტოქსინთან სტრონციუმი-სა და ბარიუმის ნაერთების იზოტრუქტურულობა.

ნაჩვენებია, რომ არაწყალხსნარებში კომპლექსწარმოქმნა მიმდინარეობს საფეხურებრივად. მდგრადობის მუდმივების მნიშვნელობა მცირდება რიგში  $RH > SH > FH > LH$ , ხოლო მეტალის მიხედვით —  $Mn > Mg > Ca > Sr > Ba$ .

დადგენილია, რომ თავისუფალი ენერჯის აბსოლუტური მნიშვნელობა იზრდება რიგში  $Mn > Mg > Ca > Sr > Ba$ . ამავე რიგში იზრდება სულფანილამიდის მიერ მეტალის ჰიდრატული გარსის დარღვევა და მათი უშუალო ურთიერთქმედება წყლის (გამხსნელის) მოლეკულების გამოძევებით აქცეკომპლექსებიდან.

გამოთქმულია მოსაზრება სინთეზირებული ნაერთების აღნაგობის შესახებ, რომ მათ მოლეკულებში შედიან სულფანილამიდთა დეპროტონირებული მოლეკულები.

M. G. TSKITISHVILI, I. I. MIKADZE, M. V. CHRELASHVILI,  
 N. B. ZHORZHOLIANI, D. Z. KALANDARISHVILI

**COMPLEX COMPOUNDS OF THE II GROUP METALS WITH SULPHANILAMIDES.**

Summary

The new complex compounds of  $MA_2 \cdot nH_2O$  type are synthesised, where  $M—Mg, Ca, Sr, Ba; n=0,5÷9$ ; A—sulphadimezin (SH), norsulphazol (LH), sulphadimethoxin (FH), sulphapiridazin (RH). Some physical—chemical properties of these complexes are studied. Thermographic and roentgenographic investigations are carried out.

The complexing of the II group metals and manganese with sulph-

nilamides in 50% acetone solutions were studied by potentiometric method at different temperatures. Stage constants of stability and thermodynamic functions of the formed complexes were computed in the studied systems. It was established, that the synthesised complexes are individual.

The izostructure of strontium and barium with sulphadimethoxyn was found out.

It is shown that complexing in non water solutions goes on in stages.

The meanings of stability constants decrease in the order  $RH > SH > FH > LH$  by lygands and  $Mn > Mg > Ca > Sr > Ba$  by metals.

It is established, that the absolute value of free energy increases in the line  $Mn > Mg > Ca > Sr > Ba$ .

The destruction of hydrate cover of metal by sulphanilamides and their interaction with the displacement of water molecules (of solvents) from inner sphere of metals increase in the same order.

The consideration that molecules of the synthesised complexes contain deprotoned molecules of sulphanilamides was suggested.

#### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Галецкий П. К., Шафранский В. Н., Фусу И. Л. Тезисы докл. III Всесоюзного совещания по химии коорд. соединений кобальта, никеля и марганца, Тбилиси, изд. «Мецნიერება», с. 46, 1974.
2. Шафранский В. Н. Фусу И. Л. ЖНХ, 19, вып. 8, 2195, (1974); 18, вып. 10, 2667, (1973).
3. Шафранский В. Н. Сб. докл. и сообщ. XI Менделеев. съезд по общ. и прикл. химии, М., изд. «Наука», 1, с. III, 1975.
4. Толкачев С. С. Таблицы межплоскостных расстояний, изд. «Химия», Л., 1968.
5. Цкитишвили М. Г., Микадзе И. И., Жоржолгани Н. Б., Чрелашвили М. В. Известия АН ГССР, серия химическая, 8, 4, 270, (1982).
6. Цкитишвили М. Г., Микадзе И. И., Жоржолгани Н. Б., Чрелашвили М. В. Координ. химия, 9, 3, 369, (1983).
7. Сб. Современная химия координационных соединений, М., изд. И.-Л., с. 27, 1963.
8. Склeнская Э. М., Карапетьянц М. Х. ЖНХ, 11, вып. 9, 2061, (1966).

УДК 546.667 : 547.461.2

М. Е. МОДЕБАДЗЕ, Е. Г. ДАВИТАШВИЛИ

## СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ОКСАЛАТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТУЛИЯ

Среди многочисленных соединений редкоземельных элементов (РЗЭ) особое место занимают оксалаты, которые имеют большое практическое значение, главным образом в аналитической химии и технологии получения РЗЭ.

В литературе имеется мало данных относительно деталей процесса образования, состава и свойств оксалатов тулия.

Недостаточно исследована и способность тулия образовывать нерастворимые комплексные оксалаты с оксалатами щелочных и других металлов.

Первое сообщение о синтезе комплексных оксалатов тулия встречается в работе [1]. Авторами, путем взаимодействия среднего оксалата тулия с раствором щавелевокислого калия при комнатной температуре получен оксалат тулия состава  $K[Tm(C_2O_4)_2] \cdot xH_2O$ .

Однако данные, касающиеся условий получения комплексного оксалата тулия, содержащего катионы других щелочных металлов, практически отсутствуют.

С целью выявления способности тулия к образованию комплексных оксалатов и изучения их состава и свойств было проведено исследование систем  $Tm(NO_3)_3 - M_2C_2O_4 - H_2O$  ( $M - H^+, Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+$ ) в водных растворах методом остаточных концентраций при 25°C. Работа представляется нам первой попыткой систематического исследования реакции образования оксалатных соединений тулия методом физико-химического анализа.

В качестве исходных растворов использовали 0,1 М раствор нитрата тулия и оксалаты щелочных металлов квалификации «х. ч.» Общий объем реакционной смеси поддерживали постоянным.

Мольное отношение оксалата к нитрату тулия, обозначаемое в дальнейшем через  $n$ , постепенно увеличивалось от 0,5 до 20,0.

Приготовление смесей исходных компонентов и изучение их взаимодействия производилось по методике, описанной ранее [2].

Термический и термогравиметрический анализ проводили на дериватографе системы Ф. Паулик, И. Паулик, Л. Эрдей на воздухе до 1000°C при скорости нагревания 10 град/мин и навеске 120—190 мг. Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре «Дрон—2» с применением неотфильтрованного медного излучения. Жидкую фазу анализировали на содержание тулия и оксалат-ионов и по результатам определения остаточных концентраций этих ионов рассчитывали состав выделенных в твердой фазе соединений.

Определение тулия производили следующим образом: аликвотную часть равновесного раствора выпаривали с серной кислотой досуха, сухой остаток растворяли в воде, тулий выделяли сперва аммиаком, а затем переосаждали щавелевой кислотой. Определение тулия закан-

чивали весовым методом в виде  $Tm_2O_3$ . Оксалат-ионы определяли титрованием 0,1N  $KMnO_4$ .

Результаты исследования систем  $Tm(NO_3)_3 - M_2C_2O_4 - H_2O$  методом остаточных концентраций представлены в табл. 1.

Таблица 1

Остаточные концентрации в системах  
 $Tm(NO_3)_3 - M_2C_2O_4 - H_2O$  (25°C,  $[Tm^{3+}] = 0,02$  г-ион/л)

п	Найдено $Tm^{3+}$ в растворе, г-ион/л. ·100	$n_1$	Найдено $Tm^{3+}$ в растворе, г-ион/л. ·100	$n_1$	Найдено $Tm^{3+}$ в растворе, г-ион/л. ·100	$n_1$	Найдено $Tm^{3+}$ в растворе, г-ион/л. ·100	$n_1$
	M=H <sup>+</sup>		M=Li <sup>+</sup>		M=Na <sup>+</sup>		M=NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	
0,5	1,46	1,48	1,43	1,42	1,48	1,46	1,46	1,44
1,0	0,75	1,47	0,73	1,45	0,74	1,49	0,75	1,48
1,5	не обнаруж.	1,5	не обнаруж.	1,48	0,14	1,58	не обнаруж.	1,47
1,75	"	1,5	0,04	1,58	0,12	1,85	"	1,73
2,0	"	1,5	0,07	1,67	не обнаруж.	1,99	"	1,98
2,5	"	1,5	0,14	1,95	"	2,00	"	2,0
2,75	"	1,5	0,19	2,00	—	—	"	2,0
3,0	"	1,5	0,23	2,02	—	—	"	2,0
4,0	"	1,5	0,44	2,03	не обнаруж.	2,05	"	2,0
10,0	"	1,5	2,00	—	0,24	2,07	0,11	2,01
M=K <sup>+</sup>			M=Rb <sup>+</sup>			M=Cs <sup>+</sup>		
0,5	1,59	1,90	1,44	1,50	1,49	1,45		
1,0	1,14	2,1	0,81	1,53	1,03	1,87		
1,5	0,67	2,1	0,08	1,54	0,54	2,00		
1,75	0,35	2,0	0,19	1,91	0,25	1,96		
2,0	не обнаруж.	1,99	не обнаруж.	1,97	не обнаруж.	1,99		
2,5	"	2,0	"	2,00	"	2,00		
4,0	"	2,05	"	2,00	"	2,00		
10,0	0,03	2,02	—	—	0,03	2,00		
20,0	0,12	2,06	—	—	0,61	2,00		

Значения величины отношения  $C_2O_4^{2-}$  к  $Tm^{3+}$  в твердой фазе ( $n_1$ ) показывают, что при взаимодействии ионов тулия с щавелевой кислотой во всем интервале исследованных концентраций образуется только одно соединение — средний оксалат тулия —  $Tm_2(C_2O_4)_3$ . Взаимодействие оксалата тулия с избытком щавелевой кислоты в системе не наблюдается.

Химический анализ твердых фаз, выделенных при  $n = 1,5$  и  $4,0$ , приведенный в табл. 2, подтверждает состав, установленный методом остаточных концентраций.

Результаты исследования системы  $Tm(NO_3)_3 - Li_2C_2O_4 - H_2O$  (табл. 1) методом остаточных концентраций показывают, что количество выпавшего в осадок тулия до  $n = 1,5$  возрастает пропорционально прибавленному количеству  $Li_2C_2O_4$ . На этом участке состав соединений отвечает формуле среднего оксалата тулия —  $Tm_2(C_2O_4)_3 \cdot 7H_2O$ . При дальнейшем увеличении  $n$  реакция протекает в твердой фазе; образовавшийся средний оксалат тулия взаимодействует с избытком  $Li_2C_2O_4$ , вследствие чего сперва от  $n = 1,75$  до  $n < 2,5$  выпадают осадки переменного состава, в которых  $n_1$  превосходит 1,5 и постепенно приближается к двум. При  $n = 2,5$  заканчивается формирование комплексной соли состава  $Li[Tm(C_2O_4)_2] \cdot xH_2O$  по следующей реакции:





Химический анализ осадков, выделенных в системах  
 $Tm(NO_3)_3 - M_2C_2O_4 - H_2O$

n	Найдено, %				Вычислено, %				Состав осадка
	M <sup>+</sup>	Tm <sup>3+</sup>	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	H <sub>2</sub> O	M <sup>+</sup>	Tm <sup>3+</sup>	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	H <sub>2</sub> O	
1,5 4,0	—	46,37	36,39	17,15	M = H <sup>+</sup> —	46,42	36,27	17,31	Tm <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 8H <sub>2</sub> O
2,5	1,68	38,07	39,91	20,18	M = Li <sup>+</sup> 1,57	38,23	39,83	20,37	Li[Tm(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ] · 5H <sub>2</sub> O
2,0	5,32	36,97	38,21	19,39	M = Na <sup>+</sup> 5,02	36,89	38,44	19,65	Na[Tm(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ] · 6H <sub>2</sub> O
2,0	4,83	44,21	46,04	4,83	M = NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 4,72	44,35	46,21	4,72	NH <sub>4</sub> [Tm(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ] · H <sub>2</sub> O
2,0	8,26	37,43	38,40	15,87	M = K <sup>+</sup> 8,57	37,05	38,59	15,79	K[Tm(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ] · 4H <sub>2</sub> O
2,5	16,83	32,87	34,62	15,66	M = Rb <sup>+</sup> 16,71	33,04	34,41	15,84	Rb[Tm(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ] · 4,5H <sub>2</sub> O
2,0	25,52	32,92	34,41	7,13	M = Cs <sup>+</sup> 25,86	32,88	34,26	7,00	Cs[Tm(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ] · 2H <sub>2</sub> O

Постоянство  $n_1$  показывает, что состав образующегося соединения не изменяется, но его растворимость с увеличением постепенно повышается, и при  $n = 10$  все взятое количество тулия переходит в раствор в виде координационно насыщенного комплекса —  $Li[Tm(C_2O_4)_2]$ , устойчивость которого растет с увеличением в растворе концентрации  $Li_2C_2O_4$ .

Результаты химического анализа твердой фазы, выделенной из системы при  $n = 2,5$ , приведены в табл. 2.

Реакция  $Tm(NO_3)_3$  с оксалатами  $Na^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ,  $NH_4^+$ , аналогично с системой с  $Li_2C_2O_4$ , протекает ступенчато с образованием среднего и комплексных оксалатов тулия (табл. 1).

Следует отметить, что в системе с  $K_2C_2O_4$  в отличие от систем с оксалатами других щелочных металлов при всех исследованных соотношениях между реагирующими компонентами ( $n = 0,5 - 20$ ) единственным продуктом реакции является комплексная соль состава  $K[Tm(C_2O_4)_2] \cdot xH_2O$ .

Тенденция щелочного металла внедряться в кристаллическую решетку труднорастворимого среднего оксалата тулия последовательно возрастает в ряду  $Li^+ \rightarrow Na^+ \rightarrow NH_4^+ \rightarrow Rb^+ \rightarrow Cs^+ \rightarrow K^+$ , что совпадает с данными авторов [3—5], наблюдавших такую же зависимость при внедрении щелочного металла в труднорастворимые ферроцианидные осадки различных металлов. Это дает основание считать, что осаждение смешанных оксалатов связано с более прочным удерживанием объемистых ионов тяжелых щелочных металлов с размерами диаметра каналов в решетке  $Tm_2(C_2O_4)_3$ . Внедрение всех оксалатов щелочных металлов заканчивается после выделения комплексной соли постоянного состава —  $M[Tm(C_2O_4)_2] \cdot xH_2O$ .

Характерно значительное различие растворимости  $M[Tm(C_2O_4)_2] \cdot xH_2O$  в растворах соответствующих щелочных оксалатов. Как видно из табл. 1, с увеличением ионного радиуса катиона щелочного металла уменьшается растворимость солей от лития к цезию.

При одном и том же избытке  $M_2C_2O_4$  ( $t = -25^\circ C$ ,  $n = 10$ ) комплексные соли, образованные в системах с оксалатами цезия, рубидия, ам-

мония, калия и натрия, незначительно растворяются в соответствующих оксалатах щелочных металлов, тогда как соединение  $\text{Li}[\text{Tm}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  растворяется полностью.

Результаты термического исследования  $\text{Tm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  в температурном интервале 20—1000°C (рис. 1а) показали, что наблю-

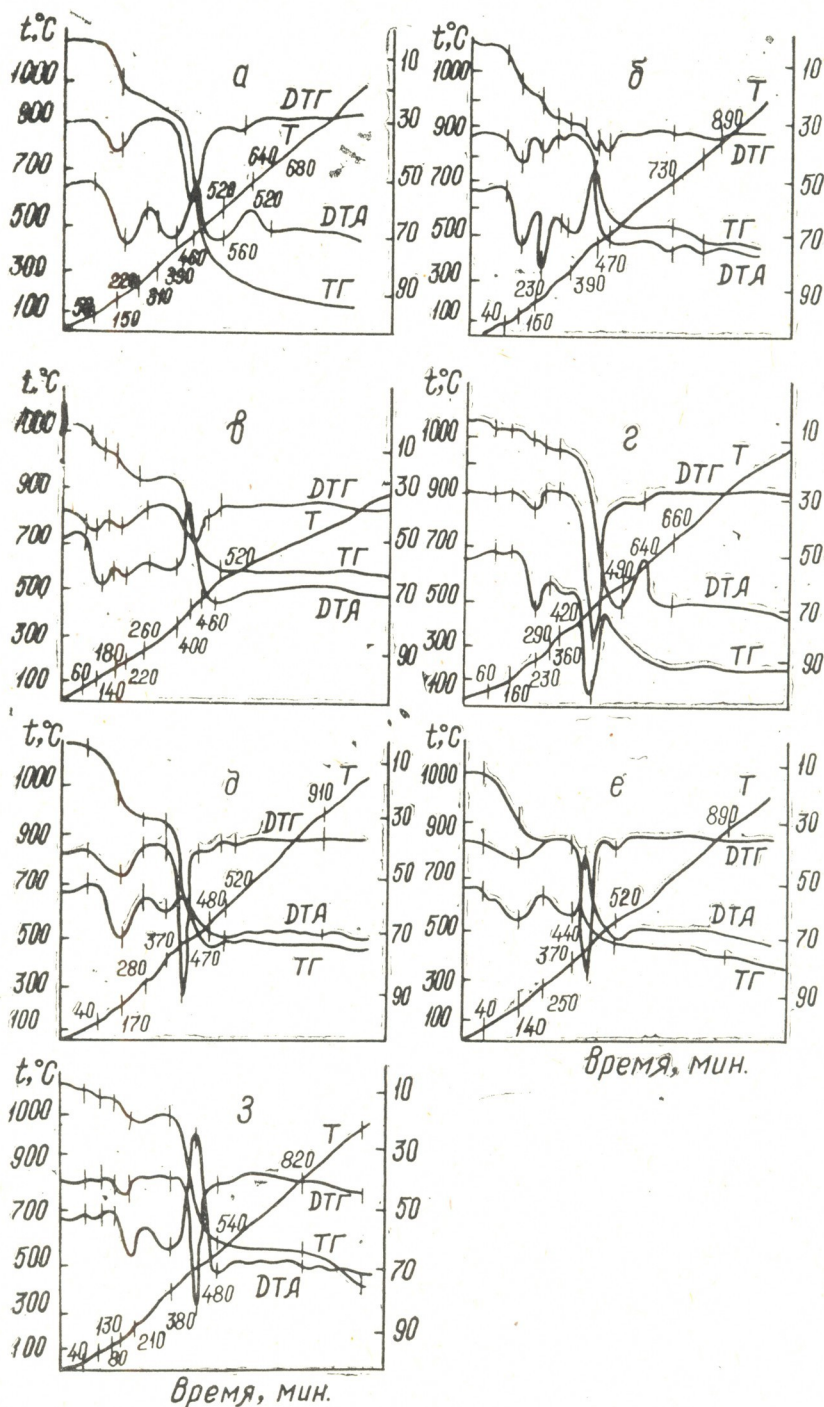


Рис. 1. Дериватограммы: а.  $\text{Tm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ; б.  $\text{Li}[\text{Tm}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ; в.  $\text{Na}[\text{Tm}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ; г.  $\text{NH}_4[\text{Tm}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; д.  $\text{K}[\text{Tm}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; е.  $\text{Rb}[\text{Tm}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ ; з.  $\text{Cs}[\text{Tm}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

дающийся при 150°C эндотермический пик, судя по данным химического анализа (потеря 8%) и расчета по гравиметрической кривой, обусловлен удалением 3 молекул кристаллизационной воды. При 220°C теряется еще одна молекула H<sub>2</sub>O. Как видно из кривых ДТА и ТГ, удаление оставшихся трех молекул воды происходит постепенно при более высокой температуре и совпадает с началом разложения оксалата с образованием оксалато-карбонатных соединений тулия. Экзотермические эффекты в области температур 390—520°C и 560—680°C являются результатом постепенного разложения оксалато-карбоната и окси-карбоната тулия до Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. По ТГ остаток составляет 53,26%, а теоретически для Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> рассчитано 53,01%.

Ввиду однотипности разложения всех комплексных солей подробно рассмотрим дериватограмму только диоксалатотулиата лития. На кривой нагревания этой соли (рис. 1б) фиксируется стадийность процессов дегидратации. Эндотермические пики при 150, 220 и 300°C отвечают потере 2,5; 2 и 0,5 молей кристаллизационной воды соответственно. Общая потеря массы составляет 20,18%, что отвечает 5 молекулам воды. Экзотермический эффект в интервале температур 390—500°C отвечает процессу разложения соли и значительной потере массы (26,35%). При этом происходит постепенное разложение оксалата тулия с образованием различных оксалато-карбонатных и окси-карбонатных промежуточных соединений. Конечным продуктом разложения Li[Tm(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]·5H<sub>2</sub>O является смешанный оксид тулия и лития состава LiTmO<sub>2</sub>. По ТГ остаток составляет 47,90%, а теоретически для LiTmO<sub>2</sub> рассчитано 47,04%.

Изучением термических свойств всех выделенных в системах соединений установлено, что разложение среднего и комплексных оксалатов тулия происходит ступенчато с последовательной отдачей кристаллизационной воды и выделением продуктов разложения оксалатов, в результате чего образуются либо тулиаты щелочных металлов, либо окись тулия, в зависимости от исходных оксалатов и температуры нагревания.

Разложению комплексных оксалатов предшествует образование безводной соли, тогда как средний оксалат тулия начинает разлагаться в присутствии ~ 3 молекул кристаллизационной воды.

Рентгенографическим анализом установлено, что все комплексные оксалаты тулия являются индивидуальными соединениями с хорошо развитой кристаллической структурой, по характеру дифракционной картины значительно отличающимися друг от друга.

Сравнением дебаеграмм среднего оксалата тулия и оксалатов щелочных металлов и аммония с дебаеграммами комплексных оксалатов тулия устанавливается отсутствие на последних линиях основной фазы среднего оксалата. Это вновь подтверждает, что синтезированные соли представляют собой комплексы.

Таким образом, в результате исследования взаимодействия Tm<sup>3+</sup> с M<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> установлено влияние различных факторов на его характер и найдены оптимальные условия получения различных оксалатных соединений тулия — Tm<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O, M[Tm(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]·xH<sub>2</sub>O, M<sub>3</sub>[Tm(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]·xH<sub>2</sub>O.

Практически интересна возможность управления растворимостью оксалатов тулия в M<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> от полного их выделения в осадке до количественного перевода в растворимые соединения, что позволяет использовать оксалаты щелочных металлов в практике химического анализа как для отделения тулия от некоторых РЗЭ цериевой группы, так и от ряда других элементов.

17.837

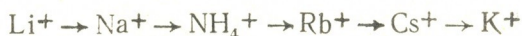
ტულიუმის ოქსალატური ნაერთების სინთეზი და ზოგიერთი თვისებები

რეზიუმე

ნარჩენ კონცენტრაციითაა მეთოდით შესწავლილია  $Tm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ -ის  $M_2C_2O_4$ -თან ( $M—H^+, Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+$ ) ურთიერთქმედების რეაქციის მექანიზმი ( $25^\circ$ ) წყალხსნარებში.

დადგენილია საშუალო —  $Tm_2(C_2O_4)_3 \cdot 7H_2O$  და კომპლექსური —  $M[Tm(C_2O_4)_2] \cdot xH_2O$  ოქსალატების სინთეზის ოპტიმალური პირობები.

ტუტე ლითონის ტენდენცია წარმოქმნას  $M[Tm(C_2O_4)_2] \cdot xH_2O$  იზრდება შემდეგი თანამიმდევრობით:



დადგენილია, რომ  $M[Tm(C_2O_4)_2] \cdot xH_2O$ -ს ხსნადობა შესაბამისი ტუტე ლითონის ოქსალატის სიჭარბისას იზრდება ცეზიუმიდან ლითიუმისაკენ.

გამოყოფილი ნაერთების კვლევა ჩატარებულია თერმობრავიმიეტრული და რენტგენოგრაფული მეთოდებით.

M. E. MODEBADZE, E. G. DAVITASHVILI

SYNTHESIS AND SOME PROPERTIES [OF THULIUM  
OXALATE COMPOUNDS

S u m m a r y

The method of residual concentrations was used to study the mechanism of the reaction of interaction between  $Tm_2(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  and oxalates of alkaline metals and ammonium in aqueous solutions at  $25^\circ C$ .

The optimum conditions of the synthesis of the middle  $Tm_2(C_2O_4)_3 \cdot 7H_2O$  and complex  $M[Tm(C_2O_4)_2] \cdot xH_2O$  ( $M—Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+$ ;  $x=5, 5.4; 4; 4.5; 2,1$  respectively) thulium oxalates have been found.

It has been found that a trend of an alkaline metal to form  $M[Tm(C_2O_4)_2] \cdot xH_2O$  increases in the line  $Li^+ \rightarrow Na^+ \rightarrow NH_4^+ \rightarrow Rb^+ \rightarrow Cs^+ \rightarrow K^+$ .

It has been established that solubility of  $M[Tm(C_2O_4)_2] \cdot xH_2O$  in the excess of the corresponding alkaline metal oxalates increases from cesium to lithium.

Thermogravimetric and roentgenographic studies of the isolated compounds have been carried out.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Колосов И. В., Андреева З. Ф. Доклады ТСХА, 84, 356, (1963).
2. Давиташвили Е. Г., Модебадзе М. Е. Сообщения АН ГССР, 39, 305, (1965).
3. Greatwell W. D., Chervet D. Helv. Chem. acta, 5, 133 (1922).
4. Тананаев И. В., Левина И. П. Ж. аналит. химии, 1, 224 (1946).
5. Тананаев И. В., Козлов А. С. Ж. аналит. химии, 6, 149 (1951).

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 631.413.4.03

Г. В. ЦИЦИШВИЛИ, Т. Г. АНДРОНИКАШВИЛИ, М. К. ГАМИСОНΙΑ,  
А. В. РУСАДЗЕ

### ИЗУЧЕНИЕ ИОНООБМЕННОГО ПРОЦЕССА В КИСЛЫХ ПОЧВАХ ПРИ НАЛИЧИИ ЦЕОЛИТА

В настоящее время все более перспективным представляется использование природных адсорбентов, в частности, цеолитов, в сельском хозяйстве в качестве нейтрализатора кислых почв, а также как добавок, пролонгирующих действие минеральных удобрений [1, 2].

Известно, что при любой фиксации в почве питательного элемента его концентрация в твердой фазе находится в равновесии с концентрацией в растворе. Убыль питательных компонентов в растворе, из-за перехода их в корни растений, пополняется из «твердых» запасов. С таким механизмом полностью согласуется положение о зависимости подвижности ионов от присутствия пористых ионообменных материалов в реакционной среде [3].

Внесение в почву удобрений и микроэлементов совместно с пористыми ионообменниками (цеолитами) способствует, во-первых, пролонгированию действия внесенного удобрения, а во-вторых, предотвращает потери питательных веществ. Целью нашего исследования было изучение ионообменного процесса в системе: почва — цеолит — минеральное удобрение. Ионообменный цикл состоял из двух стадий: 1. сорбция ионов и 2. десорбция ионов путем элюирования поглощенных катионов определенным количеством дистиллированной воды [4].

Эксперимент выполнялся в стеклянной колонке длиной 30 см, диаметром 1,6 см, имеющей на входе кран. Колонка заполнялась соответственно почвой, смесью почвы с цеолитом в следующих процентных соотношениях — 5, 10 и 15%. Зернение цеолита 0,25—0,5 мм (клинотилолитсодержащего туфа месторождения Дзегви, участок Хекордула (ГССР), с содержанием цеолита до 60—65%). Методика эксперимента — хроматографическая [5].

Исходные растворы  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  с концентрацией 0,05 мг/мл по  $\text{N}_2$  в количестве 100 мл пропускали через колонку, производя непрерывный отбор фракций фильтратов в количестве 10 мл. Количественное определение иона аммония производилось фотометрически на фотоколориметре ФЭК—М с помощью реактива Несслера. Затем колонка с адсорбированными в ней ионами  $\text{NH}_4^+$  выдерживалась в течение 24 часов. Десорбция осуществлялась дистиллированной водой (300 мл), элюаты собирали по фракциям и определяли в них  $\text{NH}_4^+$  вышеуказанным методом с последующим пересчетом на  $\text{N}_2$  (в мг).

Из анализа выходных кривых (рис. 1) следует, что количество  $\text{N}_2$  в фильтрате уменьшается с увеличением процентного содержания цеолита в почве (система: почва—цеолит— $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ). Аналогичная картина получается в системе: почва—цеолит— $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (рис. 2). В этом случае определялся азот, только в пересчете на  $\text{NH}_4^+$ , не учитывая  $\text{NO}_3^-$ . Чистая почва сорбирует  $\text{NH}_4^+$  в количестве ~28% на красноземной почве и ~21% — на подзолистой почве. Но эти показатели соответственно увеличиваются почти вдвое-втрое с ростом процентного содержания цеолита в почве (таблица 1).

Результаты опытов по адсорбции-десорбции в системе: почва—цеолит—минеральное  
удобрение

Варианты	до элюирования						после элюирования						Динамическая обменная ёмкость, мг-экв/г	
	к-во N <sub>2</sub> в филь- трате, мг		к-во поглощенного N <sub>2</sub> , мг				к-во в фильтрате при пропускании 300 мл		к-во поглощенного N <sub>2</sub> при пропускании 300 мл. H <sub>2</sub> O					
	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>		(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>		по (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	по NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>
			мг	%	мг	%			мг	%	мг	%		
Красноземная почва	3,59	1,08	1,41	28,2	1,42	28,4	0,81	0,76	0,60	12	0,56	11,2	0,017	0,023
почва+5% цеолита	2,02	0,62	2,98	59,6	1,88	37,6	1,2	0,5	1,78	35,6	1,38	27,6	0,050	0,030
почва+10% цеолита	0,78	0,5	4,22	84,4	2,00	40,0	0,18	0,37	3,99	79,8	1,63	32,6	0,067	0,040
почва+15% цеолита	0,17	0,2	4,83	99,6	2,30	46,0	—	0,05	4,83	96,5	2,25	45	0,130	0,45
Подзолистая почва	3,99	1,43	1,01	20,2	1,07	21,4	0,56	0,68	0,45	9,0	0,39	7,8	0,033	0,016
почва+5% цеолита	2,03	1,13	2,93	58,6	1,37	27,4	0,84	0,76	2,09	41,8	0,61	12,2	0,050	0,023
почва+10% цеолита	0,95	0,61	4,05	81	1,89	37,8	0,84	0,21	3,57	71,4	0,68	13,6	0,080	0,040
почва+15% цеолита	0,33	0,27	4,67	93,4	2,23	44,6	0,08	0,07	4,59	91,8	2,17	43,4	0,130	0,045

Для развития растения имеет большое значение рН почвы, поэтому определялось влияние внесения цеолитовых добавок в почву на этот показатель (таблица 2).

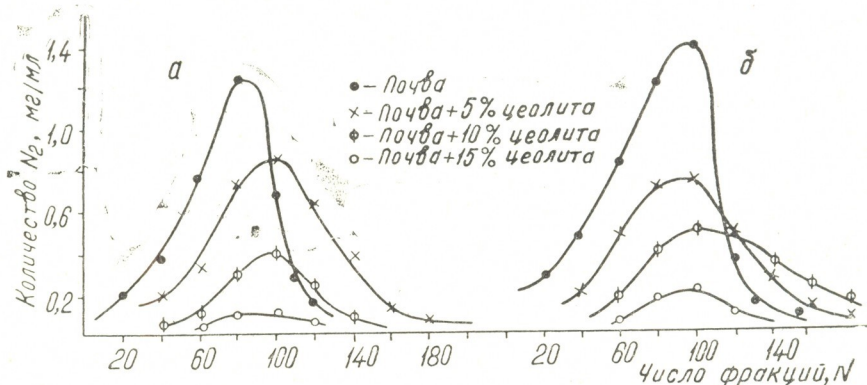


Рис. 1. Выходные кривые элюирования для ионов аммония в системе: почва — цеолит —  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ; а) красноземная почва, б) подзолистая почва

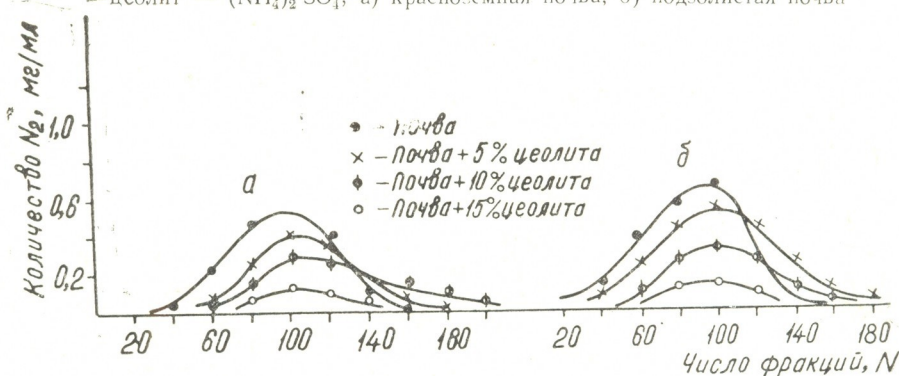


Рис. 2. Выходные кривые для ионов аммония в системе: почва — цеолит —  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ; а) красноземная почва, б) подзолистая почва

Таблица 2

Изменение рН в системе почва—цеолит—минеральное удобрение

Система: почва—цеолит—минеральное удобрение	Величина рН			
	Красноземная почва		Подзолистая почва	
	водная вытяжка	солевая вытяжка	водная вытяжка	солевая вытяжка
Почва (контроль)	4,9	4,15	4,4	3,9
Почва+ $\text{NH}_4\text{NO}_3$	4,7	4,0	4,3	3,4
Почва+ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	4,6	3,8	4,25	3,4
Почва+ 5% цеолит	6,7	6,25	5,9	4,8
Почва+10% цеолит	6,9	6,3	6,2	6,0
Почва+15% цеолит	7,4	6,65	6,8	5,6
Почва+ 5% цеолит+ $\text{NH}_4\text{NO}_3$	5,4	5,0	5,3	4,8
Почва+10% цеолит+ $\text{NH}_4\text{NO}_3$	6,6	6,2	5,8	5,1
Почва+15% цеолит+ $\text{NH}_4\text{NO}_3$	6,95	6,3	6,0	5,4
Почва+ 5% цеолит+ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	5,45	5,1	4,85	4,2
Почва+10% цеолит+ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	6,8	6,3	5,1	4,8
Почва+15% цеолит+ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	7,1	6,7	5,7	5,1

Для этого к 10 г почвы добавляли соответствующее количество удобрений и цеолита, заливали 20 мл воды и выдерживали в течение двух часов. В случае солевой вытяжки добавляли 20 мл 1 н водного

раствора хлористого калия и выдерживали также в течение двух часов. рН суспензии определяли рН-метром (рН—673). Из таблицы видно, что внесение цеолита в почву увеличивает рН этой системы в среднем на 2 — 2,5 единицы.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что внесение цеолита в почву увеличивает ее сорбционную способность, предотвращает быстрое вымывание  $\text{NH}_4^+$  из почвы, что создает возможность многократного использования внесенных минеральных удобрений, а также увеличивает рН почвы.

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

Грузинский институт субтропического  
хозяйства МСХ СССР

Поступило 22.09.1982

ბ. ციციშვილი, თ. ანდრონიკაშვილი, მ. გამისონია, ა. რუსაძე

იონიზაციით პროცესის შესწავლა მჟავა ნიადაგებში  
ცეოლიტის თანარეზინს

რეზიუმე

შესწავლილი ძეგვის ადგილმდებარეობის, ხეკორძულას უბნის (საქ. სსრ) კლინობტილოლით შემცველი ტუფის გავლენა ეწერიანი და წითელმიწა ნიადაგების იონიზაციით თვისებებზე  $\text{NH}_4^+$  კატიონის მიმართ. ნაჩვენებია, რომ ნიადაგებში ცეოლითური დანამატების შეტანა ხელს უწყობს  $\text{NH}_4^+$  კატიონის მიმართ ამ სისტემის დინამიკური მიმოცვლითი ტევადობის და შეკავებითი უნარიანობის გადიდებას და ზრდის ნიადაგის pH-ს.

იქმნება მინერალური, კერძოდ, აზოტოვანი სასუქების მრავალჯერადი გამოყენების შესაძლებლობა, მცირდება ნიადაგიდან ატმოსფერული ნალექებითა და მიწისქვეშა წყლებით მათი სწრაფი გამორეცხვის ალბათობა.

G. V. TSITSISHVILI, T. G. ANDRONIKASHVILI, M. K. GAMISONIA,  
A. V. RUSADZE

## THE STUDY OF IONEXCHANGE PROCESS IN ACID SOILS IN THE CASE OF ZEOLITES CONTENT

### Summary

The mean time it seems more perspective to use zeolites in agriculture as neutralisers of acid soils and prolongators of the action of mineral fertilizers.

The study of ionexchange process in the system soil—zeolite—mineral fertilizer is considered in this paper.

On the base of the got results we can make the following conclusions: the content of zeolite in soil leads to the increase of keeping degree of  $\text{NH}_4^+$  in accordance with percentage content of zeolite; the sorption ability of soil increases with the increase of zeolite content; and as a result the elution of ammonium ions from soil by precipitation decreases, while zeolite content approves the increase of dynamic volume capacity of soil and increases pH of soil by 2—2,5 units.



1. Цицишвили Г. В. Сб. Клиноптилолит, Тб., изд. «Мецниереба», 12, 1977.
  2. Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г. Природные цеолиты и возможности их использования в народном хозяйстве. Обзорная информация, Тбилиси, 1978.
  3. Сенявин М. М. Ионный обмен в технологии и анализе неорганических веществ, М., изд. «Химия», 1980.
  4. Челищев Н. Ф. Ионнообменные свойства минералов, М., изд. Наука, 1973.
  5. Гудушаури Ц. Н., Броучек Ф. И. Сб. Клиноптилолит, изд. «Мецниереба», Тб., 113, 1977.
-

УДК 541.128.(3)

Г. К. БОРЕСКОВ

### ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ РЕАКЦИОННОЙ СРЕДЫ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА КИНЕТИКУ РЕАКЦИЙ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА

Во всех теориях кинетики гетерогенного катализа независимо от представлений о механизме взаимодействия реагирующих веществ или однородности поверхности делается предположение, что свойства твердых катализаторов постоянны и не зависят от состава реакционной смеси. Поверхность твердого катализатора рассматривается лишь как неизменная арена протекания реакции.

В действительности, как показали многочисленные экспериментальные исследования, воздействие реакционной смеси на химический состав и каталитические свойства имеет место для твердых катализаторов всех классов. Краткий обзор некоторых явлений в этой области приведен в [1]. Наиболее подробно изучено изменение свойств оксидных катализаторов окислительно-восстановительных реакций при вариации соотношения концентраций окисляющего и восстанавливающего компонентов в реакционной смеси. С уменьшением этого отношения снижается окисленность катализатора, и в результате наблюдается резкое уменьшение общей скорости реакции при одновременном увеличении селективности в отношении неполного окисления. На рис. 1 при-

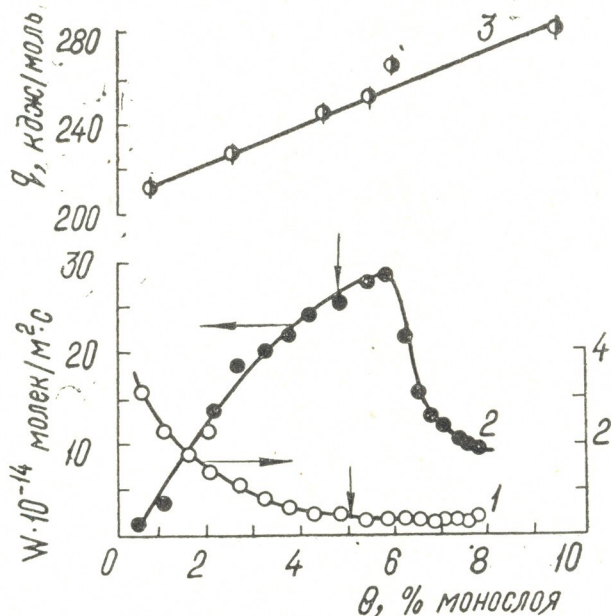


Рис. 1. Зависимость скорости образования акриловой кислоты (1), скорости образования оксидов углерода (2) и энергии связи кислорода (3) от степени восстановления ванадий-молибденового оксидного катализатора



ведено изменение этих параметров на примере реакции окисления акролеина в акриловую кислоту на оксидном ванадий-молибденовом катализаторе [2]. Верхний график показывает как меняется с изменением состава реакционной смеси энергия связи кислорода на поверхности катализатора, определяющая каталитические свойства.

В случае металлов при изменении состава газовой фазы наблюдается различная реконструкция поверхностного слоя, изменяющая его каталитические свойства [3]. Для катализаторов, представляющих собой сплавы нескольких металлов, при изменении состава реакционной смеси имеет место изменение состава поверхности по сравнению с составом объема [4]. Чаще всего каталитические свойства металлов меняются в результате растворения компонентов реакционной смеси. В Институте катализа СО АН СССР В. И. Маршнев и сотр. показали, что удельная каталитическая активность платины в отношении реакции взаимодействия водорода с кислородом значительно снижается при растворении кислорода. Влияние поглощенного водорода на каталитическую активность переходных металлов в отношении реакций с участием водорода отмечают в своем обзоре Паал и Менон [5]. Воздействие реакционной среды на катализатор происходит и при осуществлении реакций кислотно-основного катализа. При этом может изменяться степень гидратации кислотных центров, соотношение числа брэнстедовских и льюисовских центров и другие свойства.

Для катализаторов, представляющих собой закрепленные комплексы, воздействие реакционной смеси может вызывать изменение каталитических свойств в результате изменения природы и числа лигандов.

Протекание каталитических процессов существенно зависит от скорости достижения стационарных состояний катализаторов при изменении состава реакционной смеси и температуры. Если воздействие реакционной смеси на твердый катализатор совпадет со стадиями каталитического процесса, то стационарное состояние устанавливается быстро, время релаксации мало. При быстрых релаксациях катализатор всегда находится вблизи стационарного состояния, но надо подчеркнуть, что это стационарное состояние определяется составом реакционной смеси и температурой. Каждому составу реакционной смеси и значению температуры отвечает определенное стационарное состояние катализатора, характеризующееся химическим составом приповерхностного слоя и каталитическими свойствами.

Во многих случаях изменение катализатора под воздействием реакционной смеси связано не с этапами каталитического превращения, а с побочными процессами, скорость которых может быть много меньше скорости каталитической реакции. При этом катализатор может длительное время находиться в нестационарном состоянии, медленно изменяя свойства под влиянием реакционной среды [6].

Нестационарные состояния катализатора могут обладать более высокой активностью и селективностью по сравнению со стационарным, и их использование открывает новые возможности повышения интенсивности и избирательности каталитических процессов.

Изменение каталитических свойств твердых катализаторов в зависимости от состава реакционной смеси и температуры имеет большое значение как для теории катализа, так и для оптимального осуществления промышленных каталитических реакций.

Для общей теории гетерогенного катализа воздействие реакционной среды позволяет объяснить установленное ранее [7] правило приблизительно постоянной активности твердых катализаторов одинакового химического состава. Действительно, под воздействием реакционной смеси катализаторы одинакового химического состава должны придти в одинаковое стационарное состояние независимо от исходного состояния поверхности, определяемого условиями приготовления и

предварительной обработки. Отсюда вытекают и границы возможного постоянства удельной каталитической активности, определяемые скоростью достижения стационарного состояния катализатора.

Особенно велико влияние воздействия реакционной среды на твердые катализаторы, на закономерности кинетики реакций гетерогенного катализа [8, 9]. Влияние состава реакционной смеси на скорость каталитической реакции оказывается двойственным. С одной стороны, состав реакционной смеси определяет скорость собственно химического превращения реактантов, вероятность образования активного комплекса лимитирующей стадии каталитической реакции. С другой стороны, состав реакционной смеси определяет свойства катализатора, а значит «константу» скорости этой лимитирующей стадии. В уравнение кинетики реакций гетерогенного катализа должен быть включен множитель, выражающий влияние состава реакционной смеси на свойства катализатора.

В общем случае скорость реакции представляется следующим выражением:

$$r = F(C_i) = R(C_i) \cdot f(C_i) \quad (1)$$

где  $F(C_i)$  — экспериментально наблюдаемая зависимость скорости реакции от концентраций компонентов реакционной смеси  $C_i$  при стационарном состоянии катализатора;

$R(C_i)$  — множитель, характеризующий активность катализатора, определяемую его химическим составом, зависящим от состава реакционной смеси;

$f(C_i)$  — концентрационная зависимость скорости реакции от состава реакционной смеси при постоянном составе катализатора, определяемая стехиометрией активного комплекса.

Разделение выражения для скорости реакции на два указанных множителя не всегда выполняется строго вследствие того, что изменение свойств катализатора под влиянием реакционной смеси может приводить и к изменению механизма лимитирующего этапа реакции. Это, однако, мало вероятно при не очень широком интервале изменений состава реакционной смеси. Приведенная форма кинетического уравнения, учитывающая воздействие реакционной смеси на свойства катализатора, имеет общее значение для гетерогенного катализа, хотя и проявляется в разной степени для различных реакций и катализаторов. Особенно важно учитывать этот фактор при трактовке механизма каталитических реакций из кинетических данных [10].

Из изложенного вытекает необходимость более широкого изучения кинетики реакций гетерогенного катализа. Нельзя довольствоваться установлением кинетических зависимостей для стационарного состояния катализатора, как это делается почти во всех кинетических исследованиях. Необходимо, кроме того, отдельно выяснить кинетические зависимости при постоянном состоянии катализатора (второй множитель уравнения (1)) и изменения свойств катализатора под воздействием реакционных смесей различного состава (первый множитель уравнения (1)). Раскрытие функциональной зависимости во втором множителе уравнения (1) дает более строгую базу для выяснения механизма реакции, а определение функциональной зависимости первого множителя позволяет подойти к объяснению природы действия катализатора и возможности регулирования его свойств. Выполнение более полных кинетических исследований требует предварительной обработки образцов катализатора реакционной смесью определенного состава до достижения желаемого стационарного состава и последующего исследования на этом образце кинетических закономерностей в условиях сохранения состава и свойств катализатора. Последнее может



быть достигнуто, например, путем использования импульсной техники при изучении кинетики. Примером такого исследования может служить изучение кинетики окислительного дегидрирования бутена-2 на железо-сурьмяном оксидном катализаторе. Экспериментальное изучение кинетики этой реакции при условии достижения стационарного состава катализатора для каждого состава реакционной смеси привело к уравнению [11]:

$$r = k C_{C_4H_8}^{0,5} \cdot C_{O_2}^{0,5} \quad (2)$$

Далее была изучена кинетика этой реакции импульсным методом при постоянном составе катализатора. В этих условиях скорость реакции оказалась пропорциональной концентрации бутилена в первой степени и не зависела от концентрации кислорода, изменявшейся в широких пределах [12]. Таким образом, при постоянном составе катализатора

$$r = k' C_{C_4H_8} \quad (3)$$

Отсюда легко найти ту часть общего кинетического уравнения, которая определяется изменением свойств катализатора под воздействием реакционной смеси

$$R(C_1) = \frac{F(C_1)}{f(C_1)} = \left( \frac{C_{O_2}}{C_{C_4H_8}} \right)^{0,5} \quad (4)$$

Отношение концентраций кислорода (окисляющий реагент) и бутилена (восстанавливающий реагент) определяет степень окисленности катализатора в стационарных условиях тем большую, чем больше это отношение. С ростом степени окисленности уменьшается энергия связи кислорода в приповерхностном слое катализатора, что и вызывает увеличение константы скорости в уравнении (3).

Аналогичные кинетические закономерности, основанные на использовании уравнения (1), были установлены для ряда реакций парциального окисления углеводородов и окисления окиси углерода.

Представление об изменении каталитических свойств твердых катализаторов под воздействием реакционной смеси и необходимость его учета при установлении истинных кинетических зависимостей постепенно получает признание в каталитических исследованиях. Так, при изучении механизма и кинетики конверсии окиси углерода на промышленном медно-цинковом оксидном катализаторе [13], используя метод волнового фронта, нашли зависимость кинетики от окисленности катализатора, определяемой отношением парциальных давлений водяного пара и водорода. Изучая кинетику реакции синтеза метанола на оксидном катализаторе близкого состава [14], предположили, что promotирующее влияние небольших концентраций  $CO_2$  вызвано повышением окисленности катализатора до оптимального значения для этой реакции. При уменьшении концентрации  $CO_2$  катализатор восстанавливается, и его каталитическая активность снижается.

Новая форма представления кинетических уравнений позволяет критически рассмотреть столь распространенный в кинетике гетерогенного катализа параметр, как поверхностные концентрации реагентов. Прямое измерение поверхностных концентраций крайне затруднительно и ненадежно. Обычно они вводятся в кинетические уравнения как функции объемных концентраций компонентов реакции в реакционной смеси. Вид этих функций часто выбирается довольно произвольно. Применение поверхностных концентраций при описании кинетики часто носит поэтому формальный характер. Примером могут

служить реакции окисления диоксида серы на ванадиевых катализаторах и окисление хлористого водорода на медных катализаторах (процесс Дикона). Кинетика этих реакций первоначально выводилась путем использования гипотетических поверхностных концентраций. В дальнейшем оказалось, что в условиях осуществления этих реакций активные компоненты обоих катализаторов находятся в расплавленном состоянии, и представление о поверхностных концентрациях в этих случаях лишено смысла.

В некоторых случаях вообще трудно говорить об изменении поверхностной концентрации при вариации состава реакционной смеси или температуры. Так, например, при описании реакций окисления на оксидных катализаторах концентрация кислорода на поверхности независимо от состава реакционной смеси, меняющей окисленность катализатора, всегда остается близкой к полной. Меняется не концентрация кислорода на поверхности, а его состояние, конкретнее, энергия его связи с катализатором. Поэтому при описании кинетики, наряду с поверхностными концентрациями или вместо них, следует пользоваться другими параметрами, характеризующими воздействие на катализатор реакционной смеси.

Для реакций каталитического окисления, в которых наиболее трудным этапом обычно является отрыв кислорода от катализатора, таким параметром может служить окисленность катализатора, то есть соотношение между кислородом и металлом в приповерхностном слое катализатора. Этот параметр определяет энергию связи кислорода на поверхности катализатора.

Рассмотрим в качестве простейшего примера реакцию гомомолекулярного изотопного обмена, протекающего по пути диссоциативной адсорбции и десорбции дикислорода (так называемый «III механизм обмена») [15—17]. Состояние поверхности оксидных катализаторов в зависимости от состава реакционной смеси и температуры будем характеризовать степенью окисленности, обозначаемой параметром  $x$ . Предположим, что теплота диссоциативной адсорбции, отнесенная к одному атому кислорода, а следовательно и энергия связи кислорода на поверхности, линейно уменьшается с ростом  $x$ :

$$q = q_0 - Cx \quad (5)$$

Это предположение не имеет общего значения, но достаточно хорошо выражает экспериментальные данные для оксидных систем.

На основании соотношения Бренстеда-Поляни зависимость энергии активации диссоциативной адсорбции-десорбции дикислорода выразится следующим соотношением:

$$E = E_0 \pm \alpha q = E_0 \mp \alpha Cx = E_0 \pm ax \quad (6)$$

Скорость рассматриваемой реакции изотопного обмена равна скоростям связывания дикислорода и его удаления с поверхности

$$r = k'_0 P \exp\left(-\frac{E'_0 + a_1 x}{RT}\right) = k''_0 \exp\left(-\frac{E''_0 - a_2 x}{RT}\right) \quad (7)$$

Здесь  $P$  — давление дикислорода,

$x$  — параметр, характеризующий изменение окисленности по сравнению со стандартным состоянием ( $x = 0$ ),

$E'_0$  и  $E''_0$  — «истинные» энергии активации связывания и удаления кислорода при стандартном состоянии катализатора ( $x = 0$ ),

$k'_0$  и  $k''_0$  — предэкспоненты констант скорости связывания и удаления кислорода,

$$a_1 = \alpha_1 C \quad \text{и} \quad a_2 = \alpha_2 C. \quad (8)$$

Из условия равенства скоростей связывания и удаления кислорода, достигаемого при протекании изотопного обмена, следует, что разность энергий активации отрыва и связывания кислорода катализатором должна быть равна теплоте адсорбции. Тогда из (5) и (4) находим

$$E_o'' - a_2x - E_o' - a_1x = q_o - Cx$$

Поскольку  $E_o'' - E_o' = q_o$ , отсюда вытекает

$$a_1 + a_2 = C$$

и, используя (8),

$$\alpha_1 + \alpha_2 = 1$$

Из уравнения (7) находим окисленность катализатора

$$X = \frac{RT}{a_1 + a_2} \ln \frac{k_o'}{k_o''} P + \frac{E_o'' - E_o'}{a_1 + a_2} = \frac{RT}{C} \ln \frac{k_o'}{k_o''} P + \frac{q_o}{C} \quad (9)$$

и скорость реакции изотопного обмена

$$r = k_o'' \exp \left( - \frac{E_o'' - \frac{a_2}{a_1 + a_2} RT \ln \frac{k_o'}{k_o''} P + \frac{a_2}{a_1 + a_2} q_o}{RT} \right) = \\ = k_o'' \left( \frac{k_o'}{k_o''} P \right)^{\alpha_2} \exp \left( - \frac{E_o'' + \alpha_2 q_o}{RT} \right) \quad (10)$$

Найденное уравнение показывает, что скорость изотопного обмена возрастает с ростом давления кислорода с показателем степени, лежащим между 0 и 1. Если принять для  $\alpha$  чаще всего встречающееся значение 0,5, то скорость реакции изотопного обмена пропорциональна давлению кислорода в этой степени, что хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Таким образом, не вводя понятие о поверхностной концентрации кислорода, можно вывести уравнение для скорости реакции изотопного обмена

$$r = k_o p^\alpha \exp \left( - \frac{E_o'' + \alpha q_o}{RT} \right) \quad (11)$$

Это уравнение справедливо для реакций изотопного обмена любых двухатомных молекул, протекающих по III механизму.

Если время релаксации велико по сравнению с длительностью работы катализатора, то появляется возможность осуществлять каталитический процесс при нестационарном состоянии катализатора. Как уже упоминалось, это может приводить к значительному выигрышу в скорости реакции и в селективности.

Достижение выгодного нестационарного состояния катализатора возможно при определенных колебаниях условий осуществления каталитического процесса, например, состава реакционной смеси и температуры при входе в реактор. Более универсальным средством является обработка катализатора при определенной температуре смесью определенного состава для достижения выгодного состояния катализатора. При осуществлении каталитического процесса на таком катализаторе он будет постепенно менять свой состав и свойства, приближаясь к стационарному состоянию в условиях реакции; что потребует его периодической обработки в других условиях для возвращения в нужное нестационарное состояние. Это может достигаться непрерывным выводом части катализатора из реактора для реактивации или периоди-

ческой обработкой его в реакторе в условиях, обеспечивающих реак-

Одним из наиболее удобных способов реализации каталитического процесса при нестационарном состоянии катализатора с одновременным осуществлением оптимальных температурных условий является создание движущегося фронта реакции по слою катализатора [18]. Исследования, выполненные в Институте катализа СО АН СССР [19], показали, что если слой катализатора вначале разогреть до достаточно высокой температуры для протекания каталитической реакции и направить в него реакцию смесь с низкой температурой, при которой реакция практически не идет, то через некоторый промежуток времени в слое установится тепловой фронт, движущийся в направлении фильтрации, но с много меньшей скоростью (рис. 2).

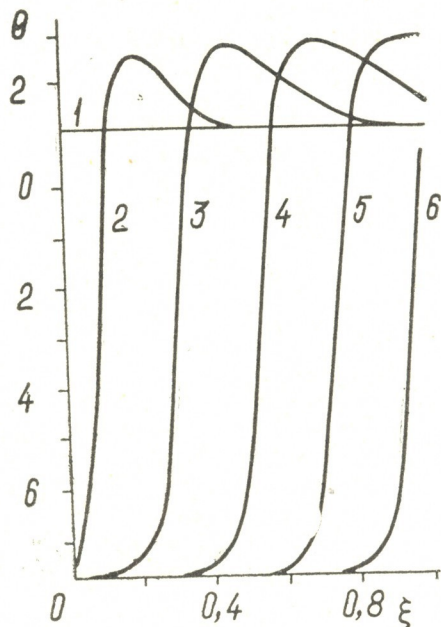


Рис. 2. Фронт температур, продвигающийся по слою предварительно разогретого катализатора при подаче на него холодной реакционной смеси

В реальных каталитических реакторах слой катализатора конечен, и для реализации нестационарного режима в движущемся фронте реакции необходимо периодически изменять направление движения реакционной смеси. При приближении фронта к концу слоя катализатора направление движения реакционной смеси переключается на противоположное и создается температурный фронт, аналогичный первоначальному, но перемещающийся в обратном направлении. Простой способ переключения показан на рис. 3. На том же рисунке приведены температурные и концентрационные поля в этом реакторе. Твердый катализатор выполняет при этом не только свою основную функцию, но также обеспечивает рекуперацию тепла реакции.

Теоретический анализ процесса в движущемся фронте привел к ряду принципиальных выводов. Так показано, что разность максимальной и начальной температур в движущемся фронте может быть значительно больше адиабатического разогрева реакции. Путем подбора катализатора, активного в желаемой области температур, она мо-



жет быть сделана сколь угодно большой. Результат выглядит несколько парадоксально — чем менее активен катализатор, тем выше достигаемая температура. Отсюда вытекает возможность осуществлять при высокой температуре реакции с малым адиабатическим разогревом, то есть с малой концентрацией реагирующего компонента.

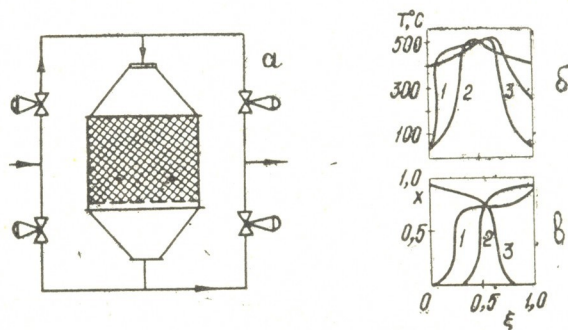


Рис. 3 а) Принципиальная схема реактора, работающего в режиме изменения направления подачи реакционной смеси. Профили температуры (б) и степени превращения (в) в различные моменты переключений

Второй вывод относится к скорости движения температурного и концентрационного фронта вдоль слоя катализатора. Эта скорость обычно значительно меньше скорости фильтрации и, при некоторых допущениях, может быть выражена уравнением:

$$v = u \frac{1 - \frac{\Delta T_{ag} x}{T_{max} - T_{BX}}}{\frac{C_k}{C_r} + \sum \left( 1 - \frac{\Delta T_{ag} x}{T_{max} - T_{BX}} \right)}$$

где  $v$  — скорость движения фронта,  $u$  — скорость фильтрации,  $\Delta T_{ag}$  — адиабатический разогрев,  $x$  — степень превращения,  $T_{BX}$  и  $T_{max}$  — начальная и максимальная температуры,  $C_k$ ,  $C_r$  — теплоемкости слоя катализатора и газа,  $\sum$  — порозность слоя.

Приближенная оценка при малых разогревах (малых концентрациях)

$$\dot{v} = u \frac{C_r}{C_k} \approx u \cdot 10^{-3}$$

Время прохождения реакционной смеси через слой катализатора для промышленных процессов составляет несколько секунд, а время пробега слоя катализатора фронтом должно быть в тысячу раз больше; то есть порядка десятков минут. Экспериментальные измерения для ряда каталитических процессов показали, что оно составляет от 10 до 60 минут. Это показывает, что работа реакторов с переключением направления потока не представляет принципиальных трудностей.

Большое значение имеет изменение температуры в слое катализатора. Начальная температура в течение цикла не меняется и может быть сколь угодно малой. В середине слоя зона высоких температур осуществления реакции в течение цикла несколько смещается в сторону выхода (рис. 4). Температура выхода изменяется существенно, в начале цикла она близка к температуре входа и в дальнейшем на-

растает. Средневзвешенная температура выхода при установившемся после нескольких переключений процессе превышает температуру входа на величину адиабатического разогрева реакции, зависящего от концентрации реагирующего вещества. При однопроцентной концентрации разогрев составляет при окислении диоксида серы  $30^\circ$ , при окислении окиси углерода около  $80^\circ$ , при полном окислении метана  $240^\circ$ . Превышение температуры выхода над температурой входа определяет интенсивность теплообмена в аппарате. Нами экспериментально показано, что нормальная работа реактора без подвода тепла и использования внешнего теплообмена возможна при  $T_{\text{вых}} - T_{\text{вх}}$ , превышающем  $20^\circ$ , то есть при достаточно низких концентрациях реагирующего газа ( $\text{SO}_2 - 0,7\%$ ,  $\text{CO} - 0,25\%$ ,  $\text{CH}_4 - 0,1\%$ ).

Если адиабатический разогрев превышает указанную величину, то часть тепла реакции может выводиться из реактора. В зоне низких температур, где реакция не протекает, катализатор может быть заменен инертной насадкой.

Степень превращения в случае необратимых реакций достигает полноты в области температурного максимума, и оставшая часть катализатора служит для рекуперации тепла. Для обратимых реакций в зоне высоких температур степень превращения достигает равновесного значения и возрастает при последующем снижении температуры. Расчет реактора должен проводиться так, чтобы температура в этой части реактора снижалась с ростом степени превращения в соответствии с оптимальной кривой. Это позволяет достигнуть высокого конечного превращения в одном слое катализатора.

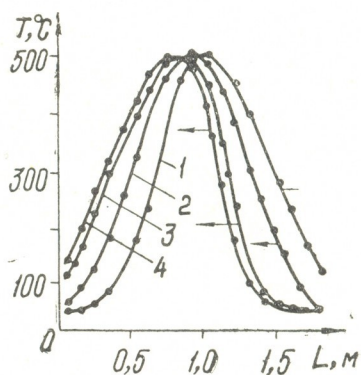


Рис. 4. Смещение горячей зоны реактора при переключении

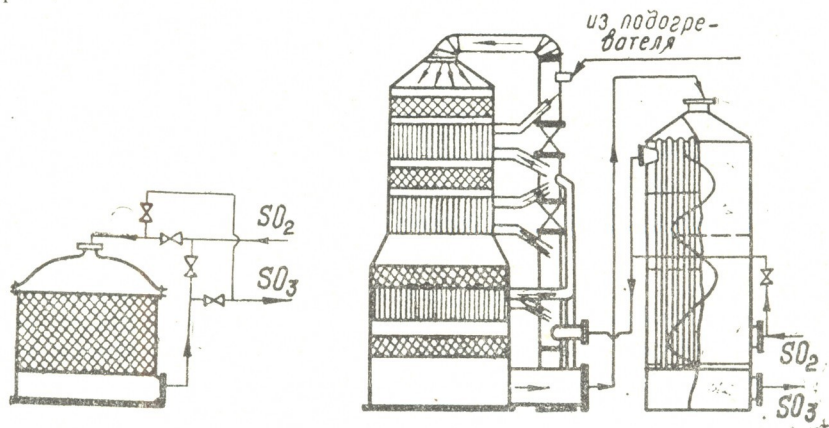


Рис. 5. Схема реактора для переработки слабого сернистого газа  
а) по нестационарному методу,  
б) по стационарному методу с четырьмя слоями катализатора

В Институте катализа СО АН СССР разработана конструкция нестационарного реактора для окисления диоксида серы в производстве серной кислоты (рис. 5). В результате многолетней работы в 1982 году пущен промышленный реактор на Красноуральском медеплавильном заводе. Расчетные данные полностью подтвердились, реактор работает в течение года с хорошими показателями. Основным преимущест-

вом этого способа является возможность переработки газов цветной металлургии, начиная с концентрации 0,7%, без затраты топлива и сооружения теплообменников, в то время как по обычной методике газы с концентрацией  $\text{SO}_2$  менее 5% не могут быть использованы. В ближайшее время будут введены в эксплуатацию еще несколько нестационарных реакторов. Нестационарный метод может дать существенный эффект и при производстве серной кислоты из серы или колчедана. На рис. 6 представлены схемы его использования в различных вариантах. Разработано использование нестационарного метода для дожигания горючих компонентов в выбросных газах промышленности [20]. Если адиабатический разогрев достигает  $20^\circ$ , то процесс можно осуществлять без расхода тепла и сооружения теплообменников. При меньшей величине адиабатического разогрева надо добавлять горючее, но в очень малых количествах. Так, при использовании природного газа его содержание в смеси достаточно довести до 0,1%.

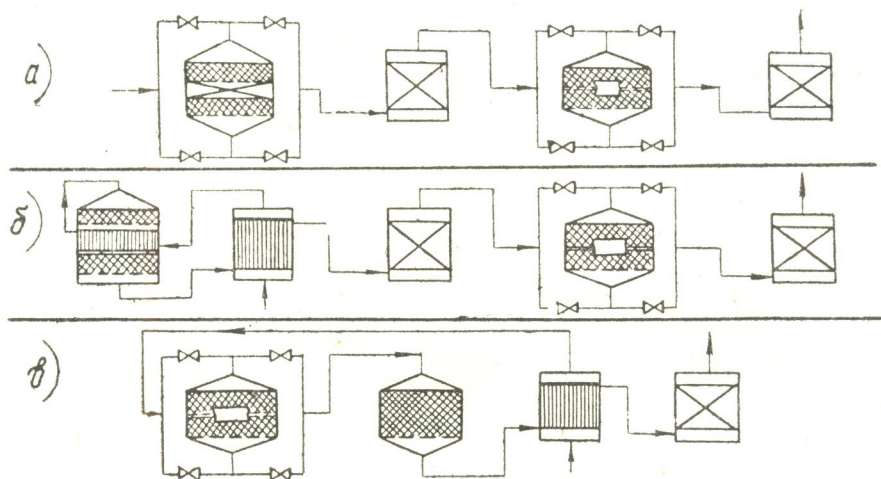


Рис. 6. Технологические схемы производства серной кислоты

- а) двойное контактирование; обе стадии осуществляются в нестационарном режиме,
- б) двойное контактирование; первая стадия осуществляется в стационарном режиме, вторая — в нестационарном.
- в) одинарное контактирование в нестационарном режиме

Нестационарный метод, несомненно, будет полезен для каталитического сжигания малокалорийных газовых смесей, например, содержащих окись углерода газов черной металлургии или вентиляционных газов угольных шахт, содержащих метан. При этом тепло сжигания может извлекаться из реактора при высокой температуре и использоваться для получения пара высокого давления или других целей.

В Институте катализа СО АН СССР ведется разработка нестационарных реакторов для производства метилового спирта, аммиака и других каталитических процессов.

В заключение следует обратить внимание на тесную связь фундаментальных и практических исследований. Изучение изменений свойств твердых катализаторов под воздействием реакционной смеси оказалось плодотворным для теории катализа, в частности, для развития кинетики реакций гетерогенного катализа и одновременно позволило разработать оригинальную форму осуществления каталитических превращений, что сделало возможным реализацию новых промышленных процессов.

მხარი კატალიზატორების თვისებების ცვლილება სარეაქციო არის ზეგავლენით  
და მათი ზეგავლენა ჰეტეროგენული კატალიზის რეაქციის კინეტიკაზე

რეზიუმე

შრომში განხილულია თუ რა გავლენას ახდენს სარეაქციო არე, მორეაგირე კომპონენტების კონცენტრაცია და რეაქციის ტემპერატურა მყარი მეტალური და უანგულუმის შემცველ კატალიზატორების თვისებებზე და აქედან გამომდინარე რეაქციის კინეტიკურ მახასიათებელზე. რეკომენდებულია რეაქციის სიჩქარის გამოსათვლელი ტოლობები, რომლებშიც მხედველობაშია მიღებული აღნიშნული პარამეტრების გავლენა.

ახალი ფორმა კინეტიკური ტოლობებისა საშუალებას იძლევა კრიტიკულად იქნას განხილული ამჟამად ჰეტეროგენულ კატალიზში გავრცელებული კინეტიკური წარმოდგენები.

შრომში მოყვანილია სხვადასხვა რეაქციებისათვის კონკრეტული მაგალითები.

G. K. BORESKOV

THE CHANGE OF QUALITIES OF SOLID CATALYSTS UNDER  
THE INFLUENCE OF REACTION MEDIUM AND THEIR EFFECT  
ON THE KINETICS OF HETEROGENOUS CATALYSIS REACTION

Summary

The question of influence of reaction medium, concentration of reacting components and the influence of reaction temperature on the qualities of solid metallic and oxide catalysts was considered in the present work and hence their influence on kinetic indices of reaction.

The equations for computing the rate of reaction were recommended. The influence of the named parameters was taken into account.

The new form of kinetic equations gives the possibility of critical approach to the now existed kinetic ideas in heterogenous catalysis.

The work presents concrete examples of different reactions.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Боресков Г. К. Кинетика и катализ, 21, 1, с. 5 (1980).
2. Порова Г. Я., Андрушкевич Т. В., Металкова Г. А. React. Kinet. Catal. Lett. 12, 4, 469, 1979.
3. Савченко В. И. Кинетика и катализ, 21, 4, с. 832, (1980).
4. Verbeek H., Sachtler W. M. H. J. Catal., 42, 257. (1976).
5. Paal Z., Менон Р. G. Cat. Rev., 25, 229. (1983).
6. Боресков Г. К., Яблонский Г. С. Ж. Всес. хим. общества им. Д. И. Менделеева, 22, 5, с. 556 (1977).
7. Боресков Г. К. В кн. Гетерогенный катализ в химической промышленности, М., с. 5, 1955.

8. Боресков Г. К. Ж. физ. химии, **32**, 12, с. 2739, (1958).
9. Боресков Г. К. Ж. физ. химии, **39**, 9, с. 1969, (1959).
10. Боресков Г. К. Кинетика и катализ, **13**, 3, с. 543, (1972).
11. Гельбштейн А. И., Садовский А. С., Аветисов А. К. Кинетика и катализ, **13**, 3, с. 581, (1972).
12. Боресков Г. К., Веньяминов С. А., Сазонова Н. Н., Докл. АН СССР, **240**, 3, с. 619, (1978).
13. Fialitakis E., Hofmann H. J. Catal., **80**, 328, (1983).
14. Klier K., Chatakavanu V., Hermann R. G., Simmons G. W. J. Catal., **74**, 2, 343, (1982).
15. Музыкантов В. С., Поповский В. В., Боресков Г. К. Кинетика и катализ, **5**, 4, с. 624, (1964).
16. Boroskov G. K., Musykantov V. S. Annals of the New-York Academy of Sciences, **213**, 137, (1973).
17. Boroskov G. K., Discuss Faraday Soc., **41**, 263, (1966).
18. Боресков Г. К., Матрос Ю. Ш., Волков В. Ю., Иванов А. А. Авт. свид. № 994400, опубл. БИ № 5, 1983.
19. Боресков Г. К., Киселев О. В., Матрос Ю. Ш. Докл. АН СССР, **248**, 2, с. 406, (1979).
20. Боресков Г. К., Матрос Ю. Ш., Луговской В. И. Авт. свид. № 849594, опубл. БИ № 14, 1982.

УДК 541.64 : 532.72

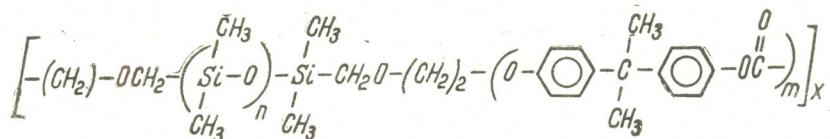
Дж. Н. АНЕЛИ, М. И. ТОПЧИАШВИЛИ, Л. М. ХАНАНАШВИЛИ

### ДИФFUЗИЯ СТАБИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ В КАРБОНАТДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРАХ

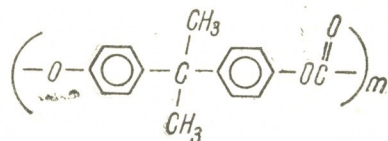
Известно, что проницаемость полимеров зависит не только от химической структуры, но и от характера микроструктуры полимерной матрицы [1]. Информация о структурных особенностях полимеров способствует выявлению механизма диффузии низкомолекулярных веществ в полимерах. В ряде работ [2, 3] микроструктура некоторых синтетических полимеров изучена методом спинового зонда [4], основанном на явлении электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Согласно этому методу, вид спектров ЭПР стабильных радикалов — зондов, введенных в полимер путем диффузии, определяется вращательной диффузией радикалов, что, со своей стороны, непосредственно связано с величиной объема микрополостей в матрице полимера.

Настоящая работа посвящена выяснению природы неоднородности в структуре матрицы карбонатдиметилсилоксановых блок-сополимеров (КДС) с применением метода спинового зонда. Выбор КДС в качестве объекта исследования обусловлен некоторыми особенностями структуры этого полимера, характеризующегося селективной газопроницаемостью и представляющего интерес как материал медицинского назначения [5].

В работе были использованы КДС\* со следующей структурой

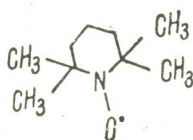


где  $n$  и  $m$  имеют следующие значения: 1) 50/13; 2) 50/9; 3) 75/9; 4) 75/13; 5) 75/19. В качестве контрольного образца брали поликарбонат типа



Полимеры из раствора в хлороформе на стекле образуют прозрачные пленки. В образцы в виде тонких пленок вводили стабильный нитроксидный радикал

\* Образцы КДС были любезно предоставлены В. И. Мисинной (ВНИИ Медполимер).



путем сорбции паров указанного радикала в течение 1 часа при 50°. Концентрация радикалов в образцах составляла  $10^{-3}$  —  $10^{-4}$  моль/л. Спектры ЭПР снимались на спектрометре РЭ—1301 при различных температурах. Значения коэффициента вращательной диффузии определяли по формуле  $D_b = 1/6\tau_c$ , где  $\tau_c$  — время корреляции вращения стабильного радикала вычисляли с использованием атласа спектров ЭПР спиновых меток и зондов [6].

Поступательную диффузию стабильного радикала изучали с помощью опытов по десорбции нитроксидного радикала из матрицы полимера. С этой целью пленку образца выдерживали в струе термостатированного воздуха в течение определенного времени, после чего снимали спектр ЭПР. Значение коэффициента поступательной диффузии  $D_n$  рассчитывали по формулам:

$$\frac{I_0 - I}{I_0} = \frac{4}{d} \left( \frac{D_n t}{\pi} \right)^{1/2}, \text{ если } \frac{I_0 - I}{I_0} < 0,5$$

и

$$\frac{I_0 - I}{I_0} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp \left( -\frac{\pi^2 D_n t}{d^2} \right), \text{ если } \frac{I_0 - I}{I_0} > 0,5,$$

где  $I_0$  и  $I$  — интенсивности сигналов ЭПР, соответствующие равносному числу радикалов до и после десорбции за время  $t$ ;  $a$   $d$  — толщина пленки.

Энергию активации вращательной и поступательной диффузий ( $E_b$  и  $E_n$ ) определяли из аррениусовской зависимости коэффициентов диффузий ( $D_b$  и  $D_n$ ) от температуры. Из этой же зависимости оценивали значения предэкспонентов ( $D_b^0$  и  $D_n^0$ ).

Спектры ЭПР (рис. 1, а—в) исследуемых образцов представляют собой суперпозицию по крайней мере двух простых спектров нитроксидных радикалов, локализованных в областях с разными величинами свободного объема полимерной матрицы.

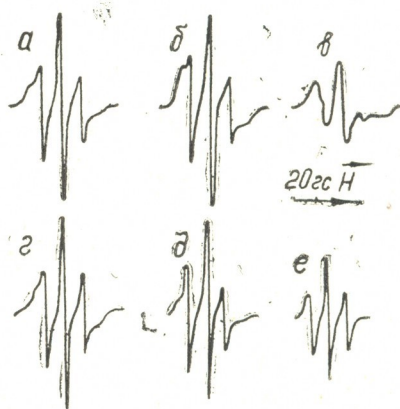


Рис. 1. Спектры ЭПР полимеров с сорбированным радикалом: а)  $p=75$ ,  $m=9$ ; б)  $p=75$ ,  $m=13$ ; в)  $p=75$ ,  $m=19$ ; десорбция радикала в образце с  $p=50$ ,  $m=9$  при 70 С до диффузии (г), через 15 мин (д), через 30 мин (е). Спектры записаны при комнатной температуре

Рассматривая спектры ЭПР КДС со стабильным радикалом, как суперпозицию двух спектров от радикалов с различными  $\tau_0$ , можно предположить, что отдельные блоки полимера создают «свою» микроструктуру с характерной средней величиной объема микропустот в



пределах блока. В таких объемах могут локализоваться стабильные радикалы, время вращательной диффузии которых будет зависеть от размеров этих пустот. Исследуемые КДС состоят, в основном, из диметилсилоксановых и карбонатных блоков, связанных между собой мостиками  $-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$ . С целью определения места локализации радикалов были поставлены опыты на чистом поликарбонате, в результате которых установлено, что в этом полимере практически не идет сорбция паров радикалов при нагреве сорбционной камеры до температуры  $90^\circ$  в течение 1 часа. Следовательно, карбонатные блоки и матрица поликарбонат в целом представляют труднопроницаемую среду для нитроксидных радикалов, т. е. средний объем микропустот в блоках не превышает средний диаметр радикала (5 Å). По всей видимости, нитроксидные радикалы локализуются преимущественно в двух областях — в пределах диметилсилоксановых блоков и в межблочном пространстве, т. е. объем микропустот в этих областях превышает размеры молекулы радикала.

Наиболее вероятным местом локализации радикала в силоксановом блоке можно считать пространство, ограниченное силоксановыми мостиками и метильными группами, находящимися в обрамлении атомов кремния. Радикал может проникать в этот фрагмент со стороны, противоположной нитроксидной группе. Не исключена возможность образования водородной связи между протонами метиленовой группы радикала и атомом силоксанового кислорода. В таком случае вращение нитроксидного радикала станет заторможенным.

В межблочном пространстве блок-сополимеров, по-видимому, имеются полости, размеры которых позволяют радикалам свободно вращаться. Таким образом, все радикалы-зонды в матрице КДС условно можно разделить на две основные подгруппы. Радикалы, локализованные в силоксановых блоках, будут принадлежать группе медленно-вращающихся, а локализованные в межблочном пространстве КДС — быстро-вращающихся радикалов.

Известно [4], что спектры ЭПР, соответствующие «быстрым» нитроксидным радикалам, изотропны и представляют собой симметричную трехкомпонентную линию (рис. 1, е), а «медленные» радикалы дают анизотропные спектры (рис. 1, в).

Спектры ЭПР показывают, что с увеличением числа карбонатных блоков ( $m$ ) при неизменном числе диметилсилоксановых блоков ( $n$ ) симметричный спектр постепенно переходит в несимметричный (рис. 1, а—в). Исходя из предложенной нами модели областей локализации радикалов, такой характер изменения спектров ЭПР можно объяснить уменьшением объема полостей в межблочном пространстве в результате увеличения плотности упаковки макромолекул из-за увеличения концентрации карбонатных блоков в блок-сополимере (выше было отмечено, что матрица поликарбоната для нитроксидных радикалов практически непроницаема). При этом концентрация мест локализации «быстрых» радикалов будет уменьшаться, что приведет к увеличению доли спектра «медленных» радикалов в полном спектре ЭПР.

Температурная зависимость коэффициента вращательной диффузии удовлетворительно описывается формулой Аррениуса  $D_v = D_v^0 \exp(-E_v/kT)$ .

Как видно из рис. 2 (а), кривые в координатах  $\lg D_v - 1/T$  имеют прямолинейный вид. Рассчитанные по этим кривым энергии активации  $E_v$ , предэкспоненты  $D_v^0$  и самого коэффициента диффузии приведены в таблице. Полученные результаты показывают, что температурная зависимость  $D_v^0$  как для «быстрых», так и для «медленных» радикалов ослабляется с увеличением содержания карбонатных блоков в



полимере. Очевидно, образцы с большой концентрацией карбонатных блоков имеют сравнительно большую микровязкость в полимерной матрице. Поэтому в одном и том же интервале температур вращательная диффузия более интенсивно протекает в КДС с наименьшим содержанием карбонатных блоков.

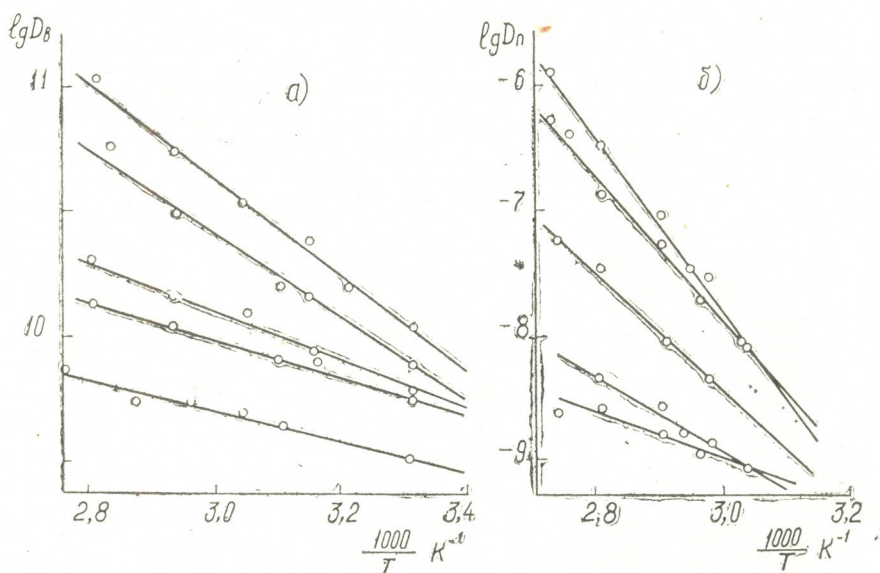


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициентов вращательной (а) и поступательной (б) диффузии нитроксидных радикалов в полимерах со следующими значениями— $n$  и  $m$ ; 50 и 9 (1), 50 и 13 (2), 75 и 9 (3), 75 и 13 (4) 75 и 19 (5)

Таблица

Энергии активации и коэффициенты диффузии нитроксидных радикалов в КДС

№	Состав		$D_B^*$ (бр), см <sup>2</sup> /сек	$D_B$ (MP), см <sup>2</sup> /сек	$E_B^{**}$ кДж/моль	$D_B^{\circ}$ см <sup>2</sup> /сек	$E_{\pi}$ кДж/моль	$D_{\pi}^{\circ}$ см <sup>2</sup> /сек
	$n$	$m$						
1	50	9	$1,1 \cdot 10^{10}$	$8,3 \cdot 10^8$	39,4	$6,5 \cdot 10^{15}$	131,4	1,10
2	50	13	$6,4 \cdot 10^9$	$6,7 \cdot 10^8$	33,6	$4 \cdot 10^{14}$	117,4	$1,5 \cdot 10^{10}$
3	75	9	$3,8 \cdot 10^9$	$4,5 \cdot 10^8$	19,7	$1,4 \cdot 10^{12}$	104,5	$3,2 \cdot 10^7$
4	75	13	$4,0 \cdot 10^9$	$3,6 \cdot 10^8$	17,8	$6,8 \cdot 10^{11}$	58,6	0,9
5	75	19	$2,6 \cdot 10^9$	$1,2 \cdot 10^8$	11,0	$2,5 \cdot 10^{10}$	32,9	$3,8 \cdot 10^{-3}$

\*  $D_B$  (бр) и  $D_B$  (MP) относятся соответств. нно к  $D_B$  „быстрым“ и  $D_B$  „медленным“ радикалам, определенным при комнатной температуре.

\*\* Параметры  $E_B$ ,  $D_B^{\circ}$ ,  $E_{\pi}$  и  $D_{\pi}^{\circ}$  вычислены для „быстрых“ радикалов.

Характер строения микроструктуры блок-сополимеров существенно влияет и на поступательную диффузию спинного зонда. Вид зависимости концентраций спинного зонда от количества мест карбонатных блоков в КДС (рис. 3) указывает на то, что сорбция радикалов при любой температуре, главным образом, зависит от соотношения количеств пронизываемых (межблочное пространство, силоксановые блоки и непроницаемые карбонатные блоки) частей полимера. Так, с увеличением содержания карбонатных блоков в КДС концентрация сорбированных в полимере радикалов уменьшается, что, очевидно, объясняется удлинением диффузионного пути радикалов. Опыты по десорб-

ции радикалов показали, что поступательная диффузия в исследуемых полимерах легко протекает в образцах, содержащих максимальную концентрацию областей. Полимеры, содержащие большее количество микропустот (или малое количество карбонатных блоков) более чувствительны к изменению температуры (рис. 2, б). Следует заметить, что десорбция происходит одновременно из обеих проницаемых областей, в результате которой суперпозиционный спектр может превратиться в простой спектр радикалов, локализованных в областях с одинаковым порядком скорости вращения. Как видно из рис. 1 (г-е), сложный спектр в процессе диффузии радикалов при фиксированной температуре переходит в простой, соответствующий «быстрым» радикалам. В данном случае «медленные» радикалы полностью десорбируются из своих областей локализации в межблочное пространство, превращаясь в «быстрые», и участвуют в процессе десорбции радикалов из полимерной матрицы.

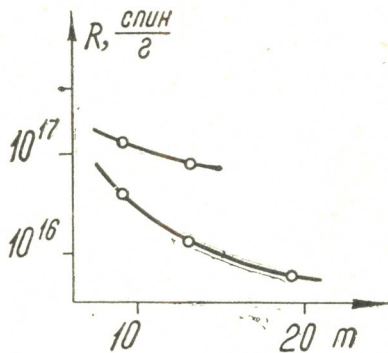


Рис. 3. Зависимость общей концентрации сорбированных радикалов от количества карбонатных блоков в полимере при значениях  $n$  50 (1) и 75 (2)

Таким образом, исследование процессов сорбции и десорбции нитроксидных радикалов методом спинового зонда позволяет охарактеризовать микронеоднородность полимеров с органонеорганическими цепями молекул и выявить механизм диффузионных процессов в блоксополимерах, включающих в себя области с различной степенью проницаемости низкомолекулярных веществ.

Грузинский научно-исследовательский институт энергетики и гидротехнических сооружений  
Тбилисский государственный университет

Поступило 25.01.83.

ჯ. ანალი, ა. თოფჩიაშვილი, ლ. ხანაშვილი

მედიკი რადიკალების დიფუზია კარბონატდიმეტილისილოქსანურ  
ბლოკ-თანაპოლიმერში

რეზიუმე

სპინური ზონდის მეთოდის გამოყენებით კარბონატდიმეტილისილოქსანური ბლოკ-თანაპოლიმერის მაგალითზე შესწავლილია ნიტროქსიდური რადიკალების ბრუნვითი და გადატანითი დიფუზია პოლიმერებში. გამოთვლილია ორივე სახის დიფუზიის კოეფიციენტები და აქტივაციის ენერჯიები.

ექსპერიმენტულად დადგენილია, რომ პოლიმერის მიკროსტრუქტურა განაპირობებს ნიტროქსიდური რადიკალის დიფუზიის ხასიათს პოლიმერის მატრიცაში.

THE DIFFUSION OF STABLE RADICALS IN  
CARBONATEDIMETHYLOXANE BLOCK COPOLYMERS

## Summary

The processes of rotary and translative diffusion of nitroxide radicals in some carbonatedimethylsiloxane block copolymers were investigated by spin method.

It was established that increase of the concentration of carbonate blocks in polymers leads to the weakness of sorption and desorption processes of radicals and also to decrease of coefficients of both diffusion types. This fact is explained by diminution of interblock space of block copolymers as a result of material condensation, indicated by carbonate blocks.

It is suggested that the most probable region of localization of stable radicals can be siloxane blocks and interblock space of block copolymers. The conclusion is made that diffusion processes are predetermined by microstructural peculiarities of polymers.

## ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Рейтлингер С. А. Проницаемость полимеров, М., «Химия», 110, 1974.
2. Стрюков В. В., Розанцев Э. Г. Высокомолекулярные соединения, **10А**, 626 (1968).
3. Александрова Т. А., Вассерман А. М., Коварский А. Л., Тагер М. А. Высокомолекулярные соединения, **Б18**, 322 (1976).
4. Бучаченко А. Л., Вассерман А. М. Стабильные радикалы, М., «Химия», 1978, 634.
5. Шерстнер П. П. Полимеры в медицинской технике, М., «Медицина», с. 287, 1980.
6. Атлас спектров ЭПР спиновых меток и зондов, под ред. Бучаченко А. Л., М., «Наука», 34, 1979.



УДК—553.082 [543.52:537.531] : 546

Г. Г. ТУРКАДЗЕ

## ВЛИЯНИЕ ВАЛЕНТНОГО СОСТОЯНИЯ МЕШАЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ И СПОСОБ ЕГО УЧЕТА ПРИ РЕНТГЕНОРАДИОМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Влияние вещественного состава проб на правильность определения в них анализируемых элементов продолжает оставаться одной из самых сложных и актуальных проблем аналитической практики, особенно при анализе порошковых проб физическими методами. Трудности учета влияния матричного эффекта исследуемых проб при флуоресцентном рентгенорадиометрическом (РР) анализе усугубляются тем, что он зависит не только от концентрации мешающего элемента, но и от характера химического взаимодействия с их ближайшими соседями в кристаллической решетке минерала, в частности, их валентности. Как показывает обзор отечественной и зарубежной литературы [1—5], влияние этого фактора на правильность РР-определения в настоящее время практически не изучено.

В качестве объектов исследования при изучении влияния валентного состояния мешающего элемента на интенсивность характеристического излучения определяемого элемента были взяты медь (определяемый элемент) и железо (мешающий элемент). Опыты проводились на искусственных смесях, в которые медь вводилась в виде сульфида меди ( $\text{CuS}$ ) и в каждой серии опыта ее содержание было постоянным (30%), а содержание железа в виде металлического порошка и его окисных форм различной валентности изменялось от 5% до 20%. Пробы каждой серии (при постоянном содержании меди и железа и различной валентности атомов железа) готовились таким образом, что их расчетные приведенные массовые коэффициенты поглощения ( $\mu_m$ ) по аналитической линии меди ( $\text{CuK}\alpha_{1;2}$ ) и средний атомный номер ( $Z$ ) практически оставались постоянными.

Эксперименты проводились на анализаторе РПСЧ-01 «Гагара» с радиоактивным источником  $\text{Cd—109}$ . Было изучено также влияние валентного состояния атомов других мешающих элементов с переменной валентностью (кобальт, марганец) на интенсивность аналитической линии меди. Результаты определений приведены на рис. 1, 2.

Как видно на рис. 1, с увеличением концентрации и валентности атомов железа интенсивность  $\text{CuK}\alpha_{1;2}$  линии резко уменьшается (крив. 1—3). Уменьшение  $\text{CuK}\alpha_{1;2}$  линии наблюдается также с увеличением концентрации атомов кобальта в пробах (крив. 4, 5, 6). Однако при увеличении ионизации атомов кобальта интенсивность  $\text{CuK}\alpha_{1;2}$  линии в начале уменьшается, а затем вновь возрастает. Аналогичная картина наблюдается при добавлении в пробы марганца (рис. 2). Следует указать, что наибольшее уменьшение интенсивности аналитической линии меди ( $\text{CuK}\alpha_{1;2}$ ) наблюдается в присутствии атомов  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Mn}^{+4}$  и  $\text{Co}^{+2}$ .

В настоящее время для коррекции результатов РР анализов используются, в основном,  $\gamma$ -рассеянное излучение  $\text{Cd—109}$  и обратнорассеянное  $\beta$ -излучение  $\text{Sr—90}$ . С целью выявления возможности ис-



пользования этих излучений для устранения вышеуказанного матричного эффекта, нами было изучено влияние изменения валентного состояния мешающих элементов (Mn, Fe, Co) на интенсивность  $\gamma$ -рассеянного излучения источника Cd-109 и обратнорассеянного  $\beta$ -излу-

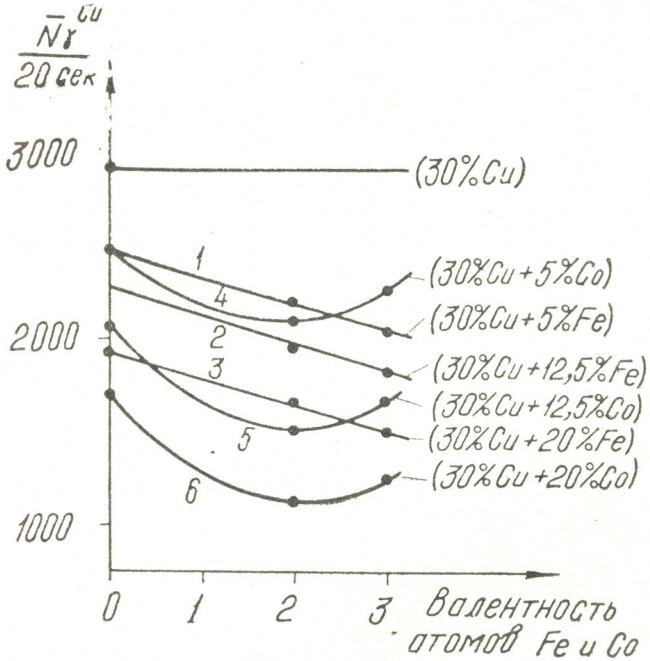


Рис. 1. Влияние изменения концентрации и валентности атомов Fe (крив. 1, 2, 3) и Co (крив. 4, 5, 6) на интенсивность характеристического излучения Cu.

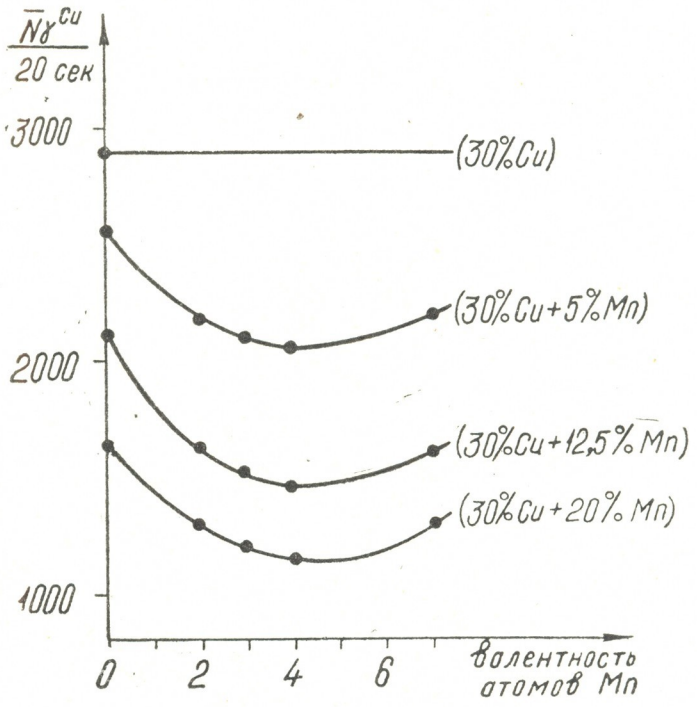


Рис. 2. Влияние изменения концентрации и валентности атомов Mn на интенсивность характеристического излучения Cu

чения источника Sr—90. Условия эксперимента были такие же, как и в предыдущих случаях, с той разницей, что в этом случае концентрация мешающих элементов оставалась постоянной (20%), а валентность их атомов менялась. Результаты эксперимента приведены на рис. 3.

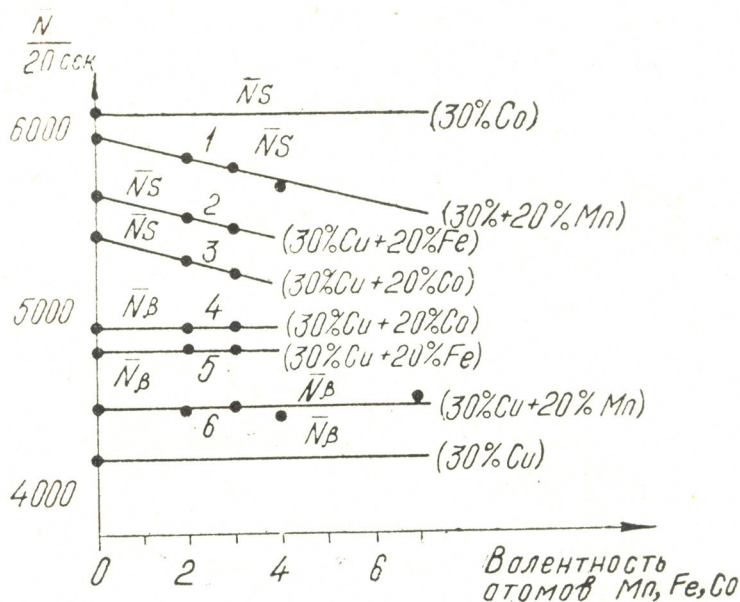


Рис. 3. Влияние изменения валентности атомов мешающих элементов (Mn, Fe, Co.) на интенсивность суммарного  $\gamma$ -рассеянного излучения ( $\bar{N}_S$ ) радиоактивного источника Cd—109 (крив. 1, 2, 3) и обратнорассеянного  $\beta$ -излучения ( $\bar{N}_\beta$ ) радиоактивного источника Sr—90 (крив. 4, 5, 6).

Как видно на рис. 3, с увеличением валентности атомов мешающих элементов интенсивность суммарного  $\gamma$ -рассеянного излучения Cd—109 уменьшается (крив. 1—3), а интенсивность обратнорассеянного  $\beta$ -излучения Sr—90 остается без изменений (крив. 4—6).

Анализ данных, приведенных на рис. 1—3, позволяет утверждать, что с увеличением энергии аналитической линии анализируемых элементов уменьшается влияние изменения валентного состояния атомов мешающих элементов на ее интенсивность. При очень больших энергиях это влияние отсутствует. Этот вывод хорошо подтверждается данными, которые приведены на рис. 4, где показана зависимость влияния изменения валентности атомов мешающего элемента (железа) от энергии излучения анализируемого элемента.

Тот факт, что при увеличении степени ионизации атомов мешающих элементов интенсивность аналитической линии определяемого элемента (Cu) сначала уменьшается, проходит через минимум, а затем начинает возрастать, позволяет сделать вывод, что с увеличением степени ионизации атомов, смещение энергии К-края ( $E_K$ ) поглощения мешающего элемента происходит в сторону больших величин. Поэтому, когда ( $E_K$ ) становится равной энергии аналитической линии ( $E_i$ ) определяемого элемента, приведенный массовый коэффициент поглощения ( $\bar{\mu}_m$ ) мешающего элемента по указанной линии уменьшается и, следовательно, ее интенсивность постепенно возрастает. Этот вывод, ранее отмеченный нами в работе [6], подтверждается исследованиями тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения в области основного

К—края поглощения атомов в молекулах, приведенными в работах [7, 8], а также исследованиями, посвященными изучению смещений рентгеновских ( $K\alpha_{1;2}$ ,  $K\beta_{1;2}$  и др.) линий различных элементов в зависимости от образования валентных вакансий в электронных оболочках и установления структуры комплексных соединений тяжелых элементов на основе рентгеноспектральных данных [9—13].

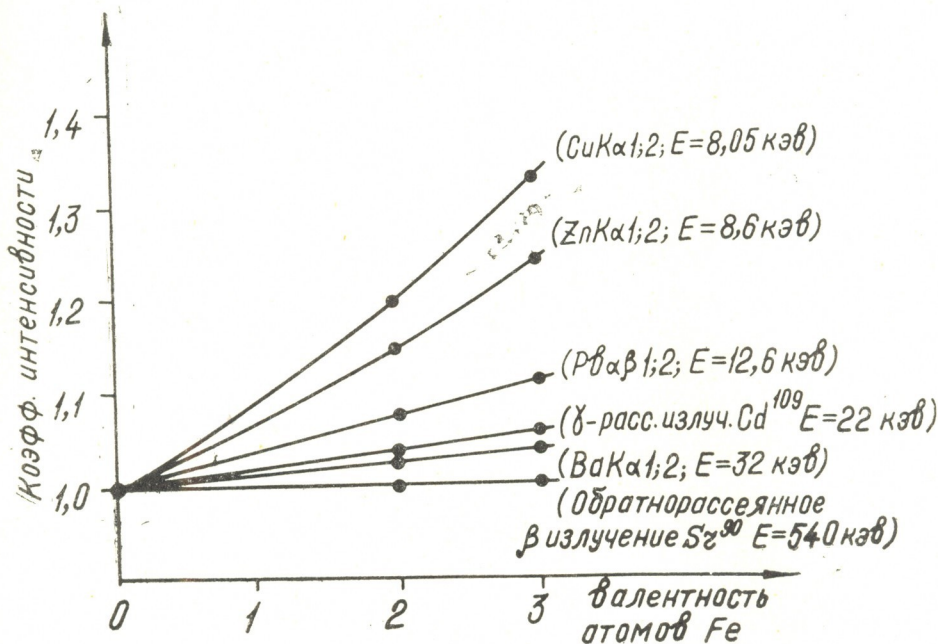


Рис. 4. Зависимость влияния валентности атомов Fe от энергии излучения анализируемого элемента

Таким образом, на основе полученных результатов можно считать твердо установленным, что влияние мешающих элементов с переменной валентностью на результаты РР анализов руд и продуктов их обогащения носит сложный характер, так как на правильность результатов, помимо неконтролируемого изменения концентрации мешающих элементов, существенное влияние может оказывать степень ионизации их атомов.

Учитывая, что изменение степени ионизации атомов мешающих элементов, вызывая изменение интенсивности суммарного  $\gamma$ -рассеянного излучения Cd—109, совершенно не влияет на интенсивность обратнорассеянного  $\beta$ -излучения, для коррекции результатов РР анализа предпочтительнее использовать обратнорассеянное излучение радиоактивного источника Sr—90.

Нами разработан способ учета матричного эффекта при РР-определении элементов в рудах и продуктах их обогащения, где корректирующим излучением, в совокупности с аналитической линией определяемого элемента, использовано обратнорассеянное  $\beta$ -излучение Sr—90. Способ основан на нахождении поправочного коэффициента « $\delta$ » и последующего умножения предварительно полученного содержания определяемого элемента  $C_{\gamma}$  на этот коэффициент, т. е.  $C_{ист} = C_{\gamma} \cdot \delta$ .

Приготовление эталонов и построение графика нахождения поправочного коэффициента « $\delta$ » подробно описаны в работах [14—16].

При анализе ряда проб, содержащих одинаковые количества анализируемого элемента, в которых концентрация мешающих элементов остается постоянной, но меняется степень ионизации их атомов, величины средних атомных номеров проб  $\bar{Z}_x$  одинаковы, а значения предварительно определенных концентраций ( $C_{\gamma}$ ) анализируемого эле-

мента меняются в зависимости от изменения степени ионизации  $\delta_{x1}$  и  $\delta_{x2}$  учающего элемента и получаем  $C_{Y_{x1}}, C_{Y_{x2}}$ , где  $C_{Y_{x1}} > C_{Y_{x2}}$ . Найдены с помощью этих величин поправочные коэффициенты  $\delta_{x1}$  и  $\delta_{x2}$  также отличаются друг от друга по величине, причем  $\delta_{x1} < \delta_{x2}$ . При определении истинного содержания искомого элемента в пробах по вышеуказанной формуле получим:

$$C_{Y_{x1}} \cdot \delta_{x1} = C_{Y_{x2}} \cdot \delta_{x2} = C_{ист.}$$

Таким путем было определено содержание меди в специально приготовленных пробах, где мешающими элементами были взяты Mn, Fe, Co, валентность которых менялась путем введения в пробы различных кислородных соединений этих элементов.

Результаты РР анализа указанных проб приведены в таблице.

Как видно из этой таблицы, использование разработанного нами способа учета матричного эффекта проб позволяет достигнуть правильности результатов анализа наиболее близкой по своей абсолютной величине к истинному содержанию элемента в анализируемых пробах.

Таблица 1

Результаты рентгенорадиометрического определения меди в пробах, содержащих мешающие элементы с переменной валентностью

№№ пробы	Содержание меди в пробах, %	Мешающие элементы		Расчетный приведенный массовый коэффициент поглощения пробы, $\mu_{-m}$	Средний атомный номер, $Z$	Содержание меди в пробах без поправки, $C_{Y\%}$	Величина поправочного коэффициента, $\delta^a$	Истинное содержание меди по данным РР-анализа, $C_{ист. - C_{Y\%}}$
		Элементы и валентность их атомов	Содержание, %					
1	30,0	Mn <sup>0</sup> м.п.	20,0	127,0	19,70	27,40	1,105	30,32
2	"	Mn <sup>+2</sup>	"	126,8	19,50	25,65	1,171	29,90
3	"	Mn <sup>+3</sup>	"	126,9	19,60	23,80	1,261	30,01
4	"	Mn <sup>+4</sup>	"	127,2	19,70	22,65	1,320	29,80
5	"	Mn <sup>+7</sup>	"	127,0	19,50	23,20	1,295	30,04
6	"	Fe <sup>0</sup> м.н.	"	135,0	20,70	26,20	1,140	29,80
7	"	Fe <sup>+2</sup>	"	135,0	20,70	24,15	1,260	30,37
8	"	Fe <sup>+3</sup> м.п.	"	135,0	20,60	20,70	1,380	29,90
9	"	Co <sup>0</sup>	"	155,5	21,45	25,30	1,195	30,11
10	"	Co <sup>+2</sup>	"	155,6	21,35	20,55	1,450	29,75
11	"	Co <sup>+3</sup>	"	155,4	21,40	21,70	1,370	29,94

Кавказский институт минерального сырья

Поступило 24.11.1982

ბ. თურქაძე

ხელშეწყობილი ელემენტთა ვალენტური მდგომარეობის გავლენა და მისი ბათვალისწინების ხარისხი რენტგენრადიომეტრული ანალიზის დროს

რეზიუმე

მოდელურ ნიმუშებზე შესწავლილია ხელშეწყობილი ელემენტთა ვალენტური მდგომარეობის გავლენა განსაზღვრად ელემენტთა მახასიათებელი გამოსხივების ინტენსიობაზე. დადგენილია, რომ ხელშეწყობილი ელემენტთა ატომების ვალენტობის ცვალებადობა იწვევს სპილენძის მახასიათებელი გამოსხივების მიმართ ამ ელემენტთა შთანქმის მასური კოეფიციენტის ცვალებადობას.



დობას, რის შედეგადაც უარესდება რენტგენორადიომეტრიული ანალიზის შედეგების სიზუსტე. დადგენილია აგრეთვე, რომ განსაზღვრადი ელემენტის მახასიათებელი გამოსხივების ენერგიის გაზრდასთან ერთად მცირდება ხელშემშლელი ელემენტთა ვალენტობის ცვალებადობის გავლენა მის იმტენსიობაზე. დადასტურებულია, რომ ხელშემშლელ ელემენტთა შთანთქმის მასური კოეფიციენტის ცვალებადობა გამოწვეულია მათი შთანთქმის ზოლის ნაპირის გადანაცვლებით დაბალი ან მაღალი ენერგიისაკენ, რაც დამოკიდებულია ატომების იონიზირების ხარისხზე. შემუშავებულია ზემოაღნიშნული გავლენით გამოწვეული ცდომილების გათვალისწინების ხერხი.

G. G. TURKADZE


## EFFECT OF THE VALENT STATE OF INTERFERING ELEMENTS AND THE WAY OF TAKING IT INTO ACCOUNT AT ROENTGENORADIOMETRIC ANALYSIS

### Summary

The effect of the valent state of interfering elements on the intensity of the characteristic radiation of the determined element has been studied. The model samples were studied. It has been found that a change in the valent state of the atoms of interfering elements causes changes in the values of the reduced mass absorption of these elements on copper radiation and the correctness of the roentgenoradiometric analysis becomes worse. It has been also found that the effect of the valent state of interfering elements on the intensity of the characteristic radiation of the determined elements decreases with the increasing energy of this radiation. It has been confirmed that a change in the value of the reduced mass absorption coefficient of the interfering elements is caused by a shift of the edges of the absorption band towards higher or lower energies at a change in the degree of ionization of their atoms. The way of taking into account the effect of the valent state of interfering elements on the results of the roentgenoradiometric analysis has been developed.

### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Якубович А. А., Зайцев Е. И., Пржиялговский С. М. Ядерно-физические методы анализа минерального сырья, М., Атомиздат, 233, 1973.
2. Лосев Н. Ф. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ, М., изд. «Наука», 977, 1969.
3. Плотников Р. И., Пшеничный Г. А. Флуоресцентный рентгенорадиометрический анализ, М., Атомиздат, 106, 1973.
4. Daznly A. G., Leami G. Radioisotop. Instrum. in Industry and Geophysic, IAEA, Vienna, 191, (1966).
5. Niewodniczanski I. Radioisotop. Instrum. in Industry and Geophysic, IAEA, Vienna, 173 (1966).
6. Туркадзе Г. Г., Мдивნიшвили О. М. Известия АН ГССР, серия химич., 2, 4, 350 (1976).
7. Вайнштейн Э. Е. Рентгеновские спектры атомов в молекулах химических соединений и сплавах, М., изд. АН СССР, 102, 1950.

- 
8. Боровский И. Б. Физические основы рентгеноспектральных исследований, изд. Московского университета, 191, 1956.
  9. Смирнов Ю. П., Сумбаев О. М., Петрович Е. В., Зиков В. С., Егоров А. И., Грушко А. И. Экспериментальная и теоретическая физика, М., изд. «Наука», 57, вып. 4(10), 1139, 1969.
  10. Макаров Л. Л., Костиков Ю. П., Костикова Г. П. Доклады АН СССР, М., изд. «Наука», 193, 3, 797 (1970).
  11. Петрович Е. В., Смирнов Ю. П., Зиков В. С., Грушко А. И., Сумбаев О. И., Банд И. М., Тржасковская М. В. Экспериментальная и теоретическая физика, 61, вып. 5(11), 1756 (1971).
  12. Каразия Р. И., Грабаускас Д. В., Киселев А. А. Литовский физический сборник, XIV, 2, 249 (1974).
  13. Singh V. B., Agarwal B. R. J. Phys. chem. Solids (Pergamon Press, printed in Great Britain) 35,465 (1974).
  14. Туркадзе Г. Г., Мдивнишвили О. М. Известия АН ГССР, серия химич., I, 4, 311 (1975).
  15. Мдивнишвили О. М., Туркадзе Г. Г. Флуоресцентное рентгенорадиометрическое одновременное определение меди и железа в медно-колчеданных рудах и продуктах их обогащения. Инструкция 167—ЯФ, М., М., ВИМС, 1978.
  16. Туркадзе Г. Г. Юбилейный сборник трудов, посвященный пятидесятилетию Кавказского института минерального сырья, XXI (14); Тбилиси, изд. «Сабчота Сакартвело», 302 (1979).

УДК 536.7 : 53.63 : 536.2.022

ბ. ვ. გონგაძე, გ. ა. ლომთატიძე, ა. ა. ნადირაძე,  
ა. ს. ტარუგაშვილი

## ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БРИКЕТОВ МОНОШИХТ НА ОСНОВЕ ДАШКЕСАНСКОГО ЖЕЛЕЗОРУДНОГО КОНЦЕНТРАТА, СОДЕРЖАЩИХ ЧУГУННУЮ СТРУЖКУ

Теплофизические свойства железных руд, каменных углей, известняков и различных композиционных материалов на их основе изучены в недостаточной степени, или сведения о них вообще отсутствуют [1]. К числу аналогичных композиционных материалов относятся и предназначенные для переработки в вагранке брикеты моношихты, содержащие стружку литейного чугуна.

В данной работе была поставлена задача определения коэффициента температуропроводности, теплоемкости и коэффициента теплопроводности брикетов моношихт, на основе дашкесанского железорудного концентрата, содержащих стружку литейного чугуна.

Коэффициент температуропроводности определяли по методу регулярного режима [2,3], а теплоемкость — в водяном калориметре смешения [4]. Постоянную калориметра определяли по справочным данным [5].

Коэффициент теплопроводности вычисляли из зависимости:

$$\lambda = a \cdot c \cdot \rho,$$

где  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности, ккал/м. ч,  
 $a$  — коэффициент температуропроводности,  
 $c$  — удельная теплоемкость, ккал/кг,  
 $\rho$  — плотность, кг/м<sup>3</sup>

Значение плотности, необходимое для вычисления коэффициента теплопроводности, определяли при проведении калориметрических опытов по описанной ранее методике [1].

При нагреве брикетов моношихты протекают испарение влаги, диссоциация карбонатов, деструкция угля, восстановление и науглероживание железа, сопровождающиеся усиленным порообразованием [6]. Поэтому установленные нами теплофизические свойства являются эффективными и для расчетов в промышленных условиях они в достаточной степени приемлемы.

Состав исходных материалов, применяемых для изготовления брикетов моношихт, приводится в таблице 1.

Таблица 1

Состав исходных материалов

Наименование материала	Содержание компонентов														
	Fe <sub>общ.</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	S	P	п. п. п.	C	Mn	S	P	
Концентрат дашкесанской железной руды	61,40	20,00	65,70	5,60	3,00	0,72	4,10	0,080	0,25	0,775	—	—	—	—	—
Зола концентрата ткибульского каменного угля	9,40	12,08	—	47,00	29,20	2,28	3,20	—	—	—	—	—	—	—	—
Известняк	2,31	—	3,30	0,90	1,30	0,505	5,00	0,03	0,060	38,91	—	—	—	—	—
Стружка литейного чугуна	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3,20	2,00	0,60	0,15	0,11

Технический анализ ткибульского концентрата:

- Летучие — 33,84%
- Зола — 14,20%
- Влага — 4,76%
- Сера — 1,42%

Брикеты изготовлены в трех различных вариантах, состав которых приводится в таблице 2.

Исследования теплофизических свойств проводили в температурном интервале 600—900°C.

Состав компонентов моношихты

Таблица 2

Наименование материалов	Состав компонентов, %		
	I вариант	II вариант	III вариант
Концентрат дашкесанской железной руды	30,00	30,00	30,00
Концентрат ткибульского каменного угля	35,00	30,00	25,00
Известняк	10,00	10,00	10,00
Стружка литейного чугуна	25,00	35,00	35,00

Зависимость между коэффициентом эффективной теплопроводности и средней по объему брикета температурой приведена на рисунках 1—3. Из этих рисунков видно, что с повышением температуры брикета коэффициент теплопроводности меняется экстремально с явно выраженным максимумом при температуре 700—720°.

По абсолютной величине коэффициент теплопроводности исследуемых брикетов больше, чем у брикетов без чугунной стружки [1]. Это следует объяснить влиянием повышенного содержания концентрата ткибульского угля и присутствием в брикетах чугунной стружки.

Коэффициент теплопроводности концентрата каменного угля на порядок выше, чем у дашкесанского концентрата [1]. Поэтому с повышением его доли в брикетах следует ожидать и повышения теплопроводности. Что же касается положительного влияния добавок чугунной стружки на коэффициент теплопроводности, то оно вытекает из наших же данных (рис. 1—3).

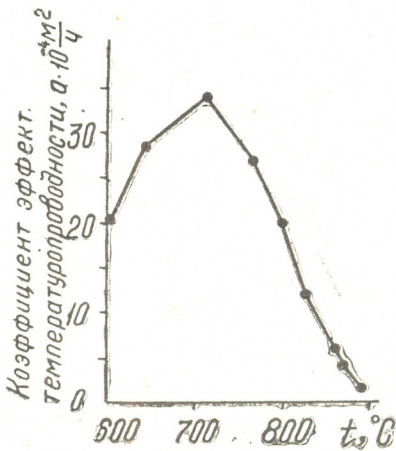


Рис. 1. Зависимость коэффициента теплопроводности от температуры для брикетов, содержащих 25% чугунной стружки

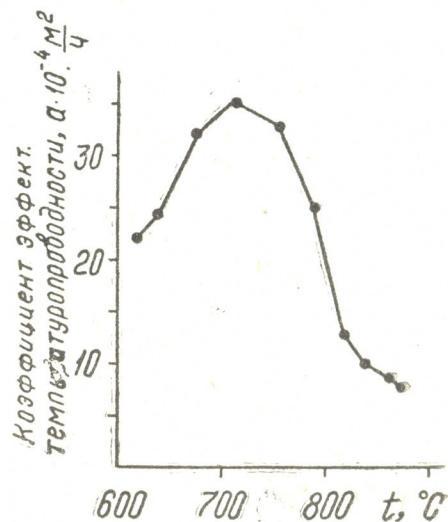


Рис. 2. Зависимость коэффициента теплопроводности от температуры для брикетов, содержащих 30% чугунной стружки

Результаты определения теплоемкости брикетов моношихты приведены на рис. 4. По данным рис. 4 видно, что с ростом температуры теплоемкость брикетов моношихты уменьшается. Это объясняется тем, что в процессе нагрева брикетов происходит восстановление окислов железа и изменение состава брикетов. Вместе с тем известно, что теплоемкость окислов выше, чем у окислобразующего металла. Из рис. 4 также следует, что при данной температуре с увеличением количества чугунной стружки в брикетах моношихты наблюдается уменьшение значения средней удельной теплоемкости. Следует отметить, что с рос-

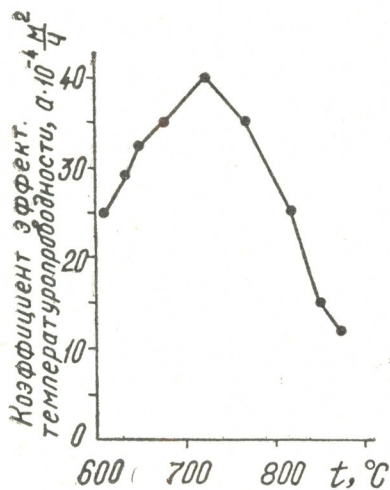


Рис. 3. Зависимость коэффициента температуропроводности от температуры для брикетов, содержащих 35% чугунной стружки

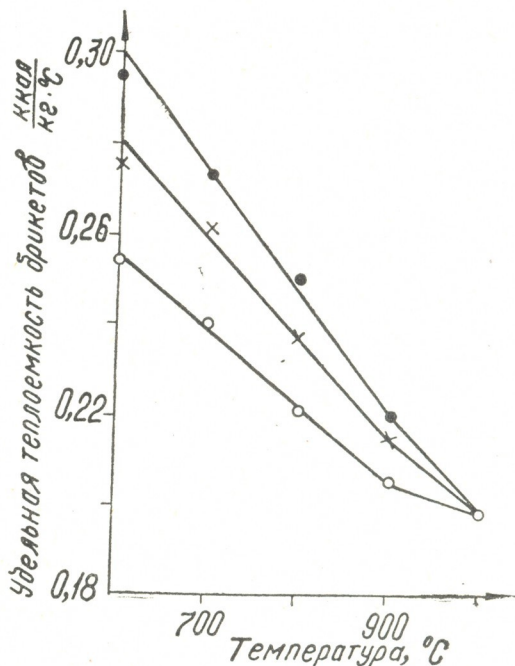


Рис. 4. Влияние температуры на теплоемкость брикетов моношихты. Чугунная стружка: ● — 25%; × — 30%; ○ — 35%

том температуры кривые теплоемкостей сближаются и при температуре 1000° сливаются в одну точку. Это является следствием сближения состава брикетов в результате их металлизации. При 1000° брикеты полностью металлизированы, но из-за наличия в их составе кроме железа еще и пустой породы теплоемкость немного выше (0,19—0,20 ккал/кг°C), чем у твердого чугуна (0,178 ккал/кг°C) или стали (0,167 ккал/кг°C).

Данные по определению плотности, представленные на рис. 5, показывают, что с ростом температуры плотность брикетов моношихты уменьшается. Это вполне закономерно, так как с повышением температуры интенсифицируются деструкция угля, разложение карбонатов и восстановление окислов железа. В результате уменьшается масса брикетов моношихты без изменения их объема. Уменьшение кажущейся плотности брикетов моношихты наблюдалось и раньше [6]. По данным рис. 5 видно, что с ростом доли чугунной стружки в брикетах их кажущаяся плотность повышается.

На основании экспериментально полученных значений коэффициента температуропроводности, теплоемкости и плотности определены коэффициент эффективной теплопроводности. Подобно коэффициенту температуропроводности (рис. 6) коэффициент теплопроводности с ростом температуры меняется экстремально. Чугунная стружка при

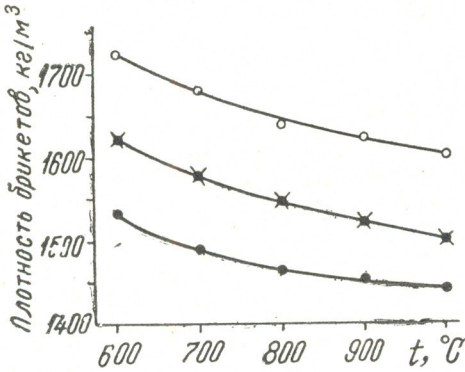


Рис. 5. Влияние температуры на плотность брикетов моношихты. Чугунная стружка: ● — 25%; × — 30%; ○ — 35

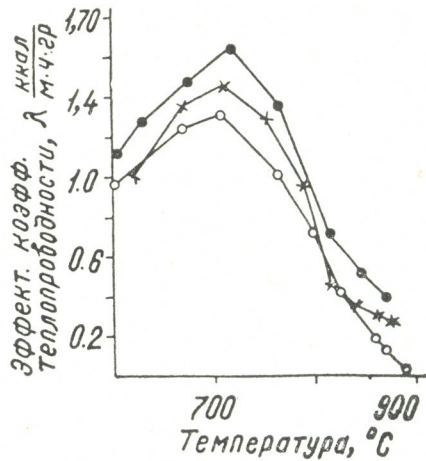


Рис. 6. Зависимость коэффициента теплопроводности брикетов моношихты от температуры. Чугунная стружка: ● — 25%; × — 30%; ○ — 35%

данной температуре способствует повышению коэффициента теплопроводности брикетов.

На основе полученных данных можно заключить, что брикеты моношихты изученных составов, содержащие чугунную стружку, вполне пригодны для переработки в вагранке.

Грузинский политехнический институт им. В. И. Ленина

Поступило 22.10.1982

ბ. ღონღაძე, ბ. ლომთათიძე, ა. ნადირაძე, ა. ტარულაშვილი

დაშვასანის რკინის მადნის კონცენტრატის საფუძველზე დამზადებული თუჯის ბურბუშელას შემცველი მონოკაზმის ბრიკეტების ეფექტური თბოფიზიკური თვისებები და მოწვევებითი სიმკვრივე. დადგენილია, რომ ტემპერატურის გაზრდით მონოკაზმის ბრიკეტების თბოტევადობა და სიმკვრივე მცირდება. თუჯის ბურბუშელას რაოდენობის ზრდა მონოკაზმის ბრიკეტებში სხვა თანაბარ პირობებში იწვევს თბოტევადობის შემცირებას და მოწვევებითი სიმკვრივის გაზრდას. ტემპერატურის გავლენა ეფექტური ტემპერატურაგამტარებლობისა და ეფექტური თბოგამტარობის კოეფიციენტზე ატარებს ექსტრემალურ ხა-

სიათს მკაფიოდ გამოსახული მაქსიმუმით 700—720° ფარგლებში. ბურბუშელას რაოდენობის ზრდა მონოკაზმის ბრიკეტებში ამაღლებს კოეფიციენტის აბსოლუტურ მნიშვნელობას.

მიღებული მონაცემები უფლებას გვაძლევს დავასკვნათ, რომ შესაძლებელია შესწავლილი შედგენილობის ბრიკეტების გადამუშავება ბოვში.

B. V. GONGADZE, G. A. LOMTATIDZE, A. A. NADIRADZE, A. S. TARUGASHVILI

## THERMAL PROPERTIES OF MONOBLEND BRIQUETTES ON THE BASIS OF DASHKESAN IRON-ORE CONCENTRATE CONTAINING FOUNDRY PIG IRON CHIPS.

### Summary

The effective thermal properties and apparent density of blend briquettes containing Dashkesan iron-ore concentrate, concentrate of Tkibuli coal, limestone and chips of foundry pig iron have been studied over the temperature range 600—900°C. The average specific heat and density of monoblend briquettes decrease with increasing temperature. Foundry pig iron chips in briquettes cause an increase in density and a decrease in specific heat. The coefficient of the effective heat conductivity and the coefficient of the effective temperature conductivity change extremely with a clearly pronounced maximum at 700—720°C.

Foundry pig iron chips cause an increase in the absolute values of the both coefficients. On the basis of the obtained values of thermal properties a conclusion is drawn on the possibility of reprocessing of the mentioned briquettes in cupolas.

### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Микадзе О. Ш., Ломтатидзе Г. А. Материалы докладов IV Республиканской научно-технической конференции молодых ученых (20—21 декабря, 1979, г. Тбилиси), Тб., изд. «Мецნიერება», 29, 1980.
2. Кондратьев Г. М. Испытания на теплопроводность по методам регулярного режима, Стандартиздат, 1936.
3. Рафалович И. М., Денисова И. А. Определение теплофизических свойств металлургических материалов, изд. «Металлургия», 160, 1971.
4. Крестников А. Н., Вигдорович В. Н. Химическая термодинамика, изд. «Металлургия», 256, 1973.
5. Казанцев Е. И. Промышленные печи, изд. «Металлургия», 368, 1973.
6. Хвичия А. Т., Таругашвили А. С., Самхарадзе С. Г. Труды ГПИ им. В. И. Ленина, МЧМ, № 2, 5, (1973).



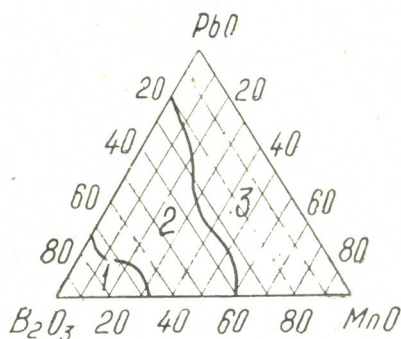
УДК 666.11.01

А. В. САРУХАНИШВИЛИ

## НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ СТРОЕНИЯ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $PbO-MnO-V_2O_3$

Стекла системы  $PbO-MnO-V_2O_3$  изучались в работах [1—3]. Было показано, что зависимость свойств стекол этой системы от состава и температуры характеризуется своеобразными аномалиями. Однако причины этих аномалий не были раскрыты, что привело к необходимости более детально рассмотреть результаты ранее проведенных исследований и дополнить их новыми сведениями о структуре и свойствах стекол этой системы.

Рис. 1. Стеклообразование в системе  $MnO-PbO-V_2O_3$ . 1—Область расслаивающихся стекол, 2—область стеклообразования, 3—область составов, обладающих большой склонностью расплавов к кристаллизации. Исходные сырьевые материалы:  $MnCO_3$ ,  $Pb_3O_4$ ,  $H_3BO_3$



Область стеклообразования в системе  $PbO-MnO-V_2O_3$  довольно обширна (рис. 1) и включает составы, которые с точки зрения критериев стеклообразования не должны давать стекло при обычных методах формования.

Расчет структурно-химического состава стекол (табл. 1) показывает, что накопление ионогенных структурных единиц должно приводить к росту скорости кристаллизации и невозможности получения сте-

кол  $\left( \gamma = \frac{[BO_{3/2}]}{[R^{2+} + (B^{-}O_{4/2})_2]} = 0 \right)$ . По этим расчетам лишь в серии стекол с содержанием  $V_2O_3 = 60$  мол % возможно получение стекол, характеризующихся, однако, повышенной склонностью к кристаллизации ( $\gamma = 0,5$ ).

Результаты эксперимента опровергают расчетные данные. Эти противоречия, на наш взгляд, являются следствием не ошибочности предположений микрогетерогенной гипотезы — гипотезы структурно-химической неоднородности, а своеобразного поведения ионов марганца и свинца в исследуемых стеклах.

По-видимому, атомы бора в стеклах с большими количествами  $PbO$  и  $MnO$  ( $\Sigma \geq 40$  мол %) не меняют координационное состояние при замене  $PbO$  на  $MnO$  и наоборот. Подтверждение этому можно найти при рассмотрении ИК-спектров стекол с малым ( $Pb_{10-60}$ ) и большим ( $Pb_{45-50}$ ) содержанием оксидов марганца (рис. 2).

ИК-спектр стекла  $Pb_{10-60}$  обнаруживает наличие трех областей поглощения: в области  $1700-1100\text{ см}^{-1}$ ,  $1100-848\text{ см}^{-1}$  и  $748-650\text{ см}^{-1}$ . В первой области широкая полоса распадается на две: с центром тяжести у  $1350\text{ см}^{-1}$  и  $1240\text{ см}^{-1}$ , во второй, столь же широкой —  $1060$  и  $940\text{ см}^{-1}$ , причем последняя более интенсивная. Третья область характеризуется полосой сравнительно малой интенсивности с максимумом у  $658\text{ см}^{-1}$ .

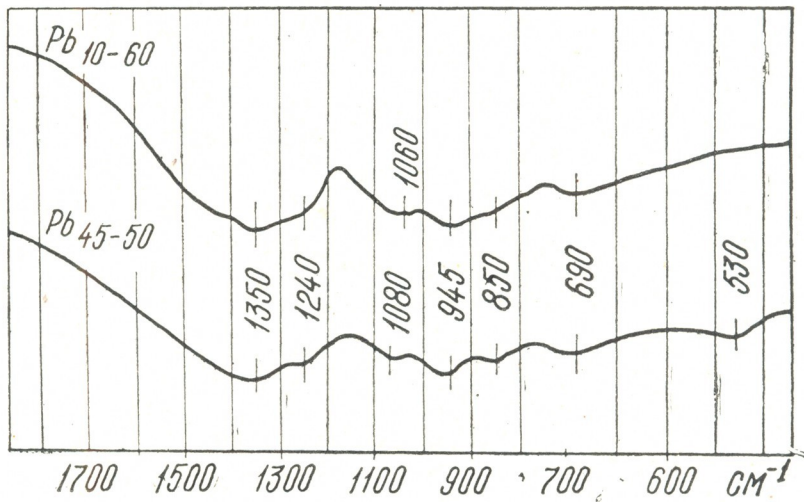


Рис 2. ИК — спектры стекол:  $10\text{ MnO} \cdot 30\text{ PbO} \cdot 60\text{ B}_2\text{O}_3$  и  $45\text{ MnO} \cdot 5\text{ PbO} \cdot 50\text{ B}_2\text{O}_3$

Таблица 1  
Концентрация ионов и структурно-химический состав стекол системы  $\text{PbO}-\text{MnO}-\text{B}_2\text{O}_3$

Индекс стекол	Концентрация ионов, мол % ( $\times 10^3$ )			Структурно-химический состав			$\gamma = \frac{\text{BO}_{3/2}}{[\text{R}_{1/2}^{2+} \text{B-O}_{4/2}]}$
	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{B}^{3+}$	$\text{Pb}_{1/2}^{2+} \text{B-O}_{4/2}$	$\frac{\text{Pb}^{2+} + \text{Pb}^{2-} \text{BO}_{4/2}}{[\text{BO}_{3/2}]}$	$[\text{Mn}_{1/2}^{2+} \text{B-O}_{4/2}]$	
Стекла состава $\times \text{PbO} \cdot (5-x) \text{ MnO} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$							
$\text{Pb}_{10-40}$	19,12	3,82	30,58	60	20/—	20	0
$\text{Pb}_{20-40}$	15,99	7,99	31,85	40	20/—	40	0
$\text{Pb}_{40-40}$	8,52	17,05	34,10	—	20/—	80	0
$\text{Pb}_{50-40}$	4,39	21,95	35,13	—	—	—	0
Стекла состава $\times \text{PbO} \cdot (4-x) \text{ MnO} \cdot 5 \text{ B}_2\text{O}_3$							
$\text{Pb}_{10-50}$	15,12	3,77	31,8	80	—	20	0
$\text{Pb}_{30-50}$	8,42	12,69	42,10	40	—	60	0
$\text{Pb}_{40-50}$	4,25	17,03	42,56	20	—	80	0
Стекла состава $\times \text{PbO} \cdot (3-x) \text{ MnO} \cdot 6\text{B}_2\text{O}_3$							
$\text{Pb}_{10-60}$	11,15	3,7	44,66	50	—/33,5	16,5	0,5
$\text{Pb}_{20-60}$	7,72	7,72	46,34	33,3	—/33,5	33,2	0,5
$\text{Pb}_{30-60}$	4,08	12,25	49,01	16,6	—/33,5	50,1	0,5

Указанные полосы поглощения находятся в хорошем соответствии с таковыми, наблюдаемыми в стеклах системы  $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$  [4]. По мнению авторов [4] при высоких содержаниях  $\text{PbO}$  (свыше 10 мол %) ответственными за широкую полосу первой области являются остатки борного ангидрида, в которых атомы бора гораздо более прочно свя-

заны с атомами кислорода, чем в кристаллическом борном ангидриде и бораты с высоким содержанием бора ( $1250 \text{ см}^{-1}$ ). Полосы во второй области, по их мнению, вызваны боратами с высоким содержанием РbО. В них атомы бора находятся в четверной координации. Следовательно, стекла бинарной системы рассматриваются как состоящие из группировок с высоким содержанием  $\text{B}_2\text{O}_3$  ( $1430\text{--}1100 \text{ см}^{-1}$ ) и соединений с высоким содержанием РbО ( $1100\text{--}780 \text{ см}^{-1}$ ). По-видимому, и полосу у  $685 \text{ см}^{-1}$  следует отнести к тригональному состоянию бора.

На первый взгляд, ИК-спектр стекла  $\text{Pb}_{45-50}$  ( $\text{PbO} = 5 \text{ мол}\%$ ) аналогичен рассмотренному. Однако нельзя не заметить «размытость» границы между первой и второй областями поглощения и появление полосы в области  $560\text{--}495 \text{ см}^{-1}$ .

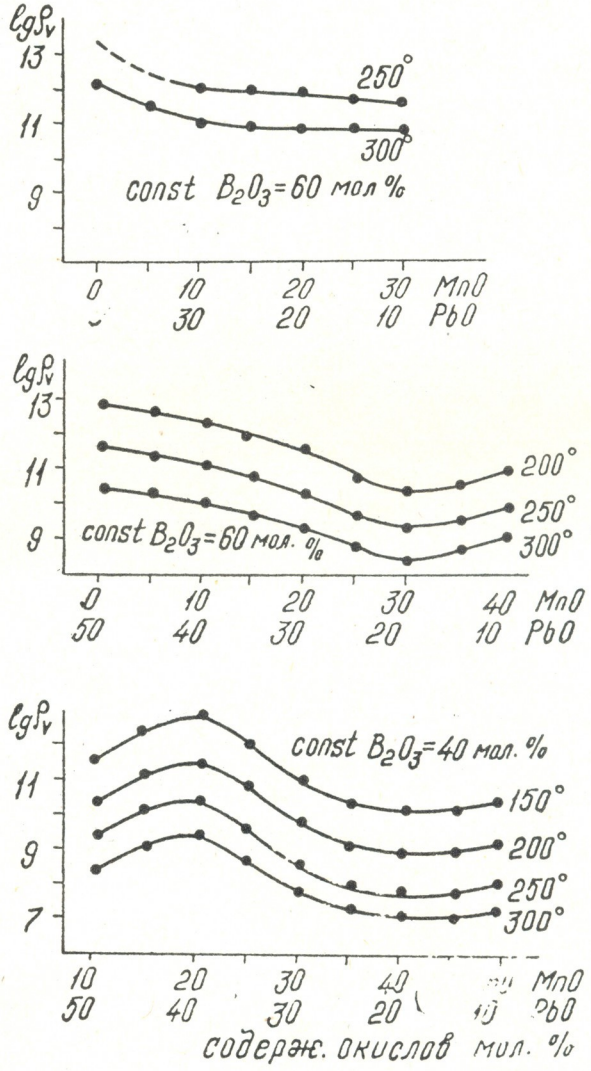


Рис. 3. Зависимость  $\lg R_v$  от состава

В данном случае нельзя говорить о соединениях, богатых РbО, и логично исходить из наличия участков стекол с высоким содержанием MnO, а появление полосы в длиноволновой области и «размытие» указанной границы отнести к возникновению областей стекол с участием в постройке структуры ионов  $\text{Mn}^{4+}$ , на что указывают также результаты дериватографического исследования процесса стеклообразования

марганецсодержащих стекол, химического анализа вытяжек из растворов, полученных воздействием  $\text{In HNO}_3$  на эти стекла, и изучения влияния сверхчистого марганца на синтез стекол [5, 6].

Таким образом, состояние бора если и меняется, то не в такой степени, чтобы давать столь своеобразные изменения электрических свойств (рис. 3). Атомы бора завершили координационную перестройку в возможной по «запрету» Жданова [7] степени при содержании  $\text{RO} = 40\text{мол}\%$  и находятся в тройной и четверной координациях. Наиболее обоснованно предположить изменение «макроструктуры» стекол, т. е. взаимного расположения одних и тех же структурных единиц в объеме исследуемых стекол.

Прежде чем перейти к обсуждению возможностей таких перегруппировок, на наш взгляд, следует обратить внимание на нижеследующее.

Изменение расположения и интенсивностей отдельных полос в ИК-спектрах свинцово-боратных стекол в [4] объясняется наличием боратов определенного состава, т. е. существованием в этих стеклах кристаллитов различного состава. Однако, в таком случае, переход от свинцово-боратных стекол, например, к марганец-боратным должен резко изменить характер спектра, т. к. кристаллиты боратов марганца отличаются по характеристическим параметрам строения от кристаллитов бората свинца. Сравнение же ИК-спектров этих стекол не дает возможности в большинстве случаев говорить о существенной разнице между ними. Здесь, по-видимому, фиксируется структурно-химическая неоднородность стекла во всех своих обширных проявлениях.

На основании всего вышеизложенного, изменение структуры стекол в результате замены  $\text{PbO}$  на  $\text{MnO}$  можно рассмотреть следующим образом.

Стекла, содержащие большие количества оксида свинца, образуют капельные включения в боратной матрице. Капельные включения, возможно, представлены в основном группировками  $[\text{Pb}^{2+}\text{Pb}^{2+}\text{O}_{4/2}]$ . Эти стекла должны обладать высокими значениями  $\text{Igr}_v$ , ввиду изоляции полярных группировок неполярной основной матрицей и иметь две температуры стеклования на дилатометрической кривой, что подтверждается экспериментально, хотя расчеты по Мюллеру [8] отрицают возможность блокирования полярных группировок ( $\gamma < 6$ ). Объяснение этого несоответствия следует искать в различной подвижности  $\text{Pb}^{2+}$  в группировках  $[\text{Pb}^{2+}\text{Pb}^{2+}\text{O}_{4/2}]$  и  $[\text{Pb}^{2+}(\text{B}^{-}\text{O}_{4/2})_2]$ . В первой из них из-за большой „рыхлости“ группировки  $\text{Pb}^{2+}$  должен быть более подвижен, и тогда электропроводность стекол становится в прямую зависимость не от соотношения

$$\gamma = \frac{[\text{BO}_{3/2}]}{[\text{Pb}^{2+}(\text{B}^{-}\text{O}_{4/2})_2]}, \text{ а от } \gamma_{\text{Pb}} = \frac{[\text{Pb}^{2+}(\text{B}^{-}\text{O}_{4/2})_2]}{[\text{Pb}^{2+}\text{Pb}^{2+}\text{O}_{4/2}]}.$$

Поэтому при  $\gamma_{\text{Pb}} \leq 1$  и  $\gamma \leq 6$  электропроводность должна увеличиваться, что и наблюдается на самом деле.

Однако следовало ожидать большего уменьшения значений  $\text{Igr}_v$ , чем это наблюдается в серии стекол с  $\text{B}_2\text{O}_3 = 40\text{ мол}\%$ . Но не следует забывать, что при увеличении содержания  $\text{MnO}$  группировки  $[\text{Pb}^{2+}\text{B}^{-}\text{O}_{4/2}]$  заменяются группировками  $[\text{Mn}^{2+}\text{B}^{-}\text{O}_{4/2}]$ , причем протяженность неполярных областей увеличивается за счет  $[\text{MnO}_{4/2}]$ . Принимая во внимание вышеизложенное, расчет структурно-химического состава приводит к иным, чем представленным в табл. 1, результатам (табл. 2), позволяющим объяснить образование стекол при ( $\gamma = 0$ ).

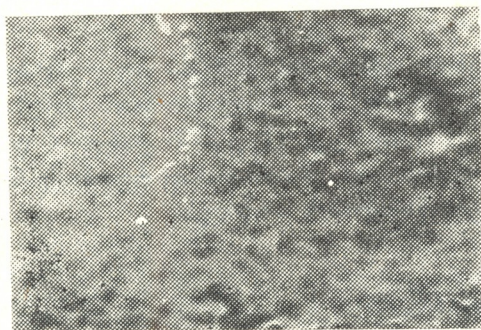
Помимо указанных в табл. 2 группировок, при эквивалентном замещении  $\text{PbO}$  оксидами марганца возможно образование смешанных ассоциированных группировок полярных структурных единиц, включаю-

ших двухзарядные ионы различных элементов. В этих стеклах значения  $\lg \rho_v$  гораздо выше, чем в других, а на дилатометрических кривых в области стеклования отсутствуют аномалии.

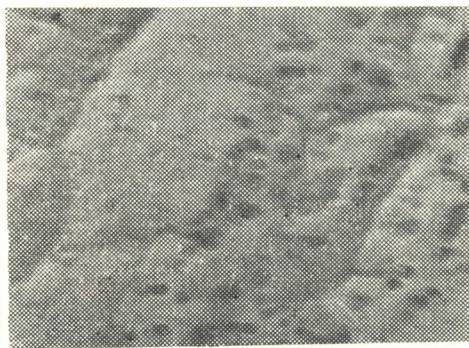
Таблица 2

Концентрация ионов и структурно-химический состав стекол с учетом макроструктурной перестройки

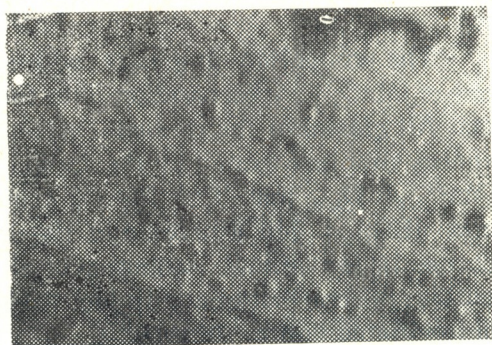
Индекс стекло	Концентрация ионов, мол% $\times 10^3$				Структурно-химический состав стекло					$\gamma = \frac{[MnO_{4/2}] + [BO_{3/2}]}{[Pb^{2+} + BO_{4/2}] + [Pb^{2+} + Pb^{2+} - O_{4/2}]}$
	Pb <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Mn <sup>4+</sup>	V <sup>3+</sup>	$[Pb^{2+} + BO_{4/2}]$	$[Pb^{2+} + Pb^{2+} - O_{4/2}]$	$[BO_{3/2}]$	$[Mn^{2+} + B - O_{4/2}]$	$[MnO_{4/2}]$	
Pb <sub>10-40</sub>	19,06	2,53	1,25	30,48	66,7	16,7	—	13,3	3,3	0,03
Pb <sub>20-40</sub>	15,86	5,28	2,64	31,74	53,4	13,3	—	26,6	6,7	0,07
Pb <sub>30-40</sub>	18,34	11,13	5,56	33,43	27,7	6,6	—	55,3	13,4	0,15
Pb <sub>50-40</sub>	4,25	14,19	7,09	34,07	13,3	3,3	—	66,7	16,7	0,2
Pb <sub>10-50</sub>	15,06	2,5	1,44	37,64	77,5	—	6,5	12,8	3,2	0,1
Pb <sub>30-50</sub>	8,28	8,28	4,14	41,44	36,4	—	18,2	36,4	9,0	0,3
Pb <sub>40-50</sub>	3,52	11,08	5,53	41,53	15,0	—	26,2	41,0	11,5	0,4
Pb <sub>10-60</sub>	11,12	2,47	1,12	44,55	48,7	—	38,1	10,8	2,4	0,7
Pb <sub>20-60</sub>	7,64	5,09	2,54	45,86	31,5	—	42,2	20,9	5,2	0,9
Pb <sub>30-60</sub>	4,01	8,01	4,01	48,09	15,4	—	46,2	30,7	7,7	1,2



а



б



в

Рис. 4- Электронно-микроскопические снимки стекол системы MnO — PbO — V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; а — 5PbO.35MnO.60V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, б — 20PbO.30MnO.50V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, в — 20PbO.40MnO.40V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>



Изменение «макροструктуры» стекол путем перестройки структурных группировок заметно проявляется на электронно-микроскопических снимках (рис. 4). Стекло, содержащее большое количество PbO, характеризуется неоднородностью капельного распределения (рис. 4а). Увеличение содержания MnO приводит к образованию ассоциированных группировок с увязыванием их в «тяжи» (рис. 4б). В стеклах с преобладающим содержанием оксидов марганца тяжи приобретают пространственное распределение и характеризуются уменьшением хаотичности их расположения (рис. 4в). Рассмотрение микроснимков объясняет своеобразное изменение значений  $I_{gr\gamma}$ . Структура с капельным распределением дает высокие значения  $I_{gr\gamma}$ , тогда как тяжи придают стеклу довольно высокую проводимость.

Таким образом, факт получения стекол с малым содержанием стеклообразователя является следствием участия структурных единиц  $[MnO_{4/2}]$  в построении основной матрицы, и своеобразное изменение электросопротивления объясняется перестройкой ионогенных группировок в зависимости от состава стекол.

Грузинский политехнический институт им. В. И. Ленина

Поступило 09.07.1982

ა. სარუხანიშვილი

PbO-MnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ის სისტემის მინების აგებულების ზოგიერთი ასპექტი

რეზიუმე

მინის წარმოქმნელის მცირე რაოდენობისას მინის მიღების ფაქტი არის შედეგი  $[MnO_{4/2}]$  სტრუქტურული ერთეულების მონაწილეობისა ძირითადი მატრიცის აგებაში.

PbO—MnO—B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> სისტემის მინების აგებულება დამაკმაყოფილებლად არის ახსნილი სტრუქტურულ-ქიმიური ჰიპოთეზის თვალსაზრისით. მინები შედგება  $[Pb^{2+}Pb^{2-}O_{4/2}]$ ,  $[Pb^{2+}_{1/2}B-O_{1/2}]$ ,  $[Mn^{2+}_{1/2}B-O_{4/2}]$  — პოლარული და  $[MnO_{4/2}]$ ,  $[BO_{3/2}]$  არაპოლარული დაჯგუფებისაგან. მათი თანაფარდობა განსაზღვრავს ამ სისტემის მინების ელექტროწინაობის სიდიდეს.

A. V. SARUKHANISHVILI

SOME ASPECTS OF THE STRUCTURE OF THE SYSTEM PbO-MnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Summary

The production of glasses with a small content of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is a consequence of  $[MnO_{4/2}]$  incorporation into the structural lattice of the basic matrix. All glasses of the studied system are characterized by a microheterogeneous structure caused by the formation of structural groups of the type  $[Mn^{2+}_{1/2}B-O_{4/2}]$  and  $[Pb^{2+}Pb^{2-}O_{4/2}]$  in the matrix consisting of  $[MnO_{4/2}]$  and  $[BO_{3/2}]$ . The difference in the properties of these glasses is due to a change in the mutual arrangement of polar groups from their drop distribution in compositions with low lead content to the formation of „rods“ of associated boron components.

1. Мазалев Л. Я. В кн.: Стеклообразное состояние, Л., изд. АН СССР, 437, 1960.
  2. Сарухანიшвили А. В., Чеишвили Т. Ш., Тедишвили Л. К. Тр. ГПИ им. Ленина, 105 (1972).
  3. Сарухანიшвили А. В., Чеишвили Т. Ш., Биадзе М. А. Тр. ГПИ им. Ленина, 5, 153, 132 (1972).
  4. Структура и физико-химические свойства неорганических стекол. П/р А. Г. Власова, В. А. Флоринской, Л., изд. «Химия», 1974.
  5. Сарухანიшвили А. В. Физика и химия стекла, 5, 6, 530 (1979).
  6. Сарухანიшвили А. В. Изв. АН ГССР, серия химическая, 7, 4, 339 (1981).
  7. Жданов С. П. ДАН СССР, 217, 3, 581 (1974).
  8. Мюллер Р. Л. В кн.: Химия твердого тела, М., изд. ЛГУ, 1965.
-



УДК 543.544

В. Д. ЭРИСТАВИ, Д. Н. БАХИЯ, Г. П. ЧИЧУА

## ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ СОРБЦИИ НИКЕЛЯ (II) И КОБАЛЬТА (II) НА АНИОНИТАХ АВ-16, АВ-17 И ЭДЭ-10 В $C_2O_4$ -ФОРМЕ

Для выяснения кинетических закономерностей сорбции никеля (II) и кобальта (II) на анионитах, модифицированных оксалат-ионами, по комплексообразовательному механизму был выбран динамический метод.

Исследование проводили по методике, описанной ранее [1]. Концентрация хроматографируемых растворов была равной 0,1 мг/мл.

Измеряли выходные кривые тонкого слоя сорбента (1 г воздушно-сухого сорбента помещали на фильтрующую поверхность диаметром 6 см) при разных скоростях потока ( $V = 30; 60; 90; 120; 150$  мл/мин), по которым строили кинетические кривые  $q = f(t)$  ( $q$  — концентрация сорбированного вещества, г/см<sup>3</sup>;  $t$  — время, мин).

Поскольку предварительным изучением изотерм сорбции никеля (II) и кобальта (II) на анионитах АВ—16, АВ—17 и ЭДЭ—10 в  $C_2O_4$  форме было установлено, что они имеют вид, характерный для обратимой сорбции, для обработки полученных экспериментальных данных можно было воспользоваться уравнением диффузионной кинетики обратимой сорбции из потока раствора постоянной концентрации [2].

$$-\ln(1 - q/q_\infty) = \gamma \cdot \frac{C_0}{q_\infty} \cdot t, \quad (1)$$

где  $q, q_\infty$  — концентрация сорбированного вещества к моменту времени  $t$  и при равновесии;

$\gamma$  — кинетический коэффициент, сек<sup>-1</sup>;

$C_0$  — концентрация хроматографируемого раствора, г/см<sup>3</sup>.

Выражения для кинетических коэффициентов сорбции на сферических зернах имеют вид:

1. Внешнедиффузионная область при ламинарном потоке [3]:

$$\gamma_1 = a_1 \cdot D^{2/3} \cdot U^{1/3} \cdot r_0^{-5/3}, \quad (2)$$

где  $a_1 = \text{const}$ ;  $D$  — коэффициент диффузии;  $U$  — линейная скорость потока, см/мин;  $r_0$  — радиус зерна, см.

2. Внутريدиффузионная область [4]:

$$\gamma_2 = a_2 \cdot D_{\text{эф}} \cdot r_0^{-2} \cdot k, \quad (3)$$

где  $a_2 = \text{const}$ ;  $D_{\text{эф}}$  — эффективный коэффициент внутренней диффузии;  $k$  — коэффициент сорбции.

3. Область кинетики из-за потока [2]:

$$\gamma_3 = a_3 \cdot \frac{x}{1-x} \cdot U \cdot r_0^{-1}, \quad (4)$$

где  $a_3 = \text{const}$ ;  $x$  — пористость сорбента.





В существующих уравнениях кинетики сорбции из потока раствора явно не учитывается структура потока жидкости в пористом слое. Между тем в ряде работ показано, что удовлетворительной моделью пористой среды является модель с проточной и застойными зонами [5, 6].

Выделим в пористом слое обменника проточные зоны, в которых жидкость движется по направлению X, и застойные зоны, жидкость которых участвует лишь в конвективном массообмене с проточными зонами (рис. 1).

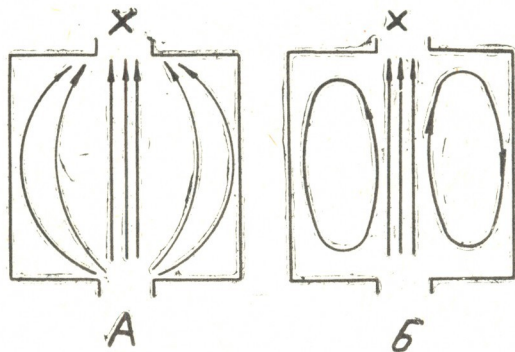


Рис. 1. Схематическое изображение траекторий частиц жидкости в областях ламинарного (А) и вихрового (Б) массообмена между проточными и застойными зонами

Если примем, что сорбция протекает, главным образом, при взаимодействии с обменником раствора застойных зон, тогда уравнение для скорости сорбции  $W_1$  (случай линейной изотермы) запишется в виде:

$$W_1 = \frac{\partial q}{\partial t} = \gamma_s (a - q/k), \quad (5)$$

где  $a$  — концентрация растворенного вещества в застойной зоне;

$\gamma_s$  — кинетический коэффициент сорбции.

Кинетический коэффициент сорбции равен:

$$\frac{1}{\gamma_s} = \frac{1}{\gamma_1} + \frac{1}{\gamma_2} \quad (6)$$

Для нахождения концентрации растворенного вещества в застойной зоне ( $a$ ) запишем уравнение баланса массы вещества застойных зон:

$$\frac{\partial a}{\partial t} - W_1 + W_2 = 0 \quad (7)$$

где  $W_2$  — скорость конвективного массообмена между проточными и застойными зонами, которая из потока раствора постоянной концентрации ( $c_0$ ) равна [5, 6]:

$$W_2 = \gamma (c_0 - a) \quad (8)$$

Величина  $\gamma$  имеет смысл кинетического коэффициента конвективно-массообмена между проточными и застойными зонами пористой среды и равна [5, 6]:

$$\gamma = (1 - \nu) \frac{u}{\lambda \cdot d_0}, \quad (9)$$

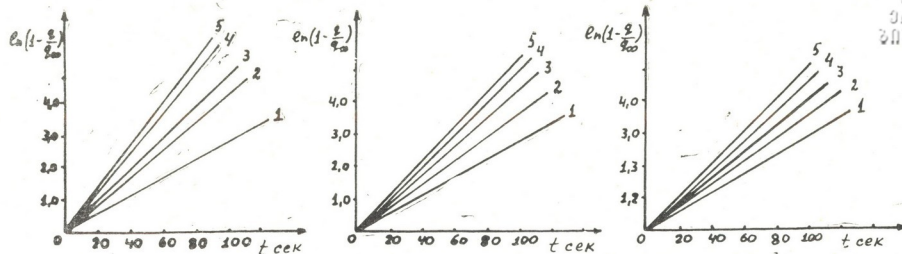


Рис. 2. Графическая зависимость кинетики сорбции никеля (II) —  $\ln(1 - q/q_\infty)$  от  $t$  I — анионит АВ-17; II — анионит АВ-16; III — анионит ЭДЭ-10. 1— $V=30$  мл/мин; 2— $V=60$  мл/мин; 3— $V=90$  мл/мин; 4— $V=120$  мл/мин; 5— $V=150$  мл/мин.

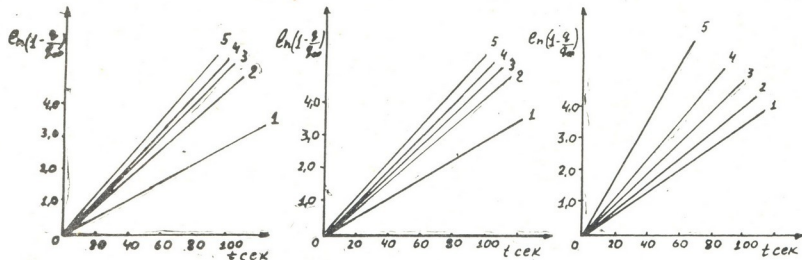


Рис. 3. Графическая зависимость кинетики сорбции кобальта (II) —  $\ln(1 - q/q_\infty)$  от  $t$  I — анионит АВ-17; II — анионит АВ-16; III — анионит ЭДЭ-10. 1— $V=30$  мл/мин; 2— $V=60$  мл/мин; 3— $V=90$  мл/мин; 4— $V=120$  мл/мин; 5— $V=150$  мл/мин.

где  $\lambda = \text{const}$ ;  $v$  — доля проточных зон;  $v = \text{const}$  при заданной скорости фильтрации;  $d_0$  — диаметр зерна, см.

Полагая, что концентрация в застойных зонах мало меняется

$\frac{da}{dt} = 0$ , на основе (5) — (8) имеем:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\gamma \cdot \gamma_s}{\gamma + \gamma_s} (c_0 - q/k) = \gamma_e (c_0 - q/k) \quad (10)$$

В результате для эффективного кинетического коэффициента процесса имеем:

$$\frac{1}{\gamma_e} = \frac{1}{\gamma} + \frac{1}{\gamma_s} = \frac{1}{\gamma} + \frac{1}{\gamma_1} + \frac{1}{\gamma_2} \quad (11)$$

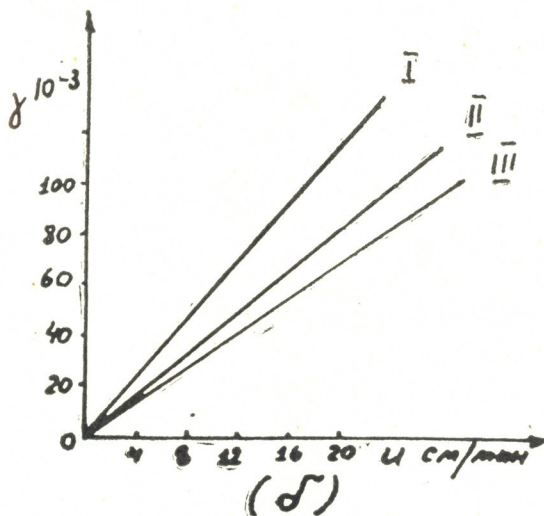
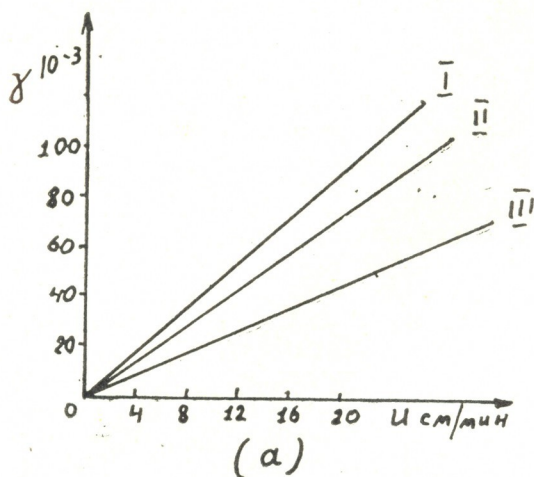


Рис. 4. (а, б). Зависимость кинетического коэффициента сорбции ( $\gamma$ ) от скорости потока ( $u$ ) на анионгах АВ—17 (I), АВ—16 (II) и ЭДЭ—10 (III) в  $\text{C}_2\text{O}_4$ -форме. а) сорбция никеля (II); б) сорбция кобальта (II)

Если  $\gamma_s \ll \gamma$  (лимитирующая стадия — сорбция) то  $\gamma_e = \gamma_s$ . При этом получается обычное уравнение скорости сорбции. Наоборот, когда лимитирующая стадия — массообмен между проточными и застойными зонами, имеем  $\gamma_e = \gamma$ . Тогда с учетом (9) приходим к уравнению кинетики сорбции из-за наличия потока (4), физический смысл которого стал ясен после развития теории динамики сорбции с учетом проточных и застойных зон пористой среды.

Из выражений (2) — (4) и (9) видно, что зависимость  $\gamma$  от скорости потока не одинакова в разных кинетических областях. Следовательно, находя из опыта зависимость  $\gamma = f(u)$ , можно определить кинетические области протекания сорбции.

Для нахождения значений кинетических коэффициентов при различных скоростях потока на основе опытных данных строили график зависимости —  $\ln(1-q/q_\infty) = f(t)$ .

Из рисунков 2, 3 видно, что эта зависимость имеет линейный характер. Из графика находим также угол наклона прямых к оси времени, причем, как следует из (1);

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\gamma \cdot c_0}{q_\infty \cdot \rho} \left( \frac{x}{1-x} \right), \quad (12)$$

где  $\rho$  — плотность набухшего сорбента.

На основании экспериментальных данных определяли из (12) кинетический коэффициент сорбции и строили график зависимости кинетического коэффициента от скорости потока, т. е.  $\gamma = f(u)$ .

Как видно из рис. 4, зависимость  $\gamma = f(u)$  имеет линейный или близкий к линейному характер. В соответствии с теоретическими зависимостями (2) — (4) это означает, что в изученном интервале скоростей потока скорость сорбции никеля (II) и кобальта (II) на оксалатных формах анионитов определяется скоростью подвода вещества потоком. Следовательно, закономерности динамики сорбции никеля (II) и кобальта (II) на оксалатных формах анионитов при изученных скоростях потока определяются равновесными и гидродинамическими параметрами и не зависят от скоростей внешней и внутренней диффузии.

Грузинский политехнический институт им. В. И. Ленина.  
Тбилисское научно-производственное объединение «Аналитприбор»

Поступило 20.04.1981

3. შერისტავი. ჯ. ბახია, ბ. ჩიჩუა

ნიკელისა და კობალტის სორბციის კინეტიკის გამოკვლევა

$C_2O_4$  ფორმის BA-16, AB-17 და ЭДЭ-10 ანიონიტებზე

რ ე ზ ი უ მ ე

AB-16, AB-17 და ЭДЭ-10 მარკის ანიონიტების ოქსალატურ ფორმებზე შესწავლილია ნიკელისა და კობალტის სორბციის კინეტიკა დინამიკური მეთოდით.

გამოსავალ მრუდებს ვაგებდით მარცვლის სისქის ფენის სორბენტის გამოყენებით. ქრომატოგრაფიული ხსნარის კონცენტრაციები იყო 0,1 მგ/მლ ნიკელისა და კობალტის მიმართ. ნაკადის სიჩქარეა — 30; 60; 90; 120; 150 მლ/წთ.



გამოსავალი მრუდების ( $q=f(t)$ ) დასამუშავებლად გამოყენებულია შექმნილი ცევალი სორბციის დიფუზიური კინეტიკის განტოლება მუდმივი კონცენტრაციის ხსნარის ნაკადიდან ( $-\ln(1-q/q_\infty) = \gamma \frac{C_0}{q_\infty} t$ ).

რამდენადაც დამოკიდებულება კინეტიკური კოეფიციენტისა ( $\gamma$ ) ქრომატოგრაფიული ხსნარის ნაკადის სიჩქარისაგან ( $u$ ) არ არის ერთნაირი სხვადასხვა კინეტიკურ უბანში, მეტალების სორბციის კინეტიკის უბანი მითითებულ სორბენტებზე შეიძლება განისაზღვროს გრაფიკული დამოკიდებულებით  $\gamma=f(u)$ .

დადგენილია რომ ნიკელისა და კობალტის სორბციის სიჩქარე ზემოხსენებულ სორბენტებზე ლიმიტირებულია ნივთიერების მიწოდების სიჩქარით.

V. D. ERISTAVI, D. N. BAKHIYA, G. P. CHICHUA

STUDIES OF KINETICS OF SORPTION OF NICKEL (II) AND COBALT (II) ON ANIONATES AB-17, AB-16 AND EDE-10 IN  $C_2O_4$  FORM

Summary

The dynamic method has been used to study the kinetics of sorption of nickel (II) and cobalt (II) on anionates AB-17, AB-16 and EDE-10 modified with oxalate ions.

The yield curves of the sorbent layer one grain thick are measured. The concentration of chromatographed solutions is 0,1mg/ml. The flow rate is 30, 60, 90, 120, 150ml/min, accordingly.

To treat the yield curves ( $q=f(t)$ ) the equation of diffusion kinetics of reversible sorption from the flow of solution with constant concentration ( $-\ln(1-q/q_\infty) = \gamma C_0 / q_\infty \cdot t$ ) is used.

Since the dependence of the kinetic coefficient ( $\gamma$ ) on the rate ( $u$ ) of the chromatographed solution flow is different in various kinetic regions, the region of kinetics of metal sorption on the above mentioned sorbents can be determined from the graphs of the dependence  $\gamma=f(u)$ .

It has been found that the rate of sorption of nickel (II) and cobalt (II) on anionates AB-17, AB-16 and EDE-10 in oxalate form is limited by the rate of substance supply.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Эристави В. Д., Голубев В. С., Ольшанова К. М., Мгалоблишвили М. Г., Кекелня Р. А. Труды ГПИ им. В. И. Ленина, 5(153), 69, 1972.
2. Тимофеев Д. П. Кинетика сорбции, М., 1962.
3. Голубев В. С., Панченков Г. М. Ж. физ. химии, 36, 2271, (1962).
4. Голубев В. С., Панченков Г. М. Ж. физ. химии, 37, 310, (1963).
5. Бабенко Ю. И., Голубев В. С. Инж. физ. журн., 38, 1, 140, (1980).
6. Голубев В. С., Венецианов Е. В., Гарибянц А. А. Теорет. основы хим. техн., 14, 4, 607, (1980).

## ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 661.87266.022

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

### ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПРОКАЛИВАНИЯ ОГАРКА С КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ

Из различных методов переработки пиритных огарков [1—5] ведущее место занимает сернокислотный метод, сущность которого заключается в двухстадийной переработке огарка.

Степень извлечения железа сернокислотного выщелачивания огарка на первой стадии составляет 65—70 %.

С целью увеличения степени вскрытия огарка, отходы первичного выщелачивания прокаливаются в интервале температур 300—650° с концентрированной серной кислотой.

На этом этапе главным образом преследуется цель раскрытия исходных огарков для максимального перевода железа и сопутствующих цветных металлов в раствор. При этом высвобождаются связанные с другими компонентами огарка золото и серебро [5].

При прокаливании огарка с концентрированной серной кислотой в основном протекает реакция взаимодействия трюоксида серы с оксидами металлов:  $MeO + SO_3 \rightleftharpoons MeSO_4$  (1). Эта реакция обратима и выше температуры разложения сульфатов металлов сдвигается влево с образованием оксидов металлов и оксидов серы [6—8].

С другой стороны из уравнения реакции (1) видно, что при высоком парциальном давлении  $SO_3$  разложение сульфатов металлов замедляется, и реакция сдвигается вправо. Увеличение парциального давления  $SO_3$  в процессе прокаливания возможно введением в шихту (огарок) концентрированной серной кислоты, а также подачей оксидов серы из других источников. Таким источником, по предложенной нами схеме переработки пиритных огарков (рис. 1), служит технологический узел разложения сульфата железа. Продуктом этого процесса явля-

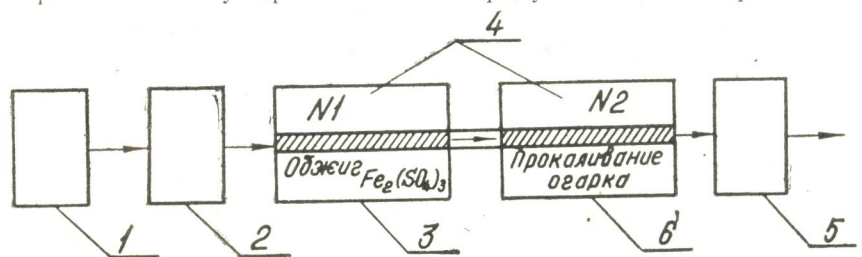


Рис. 1. Схема установки прокаливания огарка и разложения сульфата железа. 1. Компрессор, 2. Реометр. 3. Печь. 4. Кварцевые реакторы. 5. Адсорбер. 6. Печь.

ется сернистый ангидрид. Однако присутствие кислорода на поверхности окиси железа в интервале температур 500—700° [9], выступающего в качестве катализатора, сдвигает реакцию  $2 SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2 SO_3$

вправо с образованием серного ангидрида. Таким образом, в процессе разложения сульфатов железа в газовой фазе имеется смесь окислов серы.

Подача этих газов в процессе прокаливания огарка с серной кислотой должна способствовать максимальному вскрытию огарка, т. е. максимальному извлечению железа, сопутствующих металлов и высвобождению благородных металлов.

Совмещение этих двух процессов осуществляется на установке, схема которой приведена на рис. 1, а условия планирования и результаты экспериментов сведены в табл. 1.

Таблица 1

Матрица планирования и результаты экспериментов

Изучаемые факторы	$\xi_1$	$\xi_2$	$\xi_3$	$\xi_4$	$\xi_5$	$\xi_6$	Переход железа в раствор, %	Суммарный переход железа в раствор, %	Содержание золота в хвостах, г/т
Основной уровень, $\xi_1$	600	600	75	1,5:2					
Интервалы барьеров.	50	50	15						
Верхний уровень, (+1)	650	650	90	2:1					
Нижний уровень, (-1)	550	550	60	1:1					
План эксперимента									
Кодовое обозначение переменных	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_4$	$x_5$	$x_6$			
О п ы т ы									
1	+	+	+	+	+	+	28,6	77,30	5,10
2	+	+	+	-	-	+	-	68,42	4,05
3	+	+	-	+	+	+	44,6	82,40	5,35
4	+	+	-	-	-	+	-	68,42	7,10
5	+	-	+	+	+	-	55,0	84,00	6,52
6	+	-	+	-	-	-	-	68,42	4,84
7	+	-	-	+	+	-	60,57	86,40	5,17
8	+	-	-	-	-	-	-	68,41	5,17
9	-	+	+	+	-	-	-	68,42	4,54
10	-	+	+	-	+	-	32,0	78,40	5,17
11	-	+	-	+	-	-	-	68,42	3,95
12	-	+	-	-	+	-	38,28	79,40	7,10
13	-	-	+	+	-	+	-	68,42	5,17
14	-	-	+	+	+	+	-	68,42	5,17
15	-	-	-	-	-	+	49,71	70,50	6,90
16	-	-	-	-	+	+	54,28	84,00	5,17

При исследовании применены огарки, имеющие следующий химический состав: железо — 46,8%, S — 4,44%, медь — 0,22%, цинк — 0,7%, мышьяк — 0,22, SiO<sub>2</sub> — 23,16%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 1,6%, CaO — 3,47%, MgO — 0,58%.

За независимые переменные были приняты:  $\xi_1$  — температура в печи № 1, °C;  $\xi_2$  — температура в печи № 2, °C;  $\xi_3$  — продолжительность обжига;  $\xi_4$  — соотношение сульфата железа (в печи № 1) к прокаливаемому огарку в печи № 2;  $\xi_5$  — присутствие H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в шихте при прокаливании огарка (да «+» или нет «-»). В опытах с отметкой (+) серную кислоту вводили в количестве 46%, т. е. 0,7% от стехиометрии,  $\xi_6$  — подача воздуха (да «+» или нет «-»).

Данные табл. 1 показывают, что уровни эксперимента подобраны неудачно, чему соответствует низкий показатель извлечения железа. Тщательный анализ причин неудачного эксперимента показал, что степень извлечения железа резко меняется в зависимости от фактора  $\xi_5$

и что подача смеси окислов серы для дополнительного вскрытия огарка без подачи  $H_2SO_4$  не приводит к желаемым результатам.

Степень извлечения железа в таких случаях остается на уровне величин первого выщелачивания. В условиях поставленных экспериментов содержание золота в конечных отходах изменяется в пределах 4 — 7,1 г/т. Количество золота в этих отходах остается на уровне содержания его в исходных огарках.

Относительно низкая степень извлечения железа, отсутствие возможности построить регрессионное уравнение по результатам первой серии опытов для оценки влияния каждого фактора на процесс вскрытия огарка определяли необходимость проведения второй серии опытов. Условия экспериментов сведены в табл. 2.

Таблица 2

Матрица планирования и результаты экспериментов

Изучаемые факторы	$\zeta_1$	$\zeta_2$	$\zeta_3$	$\zeta_4$	$\zeta_5$	$\zeta_6$	Переход железа в раствор, %	Суммарный переход железа в раствор, %	Содержание золота в хвостах, г/т
План эксперимента									
Кодовое обозначение переменных	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_4$	$x_5$	$x_6$			
1	+	+	+	+	+	+	60,0	87,4	6,00
2	+	+	+	-	-	+	49,4	83,0	4,34
3	+	+	-	+	+	+	28,6	77,3	3,79
4	+	+	-	-	-	+	36,6	81,4	4,10
5	+	-	+	+	+	-	75,4	92,0	6,14
6	+	-	+	-	-	-	70,0	91,5	5,71
7	+	-	-	+	+	-	81,50	94,0	6,25
8	+	-	-	-	-	-	68,57	90,0	7,14
9	-	+	+	+	-	-	4,71	82,5	4,41
10	-	+	+	-	+	-	27,15	77,2	3,40
15	-	+	-	+	-	-	20,55	78,5	3,70
12	-	+	-	-	+	-	46,00	83,4	3,94
13	-	-	+	+	-	+	68,55	91,0	5,66
14	-	-	+	-	+	+	70,28	91,5	5,66
15	-	-	-	+	-	+	71,42	93,0	5,36
16	-	-	-	-	+	+	64,38	88,7	5,35

Для определения линейных эффектов, характеризующих степень влияния исследуемых независимых переменных на выходные параметры (для оценки параметров линейных регрессионных уравнений), был реализован дробный факторный эксперимент типа  $2^{6-2}$ .

По данным реализации дробного факторного эксперимента были рассчитаны коэффициенты  $b_i$  линейного регрессионного уравнения, величины  $S\{b_i\}$  и оценена значимость этих коэффициентов

$$Y_{Fe} = 55,36 + 3,36x_1 - 15,86x_2 + 3,77x_3 + 1,32x_4 + 0,29x_5 + 0,78x_6 \quad (2)$$

Анализируя полученные коэффициенты  $b_i = 1, 2, \dots, 6$ , характеризующие влияние независимых переменных на выходные параметры в исследованной области факторного пространства и при выбранных интервалах варьирования, можно сделать следующие выводы: подобранная температура разложения сульфата железа не является оптимальной и может быть повышена, о чем свидетельствует положительный знак коэффициента  $x_1$ . Отрицательность и большая значимость



коэффициента  $x_2$  показывает, что реализация эксперимента в условиях  $700^\circ$  является невозможной, поэтому температуру в печи № 2 не следует поддерживать выше  $650^\circ$ . В последующих исследованиях температурный фактор ограничен в интервале  $550-600^\circ$ .

Положительность и небольшое значение фактора  $x_3$  показывает, что по выходу для него найдена приблизительно стационарная область.

Возможность варьирования фактора  $x_4$  в широких пределах в сторону увеличения его значения, несомненно, положительно отразится на процессе.

Таблица 3

Матрица планирования и результаты экспериментов

Изучаемые факторы	$\zeta_1$	$\zeta_2$	$\zeta_3$	$\zeta_4$		
Основной уровень, $\zeta$	725	575	75	49	Переход железа в р-р, %	Содержание золота в хвостах, г/т
Интервалы варьир.	25	25	15	3		
Верхний уровень, (+1)	750	600	90	52		
Нижний уровень, (-)	700	550	60	46		
План эксперимента						
Кодовое обознач. переменных	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_4$		
1	+	+	+	+	97,5	9,3
2	+	+	-	-	97,7	8,5
3	+	-	+	-	98,8	8,6
4	+	-	-	+	98,0	10,8
5	-	+	+	-	98,0	10,4
6	-	+	-	+	99,6	10,4
7	-	-	+	+	99,6	10,8
8	-	-	-	-	96,0	8,6

Значимость и знак фактора  $x_5$  показывают, что для него найдена стационарная область.

Значимость и знак по фактору  $x_6$  подтверждают априорные данные по этому фактору: процесс нужно проводить в неподвижном слое. Подача воздуха при скоростях 1,5—2 л/мин не оказывает особого влияния на процесс, и воздух является лишь транспортером газовых продуктов из печи № 1.

С целью корректировки уровней изучаемых факторов реализовали новый эксперимент (табл. 3). Ввиду того, что во многих точках плана выход целевого продукта превышает 96%, отпала необходимость реализации круглого восхождения. Полученный экспериментальный материал позволяет заключить, что в подобранных интервалах факторных условий процесс находится в почти стационарной среде, следовательно, наиболее подходящие условия можно принять оптимальными, например, эксперименты 5—7. Химический состав сульфата железа (III) следующий: 63,28% железа, медь — 0,05%, мышьяк — 0,04% и цинк — 0,4%. Повышенное содержание цинка объясняется тем, что сульфат железа, полученный в процессе выпарки растворов, предварительно от цинка не очищается.

პირიტული ნამწვის კონცენტრირებულ გოგირდმჟავასთან გამოწვის  
 პროცესის გამოკვლევა

რეზიუმე

პირიტული ნამწვის გოგირდმჟავური გადამუშავების პირველადი ნარჩენების დაშლა კონცენტრირებული გოგირდმჟავით ტარდებოდა თანამიმდევრობით შეერთებულ ლუმელებში.  $2^{6-2}$  და  $2^{4-1}$  ტიპის რეალიზებული ექსპერიმენტების შედეგად შერჩეულია რკინის (III) სულფატის თერმული დაშლის და გამოწვის პროცესების წარმართვის ოპტიმალური რეცეპტები, რომელიც უზრუნველყოფს რკინის შემცველი ნედლეულის მიღებას შედგენილობით: Fe—63,28%, Cu—0,05%, As—0,04%, და Zn—0,4% და რკინის გამჭოლ ამოღებას 96—99%-ით. მიღებული საბოლოო ნარჩენები, რომელთა გამოსავალი შეადგენს 18—20%-ს საწყისი ნამწვიდან, შეიცავს 10,4—10,8 გ/ტ ოქროს.

V. N. GAPRINDASHVILI, O. A. JAOSHVILI, R. P. COGORISHVILI,  
 Sh. N. ANDGULADZE, D. V. KERKADZE

STUDIES OF THE PROCESSES OF CALCINATION  
 OF PYRITE CINDERS WITH CONCENTRATED  
 SULFURIC ACID

S u m m a r y

The process of decomposition of iron sulfate and of calcination of tails of pyrite cinders has been studied with the purpose of maximum iron extraction and conditioning of leaching tails with the purpose to get gold.

Decomposition of iron sulfate and calcination were carried out in furnaces in sequence. The effects of six factors: the temperature of furnace 1, temperature of furnace 2, the duration of annealing; the ratio between iron sulfate (in furnace 1) and calcinated cinders in furnace 2; addition of  $H_2SO_4$  to cinders calcination; air supply, on the yields of specific products have been studied. By selection of factors we managed to drive the yield of iron up to 96%.

The products of iron sulfate decomposition contain more than 63,28% of iron, 0,05% of copper, 0,04% of arsenic and 0.4% of zinc, the amounts satisfying the requirements of ferrous metallurgy.

The end tails giving the yields 18—20% of the initial raw material, contain gold in the amount of 10,4—10,49g/t and they can be used as conditioned auriferous raw material.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Colombo U. P. Heath T. D. Sironi G. Tomasiccho G. Journal of Metals, 17. 12. 1317 (1965).
2. Патент США 3.386.815, 1968.
3. Sulphur, 79, 31 (1968).
4. Sulphur, 78, 20 (1968).



5. Патент США 3.958.985, 1976.
  6. Печковский В. В., Кетев А. Н. Сб. научн. тр. № 10, Пермский политехнический ин-т, Пермь, 1961.
  7. Береглавский В. Н. Комплексное использование пиритных огарков, М., Metallurgizdat, 1963.
  8. Терновская А. Н., Малец А. М. НИУИФ, вып. 172. Рефераты научно-исследовательских работ за 1959, М., 1960.
  9. Боресков Г. К. Катализ в производстве серной кислоты, Госхимиздат, 1954.
  10. Налимов В. В., Чернова Н. А. Статистические методы планирования экстремальных экспериментов, М., изд. «Наука», 1965.
-

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

А. Ш. АВАЛИАНИ, В. Л. ДИМИТРИАДИ

### ДИАГРАММА ПЛАВКОСТИ СИСТЕМЫ $\text{CaCl}_2 - \text{BaCl}_2$

Исследование фазовой диаграммы  $\text{CaCl}_2 - \text{BaCl}_2$  представляет как научный, так и определенный практический интерес, поскольку при разработке технологии получения ряда барийсодержащих сплавов в качестве электролита используется смесь хлоридов бария и кальция.

Система  $\text{CaCl}_2 - \text{BaCl}_2$  исследовалась ранее [1—4], однако сведения о ней крайне противоречивы. По данным [1] эта система эвтектического типа. Согласно [2] в системе образуется конгруэнтно-плавящееся соединение  $\text{BaCl}_2 \cdot \text{CaCl}_2$ . В работах [3, 4] утверждается, что соединение  $\text{BaCl}_2 \cdot \text{CaCl}_2$  разлагается по перитектической реакции. Принципиальное расхождение данных различных авторов побудило нас предпринять исследование этой системы.

Система исследовалась методом термического анализа. Ввиду высокой агрессивности исходных хлоридов, нагревание их производилось в корундовых стаканах. Pt—Pt-родиевая термопара защищалась корундовым чехлом. Исходные хлориды марки «х. ч.» подвергались двукратной перекристаллизации и имели следующие температуры плавления;  $\text{CaCl}_2 - 1043 \text{ K}$ ,  $\text{BaCl}_2 - 1233 \text{ K}$ .

Система исследовалась для образцов, содержащих от 0 до 80 мол %  $\text{BaCl}_2$ . Кривые охлаждения записывались на пирометре Н. С. Курнова НТР — 64.

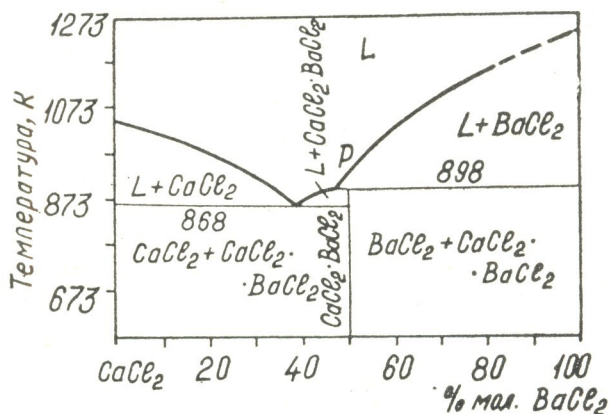


Рис. 1. Диаграмма плавкости системы  $\text{CaCl}_2 - \text{BaCl}_2$ .

На основании анализа полученных данных нами построена соответствующая диаграмма плавкости системы  $\text{CaCl}_2 - \text{BaCl}_2$  (рис. 1). При этом сделано заключение, что в системе образуется одно инконгруэнтно плавящееся соединение  $\text{BaCl}_2 \cdot \text{CaCl}_2$ , которое разлагается по перитектической реакции:



Перитектическая реакция протекает при 898 К и 48 мол%  $BaCl_2$ . Эв-тектика содержит 36 мол%  $BaCl_2$  и плавится при 868К.

Таким образом, полученные нами результаты наиболее близко согласуются с данными работы [3].



Институт неорганической  
химии и электрохимии  
АН СССР

Поступило 13.04.1983

ა. ავალიანი, ვ. ღიმიტრიადი

### $CaCl_2$ — $BaCl_2$ სისტემის ლლობის დიაგრამა

რეზიუმე

თერმული ანალიზის მეთოდით შესწავლილია  $CaCl_2$ — $BaCl_2$  სისტემის ლობის დიაგრამა. დადგენილია, რომ სისტემაში წარმოიქმნება ერთი ინკონგრუენტულად ლობადი ნაერთი —  $CaCl_2 \cdot BaCl_2$ , რომლის დაშლის ტემპერატურა არის 898 К (48 მოლ%  $BaCl_2$ -ის შემცველობისას). ევტექტიკა შეიცავს 36 მოლ%  $BaCl_2$ -ს, ლობის ტემპერატურით 868 К.

A. SH. AVALIANI, V. L. DIMITRIADI

### DIAGRAM OF THE SYSTEM $CaCl_2$ — $BaCl_2$ MELTABILITY

S u m m a r y

The study of the phase diagram of  $CaCl_2$ — $BaCl_2$  is both of scientific and certain practical interest, since a mixture of barium and calcium chlorides is used as an electrolyte in the development of production technology of a number of barium containing alloys.

The system has been studied with the method of thermal analysis. Due to the starting chlorides being highly aggressive, they were heated in corundum glasses. A Pt-Pt-rhodium thermocouple was protected with a corundum case. The starting chlorides of „Kh. Ch“ brand were twice recrystallized. Their melting points were 1043°K for  $CaCl_2$  and 1233°K for  $BaCl_2$ .

The system has been studied in samples with the content of  $BaCl_2$  from 0 to 80 mole%. The curves of cooling were recorded by Kurnakov pyrometer NTR—64.

### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Алабышев А. Ф., Лантратов М. Ф. Тр. Лен. технол. инст. им. Ленсовета, вып. 12, 141 (1946).
2. Бухалова Г. А., Бергман А. Г. ЖОХ, 21, № 9, 1570 (1951).
3. Громаков С. Д., Громакова Л. М. ЖФХ, т. XXVII, вып. 10, 1545 (1963).
4. Schaefer W. Neues Jahrb. mineral., Geol., Paleontol., 4, 15, (1914).



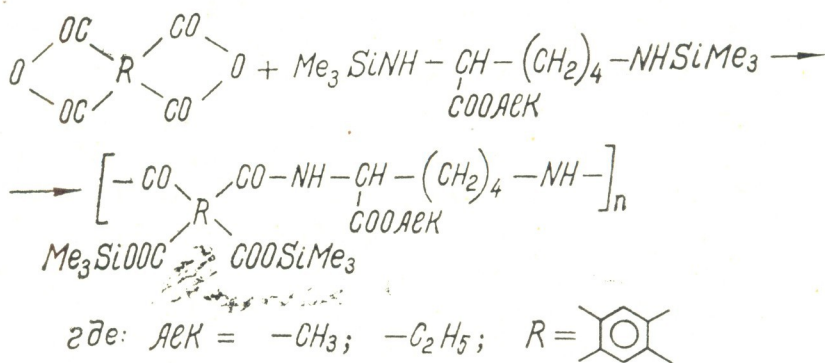
УДК 541.64 : 542

Р. Д. КАЦАРАВА, Д. П. ХАРАДЗЕ, Л. М. АВАЛИШВИЛИ, М. М. ЗААЛИШВИЛИ

**ГЕТЕРОЦЕПНЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ АМИНОКИСЛОТ. СИНТЕЗ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОЛИАМИДОВ НА ОСНОВЕ ПИРОМЕЛЛИТОВОГО ДИАНГИДРИДА И АЛКИЛОВЫХ ЭФИРОВ N<sup>α</sup>, N<sup>ε</sup>-БИС-ТРИМЕТИЛСИЛИЛЛИЗИНА**

Функциональные макромолекулярные системы представляют интерес в качестве носителей лекарственных препаратов, физиологически активных полимеров и т. д. С указанной точки зрения, особо интересны функциональные гетероцепные полимеры, распадающиеся в организме до биогенных низкомолекулярных веществ, например, до незаменимых природных аминокислот [1].

С целью получения новых макромолекулярных систем, удовлетворяющих вышеуказанным требованиям, нами предложена не описанная ранее схема синтеза полифункциональных полимеров на основе природной аминокислоты—лизина, заключающаяся в поликонденсации пиромеллитового диангидрида с алкиловыми эфирами N<sup>α</sup>, N<sup>ε</sup>-бис-триметилсилиллизина (L и DL):



Поликонденсацию проводили при комнатной температуре в среде апротонных растворителей (гексаметилфосфортриамид, диметилацетамид, N-метилпирролидон, диметилсульфоксид) при концентрации раствора 0,5 моль/л и эквимолекулярном соотношении реагентов. В результате были получены полиамидокислоты с  $\eta_{\text{пр}}^{25} = 0,5-0,8$  дл/г (диметилацетамид, с = 0,5 г/дл).

Синтезированные полимеры могут быть подвергнуты дальнейшим полимераноalogичным превращениям и представляют потенциальный интерес в качестве носителей биологически активных начал. Наличие трех карбоксильных групп в элементарном звене позволяет рассматривать эти полимеры как интересные и с точки зрения «собственной» физиологической активности [1]. Предложенную схему можно распространить на другие циклические диангидриды и природные диаминокарбоновые кислоты.

Институт физиологии  
АН ГССР

Поступило 03.09.1983

ჰეტეროჯაჭვური პოლიმერები ბუნებრივი ამინომჟავების საფუძველზე.  
პოლიფუნქციონალური პოლიამიდების სინთეზი პირომელიტის დიანჰიდრიდისა  
და  $N^{\alpha}$ ,  $N^{\epsilon}$  -ბის-ტრიმეთილსილილიზინის ალკილური ეთერების საფუძველზე

რ ე ზ ი უ მ ე

შემოთავაზებულია პოლიფუნქციონალური პოლიამიდების სინთეზის ახალი სქემა  $N^{\alpha}$ ,  $N^{\epsilon}$ -ბის-ტრიმეთილსილილიზინის ალკილური ეთერების პოლიკონდენსაციით პირომელიტის დიანჰიდრიდთან. მიღებული პოლიმერები პოტენციურად საინტერესონი არიან როგორც დაბალმოლეკულური სამკურნალო პრეპარატების პოლიმერ-მატარებლები, აგრეთვე როგორც „საკუთარი“ ფიზიოლოგიური აქტივობის მქონე პოლიმერები.

R. D. KATSARAVA, D. P. KHARADZE, L. M. AVALISHVILI,  
M. M. ZAALISHVILI

HETERO-CHAIN POLYMERS ON BASE OF THE NATURAL AMINO  
ACIDS. SYNTHESIS OF POLYFUNCTIONAL POLYAMIDES  
ON THE BASE OF PYROMELLITIC DIANHYDRIDE AND  
 $N^{\alpha}$ ,  $N^{\epsilon}$ -BIS-TRIMETHYLSILYLLYSINE  
ALKYL ESTERS

S u m m a r y

A new scheme for the synthesis of polyfunctional polyamides by polycondensation of pyromellitic dianhydride with alkyl esters of  $N^{\alpha}$ ,  $N^{\epsilon}$ -bis-trimethylsilyllysine was developed.

The obtained polymers are of potential interest as the carriers of pharmaceutical active principles as well as the polymers with their „own“ physiological activity.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Васильев А. Е. Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолекулярных соединений, 16, Химия и технология медико-биологических полимеров, М., Изд. «ВИНИТИ», 3, 1981.

Л. М. ШМУЙЛОВИЧ, А. Л. ЛАЙХТЕР, Е. Л. ШМУЙЛОВИЧ, Э. Ф. ЛАВРЕЦКАЯ,  
Л. И. ВОЛКОВА, Д. А. САРКИСЯН

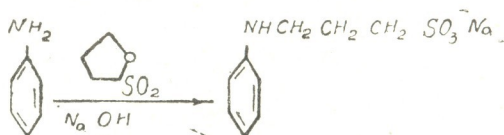
## СИНТЕЗ И ФАРМАКОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НАТРИЕВОЙ СОЛИ (СУЛЬФОПРОПИЛ-1)-4-АМИНОПИРИДИНА

В настоящее время гамма-аминомасляную кислоту (ГАМК) рассматривают как медиатор процессов, связанных с торможением синаптической передачи [1]. Таким образом, ГАМК выполняет важные функции в центральной нервной системе и, исходя из этого, начиная с 60-х годов, появилось новое направление в области создания нейрофармакологических препаратов, заключающееся в использовании как самой ГАМК (препараты гаммалон, аминалон), так и новых фармакологически активных производных, полученных на основе ГАМК [2, 3].

ГАМК плохо проходит через гематоэнцефалический барьер (ГЭБ), в связи с этим соединение молекулы ГАМК с физиологически активными веществами по аминной группе приводит к снижению полярности и повышению липофильности молекул, в результате получают соединения, хорошо проникающие через ГЭБ и оказывающие различное фармакологическое действие [4—7].

В настоящей работе осуществлен синтез натриевой соли (сульфопропил-1)-4-аминопиридина, являющейся производной ГАМК, и изучено фармакологическое действие этого соединения.

Натриевая соль (сульфопропил-1)-4-аминопиридина получается взаимодействием 4-аминопиридина с пропансультоном.



К раствору 9,4 г (0,1 М) 4-аминопиридина и 4 г NaOH в 20 мл N, N-диметилформамида (ДМФА) добавляют по каплям 12,2 г (0,1 М) и пропансультона в 25 мл ДМФА. Реакцию проводят при перемешивании и температуре 120° в течение 2 часов. Затем реакционную массу охлаждают до температуры 0°, добавляют 40—50 мл ацетона, выпавшие кристаллы фильтруют, промывают двумя порциями метанола (15 мл), перекристаллизовывают из смеси метанол-вода, досаждают ацетоном, полученные кристаллы сушат под высоким вакуумом, выделяют 6,5 г (69%) натриевой соли (сульфопропил-1)-4-аминопиридина, т. пл. > 300°; ТСХ на «Силуфол» в системе изо-ВиОН-уксусная кислота — вода = 5 : 3 : 1 (Rf 0,54).

Найдено, %: С 38,02; Н 4,64; N 11,10; S 13,4; C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>Na · H<sub>2</sub>O. Вычислено, %: С 37,50; Н 5,07; N 10,93; S 12,7.

Строение полученного соединения подтверждено данными ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Изучение биологической активности проводили на беспородных мышях-самцах весом 23—24 г. Установлено, что соединение обладает умеренно выраженной токсичностью, LD<sub>50</sub> лежит в пределах 160—180 мг/кг. Вещество оказывает возбуждающее действие на поведение животных. В тестах взаимодействия: соединение не влияет на эффек-





ты гексенала, апоморфина, усиливает действие ареколина и фенамина. Соединение потенцирует судорожное действие коразола. Судорожное действие вещества полностью блокировалось предварительным введением диазепама в дозе 2—5 мг/кг. Установлено, что исследуемое вещество не обладает периферическим холинэргическим действием.

Таким образом, проведенное изучение свидетельствует о том, что Na-соль (сульфопропил-1)-4-аминопиридина является судорожным агентом. Механизм этого судорожного эффекта может быть связан с антагонизмом с ГАМК. Такого рода вещества могут быть полезными как препараты для фармакологических и биохимических экспериментальных исследований.

НИИ по биологическим  
испытаниям химических  
соединений ММП СССР

Поступило 05.05.1983

ლ. შმუილოვიჩი, ა. ლიხტერი, ე. შმუილოვიჩი, უ. ლავრეტსკაია,  
ლ. ვოლკოვა, დ. სარკისიანი

ნატრიუმის მარილის (სულფოპროპილ-1)-4-ამინოპირიდინის სინთეზი და  
ფარმაკოლოგიური აქტიურობა

რეზიუმე

განხორციელებულია (სულფოპროპილ-1)-4-ამინოპირიდინის ნატრიუმის მარილის სინთეზი და შესწავლილია ამ ნაერთის ბიოლოგიური აქტიურობა.

L. M. SHMUIYLOVICH, A. L. LIKHETER, E. L. SHMUIYLOVICH,  
A. F. LAVRETSKAYA, L. I. VOLKOVA D. A. SARKESYAN

NATRIUM SALT (SULFOPROPIL-1)-4-AMINOPIRITIN SYNTHESIS  
AND PHARMACOLOGICAL ACTIVITY

Summary

Natrium salt of (sulfopropil-1)-4-aminopiritin was obtained and biological activity of this compound was studied.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Сытинский И. А. Гамма-аминомасляная кислота — медиатор торможения, Ленинград, 1977.
2. Štunjlovič L. M., Šemjakin F. M. Ćeskoslovenská farmacie, 27, № 9, 403 (1978).
3. Копелевич В. М., Сытинский И. А., Гунар В. И. Химико-фарм. журнал, № 5, с. 27, (1981).
4. Бендиков Э. А., Шмуйлович Л. М., Копелевич В. М. Бюлл. эксп. биол. и мед. 73, с. 65, (1972).
5. Шмуйлович Л. М. и др. Авт. свид. СССР 313432, Бюлл. изобр., 1972, № 4.
6. Шмуйлович Л. М., Шемякин Ф. М., Луцкий Д. Я. Ж. орган. химии, 11, 1813, (1975).
7. Шмуйлович Л. М. и др. Авт. свид. СССР 789517, Бюлл. изобр., 1980, № 47.

## პ რ ო ნ ი კ ა

### კონკურსი ახალგაზრდა მეცნიერთა საუკეთესო ნაშრომზე 1984 წლისათვის

საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემია საბუნებისმეტყველო, ტექნიკურ და საზოგადოებრივ მეცნიერებათა დარგში ახალგაზრდა მეცნიერთა საუკეთესო ნამუშევრების გამოვლენებლად 1984 წლისათვის აცხადებს კონკურსს.

კონკურსში გამარჯვებულთათვის დაწესებულია ორი მედალი და ფულადი პრემია, თითოეული 200 მანეთის ოდენობით, რომელსაც ყოველწლიურად დეკემბერში ანიჭებს საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემია ახალგაზრდა მეცნიერებს საუკეთესო მეცნიერული ნამუშევრებისათვის.

მედლები და პრემიები მიენიჭებათ ცალკეულ მეცნიერებს საუკეთესო მეცნიერული ნამუშევრებისათვის (მეცნიერულ ნაშრომთა სერიისათვის ერთიანი თემატიკის მიხედვით), აღმოჩენებისათვის, გამოგონებებისათვის.

მედლებისა და პრემიების მოსაპოვებლად კონკურსში მონაწილეობისათვის დაიშვებიან სამეცნიერო-კვლევითი დაწესებულებების, უმაღლესი სასწავლებლების, საწარმოებისა და ორგანიზაციების მეცნიერი და სამეცნიერო-ტექნიკური თანამშრომლები, მასწავლებლები, სტაჟორ-მკვლევარები, ასპირანტები, რომელთა ასაკიც არ აღემატება 33 წელს.

კანდიდატების წამოყენების უფლება აქვთ:

ა) სამეცნიერო დაწესებულებებისა და უმაღლესი სასწავლებლების სამეცნიერო საბჭოებს;

ბ) სამინისტროებს, უწყებებს;

გ) სამრეწველო საწარმოთა და საკონსტრუქტორო ბიუროების ტექნიკურ საბჭოებს.

ორგანიზაციები, რომელიც წამოაყენებენ კანდიდატებს, ვალდებული არიან არა უგვიანეს ოქტომბრისა, საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის სათანადო განყოფილებაში წარწერით „საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მედლის პრემიითურთ მოსაპოვებლად“ წარმოადგინონ:

ა) მოტივირებული წარდგენა, რომელიც შეიცავს ნამუშევრის მეცნიერულ დახასიათებას;

ბ) გამოქვეყნებული სამეცნიერო ნამუშევრის (ნაშრომთა სერიის), აღმოჩენის ან გამოგონების მასალები 3 ეგზემპლარად;

გ) ცნობები ავტორის შესახებ (ძირითადი სამეცნიერო ნაშრომების, აღმოჩენების, გამოგონებების სია, სამუშაო ადგილი და თანამდებობა, დაბადების წელი, ბინის მისამართი).

ცნობები ტელეფონით: 93-29-86, 93-88-89.

## К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

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

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

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

Используемая 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 в порядке 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.

6 51/108



Цена 90 коп.

Индекс 76203