



ISSN—0132—6074

784-1
1988

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

SCIENTIFIC SERIES
CHEMICAL SERIES

ქიმიკა

147
784-1

სერია
СЕРИЯ

ХИМИЧЕСКАЯ

1988 N1 - თბილისი - ტომი
TBILISI - TOM

14
VOL.



საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე
 ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИНСКОЙ ССР

ქიმიის სერია
СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ტომი 14, № 1
 Том

ჟურნალი დაარსდა 1975 წელს
 Журнал основан в 1975 году

გამომცემლობა „მეცნიერება“ თბილისი
 ИЗДАТЕЛЬСТВО «МЕЦНИЕРЕБА» ТБИЛИСИ 1988

რედაქციის მისამართი:

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

Адрес редакции:

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

Корректор Н. Ахобадзе

Сдано в набор 18.11.1987; подписано к печати 11.02.1988; формат
бумаги 70×108¹/₁₆; бумага № 1; высокая печать; усл. печ. л. 7,0; уч.-изд. л. 5,8;
УЭ 09654; тираж 1100; заказ 3796; цена 90 коп.

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

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

სარედაქციო კოლეგია

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

პასუხისმგებელი მდივანი ვ. შუბლაძე

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

Ответственный секретарь В. В. Шубладзе

EDITORIAL BOARD

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

Executive Secretary V. V. Shubladze

ჟურნალი გამოდის 3 თვეში ერთხელ

Журнал выходит раз в 3 месяца

საქართველოს
გეოგრაფიული
ინსტიტუტი

შ ი ნ ა ა რ ს ი

არამორბანული და ანალიზური ძივია

კუ ლ უ მ ბ ე გ ა შ ვ ი ლ ი ვ., ო ს ტ რ ო უ მ ო ვ ი ე., მიქაძე შ. კალას დაცი-
ლება ბერილიუმის, ურანის, სკანდიუმის, იშვიათმიწათა ელემენტებისა და იტრი-
უმისაგან N-ცინამოილფენილჰიდროქსილამინით 10

გ ა ფ რ ი ნ დ ა შ ვ ი ლ ი ვ., წყ ა ლ ო ბ ა ძ ე ლ. კადმიუმის დიეთილდითიოკარბა-
მატიდან კადმიუმის სულფიდის თხელი ფენის გამოლექვა 16

ტ ო რ ო ნ ჯ ა ძ ე დ., ა კ ე მ ო ვ ი ვ., ა ნ ჯ ა ფ ა რ ი ძ ე დ. ქსილენოლის ნარინჯით
ბისმუტის ფოტომეტრიული განსაზღვრის მეთოდის ახალი ვარიანტი 20

ორბანული ძივია

ჩ ი ვ ა ძ ე გ., შ ე წ ი რ უ ლ ი გ. პროპილენის ქანგვითი ამონოლიზი მოდიფიცირე-
ბულ კლინობტილოლითზე 24

კ უ პ რ ა შ ვ ი ლ ი ბ., მ ე ლ ი ქ ა ძ ე ლ., კ ა მ ი ა ნ ო ვ ი ვ. ფისოვან ნივთიერება-
თა ფოტოქიმიური გარდაქმნის პროდუქტების პმრ-სპექტრული ანალიზი 28

ფიზიკური ძივია

ტ ა ბ ა შ ი ძ ე ნ., ს ე მ ი ა გ., ტ ე ბ ლ ი ც კ ა ი ა თ. ალკილ- და არილ-ჩამნაცვლებ-
ლების გავლენა ფენანტრენული ნახშირწყალბადების შთანთქმის ელექტრონულ
სპექტრებზე 34

ა ნ ე ლ ი ჯ., თ ო ფ ჩ ი ა შ ვ ი ლ ი მ. ნახევრადგამტარული თვისებების მქონე მა-
ლაზოლეკულური შენაერთის წარმოქმნა მაღალი წნევის პირობებში პოლიქ-
ლორბუტადენის პოლიმერიზაციის დროს 37

ა ვ ა ლ ი ა ნ ი ა., ხ ა რ ჩ ი ლ ა ძ ე ი., ჯ მ უ ხ ა ძ ე ზ. ელექტროლიზის პროცესის
პირობების გამოკვლევა სისტემაში $Cu-Al-Ca|CaCl_2, NaCl|Cl_2(C)$ 41

ს ა რ უ ხ ა ნ ი შ ვ ი ლ ი ა., მ ი ნ დ ი ნ ი ვ., გ ა ლ უ ა შ ვ ი ლ ი ჟ., ზ ე ვ ი ნ ო მ.
კონგრუენტულად და ინკონგრუენტულად ლობადი სილიკატების თერმოფინამი-
კური პარამეტრების გაანგარიშება ნ. ლანდიას ალგორითმის საფუძველზე 46

კ ო ბ ი ძ ე მ., ლ ა ჭ ა ვ ა ნ. ქრომატოგრაფიული მეთოდით ნაჯერი და უნაჯერო
(C_1-C_4) ნახშირწყალბადების ნარევის დაყოფა ულტრასილზე 51

ტექნოლოგია

ა გ ლ ა ძ ე რ., შ ე ნ გ ე ლ ი ა ჯ. დ ე ლ ი ბ ა შ ვ ი ლ ი ს. მანგანუმის ოქსიდური
მადნების კათოდური აღდგენა რკინის იონების შემცველ გოგირდმქვეა ხსნარებში
მ ო დ ე ბ ა ძ ე ო., ვ ა ს ე რ მ ა ნ ი ი. მინები სპილენძთან, ვერცხლთან და ნაკელთან
მისარჩილავად 63

მოკლე წერილები

ვ ა რ დ ო ს ა ნ ი ძ ე გ., ჩ ა ჩ უ ა ნ., ჭ ი რ ა ქ ა ძ ე გ. სილიციუმშემცველი აზო-
საღებრის რადიაციულ-ქიმიური გარდაქმნები 66

ს ა ყ ვ ა რ ე ლ ი ძ ე თ. ორვალენტიანი კობალტისა და ნიკელის კომპლექსნაერთები
პისტიდინის აზომეთილურ ნაწარმებთან 70

გ ვ ე რ დ წ ი თ ე ლ ი მ., დ ე ვ დ ა რ ი ა ნ ი რ. ტრიაღული პროტოტროპული ტაუტო-
მერიზაციის ფორმალურ-ალგებრული დახასიათება 72

ა ლ ა ნ ი ა მ. ციკლოვალენინოზიდ A-ს მიღება *Astragalus Falcatus Lam*-დან 73

ა ბ უ ლ ა ძ ე მ., ბ ე ზ ა რ ა შ ვ ი ლ ი გ., ძ ო წ ე ნ ი ძ ე ზ., ლ ო რ თ ქ ი ფ ა ნ ი ძ ე დ.,
მ ა მ ა გ უ ლ ა შ ვ ი ლ ი ვ. წყალბადის ალის ჰეტეროგენული ინჰიბირება 76

გ ვ ე რ დ წ ი თ ე ლ ი დ., ბ ა რ ა ბ ა ძ ე შ. 2-მეთილნაფთალინის ციკლოალკილირე-
ბა 2,5-დიქლორ-2,5-დიმეთილჰექსანით 79

СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Кулумбегашвили В. А., Остроумов Э. А., Микадзе Ш. Г. Отделение олова от бериллия, урана, скандия, РЗЭ и иттрия при помощи N-циннамоилфенилгидроксиламина	7
Гаприндашвили В. Н., Цкалобадзе М. А. Осаждение тонких пленок сульфида кадмия из диэтилдитиокарбамата кадмия	12
Торонджадзе Д. Д., Акимов В. К., Анджапаридзе Д. И. Новый вариант фотометрического определения висмута с помощью ксиленолового оранжевого	18

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Чивадзе Г. О., Шецирули Г. И. Окислительный аммонолиз пропилена на модифицированном клиноптилолите	22
Купрашвили Б. Г., Меликадзе Л. Д., Камьянов В. Ф. ПМР-спектральный анализ продуктов фотохимических превращений смолистых веществ	26

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Табашидзе Н. И., Семья Г. В., Теплицкая Т. А. Влияние алкили-арилзамещения на электронные спектры поглощения фенантроновых углеводородов	30
Анели Д. Н., Топчиашвили М. И. Образование высокомолекулярного соединения с полупроводниковыми свойствами при полимеризации полихлорбутадиена под высоким давлением	35
Авалиани А. Ш., Харчиладзе И. В., Джмухадзе З. Д. Исследование условий электролиза в системе Cu-Al-Ca CaCl ₂ , NaCl Cl ₂ (C)	38
Саруханишвили А. В., Миндин В. Ю., Галуашвили Ж. С., Зевин М. Я. Расчет термодинамических параметров инконгруэнтно и конгруэнтно плавящихся силикатов на основе алгоритма Н. А. Ландия	42
Кобидзе М. Н., Гачава Н. С. Хроматографическое разделение смесей предельных и непредельных углеводородов (C ₁ —C ₄) на ультрасиле	48

ТЕХНОЛОГИЯ

Агладзе Р. И., Шенгелия Дж. Г., Делибашвили С. В. Катодное восстановление оксидных марганцевых руд в сернокислых растворах, содержащих ионы железа	53
Модебадзе О. Е., Вассерман И. Э. Стекла для спаивания с медью, серебром и никелем	59

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Вардосанидзе Г. О., Чачуа Н. Д., Чиракадзе Г. Г. Радиационно-химические превращения кремнийсодержащего азокрасителя	65
Сакварелидзе Т. Н. Комплексные соединения двухвалентных кобальта и никеля с азометиновыми производными гистидина	68
Гвердцители М. И., Девдариани Р. О. Формально-алгебраическая характеристика триадной прототропной таутомерии	71
Алания М. Д. Циклогалегинозид А из Astragalus Falcatus Lam.	73
Абуладзе М. К., Безарашвили Г. С., Дзоценидзе З. Г., Лордкипанидзе Д. Н., Мамагулашвили В. Г. Гетерогенное ингибирование пламени водорода	75
Гвердцители Д. Д., Барабадзе Ш. Ш. Циклоалкилирование 2-метилнафталина 2,5-дихлор-2,5-диметилгексаном	78

CONTENTS

INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

Kulumbegashvili V. A., Ostroumov E. A., Mikadze Sh. G. Isolation of tin from berilium, uranium, scandium, rare-earth elements, and yttrium by N-cinnamoylphenylhydroxylamine	10
Gaprindashvili V. N., Tskalobadze L. A. Deposition of CPS thin films from cadmium diethyldithiocarbamate	17
Toronjadze D. D., Akimov V. K., Anjaparidze P. I. A new variant of photometric determination of bismuth by means of xylenol orange	20

ORGANIC CHEMISTRY

Chivadze G. O., Shetsiruli G. I. Oxidative ammonolysis of propylene on modified clinoptilolite	25
Kuprashvili B. G., Melikadze L. D., Kamyanov V. P. The PMR spectral analysis of the products of photometrical conversion of resinous compounds	29

PHISICAL CHEMISTRY

Tobashidze N. I., Sem'ya G. V., Teplitskaya T. A. The effect of alkyl- and aryl- substitution on electron absorption spectra of phenanthrene hydrocarbons	34
Aneli D. N., Topchiashvili M. I. Production of a high-molecular compound with semiconducting properties by polymerization of polychlorbutadiene under high pressure	37
Avaliani A. Sh., Kharchiladze I. V., Jmukhadze Z. D. Studies of electrolysis conditions in the Cu-Al-Ca/CaCl ₂ , NaCl/Cl ₂ (C) system	41
Sarukhanishvili A. V., Mindin V. Yu., Galuashvili Zh. S., Zevin M. Y. Computation of thermodynamic parameters for congruently and incongruently fusing silicates on the basis of Landia's algorithm	47
Kobidze M. N., Gachava N. S. Chromatographic separation of saturated and unsaturated (C ₁ -C ₄) hydrocarbon mixtures on ultrasil	51

TECHNOLOGY

Agladze R. I., Shengelia J. G., Delibashvili S. V. Cathodic reduction of manganese oxides ores in sulphate solutions containing iron ions	57
Modebadze O. E., Vasserman I. E. Glasses for sealing with copper, silver, nickel and aluminium	64

SHORT COMMUNICATIONS

Vardosanidze G. O., Chachua N. D., Chirakadze G. G. Radiation chemical transformations of silicon containing azoic dye	67
Sakvarelidze T. N. Complex compounds of bivalent cobalt and nickel with azomethine derivatives of histidine	70
Gverdtsiteli M. I., Devdariani R. O. Formal-algebraic characterization of the triad prototropic tautomerism	72
Alania M. D. Cyclogaleginoside A from <i>Astragalus falcatus</i> Lam.	74
Abuladze M. K., Bezarashvili G. S., Dzotsenidze Z. G., Lordkipanidze D. N., Mamagulashvili V. G. Heterogeneous inhibition of hydrogen flame	76
Gverdtsiteli D. D., Barabadze Sh. Sh. Cycloalkylation of 2-methylnaphthalene by 2,5-dichloro-2,5-dimethylhexane	79

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.21

В. А. КУЛУМБЕГАНШВИЛИ, Э. А. ОСТРОУМОВ, Ш. Г. МИКАДЗЕ

ОТДЕЛЕНИЕ ОЛОВА ОТ БЕРИЛЛИЯ, УРАНА, СКАНДИЯ, РЗЭ И ИТТРИЯ ПРИ ПОМОЩИ N-ЦИННАМОИЛФЕНИЛГИДРОКСИЛАМИНА

В настоящее время для определения олова предложено большое количество реагентов. Природные и технологические материалы по содержанию олова и сочетанию его с другими элементами настолько разнообразны, что при анализе этих объектов встречается целый ряд сложных задач, решение которых существующими методами затруднено. Поэтому целесообразно развитие исследований, направленных на разработку методов анализа с применением новых реагентов.

С этой целью мы поставили задачу изучить возможность осаждения, отделения и определения олова при помощи одного из производных фенилгидроксиламина — N-циннамоилфенилгидроксиламина (ЦФГА). На основе исследования взаимодействия ЦФГА с ионами олова (II, IV) были установлены: оптимальные условия и влияющие различные факторы на количественное осаждение олова; состав образующегося соединения, соответствующий формуле — $(C_{15}H_{12}O_2N)_2SnCl_2$, и разработан новый метод гравиметрического определения олова и отделения его от марганца, никеля, кобальта, цинка, алюминия, хрома и меди [1].

В предлагаемой статье приводятся результаты исследования по отделению олова от бериллия, урана (VI), редкоземельных элементов и постоянно сопутствующего им иттрия, а также скандия, который часто встречается в природных соединениях вместе с РЗЭ, особенно с иттриевой подгруппой.

Реакции ионов бериллия, урана (IV), скандия, РЗЭ и иттрия с ЦФГА ранее не изучались. Относительно урана (VI) имеются качественные данные, где отмечено, что при pH 7 он образует осадок оранжево-красного цвета [2].

Нами установлено, что в оптимальных условиях количественного осаждения олова (II, IV) бериллий, уран (VI), скандий, РЗЭ и иттрий ЦФГА не осаждаются. Это свойство мы использовали для отделения олова от указанных элементов. Необходимо было определить величину сорбции бериллия, урана, скандия, РЗЭ и иттрия осадком олова, т. е. установить степень загрязнения осадка олова примесями отделяемых элементов и подобрать условия количественного разделения.

Для проведения опытов были приготовлены стандартные растворы хлорида олова (II, IV), бериллия, уранила, скандия. Раствор хлорида олова готовили растворением металлического олова в HCl, а хлоридов бериллия и уранила из солей $BeCl_2 \cdot 4H_2O$ и $UO_2Cl_2 \cdot H_2O$; хлорида скандия — растворением Sc_2O_3 в HCl. Растворы хлоридов РЗЭ и иттрия готовили из препаратов суммы их окислов, обогащенных цериевой группой — $\sum TR_{Ce}$ (получена из монацита) и обогащенных иттриевой группой — $\sum TR_y$ (из ксенотима); состав препаратов указан в таблице 1. Навески препаратов растворяли в HCl при нагревании, Ce (IV) восстанавливали до Ce (III) этанолом. Все металлы,

окислы и соли были квалификации х.ч. или ч.д.а.; навески брали с таким расчетом, чтобы концентрация растворов была ~ 1 мг/мл, считая на оксиды. Титры устанавливали гравиметрически, для опытов брали точно отмеренные объемы. В качестве реагента применяли 2%-ный раствор ЦФГА в этаноле. Растворимость ЦФГА в этаноле при 18° составляет 0,97 г в 100 мл [2]. Однако при нагревании до $\sim 50^\circ$ раст-

Таблица 1

Состав суммы цериевых и иттриевых земель

TR	С о с т а в, %	
	Σ TRCe (из монацита)	Σ TRy (из ксенотима)
La ₂ O ₃	16,6	5,2
CeO ₂	34,8	6,4
Pr ₆ O ₁₁	2,6	3,7
Nd ₂ O ₃	13,4	3,4
Sm ₂ O ₃	4,1	2,9
Eu ₂ O ₃	0,9	0,1
Gd ₂ O ₃	5,1	2,0
Tb ₂ O ₃	1,5	1,9
Y ₂ O ₃	12,3	24,4
Dy ₂ O ₃	3,7	3,0
Ho ₃ O ₃	0,5	20,5
Er ₂ O ₃	2,3	15,8
Tm ₂ O ₃	0,2	4,2
Yb ₂ O ₃	1,7	0,8
Lu ₂ O ₃	0,2	5,8
	99,9	100,1

воримость ЦФГА значительно увеличивается и можно получить 2%-ный раствор, который после охлаждения до комнатной температуры в течение 4—5 час не выделяет кристаллы. В случае выделения кристаллов реагент вновь подогревают на водяной бане до растворения, используя раствор после охлаждения. рН растворов измеряли на приборе рН-673 М.

Для выяснения вопроса о возможности отделения олова от бериллия, урана, скандия, РЗЭ и иттрия были поставлены опыты в следующих условиях: в растворах объемом ~ 100 мл, содержащих олово и отделяемые элементы в различных весовых соотношениях, прибавлением HCl устанавливали рН 0,4—0,5, нагревали до ~ 60 — 70° и осаждали олово прибавлением по каплям при постоянном помешивании 2%-ного этанольного раствора ЦФГА с таким расчетом, чтобы на каждые ~ 10 мг SnO₂ приходилось не менее 6 мл реагента. После осаждения стаканы помещали на кипящую водяную баню и периодически перемешивали до полной коагуляции осадка (10—15 мин), затем стаканы отставляли и после охлаждения до комнатной температуры осадки отфильтровывали на фильтрах «синяя лента», промывали ~ 100 — 150 мл 0,3 н HCl и в конце — водой до полного удаления хлор-ионов. Фильтры с осадками переносили во взвешенные фарфоровые тигли, слегка подсушивали, смачивали несколькими каплями H₂SO₄ (1:1), высушивали, обугливали, озоляли на электроплитке и прокаливали в муфельной печи при $\sim 100^\circ$ до постоянного веса SnO₂. Результаты опытов приведены в таблице 2. Весовые количества, полученные при опытах, были вполне удовлетворительными и отличались от взятых в пределах точности взвешивания, т. е. увеличения веса за счет загрязнения осадка примесью отделяемых элементов не наблюдалось. Для установления степени возможного загрязнения, прокаленные препараты диоксида олова из тиглей переносили в фарфоровые лодочки, помещали в кварцевую трубку и в токе водорода при нагревании восстанавливали диоксид олова до металла. Содержи-



мое лодочек переносили в стаканы, растворяли при нагревании в HCl с прибавлением HNO₃ и, продолжая нагревание, небольшими порциями прибавляли бром до полной отгонки олова. В растворах проводили фотометрическое определение соответствующих отделяемых элементов. Скандий определяли ализариновым красным С [3], бериллий, уран, редкоземельные элементы с иттрием — при помощи арсеназо I; бериллий — при pH 6 в среде цитратного буферного раствора [4], при определении урана в качестве буфера применяли 25%-ный раствор уротропина [5], сумму редкоземельных элементов с иттрием — при pH 7,2 в среде триэтаноламинного буфера [6].

Результаты опытов по отделению олова от бериллия, урана, скандия, РЗЭ и иттрия (табл. 2) показывают, что уже при однократном

Таблица 2

Отделение олова от бериллия, урана, скандия и редкоземельных элементов с иттрием

Взято, мг		SnO ₂ , мг		Найдены примеси в осадке олова, мг	Взято, мг		SnO ₂ , мг		Найдены примеси в осадке олова, мг
		найде-но	ошиб-ка				найде-но	ошиб-ка	
SnO ₂	BeO			BeO	SnO ₂	U ₃ O ₈			U ₃ O ₈
1,0	100,0	1,0	0,0	0,008	1,0	100,0	1,1	+0,1	0,005
4,9	50,0	4,9	0,0	0,004	4,9	50,0	4,9	0,0	< 0,005
9,8	10,0	9,9	+0,1	0,002	9,8	10,0	9,8	0,0	< 0,005
29,4	1,0	29,4	0,0	0,002	29,4	1,0	29,3	-0,1	< 0,005
	Sc ₂ O ₃			Sc ₂ O ₃		Σ TRγ			Σ TRγ
1,0	100,0	0,9	-0,1	0,003	1,0	100,0	1,0	0,0	0,010
4,9	50,0	4,9	0,0	0,002	4,9	50,0	4,9	0,0	0,005
9,8	10,0	9,9	+0,1	0,002	9,8	10,0	9,6	-0,2	0,005
29,4	1,0	29,4	0,0	0,001	29,4	1,0	29,4	0,00	< 0,005
	ΣTRCe			ΣTRCe					
1,0	100,0	1,1	+0,1	0,005					
4,9	50,0	5,0	+0,1	0,005					
9,8	10,0	9,8	0,0	0,005					
29,4	1,0	29,2	-0,2	0,005					

осаждении ЦФГА количественно отделяет олово от указанных элементов, степень загрязнения осадка олова примесями отделяемых элементов не выходит за пределы микрограммовых количеств, что свидетельствует о высокой эффективности разделения. Фильтраты после отделения олова можно упарить до малого объема, разрушить органические вещества обработкой смесью HNO₃+H₂SO₄ и после разбавления водой и нейтрализации аммиаком осаждают и определяют бериллий, уран, скандий или сумму РЗЭ с иттрием при помощи коричной кислоты или коричнокислого аммония [7].

Таким образом из кислых растворов (pH 0,3—1,0) ЦФГА количественно осаждают олово (II, IV) в виде (C₁₅H₁₂O₂N)₂SnCl₂ и при этом позволяет отделить его от бериллия, урана (VI), скандия, РЗЭ и иттрия (а также от марганца, никеля, кобальта, цинка, алюминия, хрома и меди).

Выполнение определения. Осаждение олова (II) и олова (IV) следует вести из солянокислых растворов pH 0,4—0,5. В объеме раствора ~100 мл содержание олова не должно превышать 30 мг SnO₂ и на каждые ~10 мг SnO₂ для осаждения следует применять по 6 мл 2%-ного раствора ЦФГА в этаноле (при содержании менее 10 мг SnO₂ для полного осаждения необходимы те же 6 мл реагента). Раствор, содержащий олово и отделяемые от него элементы, разбавляют

водой до ~100 мл, устанавливают рН 0,4—0,5, нагревают ~60—70° и по каплям при постоянном перемешивании приливают необходимое количество реагента, для коагуляции образующегося осадка стакан переносят на водяную баню на 10—15 мин, периодически перемешивая. Затем стакан снимают с бани и после охлаждения до комнатной температуры осадок отфильтровывают на фильтре «синяя лента», промывают ~100—150 мл ~ 0,4 н НСl водой до удаления хлор-ионов. Фильтр с осадком переносят во взвешенный фарфоровый тигель, подсушивают, смачивают несколькими каплями H₂SO₄ (1:1), высушивают, озоляют и прокаливают при ~1000° до постоянного веса SnO₂. Метод отделения и определения олова можно рекомендовать для применения при анализе природных и технологических материалов, содержащих 1—99% олова. Погрешность метода с применением ЦФГА находится в пределах, принятых для гравиметрических методов анализа. Метод характеризуется относительным стандартным отклонением, не превышающим 0,03%.

Тбилисский государственный университет
Институт океанологии
им. П. П. Ширшова АН СССР

Поступило 12.04.1985

3. კულუმბეგაშვილი, ე. ოსტროუმოვი, შ. მიკაძე

კალას ლაცილუბა ბერილიუმის, ურანის, სკანდიუმის, იშვიათმიწათა ელემენტებისა და იტრიუმისაგან N-ცინამოილფენილდროქსილამინით

რ ე ზ ი მ ე

მარილმჟავა ხსნარებიდან (pH 0,3—1,0) N-ცინამოილფენილდროქსილამინი (CPHA) რაოდენობრივად ლექავს კალას (წარმოქმნილ ნაერთს შეესაბამება ფორმულა (C₁₅H₁₂O₂N)₂SnCl₂ და რაოდენობრივად აცილებს მას ბერილიუმის, ურანის, სკანდიუმის, იშვიათმიწათა ელემენტებისა და იტრიუმისაგან. შემუშავებულია აღნიშნული ელემენტების თანაობისას კალას გრავიმეტრული განსაზღვრის ახალი მეთოდი.

განსაზღვრის შედეგების ფარდობითი სტანდარტული გადახრა არ აღემატება 0.03%-ს.

V. A. KULUMBEGASHVILI, E. A. OSTROUMOV, Sh. G. MIKADZE

ISOLATION OF TIN FROM BERILIUM, URANIUM, SCANDIUM, RARE-EARTH ELEMENTS, AND YTTRIUM BY N-CINNAMOYLPHENYL-HYDROXYLAMINE

Summary

Tin is precipitated from hydrochloric acid solutions (pH 0,3÷0,4) by N-cinnamoylphenylhydroxylamine (CPHA), the corresponding formula being (C₁₅H₁₂O₂N)₂SnCl₂. At pH 0,4÷0,5 tin can be precipitated and isolated from berillium, uranium (VI), scandium, rare-earth elements, and yttrium. A gravimetric method for determination of tin in the presence of these elements has been developed.



A solution containing not more than 30 mg of SnO_2 is deluted by water to the volume—100 ml, while adjusting pH 0.4÷0.5 and heated 60÷70°C, then 20 ml of 2% CPHA solution is dropwise added while stirring. The precipitate is placed on a waterbath (coagulation), cooled, filtered with „paper filter“, washed with 150 ml of 0.3N HCl and water till chlorine ions are removed. The precipitate in a porcelain crucible is dried, made wet by H_2SO_4 , ashed and then calcinated to the constant weight of SnO_2 . Relative standard deviation is not more than 0.03%.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

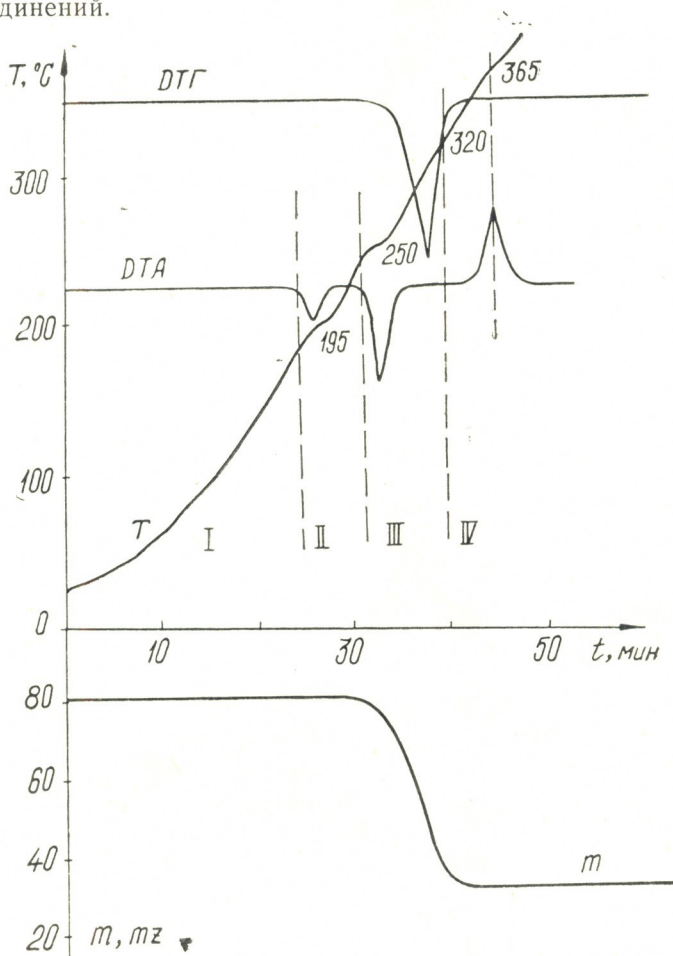
1. Кулумбегашвили В. А., Остроумов Э. А. Сб.: Химический анализ морских осадков, М.: Наука, 1980, с. 83.
2. Жаровский Ф. Г., Сухомлин Р. И. Укр. хим. журн., 1964, т. 30. 750.
3. Ebeli A. R., Lerner M. W. *Analyt. Chem.*, 1955, v. 27, № 10, 1551.
4. Кузнецов В. И. Ж. аналит. химии, 1955, т. 10, вып. 5, 276.
5. Марков В. К., Виноградов А. В., Елинсон С. В., Клыгин А. Е., Моисеев В. К. Уран, методы его определения, М.: Атомиздат, 1960, с. 190—193.
6. Зайковский Ф. В., Башмакова В. С. Ж. аналит. химии, 1959, т. 14, вып. 1, 50.
7. Остроумов Э. А., Волков И. И. Применение коричной кислоты в аналитической химии, М.: Наука, 1969, с. 43—72.

УДК 541.135.6

В. Н. ГАПРИНДАШВИЛИ, Л. А. ЦКАЛОБАДЗЕ

ОСАЖДЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК СУЛЬФИДА КАДМИЯ ИЗ ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМАТА КАДМИЯ

Анализ химических методов [1—5] нанесения тонких фоточувствительных пленок на поверхность различных материалов указывает на преимущество метода осаждения пленок из хелатных металлоорганических соединений.



1. Термограмма диэтилдитиокарбамата кадмия

Преимущества этого метода заключаются в том, что он позволяет получать фоточувствительные слои, удовлетворяющие как физическим, так и технологическим требованиям.

В настоящей работе приводятся результаты исследования нанесения на поверхность стекла пленки сульфида кадмия, которая по физи-

ческим свойствам является наиболее подходящей для изготовления фоторезисторов.

В качестве исходного реагента испытан диэтилдитиокарбамат кадмия. Для получения последнего использованы диэтилдитиокарбамат натрия (NaDDK) и хлорид кадмия марки ч.д.а.

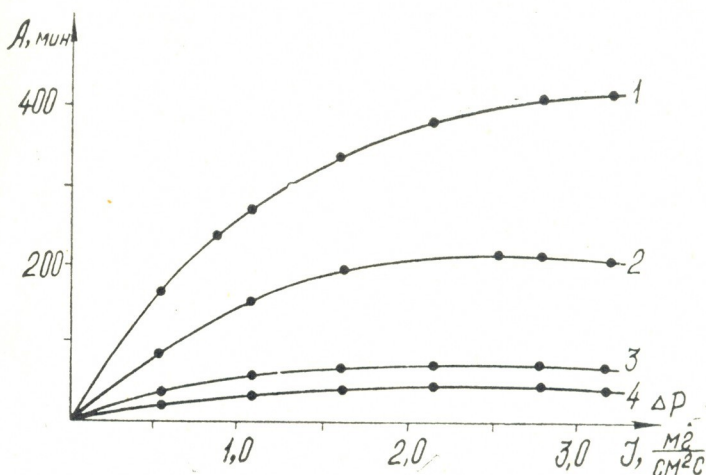
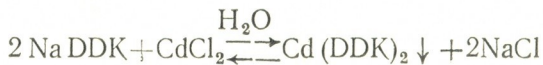


Рис. 2. Изотермы скорости нанесения слоя сульфида кадмия: 1—310°; 2—200° — (из раствора ВКС); 3—310°; 4—200° — (из пара ВКС)

NaDDK·3H₂O первоначально подвергается экстракционной очистке от примеси меди посредством четыреххлористого углерода до содержания меди 1·10⁻⁵ г/см³. Путем обменной реакции в водном растворе диэтилдитиокарбамата натрия (0,02 М) и хлорида кадмия (0,01 М) в соответствии со стехиометрическим уравнением выделяется диэтилдитиокарбамат кадмия:



С увеличением рН реакционной среды от 5 до 11 достигается максимальный выход Cd(DDK)₂. Осадок Cd(DDK)₂ промывается до появления отрицательной реакции на Cl⁻ и высушивается при температуре 60—80°.

С целью обоснованного выбора исходного реагента для получения полупроводниковых слоев проведен анализ термического разложения ВКС (внутрикомплексное соединение) кадмия на дериватографе 0—1500 Д фирмы МОМ.

Дифференциально-термографические кривые разбиты на отдельные участки, характеризующиеся агрегатным состоянием и фазовыми переходами (рис. 1).

На I участке происходит нагрев образца до температуры плавления (T_{пл} ~ 195°).

На II участке имеется эндотермический пик, характеризующий теплоту плавления исходного карбамата, а об испарении последнего свидетельствует кривая m(f), фиксирующая уменьшение массы жидкой фазы Cd(DDK)₂ на рассматриваемом участке.

На III участке происходит разложение Cd(DDK)₂, о чем свидетельствуют резкое уменьшение веса и эндотермический пик (кривая ДТА, T_{ир} — 250°), соответствующий энергии разложения ВКС. Эндотер-

мический пик на кривой ДТГ разложения $\text{Cd}(\text{DDK})_2$ прекращается при $T=320^\circ$, при этом соотношение массы остатка и начальной массы $\text{Cd}(\text{DDK})_2$ указывает на выделение CdS .

В зоне IV участка при $T=360^\circ$ имеется экзотермический пик, который можно отнести к теплоте, выделяющейся при кристаллизации порошка CdS .

Рентгенографический анализ порошка CdS , полученного в результате термического разложения исходного ВКС кадмия, подтвердил наличие кристаллической структуры вюрцитной фазы CdS , которая яв-

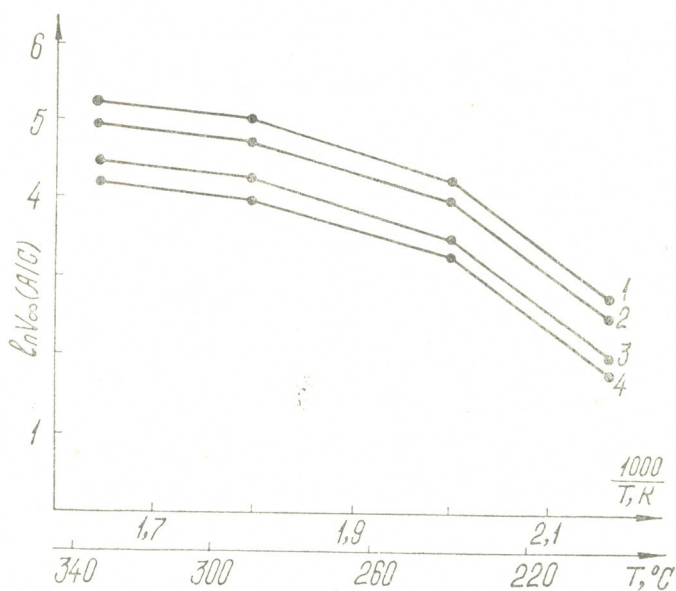


Рис. 3. Активационные кривые нанесения слоя сульфида кадмия: 1,2 — из раствора ВКС, 3,4 — из пара ВКС

ляется при данных условиях термодинамически устойчивой.

В настоящей работе для осаждения тонких пленок CdS на поверхности подложки (стекла) опробованы способы пульверизации ВКС и осаждения из паровой фазы.

В качестве растворителя $\text{Cd}(\text{DDK})_2$ применен пиридин, который полностью удовлетворяет требованиям, предъявляемым к растворителю ВКС ($T_{\text{кип}}=115,6^\circ$ ниже $T_{\text{разлож. ВКС}}$; диэлектрическая проницаемость в пределах 10—20 способствует дезактивации возбужденных радикалов продуктов разложения ВКС). Транспортировка раствора в подложке осуществляется путем пульверизации, а пары ВКС кадмия доставляются в зону нахождения подложки диффузионноконвективно. Схемы установок и методики исследования описаны в [5].

Интенсивность потока ВКС $\text{CdS}(I)$ в процессе осаждения тонких пленок CdS менялась в диапазоне 0—4 $\text{мг/см}^2 \cdot \text{сек}$. Необходимый перепад давлений (или перенасыщение — ΔP) поддерживался изменением объема кварцевого цилиндра, в котором происходит осаждение, а температура подложки ($T_{\text{пл}}$) — от 200 до 310°.

Зависимость скорости роста толщины пленок от технологических параметров I , $T_{\text{пд}}$, ΔP можно записать: в случае пульверизации исходного ВКС $V=f(I, T_{\text{пд}})$, а в случае осаждения из паровой фазы $V=f(\Delta P, T_{\text{пд}})$.

Кинетические кривые, полученные при различных температурах подложки (рис. 2), свидетельствуют, что скорость роста толщины пленок

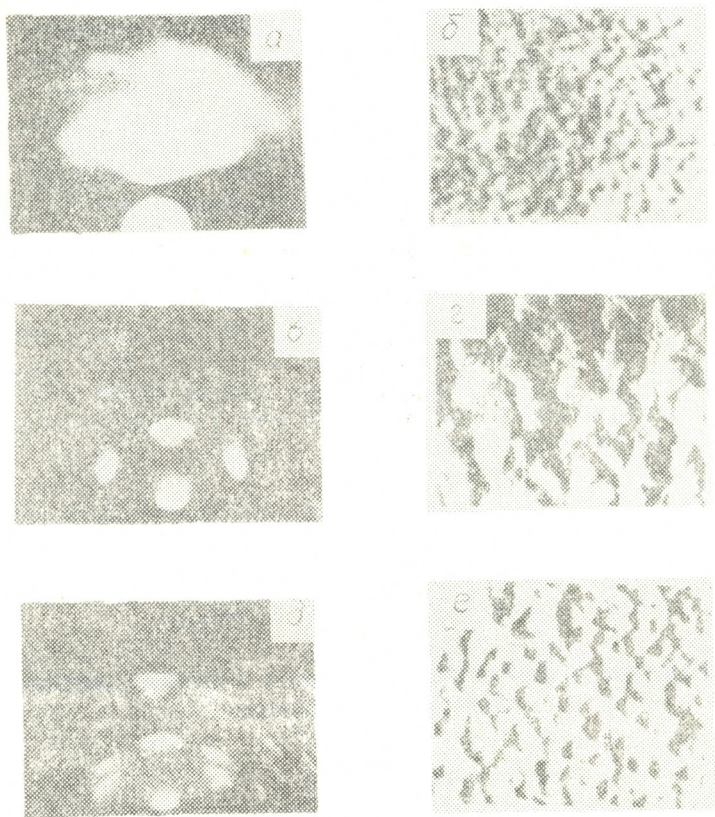


Рис. 4. Электронограммы и микрорельеф слоя сульфида кадмия: а, б — в интервале 310 — 340°; в, г — в интервале 310 — 240°; д, е — в интервале 240 — 200°

в основном зависит от интенсивности (I) потока ВКС или от перенасыщения (ΔP).

Статистически вероятное рассмотрение процесса позволяет аппроксимировать зависимость скорости от технологических параметров выражениями:

$$V = V_{\infty}(T_{\text{пд}})(1 - e^{-Kt})$$

$$V = V_{\infty}(T_{\text{пд}})(1 - e^{-K\Delta P})$$

где K — скоростная активность $\text{Cd}(\text{DDK})_2$, которая не зависит от температуры и определяется свойствами исходного ВКС, а $V_{\infty}(T_{\text{пд}})$ является активационным членом и аппроксимируется выражением:

$$V_{\infty}(T_{\text{пд}}) = V_0 \exp\left(-\frac{E}{KT_{\text{пд}}}\right),$$

где V_0 — (как и K) является характеристикой исходного ВКС, E — энергия активации процесса роста. Активационные кривые в координатах

$\ln V_{\infty} - f \left(\frac{1}{T_{\text{пд}}} \right)$, построенные по экспериментальным и расчетным

данным, характеризуются тремя кинетическими областями (рис. 3).

Результаты исследования структуры и фазового состава пленок, полученных в соответствии с кинетическими областями, на электронном микроскопе УЭМВ-100 методом реплик и на электрографе ЭГ-100 А методом «на отражение» указывают, что пленки CdS, осажденные в первой кинетической области, являются аморфными с линейным размером зерен 100—200 Å при толщине 200 Å (рис. 4 а, б). Текстурированные пленки CdS гексагональной модификации образовывались во второй кинетической области (рис. 4 в, г). Диапазон температур подложки, при которой образуются пленки с наименьшими углами разориентации ($\leq 10^\circ$), составляет 240—260° при толщине пленок от 0,8 до 1,2 м. Размер зерна пленок, осажденных при этих условиях, составляет 2000—3000 Å. В третьей кинетической области образуются рыхлые с плохой адгезией к подложке пленки CdS (рис. 4 д, е), структура и микрорельеф которых не исследовались.

Из анализа данных кинетики роста пленок следует, что наиболее совершенный слой CdS образуется при $T_{\text{пд}} = 240\text{—}260^\circ$, интенсивности потока ВКС — 1,5—2 мг/см²·с и перенасыщении паров ВКС $\Delta P = 0,9\text{—}1,2$ в экспериментально подобранном объеме (цилиндр—высота 6—9 см, диаметр 10—12 см) реакционной зоны.

Институт неорганической химии
и электрохимии АН ГССР

Поступило 29.05.1985

3. გაფრინდავშილი, ლ. წყალობაქა

კადმიუმის დიეთილდითიოკარბამატიდან კადმიუმის სულფიდის თხელი ფენის გამოღება

რეზიუმე

გამოკვლეულია ნატრიუმის დიეთილდითიოკარბამატისა და კადმიუმის ქლორიდის წყალხსნარში ურთიერთქმედებით მიღებული კადმიუმის დიეთილდითიოკარბამატის თერმული დაშლის მექანიზმი. ნაჩვენებია, რომ თერმული დაშლის პროცესში წარმოიქმნება ვიურციტული მოდიფიკაციის CdS კრისტალები.

მინის ზედაპირზე CdS თხელი ფენის დასმა განხორციელებულია Cd(DDK)₂-ის პირიღინში გახსნით მიღებული ხსნარის გაფრქვევისა და აორთქლების მეთოდებით.

CdS ფენის სისქის ზრდის სიჩქარეზე შემოწმებული ტექნოლოგიური პარამეტრებიდან ძირითად გავლენას ახდენს Cd(DDK)₂-ს გაფრქვევის ინტენსიობა და სარეაქციო არეში ამ ნაერთის ორთქლით გაჯერების სიდიდე.

ორივე მეთოდისათვის დადგენილია CdS თხელი ფენის დასმის კინეტიკური კანონზომიერებანი.

დადგენილია, რომ სინის ზედაპირზე CdS-ის ფენის დასმის პროცესისათვის შერჩეულ პირობებში ტემპერატურა სარეაქციო ზონაში — 240—260°, გაფრქვევის ინტენსიობა — 1,5—2,0 მგ/სმ²·წ, სარეაქციო არის Cd(DDK)₂-ს ორთქლით გაჯერება $\Delta P = 0,9\text{—}1,2$, ცილინდრული ფორმის სარეაქციო ზონის დიამეტრი — 10—12 სმ, სიმაღლე 6—9 სმ აკმაყოფილებს მის მიმართ წაყენებულ მოთხოვნებს.

DEPOSITION OF CdS THIN FILMS FROM CADMIUM
 DIETHYLDITHIO-CARBAMATE

S u m m a r y

The process of producing photosensitive films from cadmium diethyldithio-carbamate by sputtering and vapour deposition has been studied.

The mechanism of $\text{Cd}(\text{DDC})_2$ thermal decomposition has approved the presence of the wurtzite phase crystalline structure of the isolated CdS.

It has been shown that the growth rate of the film thickness over the substrate temperatures $210\text{--}320^\circ$ depends primarily on intracomplex compound (ICC) flux density or on vapour supersaturation.

The most perfect CdS film has been produced at T_{sub} of $240\text{--}260^\circ\text{C}$, ICC flux density of $1.5\text{--}2 \text{ mg/cm}^2\cdot\text{s}$, and ICC vapour supersaturation of $0.9\text{--}1.2$.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Франкомб М. Х., Джонсон Дж. В. Физика твердых пленок. т. 5, М.: Мир, 1972, с. 217.
2. Луценя Н. П., Ярембелли Е. И., Медведева В. С. Изв. АН СССР: Металлургия, 1965, 10, 49—54.
3. Урицкая А. А. Канд. диссерт., Свердловск, 1966, с. 81.
4. Разуваев и др. Металлоорганические соединения в электронике, М.: Наука, 1973.
5. Жаровский Л. Ф. Сб.: Полупроводниковая техника и микроэлектроника, вып. 17, 1974, с. 78.

УДК 543+546 87:541 486

Д. Д. ТОРОНДЖАДЗЕ, В. К. АКИМОВ, Д. И. АНДЖАПАРИДЗЕ

НОВЫЙ ВАРИАНТ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВИСМУТА С ПОМОЩЬЮ КСИЛЕНОЛОВОГО ОРАНЖЕВОГО

Определение висмута с помощью ксиленолового оранжевого (КО), основанное на образовании катионного комплекса, является одним из чувствительных ($\epsilon = 2,4 \cdot 10^4$) методов определения висмута и применяется на практике [1—4]. Основным недостатком метода является его малая селективность. Определению мешают Fe^{3+} , Zr^{4+} , Sn^{2+} , Sc^{3+} , Cu^{2+} .

Нами была изучена возможность повышения селективности метода путем предварительной экстракции висмута в виде хлоридных комплексов висмута диантипирилпропилметаном [5] и последующим переводением висмута в комплексы ксиленолового оранжевого непосредственно в органической фазе. Использовались следующие реактивы и приборы: раствор висмута в 1N H_2SO_4 ; титр раствора устанавливался гравиметрически — осаждением и взвешиванием $BiPO_4$ [6]. Диантипирилпропилметан (ДАПМ) получали, как указано в [7]; KCl — квалификации х. ч., фотоколориметр — ФЭК-56.

Нами была изучена экстракция Bi хлороформом и диэтилэтаном в виде хлоридных комплексов с ДАПМ. Экстракция изучалась с использованием радиоактивного изотопа ^{210}Bi .

Методика работы состояла в следующем: 1 мл раствора висмута, содержащего 1 мг/мл Bi, переносили в колбу с притертой пробкой, добавляли KCl и H_2SO_4 . Концентрация KCl менялась от 0,1 до 0,5 M, концентрация H_2SO_4 — от 1,0 до 10,0 N. Объем водной фазы составлял 10 мл. Полученный раствор встряхивали 2 минуты с 10 мл 0,2%-го раствора ДАПМ в соответствующем растворителе.

Во всех случаях от каждой фазы стбирали по 1 мл и измеряли β -активность на установке с малым фоном УМФ-1500 м, счетчик БТ-13.

Висмут практически полностью экстрагируется диэтилэтаном и хлороформом в виде комплексов с ДАПМ. Степень экстракции висмута возрастает с увеличением концентрации KCl и H_2SO_4 и остается практически постоянной в интервале 1,0—1,5 M KCl, 1—2 N H_2SO_4 . Возрастает она также и с увеличением концентрации реагента: для полной экстракции висмута необходим 50-кратный избыток ДАПМ.

При встряхивании хлороформных экстрактов хлоридных комплексов висмута с 0,4%-ным раствором КО в органической фазе сразу образуется интенсивно окрашенный в розовый цвет комплекс висмута.

Спектр поглощения имеет максимум при $\lambda = 510$ нм (рис. 1), $\epsilon = 2,2 \cdot 10^4$.

Спектрофотометрические параметры совпадают с данными литературы [2].

Таким образом, в органической фазе образуется комплекс висмута с КО.

Окраска экстрактов устойчива и пригодна для фотометрического определения висмута. Закон Бера соблюдается в интервале 0,5—5 мкг/мл Bi.

На основе полученных данных был разработан новый вариант фотометрического определения висмута с применением КО после экстракции висмута хлороформом из раствора H_2SO_4 и KCl .



Методика. В делительную воронку к сернокислому раствору (1,0 N H_2SO_4) висмута, содержащему 25—125 мкг Bi добавляют KCl до концентрации в водной фазе 1 M и объем доводят до 10 мл 1N H_2SO_4 M. Встряхивают 2 минуты с 0,2%-ным раствором ДАПМ в

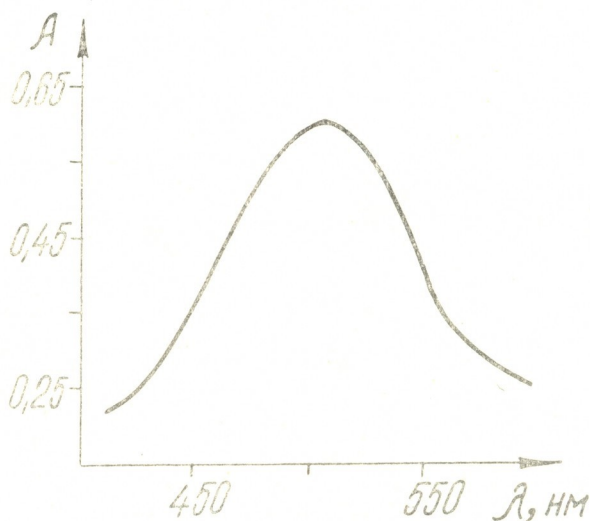


Рис. 1. Спектр поглощения хлороформного раствора комплекса КО с диантипирилпропилметаном

хлороформе. Экстракт переносят в другую делительную воронку, водную фазу встряхивают с 5 мл хлороформа и экстракты объединяют. Добавляют 10 мл 0,4%-го раствора КО, 0,1 г аскорбиновой кислоты и встряхивают 2 минуты. Органическую фазу переносят в мерную колбу на 25 мл, водную фазу промывают 3 мл чистого растворителя, экстракт переносят в ту же колбу на 25 мл, раствор хлороформом доводят до метки и измеряют оптическую плотность на ФЭК-56, относительно холостого экстракта. Содержание висмута определяют по калибровочному графику.

Предлагаемый метод позволяет определить 0,5—5 мкг Bi с относительной ошибкой, не превышающей $\pm 4\%$. Определению не мешают Fe^{3+} , Zr^{4+} , Sb^{3+} , Cu^{2+} , Sn^{2+} (табл. 1).

Таблица 1

Фотометрическое определение висмута в присутствии других ионов (взято 5мкг Bi)

Введено, мг	Найдено Bi , мкг	Ошибка		Введено, мг	Найдено Bi , мкг	Ошибка	
		мкг	%			мкг	%
20,0 } 40,0 } 60,0 }	5,2 5,0 4,8	0,2 0,0 0,2	4,0 0 -4,0	20,0 } 40,0 } 90,0 }	4,8 5,0 5,0	-0,2 0,0 0,0	-4,0 0 0
15,0 } 30,0 } 4,0 }	5,0 5,2 5,0	0,0 0,2 0,0	0 4,0 0	50,0 } 100,0 } 105,0 }	5,1 5,0 4,8	0,1 0,0 -0,2	2,0 0 -4,0

Полученные результаты показывают, что присутствие 20—150 мг/л Fe^{3+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} , Zr^{4+} не мешает определению.



Таким образом, предлагаемый новый вариант определения висмута с применением ксиленолового оранжевого, отличается от описанных в литературе тем, что позволяет, варьируя экстракционными системами, отделить висмут от других элементов и не требует сложной обработки экстрактов при переводе висмута в ксиленоловый комплекс.

Методика проверена на стандартном образце медного сплава. Результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты определения висмута в стандартном образце

Анализируемый образец	Содержание висмута по паспорту, %	Найдено висмута, %
СТМ — 45X	0,0023	0,0021

Тбилисский государственный университет

Поступило 18.06.1985

დ. ტორონჯაძე, ვ. აკიმოვი, დ. ანჯაპარიძე

ქსილენოლის ნარინჯით ბისმუტის ფოტომეტრიული განსაზღვრის მეთოდის ახალი ვარიანტი

რ ე ზ ი მ ე

მოწოდებულია ბისმუტის ფოტომეტრიული მეთოდით განსაზღვრის ახალი ვარიანტი ქსილენოლის ნარინჯის გამოყენებით. თავდაპირველად ექსტრაგირდება ბისმუტის უფრო ქლორიდული კომპლექსი დიანტიპირილპროპილმეტანთან ქლოროფორმით; შემდეგ ეს კომპლექსი ქსილენოლის ნარინჯის დამატებით ორგანულ ფაზაშივე გადაგვყავს ბისმუტის კომპლექსში ქსილენოლის ნარინჯთან, რომელიც შეფერილია.

მოწოდებული მეთოდი საშუალებას იძლევა განისაზღვროს 0,5—5,0 მკგ/მლ ბისმუტი, განსაზღვრის ცდომილება არ აღემატება $\pm 4\%$.

მეთოდი გამოირჩევა სელექტიურობით. განსაზღვრას ხელს არ უშლის ხსნარში 20—150 მგ Fe^{3+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} , Zr^{4+} — იონების არსებობა.

D. D. TORONJADZE, V. K. AKIMOV, D. I. ANJAPARIDZE

A NEW VARIANT OF PHOTOMETRIC DETERMINATION OF BISMUTH BY MEANS OF XYLENOL ORANGE

Summary

A possibility of increasing the selectivity of photometric method of bismuth determination using xylenol orange has been studied by preliminary extraction of bismuth in the form of chloride complexes with diantipyrilpropilmetan and subsequent transferring of bismuth into xylenol complex in the organic phase.

The method makes it possible to determine 0.5÷5.0 mkg/ml of Bi with accuracy $\pm 4\%$. The presence of 20 — 150 μg of Fe^{3+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} , Zr^{4+} exerts no effect on the determination process.

Thus the suggested method differs from those described previously and permits varying extract systems to separate bismuth from many elements and requires no complex processing of extracts when transferring bismuth to xylenol complex. The method has been used to determine bismuth in standard samples.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Бусев А. И. Аналитическая химия висмута. М.: Наука, 1953.
2. Марченко З. Фотометрическое определение элементов, М.: Мир, 1971.
3. Данилова В. И., Марченко П. В. Заводск. лаборатория, 1964, т. XXVIII, № 2, с. 645.
4. Амшеева А. А., Безуглый Д. В. Ж. аналит. химии, 1970, т. XXV, № 5, с. 918.
5. Бусев А. И., Акимов В. К., Саид Алиша Сабер, Ж. аналит. химии, 1970, т. XXV, № 5, с. 918.
6. Гиллебранд В. Ф., Лендель Г. Э., Брайт Г. А., Гофман Д. И. Практическое руководство по неорганическому анализу, М.: Химия, 1957.
7. Акимов В. К., Бусев А. И., Зайцев Б. Е., Емельянова И. А. Ж. аналит. химии, 1970, т. XXV, № 3, с. 518.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.6:541.128

Г. О. ЧИВАДЗЕ, Г. И. ШЕЦИРУЛИ

ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ АММОЛИЗ ПРОПИЛЕНА НА МОДИФИЦИРОВАННОМ КЛИНОПТИЛОЛИТЕ

Среди разнообразных видов синтетических волокон особый интерес представляют волокна, получаемые из сополимеров акрилонитрила, а также из его сополимеров с различными мономерными соединениями.

Как было показано исследованиями предыдущих лет, в реакции окислительного аммонолиза пропилена из изученных многочисленных катализаторов на основе гумбрина и синтетических цеолитов лучшими оказались образцы, содержащие в качестве активной фазы серебро

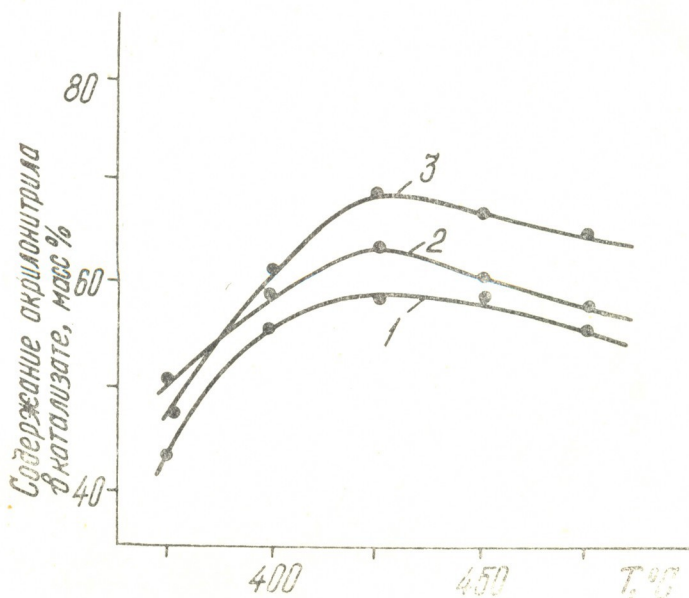


Рис. 1. Окислительный аммонолиз пропилена на модифицированном клиноптилолите. Реакция проведена при 425°, мольное отношение $C_3H_6 : NH_3 : O_2 = 1 : 2 : 6$, объемн. скорость $C_3H_6 = 60 \text{ ч}^{-1}$ 1. MnKлX, 2. AgKлX, 3. FeMnKлX

ро и марганец [1, 2], поэтому интересно было бы сопоставить с ними в указанной реакции модифицированный природный цеолит — клиноптилолит.

Природный цеолит-клиноптилолит месторождения Хекордзула Грузинской ССР изучен в таких каталитических реакциях, как дегидратация спиртов, алкилирование фенолов, окисление алифатических спиртов [3—5]. Что же касается реакции окислительного аммонолиза, то данных по этому вопросу в литературе не имеется.

Структурные особенности, механическая прочность и большие запасы природного клиноптилолита дают возможность для его широкого использования.

На природном клиноптилолите при оптимальных условиях реакции окислительного аммонолиза пропилена выход акрилонитрила не превышает 1,5%.

Введение в клиноптилолит сравнительно небольших количеств катионов серебра (I) или марганца (II) приводит к резко возрастающей активности катализатора.

На рис. 1 показана зависимость содержания акрилонитрила в катализате от температуры на различных катализаторах.

Как видно из рисунка, на $MnKлX$ максимальное количество акрилонитрила составляет 58% при 425° , на $AgKлX$ — 64%.

Реакция окислительного аммонолиза пропилена на $AgKлX$ была проведена в оптимальных условиях при соотношении реагирующих компонентов $C_3H_6:NH_3:O_2=1:2:6$, объемной скорости подачи пропилена 60 ч^{-1} .

Как показано в работе [2], максимальную активность катализатор $AgNaX$ проявляет после 5-часовой работы, поэтому данные, приведенные на рис. 1, взяты за этот период.

Как известно из предыдущих работ [2], в случае синтетических цеолитов лучшую активность в реакциях окислительного аммонолиза проявляют бикатионные цеолитные формы. Поэтому в состав $MnKлX$

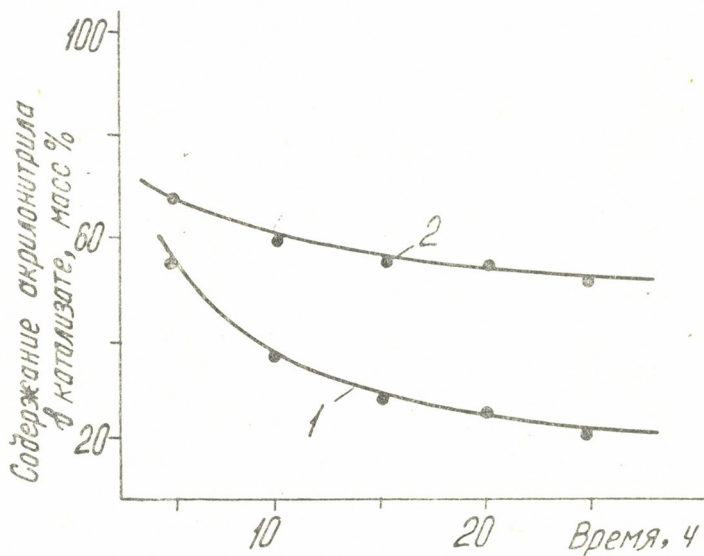


Рис. 2. Исследование продолжительности действия модифицированного клиноптилолита. Реакция проведена при 425° , мольное отношение $C_3H_6 : NH_3 : O_2 = 1 : 2 : 6$, объемн. скорость $C_3H_6 = 60 \text{ ч}^{-1}$. 1. $MnKлX$, 2. $FeMnKлX$

был дополнительно введен катион железа (III), который исследован в реакции окислительного аммонолиза пропилена (рис. 1).

При этом заметно, что на катализаторе $MnKлX$ максимальное содержание акрилонитрила в катализате составляет 58%, а на $FeMnKлX$ — достигает 69%. Из этого следует, что введение катиона железа (III) способствует увеличению количества акрилонитрила, что, возможно, вызвано появлением новых активных центров в образце или же усилением существующих центров, способствующих протеканию реакции окислительного аммонолиза.

В процессе работы катализаторы теряют свою активность образования кокса и смолистых веществ на поверхности образцов этому $MnKлX$ и $FeMnKлX$ были испытаны на стабильность в реакции окислительного аммонолиза пропилена при температуре 425° и соотношении реагирующих компонентов $C_3H_6:NH_3:O_2=1:2:6$ (рис. 2).

Катализатор, содержащий катион марганца (II), сравнительно быстро теряет активность. Содержание акрилонитрила после 25 ч работы составило 22%, а образец, содержащий катионы железа (III), оказался более стабильным, и после 25 ч работы содержание акрилонитрила составило 55%.

После регенерации воздухом при 550° восстанавливается почти первоначальная активность катализатора $FeMnKлX$, и он стабильно работает на протяжении еще 20 часов.

Из приведенных данных видно, что природа активной фазы существенно образом влияет на активность изученных катализаторов в реакции окислительного аммонолиза пропилена.

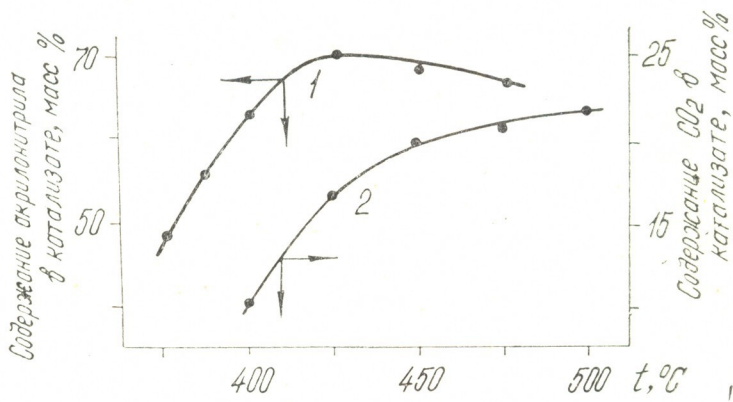


Рис. 3. Зависимость содержания акрилонитрила и CO_2 в катализате от температуры на $FeMnKлX$. Реакция проведена при мольном отношении $C_3H_6 : NH_3 : O_2 = 1 : 2 : 6$, объемн. скорости $C_3H_6 = 60$ ч⁻¹.

На рис. 3 показана зависимость содержания акрилонитрила и CO_2 в катализате от температуры. При оптимальных условиях (температура 425°) максимальный выход акрилонитрила в катализате составляет 69%, а выход CO_2 — 16%. При повышении температуры от 400° до 500° выход акрилонитрила снижается, а выход CO_2 повышается и достигает 22%.

Высокое содержание акрилонитрила в катализате позволяет рекомендовать катализаторы $AgKлX$ и $FeMnKлX$ для использования в промышленных условиях с целью получения акрилонитрила.

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

Поступило 14.03.1986

ბ. ჩივაძე, ბ. ზაფიშვილი

პროპილენის ჟანგვითი ამონოლიზი მოდიფიცირებულ კლინობიტოლითზე

რ ე ზ ი მ ე

აკრილონიტრილის მიღების მიზნით შესწავლილია პროპილენის ჟანგვითი ამონოლიზის რეაქცია მოდიფიცირებულ კლინობიტოლითის ფორმებზე: $MnKлX$, $AgKлX$ და $FeMnKлX$. ოპტიმალურ პირობებში ($t 425^\circ$, მოლარული თანა-

ფარდობა $C_3H_6:NH_3:O_2=1:2:6$; მოცულობითი სიჩქარე 60 სთ^{-1}) აკრილონიტრილის რაოდენობა კატალიზატში შეადგენს $AgK_{\pi X} — 64\%$, ხოლო $FeMnK_{\pi X} — 69\%$.

აკრილონიტრილის მაღალი გამოსავლიანობის გამო შესაძლებელია რეკომენდაცია გავუწიოთ ზემოაღნიშნული კატალიზატორების გამოყენებას.

შესწავლილია აღნიშნული კატალიზატორების მუშაობის ხანგრძლივობა პროპილენის უანგვიითი ამონოლიზის რეაქციაში და ნაჩვენებია, რომ ბიკატიონური ფორმა იძლევა აკრილონიტრილის უკეთეს გამოსავალს და უფრო სტაბილურია მუშაობაში მონოკატიონურ ფორმასთან შედარებით.

G. O. CHIVADZE, G. I. SHETSIRULI

OXIDATIVE AMMONOLYSIS OF PROPYLENE ON MODIFIED CLINOPTILOLITE

Summary

Acrylonitrile has been obtained from the reaction of oxidative ammonolysis on modified forms of clinoptilolite (CP): $MnCPX$, $AgCPX$, and $FeMnCPX$ under optimal conditions ($425^\circ C$, the molar ratio of $C_3H_6:NH_3:O_2=1:2:6$; space velocity 60 h^{-1}). The content of acrylonitrile in the catalysate in the case of $AgCPX$ is 64% and in the case of $FeMnCPX$ is 69% . Due to the high content of acrylonitrile in the catalysate, the catalysts $AgCPX$ and $FeMnCPX$ can be recommended for commercial application. The working life of the above catalysts in the reaction of propylene oxidative ammonolysis has been studied. It has been shown that bicationic form gives a better yield of acrylonitrile; it is more stable compared to monocationic form.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Арешидзе Х. И., Чивадзе Г. О., Шецирули Г. И. Нефтехимия, 1974, 14, № 3, 456.
2. Чивадзе Г. О., Арешидзе Х. И., Наскидашвили Ц. И., Шецирули Г. И. Сообщ. АН ГССР, 1980, № 2, 345.
3. Грязнова Э. В., Иоселиани Д. К., Чивадзе Г. О., Арешидзе Х. И. Кинетика и катализ, 1975, 16, № 6, 1548.
4. Чивадзе Г. О., Арешидзе Х. И., Хахнелидзе В. В., Балахишвили Л. И. Нефтехимия, 1977, 17, № 6, 852.
5. Чивадзе Г. О., Иоселиани Д. К., Арешидзе Х. И. Природные цеолиты, Тбилиси: Мецниереба, 1979, 310.
6. Арешидзе Х. И., Чивадзе Г. О., Наскидашвили Ц. И., Хахнелидзе В. В. Нефтехимия, 1977, 17, № 1, 137.

УДК 665.7.033.28 (479.22)

Б. Г. КУПРАШВИЛИ, Л. Д. МЕЛИКАДЗЕ, В. Ф. КАМЬЯНОВ

ПМР-СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПРОДУКТОВ ФОТОХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ СМОЛИСТЫХ ВЕЩЕСТВ

В работах [1, 2] сообщалось, что под действием света лампы ПРК-4 нефтяные смолы и асфальтены подвергаются деструкционно-конденсационным превращениям, в результате которых образуются высокоплавкие, нерастворимые в бензоле продукты.

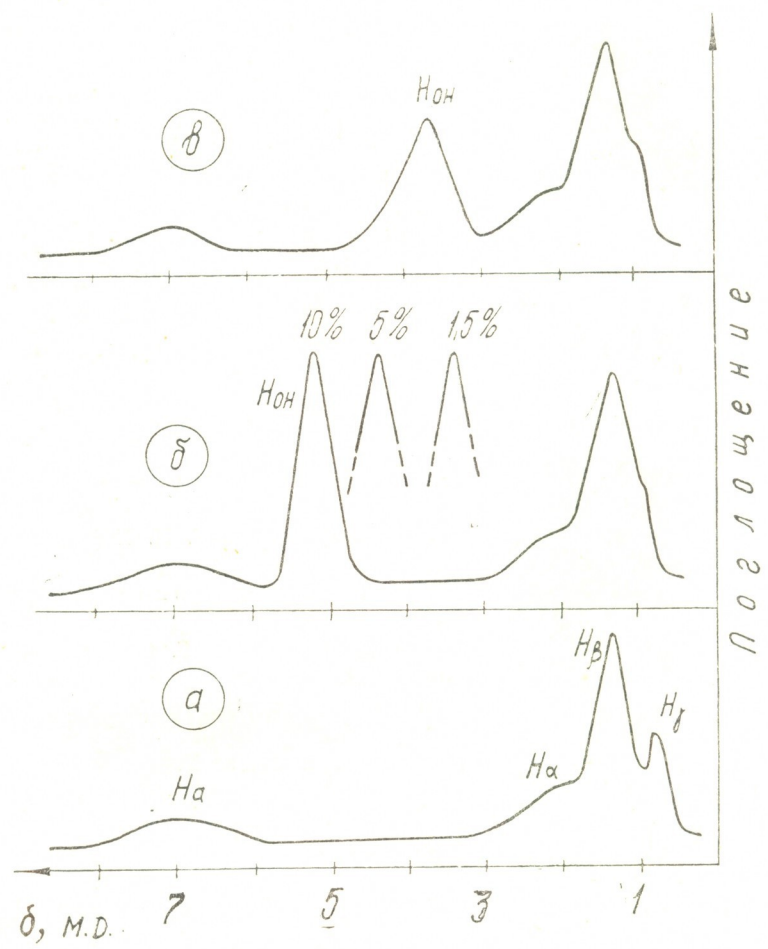


Рис. 1. Типичные спектры ПМР нативных нефтяных смол (а) и продуктов их фотохимических превращений до (б) и после (в) обработки диазометаном. Условия съемки: (а) и (в) — 10%-ные растворы в дейтерохлороформе, 60°; (б) — растворы в диметилсульфоксиде — d_6 , 20°; концентрации указаны у пиков H_{on} .

Таблица 1

Среднее распределение протонов в молекулах продуктов фотохимического превращения нефтяных смол и остатка

Исходные вещества	Доля протонов, %						Количество протонов в средней молекуле						
	H _a	H _α	H _β	H _γ	H _{сооп}	H _{ои}	H _a	H _α	H _β	H _γ	H _{сооп}	H _{ои}	Всего
Продукты превращения ВМС из норвйской нефти													
Смоли фр. I	17,1	21,8	22,8	4,7	1,7	31,9	5,1	6,5	6,8	1,4	0,5	9,5	29,8
Смоли фр. II	13,6	23,0	18,9	5,0	1,6	37,9	4,3	7,3	6,0	1,6	0,5	12,0	31,7
Остаток 350°	8,2	31,7	27,7	5,0	1,2	26,3	4,1	15,9	13,9	2,5	0,6	13,2	50,2
Продукты превращения ВМС из самгорской нефти													
Смоли фр. I	10,8	25,4	29,0	6,0	1,4	27,6	4,7	11,0	12,6	2,6	0,6	13,0	43,5
Смоли фр. II	10,3	23,3	27,4	1,4	1,9	35,7	3,8	8,6	10,1	0,5	0,7	13,2	36,9
Продукты превращения ВМС из супсинской нефти													
Смоли	15,6	25,3	26,0	6,4	1,8	24,9	7,0	11,4	11,7	2,9	0,8	11,2	45,0



Найти растворитель, способный сольватизировать продукты вращения асфальтенов, не удалось. Продукты превращения смол при комнатной температуре растворяются лишь в диметилформамиде, а при нагревании — в диметилсульфоксиде. Это положение позволило провести ПМР-спектральный анализ продуктов фотохимических превращений смол норийской, самгорской и супсинской нефтей. В качестве растворителя был применен диметилсульфоксид- d_6 .

В спектрах ПМР продуктов превращения смол (табл. 1, рис. 1) по сравнению с первоначальными усиливается поглощение полосы H_{α} и снижается относительная интенсивность сигнала протонов H_{γ} , то есть в молекулах остается мало метильных групп, непосредственно не связанных с ароматическими ядрами и гетерофункциональными фрагментами. Одновременно в спектрах появляется новый мощный сигнал, максимум которого при спектрометрировании 10%-ных растворов веществ в диметилсульфоксиде- d_6 (рис. 1б) расположен при δ (5,3—5,2) и смещается к δ (3,5—3,7) после уменьшения концентрации до 1,5 масс.%. Эти величины химических сдвигов и характер смещения максимума позволяют относить поглощающие атомы к гидроксильным (точнее, спиртовым) протонам [3]. После этерификации продуктов рассматриваемая полоса несколько уширяется, и максимум ее при 10%-ной концентрации растворов смещается к δ (3,80) (рис. 1в), что обуславливается устранением кислот из состава веществ и заменой диметилсульфоксида- d_6 на $CDCl_3$ в качестве растворителя.

Заметим, что сигналы протонов группы CH_3 в метиловых эфирах карбоновых кислот и фенолов, которые должны были бы образоваться из кислых компонентов смол при их обработке диазометаном, обычно размещаются в диапазоне δ (3,4—4,0) и перекрываются сигналами протонов OH -групп. Однако существенного увеличения интенсивности полосы при δ (3,8) после этерификации не наблюдается. Это явно указывает на малое содержание кислот и фенолов. Действительно, из результатов интегрирования спектров ПМР неэтерифицированных продуктов (табл. 1) следует, что на гидроксильные группы приходится 83—92% и лишь в случае смол фр. 1 [1, 2] из норийской нефти—71% общего количества атомов кислорода в молекулах, так что в составе остальных кислородных функций может содержаться не более 8—17% и, соответственно, 29 кислородных атомов.

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

Институт химии нефти
СОАН СССР

Поступило 22.04.1986

ბ. კუპრაშვილი, ლ. მელიქაძე, ვ. კამიანოვი

ზისოვან ნივთიერებათა ფოტოქიმიური გარდაქმნის
პროლუქტის კვლევითი ინსტიტუტი

რ ე ზ ი მ ე

საქართველოს ნავთობებიდან გამოყოფილი ფისების ფოტოქიმიურ გარდაქმნის პროლუქტთა პმრ-სპექტრული ანალიზის შედეგად დადგენილია, რომ გამოსავალი ნიმუშების ფოტოქიმიური ქანგვა მიმდინარეობს ძირითადად სპირტული ჯგუფების წარმოქმნის გზით.

THE PMR SPECTRAL ANALYSIS OF THE PRODUCTS OF PHOTOCHEMICAL CONVERSION OF RESINOUS COMPOUNDS

S u m m a r y

The PMR spectral analysis of the products of photochemical conversion of resinous compounds isolated from the crude oils of the Georgian SSR has shown that photochemical oxidation of the end products results in formation of alcoholic groups.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Меликадзе Л. Д., Купрашвили Б. Г., Барабадзе Ш. Ш., Бахтуридзе Г. Ш., Шатакишвили Т. Н. Тезисы докладов Всесоюзной конференции «Химический состав нефтей и нефтепродуктов». Тбилиси, 1—5 октября, 1984, 69 с.
2. Меликадзе Л. Д., Купрашвили Б. Г., Барабадзе Ш. Ш., Бахтуридзе Г. Ш., Шатакишвили Т. Н. Сообщения АН ГССР, 1985, 120, № 2, 297.
3. Гордон А., Форд Р. Спутник химика, М.: Мир, 1976, 542 с.



ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.677+543.42

Н. И. ТАБАШИДЗЕ, Г. В. СЕМЬЯ, Т. А. ТЕПЛИЦКАЯ

ВЛИЯНИЕ АЛКИЛ- И АРИЛЗАМЕЩЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ФЕНАНТРЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

В настоящее время существует большое число работ, посвященных влиянию различных заместителей на электронные спектры поглощения полициклических ароматических углеводородов. Собраны большие коллекции электронных спектров поглощения в таких атласах и справочниках как, например, [1—3]. На их основе были предприняты попытки классификации эффектов замещения в ароматических системах [1—4]. Одной из наиболее удачных и полных является классификация Р. Джонса [5], согласно которой выделяются 4 основных эффекта: тонкоструктурный, батохромный, эффект сопряжения и стерического затруднения. В связи с ростом количества новых синтезированных ароматических углеводородов представляют определенный интерес систематические исследования электронных спектров поглощения этих соединений, определение степени их соответствия и отличия от принятой ранее классификации эффектов.

В данной работе изучены спектры поглощения ряда замещенных фенантрена с целью выяснения влияния различных алкильных, арильных и более сложных заместителей на абсорбционные свойства этих молекул. Были изучены следующие замещенные фенантрена: 1-метил- (I), 9-н-пропил- (II), 9-н-бутил- (III), 9-изобутил- (IV), 9-изоамил- (V), 9-гептил- (VI), 9-додецил- (VII), 9-циклогексенил- (VIII), 1-метил-7-изопропил- (IX), 9,10-диэтил- (X), 9,10-диизоамил- (XI), 2-фенил- (XII), 9-фенил- (XIII), 2-циклогексил- (XIV), 9-флуоренилфенантрены (XV) и 1,2,3,4-дibenzo-9-фенилфлуорен (XVI). Все перечисленные вещества синтезированы в лаборатории химии нефти Института физической и органической химии им. П. Г. Меликишвили АН ГССР. Для проверки степени чистоты исследуемых соединений были использованы методы жидкостной хроматографии высокого давления (ЖХВД) и молекулярной масс-спектрометрии (МС). Сопоставление полученных результатов показало достаточную степень чистоты соединений. Исключение составляют соединения VIII и X. В соединении VIII обнаружены небольшие содержания примеси соединения с молекулярной массой 258, а в соединении X—с молекулярной массой 220. Однако небольшие количества примесных молекул в этих соединениях не оказали заметного влияния на характер их электронных спектров поглощения.

Спектры поглощения перечисленных выше веществ были записаны на спектрофотометре «Specord UV VIS» при комнатной температуре. В качестве растворителя применялся н-гексан, предварительно очищенный путем сорбции на силикагеле и перегонки. Спектры соединений I—VIII, X, XI, XIV, XV, XVI до настоящего времени в литературе не описаны. Длины волн максимумов поглощения и логарифмы молярного коэффициента поглощения ($\lg \epsilon$) 16-ти замещенных фенантрена вместе со спектром исходной молекулы приведены в таблице 1.

УФ - спектры поглощения фенантроновых производных



Вещество	λ (макс.) (нм.)	$\lg \varepsilon$	Вещество	λ (макс.) (нм.)	$\lg \varepsilon$	
1	2	3	1	2	3	
фенантрен	246	4,7	9-гептилфенан- трен (VI)	(250)	(4,7)	
	253	4,8		254	4,8	
	276	4,5		272	4,2	
	283	4,4		279	4,1	
	296	4,5		289	4,0	
	314	2,2		300	4,6	
	318	2,3		319	2,3	
	326	2,4		328	2,4	
	333	2,4		334	2,5	
	340	2,4		344	2,4	
	348	2,3		352	2,6	
1-метил- — фенантрен (I)	(250)	(4,7)	9-додецилфе- нантрен (VII)	(248)	(4,6)	
	257	4,8		253	4,6	
	278	4,1		271	3,9	
	287	4,0		278	3,8	
	300	4,2		287	3,7	
	320	2,5		298	3,8	
	328	2,5		318	2,1	
	335	2,6		326	2,1	
	343	2,6		335	2,3	
	350	2,4		342	2,1	
9-н-пропил- фенантрен (II)	(248)	(4,7)	9-циклогексенил- фенантрен (VIII)	(248)	(4,7)	
	253	4,8		254	4,8	
	271	4,5		(270)	(4,5)	
	278	4,4		(277)	(4,2)	
	287	4,3		286	4,0	
	299	4,4		398	4,1	
	319	3,5		327	2,5	
	326	3,4		333	2,6	
	334	3,6		342	2,5	
	342	3,4		350	2,5	
9-н-бутил- фенантрен (III)	(248)	(3,1)	1-метил-7- изопропил- фенантрен (IX)	(253)	(3,6)	
	254	5,2		259	3,7	
	271	3,7		281	3,4	
	(278)	(3,6)		290	3,3	
	287	3,5		303	3,4	
	299	3,5		320	2,1	
	320	3,8		328	2,4	
	328	3,8		336	2,5	
	335	3,0		343	2,3	
	342	2,8		354	2,1	
	351	3,0		9-10-диэтил- фенантрен (X)	254	5,1
	9-изобутил- фенантрен (IV)	(249)			(4,8)	271
256		4,9	299		4,4	
(269,9)		(4,3)	(303)		(4,2)	
272		4,3	320		1,8	
279		4,2	327		1,8	
288		4,1	333	1,9		
300	4,2	337	1,8			
319	2,4	342	1,8			
328	2,4	350	1,9			
9-изоамил- — фенантрен (V)	(248)	(4,7)	9, 10-диизоамил- фенантрен (XI)	354	1,8	
	253	4,8		250	4,6	
	271	4,2		258	4,7	
	277	4,1		273	4,2	
	286	4,0		281	4,1	
	299	4,1		293	4,0	
	318	2,4		303	3,0	
	327	2,3		324	2,4	
	333	2,5		333	2,4	
	341	2,3		339	2,6	
	350	2,5		348	2,3	
			355	2,6		

1	2	3	1	2	3
2-фенилфенантрен (XII)	269	4,7	9-флуоренил-фенантрен (XV)	(249)	(4,8)
	294	4,4		256	4,8
	(303)	(4,0)		(296)	(4,0)
	(346)	(3,2)		299	4,0
	388	1,5		303	4,1
9-фенилфенантрен (XIII)	253	4,9	333	2,3	
	286	4,1	336	2,4	
	297	4,2	(344)	(2,2)	
	(327)	(3,7)	(348)	(2,2)	
	334	3,8	352	2,3	
	342	3,6	1,2,3,4 - ди-бензо-9-фенил-фенантрен (XVI)	248	4,5
	350	3,7		263	4,4
2-циклогексил-фенантрен (XIV)	(249)	(4,6)	(270)	(4,2)	
	255	4,7	280	4,2	
	(270)	(4,1)	(294)	(3,8)	
	278	4,1	(313)	(3,9)	
	284	4,0	326	4,1	
	296	4,0	332	3,9	
	(310)	(2,2)	(337)	(4,0)	
	318	2,2			
	327	2,2			
	333	2,2		358	2,9
	342	2,1		368	3,0

На основе полученных данных можно рассмотреть влияние на спектры поглощения замещенных фенантрена природы и положения заместителя, степени замещения.

При сравнении спектров моноалкилзамещенных в положении 9 — со спектром самого фенантрена виден небольшой bathochromный сдвиг всего спектра в среднем на 2—3 нм и малые колебания Ige (см. табл. 1). Исключением является несколько больший bathochromный сдвиг максимума поглощения на 283 нм, смещение которого достигает 6 нм. Спектры самих замещенных углеводородов в этой группе при переходе от метила к додецилу сходны между собой и практически не различаются в пределах ошибки измерений. Следовательно, эффектом действия насыщенных заместителей является небольшой bathochromный сдвиг, независимость его от размеров алкильного замещения (т. е. от молекулярной массы), малые колебания Ige и сохранение общего числа линий в спектрах. Аналогичные выводы содержатся в работе [6], где рассмотрены спектры люминесценции и возбуждения люминесценции ряда алкилзамещенных фенантрена. Спектры поглощения производных фенантрена с более сложными заместителями (циклогексенил, фенил, флуоренил) в положении 9 претерпевают большие изменения по сравнению со спектрами простых алкилзамещенных. Колебательная структура спектров сглажена, хотя положение основных характерных для фенантрена максимумов поглощения сохраняется с небольшим bathochromным сдвигом (β -полоса, перегибы в области ρ -полосы и α -полосы). С увеличением сложности заместителя потеря колебательной структуры сильнее. Это происходит, очевидно, за счет увеличения сопряжения в молекуле.

Соединение XVI можно рассматривать как производное фенантрена со сложным замещением в положении 9,10 — (рис. 1). Об этом го-

ворит удовлетворительное соответствие максимумов поглощения в области 246—253 и 280—340 нм в спектре данного соединения и в спектре самого фенантрена. Кроме этого, l_{ge} для длинноволновых максимумов (313 нм, 326 нм, 337 нм) примерно в 2 раза больше, чем l_{ge} в спектре фенантрена (314 нм, 326 нм, 340 нм). Подобное увеличение интенсивности вдвое в спектре поглощения молекул со сложным замещением для фенантреновых ядер смешанного типа было отмечено в работе [7].

Увеличение числа алкильных заместителей фенантрена до 2-х не сказывается существенно на виде спектра. Результатом является

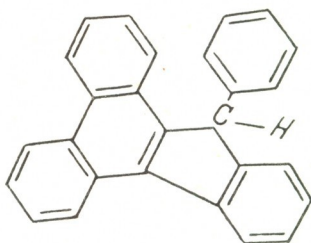


Рис.1. 1,2,3,4-дibenзо -9- фенилфлуорен

лишь увеличение батохромного сдвига до 7—9 нм и небольшое изменение общего числа линий. Введение второй алкильной группы в положение 9,10 фенантренового ядра вызывает большие изменения в спектре по сравнению с аналогичным замещением в других положениях. Количественной корреляции между величиной сдвига и степенью замещения в этих молекулах не наблюдается.

Вид электронного спектра в некоторой степени зависит от положения заместителя. При алкилзамещении позиционный эффект мал, однако при переходе к арилзамещению он становится существенным. Примером этого является хорошо известное различие спектров 2-фенил- и 9-фенилфенантрена.

При рассмотрении большого числа спектров поглощения алкилзамещенных фенантрена, описанных в атласах эталонных соединений [1—4], можно отметить одну особенность: появление нового максимума на длине волны 271 ± 1 нм при замещении в положении 9- и 9,10. Этот максимум может служить спектральным признаком алкилзамещения в этих положениях.

Таким образом, электронные спектры поглощения рассмотренной группы производных фенантрена показывают, что в данном случае преобладающая роль в изменении характера спектра принадлежит в большей степени позиционному эффекту, чем эффекту, связанному с природой заместителя. Особенно наглядно это проявляется при арилзамещении. Моноалкилзамещение в положении 9- дает небольшой батохромный сдвиг, не зависящий от размера алкильного замещения, малые колебания l_{ge} и сохранение общего числа линий в спектрах. Диалкильное замещение лишь увеличивает батохромный сдвиг до 7—9 нм. Введение замещения в положение 9,10- приводит к большим изменениям в спектрах. В спектрах алкилзамещенных фенантрена в положениях 9- и 9,10- появляется новый максимум при длине волны 271 ± 1 нм.

Учет перечисленных выше особенностей электронных спектров поглощения производных фенантрена необходим для формализации метода безэталонного определения типа молекулярной структуры известных соединений, входящих в состав сложных смесей [8].

Институт физической и органической химии
И. М. П. Г. Меликишвили АН ГССР
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило 12.03.1985

ბ. ტაბაშიძე, ბ. სემია, თ. ტეპლიცაია

ალკილ- და არილ-ჩამნაცვლელუბის გავლენა ფენანტრენული
ნახშირწყალბადების შთანთქმის ელექტრონულ სპექტრებზე

რეზიუმე

შესწავლილია ფენანტრენული ნახშირწყალბადების 16 ალკილ- და არილ-წარმოებულის შთანთქმის ელექტრონული სპექტრი. მიღებულია მათი ჯგუფური იდენტიფიკაციის კრიტერიუმები და დადგენილია ფენანტრენის მოლეკულაში ჩამნაცვლელის ხასიათისა და მდგომარეობის მიხედვით სპექტრალური ქცევის თავისებურებანი.

N. I. TABASHIDZE, G. V. SEM'YA, T. A. TEPLITSKAYA

THE EFFECT OF ALKYL- AND ARYL-SUBSTITUTION ON ELECTRON ABSORPTION SPECTRA OF PHENANTHRENE HYDROCARBONS

Summary

Electron absorption spectra of 16 alkyl- and aryl-substituted derivatives of phenanthrene have been studied. The criteria of their group identification have been revealed as well as some unique peculiarities of the spectral pattern depending on position and substitution behaviour in the phenanthrene molecule.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Friedel R. and Orchin M., UV Spectra of aromatic compounds, N. Y., 1958
2. Hirauama K., Nandbook of UV and Visible Absorption Spectra of Organic compounds, N. Y., 1967
3. Hershenson, Herbert M. UV and Visible Absorption Spectra. N. Y., 1958.,
4. Laffe H. H., Orchin Milton., Theory and Applications of UV Spectroscopy. N. Y., 1964
5. Jones R. N. J. Am. Chem. Soc., 1945, 67, 21,27
6. Алексеева Т. А., Табашидзе Н. И., Теплицкая Т. А., Уткина Л. Ф., Меликадзе Л. Д. Сообщения АН ГССР, 1978, 90, 1, 73.
7. Сирюк Л. Г., Зимина К. И., Химия и технология топлив и масел, 1963, № 5, 23.
8. Алексеева Т. А., Теплицкая Т. А., Спектрофлуориметрические методы анализа ароматических углеводов в природных и техногенных средах, Л.: Гидрометеондат, 1981, 76.

УДК 537.311.33.661.7

Д. Н. АНЕЛИ, М. И. ТОПЧИАШВИЛИ

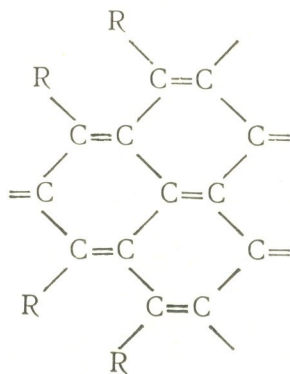
ОБРАЗОВАНИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО СОЕДИНЕНИЯ С ПОЛУПРОВОДНИКОВЫМИ СВОЙСТВАМИ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОЛИХЛОРБУТАДИЕНА ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

Полимеры с полупроводниковыми свойствами с низкой термической энергией активации проводимости (меньше 0,1 Эв), как правило, получают в процессе термоллиза синтетических полимеров в инертной атмосфере при высоких (300—800°) температурах в результате образования двойных сопряженных связей по известному механизму [1]. В публикуемой литературе нет сведений о получении высокомолекулярных соединений с полупроводниковыми свойствами при высоких давлениях и относительно низких температурах (относительно диапазона температур термоллиза).

При синтезе полихлорбутадиена на основе 1,1,2,3 — тетрахлорбутадиена — 1,3 в условиях высоких давлений (1400 МПа) при температуре 50° без инициатора нами был получен нерастворимый продукт темно-коричневого цвета.

По данным элементного анализа содержание углерода в продукте—75%, водорода — 0,79%, хлора—20%. ИК-спектр имеет вид, характерный для карбонизованных полимеров с системой сопряжения связей. Методом рентгенографического анализа при комнатной температуре обнаружены следы кристаллических областей в продукте. Электропроводность при комнатной температуре около $4 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ м}^{-1}$. Температурная зависимость электропроводности описывается формулой $\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E/RT)$, известной для органических полупроводников с двойными сопряженными связями.

Экспериментальные данные позволяют предположить, что полученное вещество представляет собой высокомолекулярное соединение с развитой системой двойных сопряженных связей, фрагмент молекулярной структуры которого гипотетически можно представить в следующем виде:



и т. д.,

где R=Cl, H

Методом ЭПР зарегистрировано наличие в веществе парамагнитных центров (ПЦ). Сигналы ЭПР как исходного образца в присутствии атмосферного кислорода, так и образца в вакууме (10 МПа) имеют вид одиночной линии с g -фактором, близким к чисто спиновому значению (рис. 1). Интенсивность линий ЭПР в обоих случаях меняется согласно закону Кюри в интервале температур от -196° до 20°C . Различие наблюдается в ширине и интенсивности линий.

Для вакуумированного образца ширина линии значительно меньше (0,9 мТ), чем исходного (8 мТ), а концентрация ПЦ в первом образце ($5 \cdot 10^{22}$ спин/кг) почти на порядок выше, чем во втором.

Анализ формы линий, проведенный методом линейных анаморфоз [2], показал, что синглетная линия ЭПР поглощения, соответствующая веществу в вакууме, имеет смешанную форму (в центральной ча-

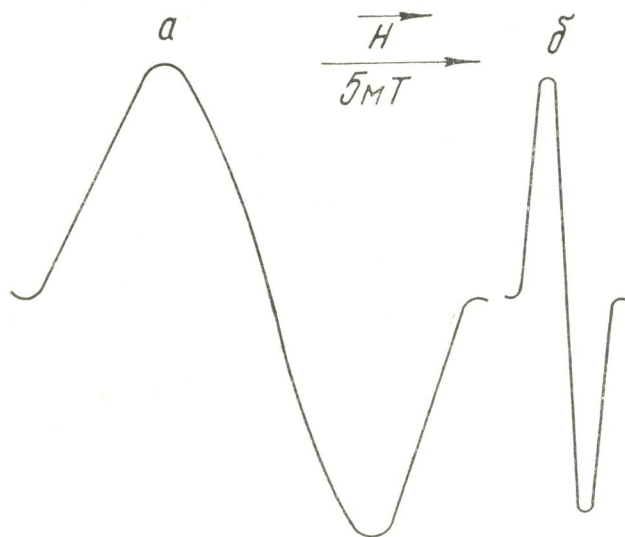


Рис. 1. Спектры ЭПР полимера в присутствии воздуха (а) и в вакууме (10 МПа) (б).

сти Лоренцова, а на крыльях — Гауссова). Лоренцова форма и узость линии ЭПР свидетельствуют о значительной делокализации ПЦ, т. е. о наличии в веществе областей полисопряжений [3].

Опыты по насыщению линий ЭПР показали, что в интервале мощностей СВЧ от 0 до 50 децибелл сигнал не насыщается, и ширина не меняется. Кислородный эффект обратим: при нарушении вакуума исходный сигнал восстанавливается.

На основе этих факторов можно сделать вывод, что уширение линии имеет неоднородный характер.

Вероятно, адсорбированные молекулы кислорода локализируются вблизи областей делокализации ПЦ (полисопряжения) и усиливают взаимодействие между ними (по методу, предложенному в работе [2], оценка частоты обмена дает значение $H_e = 0,4$ мТ). Так как при введении воздуха в образец одновременно с уширением линии происходит уменьшение концентрации ПЦ, можно предположить, что кислород образует непарамагнитный комплекс, в котором перекрываются орбитали двух неспаренных π -электронов одной молекулы кислорода и двух неспаренных π -электронов адсорбента. Однако обратимость кислородного эффекта указывает на его физический характер и в данном случае хемосорбция должна протекать без разрыва связей молекулы кислорода.

Такая интерпретация согласуется с представлением о природе обратной низкотемпературной хемосорбции [4].

В целом сигнал ЭПР и свойства соответствующих ему ПЦ в исследуемом нами веществе во многом схожи с таковыми для термолизированных высокомолекулярных соединений с развитой системой полисопряжения [3]. Механизм структурных превращений исследуемого высокомолекулярного соединения и образования в нем ПЦ, вероятно, определяется особенностями формирования молекулярной и надмолекулярной структур в условиях высоких давлений.

Грузинский научно-исследовательский институт
энергетики и гидротехнических
сооружений (ГрузНИИЭГС)

Поступило 21.05.1985

ჯ. ანელი, მ. თოჭიაშვილი

ნახევრადგამტარული თვისებების მქონე მაღალმოლეკულური შენაერთის
წარმოქმნა მაღალი წნევის პირობებში პოლიქლორბუტადიენის
კოლიმერიზაციის დროს

ელექტრული პარამგნეტური რეზონანსის ხაზის ფორმისა და სიგანის ექსპერიმენტული მონაცემების და ელექტროგამტარობის ტემპერატურაზე დამოკიდებულების შესწავლის შედეგად დადგენილია, რომ მაღალი წნევისა და შედარებით დაბალი ტემპერატურის პირობებში 1, 1, 2, 3-ტეტრაქლორბუტადიენ-1, 3-ის პოლიმერიზაციისას წარმოიქმნება ნახევრადგამტარული თვისებების მქონე პოლიმერი.

D. N. ANELI, M. I. TOPCHIAHVILI

PRODUCTION OF A HIGH-MOLECULAR COMPOUND WITH SEMICONDUCTING PROPERTIES BY POLYMERIZATION OF POLYCHLORBUTADIENE UNDER HIGH PRESSURE

Summary

Electroconductive and magnetic properties of a high-molecular compound produced by polychlorbutadiene polymerization under high pressure have been investigated.

A possibility of formation of a polymeric semiconducting material with high electroconductivity as a result of polymerization of monomers under high pressure is shown on the basis of experimental data on the temperature dependence of electroconductivity and EPR line shape and width.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Паушкин Я. М., Вишнякова Т. П., Лунин А. Ф., Низова С. А. Органические полимерные полупроводники. М., Химия, 1971, с. 43.
2. Тихомирова Н. Н., Воеводский В. В. Оптика и спектроскопия, 1959, т. 7, № 4, с. 829.
3. Пеньковский В. В. Теор. и эксп. химия, 1967, т. 3, № 1, с. 37.
4. Сыркин Я. К. Ж. структурной химии, 1960, т. 1, № 5, с. 872.

УДК 541.135

А. Ш. АВАЛИАНИ, И. В. ХАРЧИЛАДЗЕ, З. Д. ДЖМУХАДЗЕ

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ЭЛЕКТРОЛИЗА В СИСТЕМЕ Cu-Al-Ca/CaCl₂, NaCl/Cl₂(C)

Несмотря на многочисленные области применения кальция и его сплавов [1, 2], объем его производства по сравнению с другими легкими металлами мал. Это объясняется технологическими сложностями получения кальция [3, 4].

Изучение процессов сплавообразования на жидкометаллических катодах представляет интерес и в связи с получением металлического кальция дистилляцией сплава Cu—Al—Ca. Сам сплав рекомендован для раскисления сталей.

Целью работы является установление возможности и условий получения тройного сплава Cu—Al—Ca электролизом ионных расплавов, в частности, влияния различных факторов на величину выхода по току.

Исследования проводили в электролитической ячейке в корундовом стакане с исследуемым электролитом и жидкометаллическим катодным сплавом. В качестве такового служил медно-алюминиевый сплав (33:67 по массе). Токоподводом к сплаву служила молибдено-

Таблица 1

Состав отходов содового
 производства

Компонент	Содержание, масс. %
CaCl ₂	66—68
NaCl	27—29
Ca(OH) ₂	0,2—0,4
CaCO ₃	0,4—0,5
CaSO ₄	0,5—0,6
NH ₄ OH	остальн,

вая проволока, изолированная фарфоровой трубкой, а анодом — стеклографит марки СУ-1200; в качестве электролита была взята смесь CaCl₂—NaCl — отход содового производства (табл. 1).

С целью определения оптимальных условий ведения процесса электролиза была изучена зависимость величины выхода по току от изменения катодной плотности тока, температуры, степени насыщения кальцием катодного сплава и его толщины.

Как видно из рис. 1, с увеличением катодной плотности тока в пределах от 0,1 до 0,5 А/см² кривая зависимости $S=f(D_k)$ проходит через максимум, что характерно для процессов электролиза с жидким катодом: с ростом величины плотности тока повышается скорость выделения кальция, выход по току при этом растет до достижения плотности тока 0,4 А/см². Выше этого предела выход по току падает из-за превышения скорости выделения кальция над скоростью диффузии его в глубину катода, что способствует увеличению потерь кальция.



Величина выхода по току уменьшается при увеличении продолжительности опыта (рис. 2), причиной чего является перенасыщение катодного сплава кальцием и повышение его активности в сплаве, что способствует растворению кальция в расплавленном электролите.

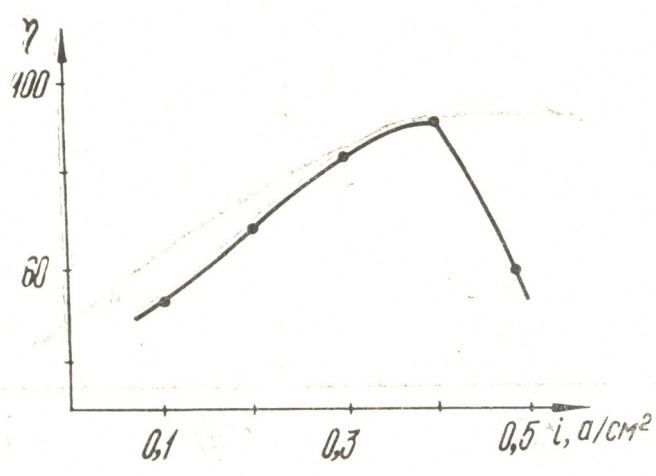


Рис. 1. Зависимость выхода по току от катодной плотности тока

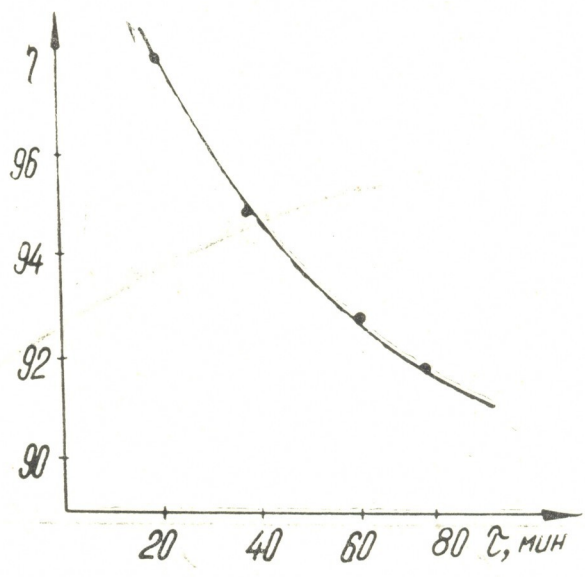


Рис. 2. Зависимость выхода по току от продолжительности опыта $D_k=0,4 \text{ A/cm}^2$

Из анализа данных по зависимости величины выхода по току от температуры (рис. 3) следует, что с повышением температуры растет величина диффузии кальция, при этом, однако, растет и химическое взаимодействие металла с солевой фазой, что является причиной уменьшения величины выхода по току.

Степень выхода по току понижается при увеличении толщины катодного слоя при неизменной концентрации (рис. 4), т. к. при увеличении продолжительности опыта повышается вероятность взаимодей-

ствия кальция с солевой фазой. При постоянной концентрации сплава с увеличением толщины катода увеличивается время контакта с электролитом, способствуя понижению концентрации сплава.

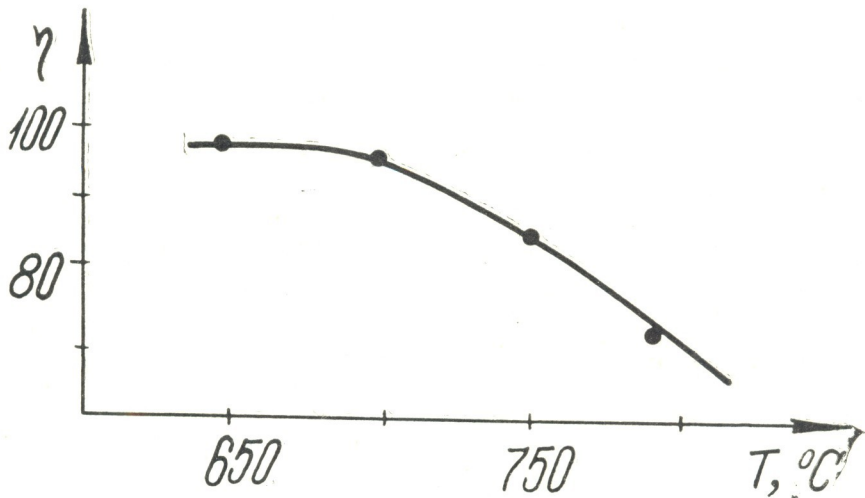


Рис. 3. Зависимость выхода по току от температуры

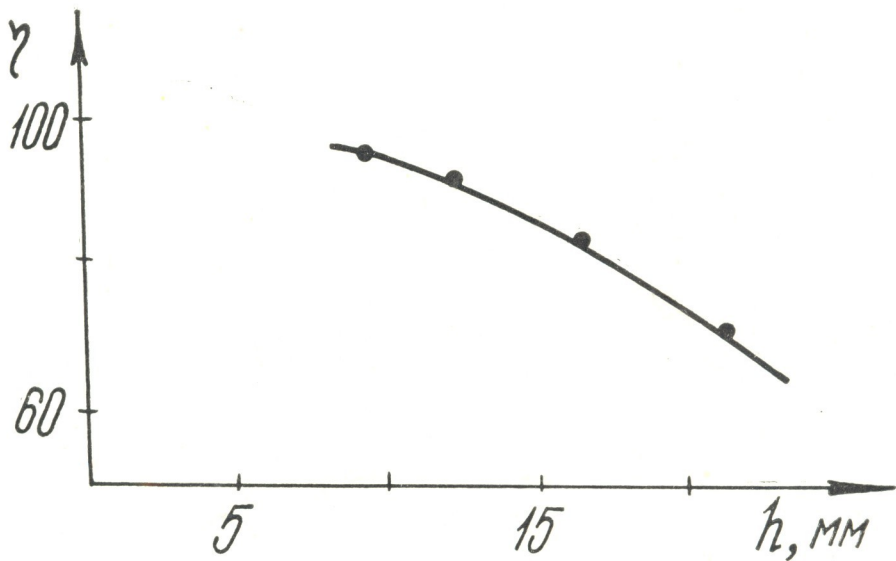


Рис. 4. Зависимость выхода по току от толщины катода

Подобраны оптимальные условия процесса: температура 700°C , плотность тока $0,4 \text{ A}/\text{см}^2$, толщина катода 12 мм. При этих условиях величина выхода по току составляет 90%.

ელექტროლიზის პროცესის პირობების გამოკვლევა სისტემაში



რ ე ზ ი უ მ ე

შესწავლილია სპილენძ-ალუმინის გამლვალ კათოდზე იონური ლობილებიდან კალციუმის ელექტროქიმიური აღდგენის შესაძლებლობა და პირობები.

ელექტროლიზის პროცესის ჩასატარებლად ოპტიმალურად არის მიჩნეული: ტემპერატურა — 700° , დენის სიმკვრივე კათოდზე $0,4 \text{ ა/სმ}^2$, თხევადი კათოდის ფენის სისქე — 12 მმ .

ფაქტორები, რომლებიც ხელს უწყობენ გამოლექილი კალციუმის დაჟანგვას და ხსნადობას ელექტროლიტში (ტემპერატურის გაზრდა, კათოდის ზედაპირის გაჭერება კალციუმით და სხვა), ამცირებს პროდუქტის გამოსავლის სიდიდეს.

A. Sh. AVALIANI, I. V. KHARCHILADZE, Z. D. JMUKHADZE

STUDIES OF ELECTROLYSIS CONDITIONS IN THE
Cu-Al-Ca, /CaCl₂, NaCl/ Cl₂(C) SYSTEM

S u m m a r y

A possibility and conditions of calcium electrochemical reduction from ion-melt at the copper-aluminum pool cathode have been studied.

It has been shown that the factors contributing to oxidation and dissolution of the extracted calcium in the electrolyte (rise in temperature, cathode surface oversaturation with calcium, etc.) result in the decrease of the product yield.

The optimal conditions for electrolysis appear to be as follows: temperature — 700°C , cathode current density— 0.4A/cm^2 , cathode layer thickness — 12mm).

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Морачевский А. Г., Авалиани А. Ш., Миндин В. Ю. Жидкие катоды, Тбилиси: Мецნიერება, 1978, с. 116.
2. ავლიანი ა., ავალიანი ა., იონურ ლობილთა ელექტრომეტალურგია, თბილისი: მეცნიერება, 1983, გვ. 171.
3. Родякин В. В. Кальций, его соединения и сплавы. М.: Металлургия, 1967, с. 84.
4. Доронин Н. А. Кальций. М.: Госатомиздат, 1962, с. 84.
5. ავლიანი ა., ლობილთა ელექტროლიზი. თბილისი: მეცნიერება, 1972, გვ. 84.



УДК 666.11.01

А. В. САРУХАНИШВИЛИ, В. Ю. МИНДИН, Ж. С. ГАЛУАШВИЛИ,
М. Я. ЗЕВИН

РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ИНКОНГРУЭНТНО И КОНГРУЭНТНО ПЛАВЯЩИХСЯ СИЛИКАТОВ НА ОСНОВЕ АЛГОРИТМА Н. А. ЛАНДИЯ

Задача прогнозирования результатов синтеза новых материалов, в том числе и силикатных, является весьма актуальной, так как позволяет в сжатые сроки и без существенных материальных затрат определить оптимальные соотношения исходных материалов и оптимальные условия проведения синтеза.

Очевидно, что одним из основных условий, определяющих достоверность прогноза, является использование достаточно точных термодинамических параметров всех веществ, которые учтены при прогнозировании.

В настоящее время источниками термодинамических параметров являются справочные издания, прямые экспериментальные определения и расчетные методы, использующие корреляции различного рода.

Первые два источника во многих случаях удовлетворяют реальные потребности в малой степени, поэтому единственный путь получения недостающей информации — генерация термодинамических параметров с помощью приближенных методов расчета [1].

Среди относительно большого числа этих методов привлекает внимание метод академика АН ГССР Н. А. Ландия [2] расчета высокотемпературной теплоемкости по стандартной энтропии.

Сущность метода Ландия заключается в том, что теплоемкость вещества и его энтропия являются функциями одного и того же аргумента — Θ/T (Θ — характеристическая температура вещества, T — абсолютная температура). Это позволяет определять среднюю характеристическую температуру вещества, исходя из стандартной энтропии, а далее, с поправками, учитывающими особенности конкретного класса веществ, рассчитывать изохорную теплоемкость. Последняя пересчитывается в изобарную теплоемкость (теплоемкость рассчитывается в трех температурных точках). Решением системы линейных уравнений получаются коэффициенты аппроксимирующего полинома для теплоемкости.

Алгоритм метода Н. А. Ландия [2] привлекателен по целому ряду обстоятельств; он охватывает широкий класс веществ, детально проработан и содержит четкие логические критерии, отдельные «ветви» алгоритма Ландия полностью автономны, что, в свою очередь, позволяет создавать автономные программы, ориентированные на конкретные запросы и, наконец, в [2] приведено много тщательно подобранных числовых параметров, позволяющих, как показал опыт, быстро отлаживать программы. Вместе с тем необходимо отметить, что практическая реализация алгоритма Ландия требует большого объема работы, т. к. реализация только двух ветвей этого алгоритма — по конгруэнтно и инкогруэнтно плавящимся кислородным соединениям потребовала в общей сложности 159 операторов на языке ФОРТ-РАН-IV и приблизительно такого же количества операторов на



БЕЙСИК е. Наличие большого числа операторов объясняется тем, что было признано рациональным организовать указанные программы как диалоговые (рис. 1), так как только при таком подходе, по нашему мнению, реализуются те возможности, которые содержатся в методе Ландия, а именно — возможность уточнения получаемых результатов на основании их критической оценки и последующей корректировки ответов на запросы ЭВМ.

```

.LANDIA
ФОРМУЛА В-ВА И КОММЕНТ. (ДО 50 СИМВ.)? MG2(SIO4)
В Н И М А Н И Е !
ОТВЕТЬ НА СЛЕДУЮЩИЕ ВОПРОСЫ, ОТВЕТЫ ВВОДИ С ТОЧКОЙ ПОСЛЕ ЦИФРЫ (2.):
ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ СОЕДИНЕНИЯ=? 2160.
ПЛАВИТСЯ ИСКОНГУЭНТНО (1-ДА, 0-НЕТ)? 0.
ЧИСЛО АТОМОВ В СОЕДИНЕНИИ=? 7.
ОБЩЕЕ ЧИСЛО АТОМОВ В КАТИОНАХ=? 2.
ОБЩЕЕ ЧИСЛО АТОМОВ В АНИОНАХ=? 5.
ЧИСЛО АТОМОВ ( ВЕ ) В СОЕДИНЕНИИ=? 0.
ЧИСЛО АТОМОВ ( В ) В СОЕДИНЕНИИ=? 0.
ЧИСЛО АТОМОВ ( С ) В СОЕДИНЕНИИ=? 0.
ЧИСЛО АТОМОВ ( О ) В СОЕДИНЕНИИ=? 4.
ЧИСЛО АТОМОВ ( F ) В СОЕДИНЕНИИ=? 0.
ЧИСЛО АТОМОВ ( SI ) В СОЕДИНЕНИИ=? 1.
ЧИСЛО АТОМОВ ( P ) В СОЕДИНЕНИИ=? 0.
ЧИСЛО АТОМОВ ( S ) В СОЕДИНЕНИИ=? 0.
СУММАРНОЕ ЧИСЛО АТОМОВ О С Т А Л Ь Н Ы Х
ЭЛЕМЕНТОВ В СОЕДИНЕНИИ = 2.0
СУММА АТОМНЫХ ТЕПЛОЕМКОСТЕЙ = 32.20000
ЕСТЬ НАДЕЖНОЕ ЗНАЧЕНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРН. ТЕПЛОЕМКОСТИ (1-ДА, 0-НЕТ) ? 0.
СТАНДАРТНАЯ ЭНТРОПИЯ (298, ККАЛ/МОЛЬ*ГРАД)=? 22.75
СТАНДАРТНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ (298, ККАЛ/МОЛЬ)=? -519.1
СТАНДАРТНАЯ ЭНЕРГИЯ ГИББСА (298, ККАЛ/МОЛЬ)=? -490.66
АТОМН. ЭНТРОПИЯ = 3.25000
ТЕПЛОЕМКОСТИ ПРИ 298 К, 673 К, Т ПЛ. = 28.86301 38.48222 47.52456
КОЭФ. ПОЛИН. С (T) = A + B * T + C / (T ** 2): A = 0.47059E+02 B = 0.49303E-02
C = -0.35633E+05
РАУЗЕ -- ВКЛЮЧИ А Ц П )

```

Рис. 1. Фрагмент протокола работы с программой (подчеркнута информация, вводимая оператором в ответ на вопросы ЭВМ).

Воздерживаясь от анализа ряда других интересных аспектов, отметим, что при осуществлении расчетов с четкой «практической» направленностью (например прогнозирование тех или иных технологических процессов) реализация программ по алгоритму Ландия перестает быть самоцелью, а становится частью программного комплекса исследования сложных химических взаимодействий. Для этих целей, как показывает опыт, наиболее важными являются данные не по высокотемпературным теплоемкостям, а взаимосвязанные с этими величинами значения энергий Гиббса и энтальпии.

При практическом проведении расчетов необходимо решить ряд конкретных вопросов [3], связанных, в частности, с выбором стандартной температуры, схема вычисления энергии Гиббса, а также процессов организации вычислений.

Наиболее сложным представляется выбор схемы вычисления энергии Гиббса. Мы остановились на расчете так называемой «приведенной энергии Гиббса» (ПЭГ), использованной в работе [4]:

$$C_T^\circ = \frac{G_T^\circ}{RT}, \quad (1)$$

где G_T° — энергия Гиббса,
 R — универсальная газовая постоянная,
 T — температура, К

Выбор ПЭГ для проведения расчетов удобен по ряду обстоятельств, среди которых два, на наш взгляд, весьма существенны. Во-первых, для химических реакций константа равновесия связана



с ПЭГ простым соотношением (2), позволяющим определять константу равновесия процесса простым суммированием (с учетом стехиометрических коэффициентов):

$$\ln K_T = -\Delta C_T, \quad (2)$$

где ΔC_T — изменение ПЭГ химической системы в результате установления равновесия.

Второе — при расчетах на ЭВМ предпочтительно пользоваться числами не слишком большими по абсолютной величине — этому требованию ПЭГ полностью удовлетворяет.

Дополнительно отметим, что с изменением температуры ПЭГ меняется в значительно меньших пределах, чем энергия Гиббса [5, стр. 26, сноска].

Особо следует остановиться на расчете величины G_T° , входящей в (1). Известно, что определение абсолютного значения этой величины невозможно, речь может идти лишь об определении изменения этой величины при образовании данного вещества из исходных веществ (обычно — простых веществ), если относительно некоторого состояния этих веществ имеется определенная договоренность (так называемое «стандартное состояние»).

Мы остановились на схеме расчета, предложенной в [6]. По этой схеме для каждого вещества рассчитывается величина, использование которой при расчете равновесий, естественно, дает такие же результаты, как и G_T° :

$$g_T^\circ = \Delta G_{f, 298}^\circ + [G_T^\circ - G_{298}^\circ], \quad (3)$$

где $\Delta G_{f, 298}^\circ$ — изменение энергии Гиббса в результате образования вещества из простых веществ в стандартных условиях;

$G_T^\circ - G_{298}^\circ$ — изменение энергии Гиббса вещества при повышении температуры до T, K .

Известно [3]:

$$G_T^\circ - G_{298}^\circ = -T \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T C_p dT, \quad (4)$$

где C_p — теплоемкость вещества.

Так как обычно зависимость теплоемкости от температуры выражают полиномом:

$$C_p = a + bT + cT^2 \quad (5)$$

то для расчета по (3) необходимо подставить (5) в (4) и проинтегрировать полученное выражение.

Относительно несложные преобразования приводят к следующему уравнению:

$$G_T^\circ - G_{298}^\circ = -S_{298}^\circ (T - 298) + M_0 Ta + M_1 Tb + M_{-2} Tc, \quad (6)$$

где M_0, M_1, M_{-2} — коэффициенты Темкина и Шварцмана [3], которые с точностью до множителя T совпадают с коэффициентами A_g, B_g, C_g [6]

Для расчетов на ЭВМ удобно преобразовать коэффициенты, входящие в (6); сделаем это, используя символику [6] и введя обозначение $X = T/T_0$. Тогда:

$$\begin{aligned} A_g &= T_0 (X \ln X - X + 1) \\ B_g &= 0,5 [T_0 (X - 1)]^2 \\ C_g &= (X - 1)^2 / 2 T_0 X \end{aligned} \quad (7)$$

Аналогично записываем уравнения и коэффициенты для расчета изменения энтальпии и энтропии:

$$H_r^\circ - H_{298}^\circ = aA_H + bB_H + cC_H \quad (8)$$

$$A_H = T_0(X - 1) \quad (9)$$

$$B_H = 0,5T_0A_H(X + 1)$$

$$C_H = A_H/T_0^2 X$$

$$S_r^\circ - S_{298}^\circ = aA_s + bB_s + cC_s \quad (10)$$

$$A_s = \ln X$$

$$B_s = A_H$$

$$C_s = 0,5(X^2 - 1)/T_0^2 X^2 \quad (11)$$



ВЕЩЕСТВО: MG2SiO4
 ТЕМП. ПЛАВЛ. = 2150,0 К, 1887,0 С
 M298 = -519,10 kJ/mol, 22,75 J/mol·K, -490,66 kJ/mol
 КОЭФ. ПОЛИМ. С(T) = A + B/T + C/(T**2)
 A = 0,37059E+02 B = 0,49303E+02 C = -0,80533E+06

РАЗМЕРНОСТИ: CP И ST [КАЛ/МОЛЬ*К], HT И BT [КАЛ/МОЛЬ], G/RT - БЕЗРАЗМЕРНАЯ

T, K	T, C	CP	HT	ST	GT	G/RT
270.0	25.0	28.853	-517049.469	22.750	-490660.0	-828.550
323.0	50.0	30.425	-518358.107	25.140	-491198.7	-765.267
348.0	75.0	31.687	-517581.250	27.450	-491678.6	-710.985
373.0	100.0	32.724	-516775.625	29.691	-492101.0	-663.983
423.0	150.0	34.540	-515096.562	33.913	-492785.2	-586.240
473.0	200.0	35.555	-513347.687	37.620	-493265.6	-524.781
523.0	250.0	36.530	-511545.406	41.441	-493550.0	-474.892
573.0	300.0	37.270	-509700.502	44.804	-493675.7	-433.556
623.0	350.0	37.914	-507820.437	47.955	-493630.7	-398.724
673.0	400.0	38.482	-505910.094	50.904	-493433.5	-368.954
723.0	450.0	38.982	-503973.250	53.680	-493093.2	-343.201
773.0	500.0	39.434	-502012.687	56.302	-492618.1	-320.643
823.0	550.0	39.850	-500030.500	58.786	-492015.3	-300.841
873.0	600.0	40.237	-498028.187	61.188	-491291.5	-283.190
923.0	650.0	40.592	-496007.125	63.599	-490452.4	-267.395
973.0	700.0	40.950	-493968.281	65.950	-489503.2	-253.163
1023.0	750.0	41.283	-491912.406	67.611	-488448.8	-240.271
1073.0	800.0	41.604	-489840.187	69.580	-487293.5	-228.533
1123.0	850.0	41.915	-487752.187	71.490	-486041.3	-217.797
1173.0	900.0	42.219	-485648.812	73.323	-484695.7	-207.936
1223.0	950.0	42.515	-483530.406	75.091	-483260.1	-198.844
1273.0	1000.0	42.800	-481397.375	76.801	-481737.5	-190.432
1373.0	1100.0	43.573	-477088.312	80.054	-478442.8	-175.355
1473.0	1200.0	43.920	-472723.250	83.127	-474832.1	-162.217
1573.0	1300.0	44.468	-468303.469	86.030	-470922.9	-150.654
1673.0	1400.0	45.001	-463830.000	88.787	-466730.9	-140.388
1773.0	1500.0	45.528	-459303.500	91.415	-462269.8	-131.203
1873.0	1600.0	46.049	-454724.556	93.927	-457551.8	-122.931
1973.0	1700.0	46.566	-450093.844	96.330	-452507.8	-115.434
2073.0	1800.0	47.080	-445411.531	98.651	-447387.8	-108.603
2162.0	1887.0	47.525	-441246.219	100.595	-442678.6	-103.132

Рис. 2. Распечатка результатов работы программы

Для $T_0 = 298,16$ К выражения (7), (9) и (11) принимают следующий вид:

$$\begin{aligned} A_g &= 298,16(X \ln X - X + 1) \\ B_g &= 44450(X - 1)^2 \\ S_g &= 1,677 \cdot 10^{-3}(X - 1)^2/X \\ A_H &= 298,16(X - 1) \\ B_H &= 149,08 \cdot A_H(X + 1) \\ C_H &= 1,1249 \cdot 10^{-5} \cdot A_H/X \\ A_s &= \ln X \\ B_s &= A_H \\ C_s &= 1,8863 \cdot 10^{-8}(X^2 - 1)/X^2 \end{aligned} \quad (12)$$

Эти соотношения использованы в программе расчета термодинамических параметров конгруэнтно и инконгруэнтно плавящихся веществ на основе метода Ландия.

Результатом работы программы являются значения коэффициентов a , b , c аппроксимирующего полинома и табулированные значения термодинамических параметров. На рис. 2 приведены результаты расчета

Таблица 1

Значения коэффициентов аппроксимирующего $C_p = a + bT + cT^{-2}$ ряда силикатов

Вещество	Коэффициенты		
	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$
Конгруэнтно плавящиеся			
$2MgO \cdot SiO_2$ форстерит	37,06	4,93	— 8,58
$CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ диопсид	53,24	8,00	—13,88
$2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ окерманит	63,26	9,86	—12,5
$2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ геленит	62,1	10,8	—10,22
$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ альбит	107,63	38,01	—15,97
$2MnO \cdot SiO_2$ тефроит	35,94	7,83	— 4,997
$MnO \cdot SiO_2$ родонит	26,04	5,28	— 5,57
$Li_2O \cdot SiO_2$	27,08	8,29	— 3,93
Инконгруэнтно плавящиеся			
$3CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ мервинит	71,14	17,24	—12,38
$2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ кордиерит	15,76	18,93	—43,67
$CaO \cdot FeO \cdot 2SiO_2$ геденбергит	43,22	16,3	— 5,42
$3CaO \cdot FeO \cdot 2SiO_2$ ранкинит	62,10	13,05	—12,17
$CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$ монтичелит	36,58	6,05	— 7,44
$CaO \cdot FeO \cdot SiO_2$ кириштинит	36,13	7,26	— 6,1

для $2MgO \cdot SiO_2$ (форстерит). Данные для расчета заимствованы из [7]. Аналогичные данные были получены для ряда других конгруэнтно и инконгруэнтно плавящихся силикатов. Часть этих результатов, а именно значения коэффициентов уравнения (5), сведены в табл. 1.

Грузинский политехнический институт
им. В. И. Ленина
Геологический институт АН ГССР
им. А. И. Джапелидзе

Поступило 16.10.1985

ა. სარუხანიშვილი, ვ. მიწინი, შ. ბალუაშვილი, მ. ზვინი

კონგრუენტულად და ინკონგრუენტულად ლღობადი სილიკატების
თერმოდინამიკური პარამეტრების განსაზღვრა ნ. ლანდიას
ალგორითმის საფუძველზე

რეზიუმე

თერმოდინამიკური პარამეტრების ტემპერატურისაგან დამოკიდებულების დასადგენად გამოყენებულია ნ. ლანდიას მეთოდი. ამ მეთოდის არსი მდგომარეობს იმაში, რომ ნივთიერების სითბოტევადობა და მისი ენტროპია ერთი და იგივე არგუმენტის Θ/T ფუნქციას შეადგენს.

ნაშრომში განხილულია თერმოდინამიკური პარამეტრების განსაზღვრის საანგარიშო სქემების აგების პრინციპი ნ. ლანდიას ალგორითმის საფუძველზე. ნ. ლანდიას პროგრამაში სითბოტევადობის აპროქსიმირებული პოლინომის: $C_p = a + bT + cT^{-2}$ a , b , c კოეფიციენტებთან ერთად ხდება H_T და G_T სი-

დიდების და გიბსის დაყვანილი ენერჯის $C_T^0 = G_T^0/RT$ გაანგარიშება $298 \div T_{\text{ფ}} -$ ტემპერატურის ინტერვალში კონგრუენტულად და ინკონგრუენტულად ღლობადი ნივთიერებებისათვის. პროგრამა, რომელიც მუშაობს დიალოგურ რეჟიმში, დაწერილია „ფორტრან-4“, და „ბეისიკის“ ენებზე და რეალიზებულია ელექტრონულ გამომთვლელ მანქანაზე SM—4 და „ელექტრონიკა—ДЗ—28“.

ბ. ლანდიას პროგრამა შემდგომში საშუალებას მოგვცემს გამოვიკვლიოთ რთული ქიმიური ურთიერთქმედებანი სხვადასხვა სილიკატური მასალების სინთეზის დროს.

A. V. SARUKHANISHVILI, V. Yu. MINDIN, Zh. S. GALUASHVILI,
M. Y. ZEVIN

COMPUTATION OF THERMODYNAMIC PARAMETERS FOR CONGRUENTLY AND INCONGRUENTLY FUSING SILICATES ON THE BASIS OF LANDIA'S ALGORITHM

Summary

Landia's method has been used to establish the dependence of thermodynamic parameters on temperature. The essence of the method lies in the fact that the heat capacity of a substance and its entropy are functions of one and the same argument Θ/T .

A principle of constructing computational schemes to determine thermodynamic parameters on the basis of Landia's algorithm has been considered. The coefficients a , b , c of the approximated heat capacity polynomial $C_p = a + bT + cT^{-2}$, the values H_T , G_T , and Gibbs reduced energy $C_T^0 = G_T^0/RT$ in the temperature interval $298 \div T_{\text{fuse}}$ have been calculated in Landia's program for congruently and incongruently fusing materials.

The program executed in the dialogue mode has been written in the FORTRAN—4 and BASIC languages and realised on the SM—4 and „Elektronika D3—28“ computers.

In the future Landia's program will make it possible to study complex chemical interactions of the synthesis of various silicates.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Бабушкин В. И., Матвеев Г. М., Мчедлов-Петросян О. П. Термодинамика силикатов. М.: Стройиздат, 1968, 408 с.
2. Ландия Н. А. Расчет высокотемпературных теплоемкостей твердых неорганических веществ по стандартной энтропии. Тбилиси: изд. АН ГССР, 1962, 221 с.
3. Карапетьянц М. Х. Химическая термодинамика. М.: Госхимиздат, 1953, 612 с.
4. White W. B., Jonson S. M., Dantzig G. B. J. Chem. Phys., 1958, 28, № 5, 751.
5. Киреев В. А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М.: Химия, 1970, 520 с.
6. Карпов И. П., Киселев А. И., Летников Ф. А. Моделирование природного минералообразования на ЭВМ. М.: Недра, 1976, 256 с.
7. Термические константы веществ, М.: ВИНТИ, вып. VII, 1974, 341 с., вып. IX, 1979, 574 с., вып. X. 1981, 299 с.

УДК 541.1

М. Н. КОБИДЗЕ, Н. С. ГАЧАВА

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСЕЙ ПРЕДЕЛЬНЫХ И НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ($C_1—C_4$) НА УЛЬТРАСИЛЕ

В последнее время особое внимание ученых привлекают синтетические сверхвысококремнеземные (СВК) цеолиты.

В начале 70-ых годов был предложен прямой метод гидротермального синтеза сверхвысококремнеземных цеолитов. В этих цеолитах модуль SiO_2/Al_2O_3 меняется от 5 до 100. Этот новый вид цеолитов сокращенно обозначают через ZSM [1] (Z—Zeolite; S—Socony; M—Mobil). В настоящее время известны цеолиты ZSM—5; 8; 11; 12 [1, 2].

Цеолиты типа ZSM из-за особой структуры и геометрической формы входных «окон» проявляют способность селективной адсорбции углеводородов, в зависимости от объемного расположения, формы и величины органических молекул. Они характеризуются малым сродством к полярным молекулам и не адсорбируют воду.

В отличие от обыкновенных высококремнеземных цеолитов (ВК) поры цеолита типа ZSM главным образом обеспечивают проникновение молекул парафиновых ациклических, нормальных и слаборазветвленных (монометилзамещенных) углеводородов.

Форма кристаллов цеолита ZSM близка к ромбической системе. Диаметр входного «окна» ZSM=6 А, а объем пор значительно меньше объема пор цеолита типа фожазита. Существенное отличие ВК цеолитов от СВК обусловлено специфичностью строения кристаллов, суммарным объемом пор и невысокой катионной плотностью.

В научной и патентной литературе исследованию хроматографических свойств СВК цеолитов посвящено незначительное количество работ, поэтому мы решили изучить адсорбционно-хроматографические свойства цеолита ультрасил (модуль 171), аналога ZSM-5. На этом цеолите производили хроматографическое разделение смесей предельных и непредельных ($C_1—C_4$) углеводородов. Эксперименты проводили на хроматографе типа ЛХМ—7А. Детектором использовали катарометр. Хроматографическая колонка представляла U-образную трубку из нержавеющей стали, длина (l) которой = 1 м, а диаметр (d) — 0,4 см.

До начала опыта проводили предварительную термическую обработку образца при температуре 773 К. С целью повышения механической прочности зерен цеолита к последнему добавляли асканглину, в количестве 10% от массы цеолита. В качестве газа-носителя использовали азот.

Ультрасил со связующей асканглиной прессовали, диспергировали механически и для хроматографических анализов отбирали фракцию 2÷2,5 мм. До начала опыта колонку с цеолитом нагревали до 573 К.

Нами изучены модельные смеси углеводородов $C_1—C_4$: метан, этан, пропан, н-бутан, изобутан, этилен и пропилен.

Опыты проводились при температуре нагрева колонки: 383, 403, 433, 453, 473 К. Оптимальная объемная скорость газа-носителя азота, равнялась 50 мл/мин.



Время удерживания компонентов (t_R) измерялось при разных значениях температур и величин дозы адсорбтива. Было установлено, что время удерживания увеличивается в гомологическом ряду пре-

Таблица 1

Коэффициент разделения K_1 на цеолите ZSM — 5

Наименование смеси	Температура, К	K_1
Метан — этилен	433	2,20
	453	—
	473	—
Метан — пропилен	433	2,82
	453	—
	473	—
Этан — пропилен	433	2,60
	553	
	473	—
Пропан — пропилен	433	1,41
	453	1,21
	473	—
Н-бутан — этилен	433	2,22
	453	
	473	2,03
Изобутан — этилен	433	3,71
	453	2,22
	473	1,58
Этилен — пропилен	433	2,13
	453	
	473	1,78

дельных углеводородов от метана до бутана, и от этилена до пропилена (в гомологическом ряду непредельных углеводородов). На основе полученных хроматограмм вычислены коэффициенты разделения (K_1).

Коэффициент разделения применяется при полном разделении бинарных смесей. Он вычисляется по уравнению Жуховицкого

$$K_1 = \frac{\Delta x}{\eta_1 \times \eta_2} \quad [3]$$

Δx — расстояние между максимумами двух соседних пиков;
 η_1 и η_2 — ширина первого и второго пика на полувысоте.

Вычисленные нами коэффициенты разделения представлены в таблице 1.

Кроме этого мы вычисляли [4] удельные удерживаемые объемы V_g см³/г. Результаты представлены в таблице 2. Из таблицы видно, что при переходе в гомологическом ряду с метана на следующие, их удерживаемый объем (V_g) увеличивается. Этот факт объясняется ростом взаимодействия между молекулами адсорбтива и адсорбента.

Рост адсорбционных сил можно объяснить размерами молекул, ростом дисперсного взаимодействия стенок пор цеолита.

Газовая хроматография успешно применяется для определения некоторых термодинамических параметров (например, для теплоты адсорбции, свободной энергии, изменения энтропии и др.). Эти параметры дают возможность характеризовать взаимодействия между адсорбентом и адсорбтивом.

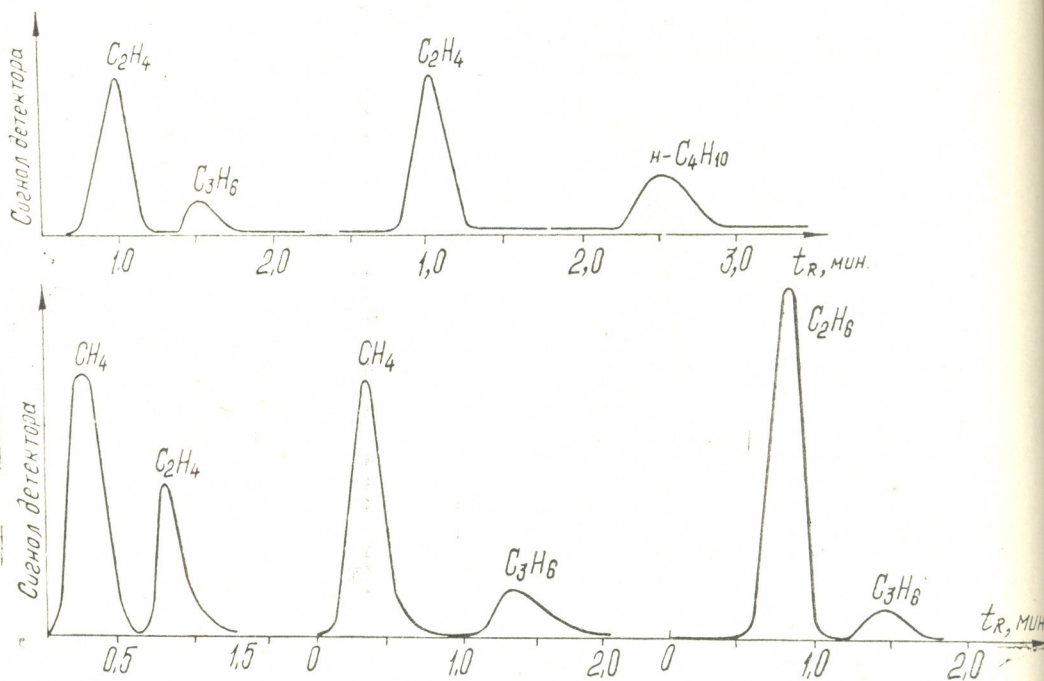


Рис. 1. Хроматографическое разделение смесей насыщенных и ненасыщенных углеводородов на ультрасиле при температуре 433 К.

Графическим методом [4] вычисляли теплоту адсорбции (Q). Опыты проводились при разных температурах нагрева колонки и постоянной объемной скорости газа-носителя (W). Результаты исследования представлены в таблице 2. Показано, что теплота адсорбции возрастает с увеличением молекулярного веса углеводородов. Углеводороды с двойной связью характеризуются более высокими значениями теплот адсорбции, чем предельные углеводороды, что можно объяснить взаимодействием π -электронного облака с адсорбционными центрами цеолита.

На основании полученных экспериментальных данных установлено, что на сверхвысококремнеземном цеолите аналоге ZSM-5 в интер-

Удельные удерживаемые объемы V_g см³/г и теплоты адсорбции Q ккал/моль на цеолите ZSM-5



Адсорбтив	Температура, К	V_g	$\frac{V_g}{T}$	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	$lg \frac{V_g}{T}$	Q , ккал
метан	383	2,55	0,00666	2,61	-2,1765	3,3
	403	2,04	0,00606	2,48	-2,2953	
	423	1,96	0,00464	2,37	-2,3335	
этан	383	5,79	0,01510	2,61	-1,8210	5,5
	403	5,21	0,01290	2,48	-8,8834	
	423	4,40	0,01040	2,37	-1,9830	
пропан	383	16,62	0,04340	2,61	-1,3625	8,6
	403	13,90	0,03450	2,48	-1,4622	
	423	9,74	0,02930	2,37	-1,5253	
	443	5,17	0,01175	2,26	-1,3281	
	463	3,15	0,00690	2,16	-2,1612	
	483	2,49	0,00510	2,07	-2,2924	
этилен	433	4,79	0,00111	2,31	-1,9547	9,1
	453	3,26	0,00720	2,21	-2,1427	
	473	2,52	0,00530	2,11	-2,2757	

вале температур 433—453 К можно разделить бинарные смеси: метан-этилен, метан-пропилен, этилен-пропилен, этилен-н-бутан, этилен-изобутан, и что теплота адсорбции углеводородов увеличивается с ростом числа углеродных атомов в молекуле.

Тбилисский государственный университет

Поступило 15.04.1985

ა. კობიძე, ნ. ჯაჩავა

ქრომატოგრაფიული მეთოდით ნაჯერი და უნაჯერი (C₁—C₄) ნახშირწყალბადების სარევის დაყოფა ულტრასილზე

რ ე ზ ი მ ე

შესწავლილია ცეოლით ულტრასილის დამყოფი უნარიანობა ნაჯერი და უნაჯერო (C₁—C₄) ნახშირწყალბადების ნარევის მიმართ. აირგადამტანად გამოყენებულია აზოტი მოცულობითი სიჩქარით 50 მლ/წთ. დადგენილია, რომ ულტრასილზე ტემპერატურულ ინტერვალში 433—453K ხდება ნაჯერი და უნაჯერი ნახშირწყალბადების ნარევის: მეთან-ეთილენის, მეთან-პროპილენის, ეთან-პროპილენის, ეთილენ-პროპილენის, პროპან-პროპილენის, ეთილენ-იზობუტანის, ეთილენ-ნ-ბუტანის დაყოფა.

დადგენილია, რომ ცეოლითი ულტრასილი შეიძლება გამოვიყენოთ ნაჯერი და უნაჯერი (C₁—C₄) ნახშირწყალბადების ნარევის დამყოფად.

M. N. KOBIDZE, N. S. GACHAVA

CHROMATOGRAPHIC SEPARATION OF SATURATED AND UNSATURATED (C₁—C₄) HYDROCARBON MIXTURES ON ULTRASIL

S u m m a r y

Separational properties of ultrasil have been studied by gas chromatography for saturated and unsaturated (C₁—C₄) hydrocarbon mixtures when nitrogen is used as a carrier with space velocity 50ml/min.

It has been established that the mixtures of methane—ethylene, methane-propylene, ethane-propylene, ethylene-propylene, propane-propylene, ethylene-isobutane, propane-ethylene, n-butane-ethylene are separated on ultrasil in the temperature range 433—453 K.

Thus ultrasil zeolite can be used as a separator of saturated (C_1 — C_4) and unsaturated (C_1 — C_4) hydrocarbon mixtures.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Пигугова Л. Н. Новые сверхвысококремнеземные цеолиты и их применение в нефтепереработке, М.: ЦНИИТЭ, нефтехимия, 1977, с. 172.
2. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита, М.: Мир, 1976, с. 323.
3. Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г., Сабелашвили Ш. Д., Бежашвили К. А. Сб.: Адсорбционные хроматографические и каталитические свойства цеолитов, Тбилиси: Мецниереба, 1972, с. 123.
4. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии. Изд. МГУ, 1973, с. 321.

ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 546.714:542.942.6

Р. И. АГЛАДЗЕ, Дж. Г. ШЕНГЕЛИЯ, С. В. ДЕЛИБАШВИЛИ

КАТОДНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКСИДНЫХ МАРГАНЦЕВЫХ РУД В СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ, СОДЕРЖАЩИХ ИОНЫ ЖЕЛЕЗА

Разработка способов выщелачивания марганца из оксидных руд с использованием катодного тока [1—4], восстанавливающего диоксид марганца руды в кислой среде до ионов Mn^{2+} , дает возможность исключить из технологической схемы трудноосуществимую стадию высокотемпературного восстановления оксидных руд.

Предложенный нами метод гидроэлектрометаллургической переработки марганцевых оксидных руд [5] предусматривает проведение выщелачивания марганца из руд в катодной части диафрагменного электролизера при концентрации ионов железа в растворе ниже 1 г/л. Отработанный катодит после очистки от железа (III) и других примесей подается в анодную часть электролизера для получения электролитического диоксида марганца (ЭДМ).

В данном сообщении приводятся результаты исследования процессов, протекающих в катодной части электролизера.

Восстановлению подвергался Чиатурский оксидный марганцевый флотоконцентрат следующего состава, %: Mn — 31,94; MnO_2 — 29,84; CaO — 5,01; SiO_2 — 21,72; P_2O_5 — 0,44; Fe_2O_3 — 1,66; Al_2O_3 — 1,83. Методика эксперимента аналогична описанной в [6].

Содержащийся в руде MnO_2 восстанавливается как непосредственно на катоде (электрохимическое восстановление), так и в объеме раствора ионами Fe^{+2} , полученными катодным восстановлением ионов Fe^{3+} (химическое восстановление). Скорости обоих процессов рассчитывались по разработанной ранее методике [6].

Скорость электрохимического восстановления MnO_2 (i эл.) зависит от ряда факторов, в том числе от частоты соударений рудных частиц с поверхностью катода. На эту величину, кроме скорости перемешивания пульпы и степени дисперсности рудных частиц, оказывает влияние соотношение массы руды к объему выщелачивающего раствора, т. е. соотношение твердого к жидкому—Т/Ж. Варьирование Т/Ж производилось путем изменения объема выщелачивающего раствора—при постоянном стехиометрическом соотношении Mn/H_2SO_4 менялась концентрация раствора H_2SO_4 .

С увеличением Т/Ж скорость электрохимического восстановления MnO_2 возрастает, что обусловлено повышением концентрации рудных частиц в объеме раствора и соответствующим увеличением частоты соударений их с поверхностью катода. С ростом Т/Ж повышается концентрация ионов Fe^{3+} , перешедших из руды в раствор в процессе выщелачивания, что приводит к увеличению скорости химического восстановления MnO_2 (i хим.). Следовательно, рост Т/Ж дает возможность резко увеличить суммарную скорость восстановления содержащегося в руде MnO_2 (i_{Σ}) (рис. 1).

Однако с увеличением Т/Ж ухудшаются условия для перемешивания и фильтрации пульпы. Оптимальное значение Т/Ж равно 0,2—0,3.

Требуемое значение Т/Ж можно достичь при проточном режиме электролиза, согласно которому обогащенный серной кислотой анолит через диафрагму непрерывно переходит из анодного пространства в катодное, а католит, обогащенный ионами Mn^{2+} , вытекает из катодного пространства. Скорость циркуляции растворов следует регулировать таким образом, чтобы католит имел рН около 1,8—2. Выше этого значения рН скорость выщелачивания резко снижается, а также образуются гидроксиды железа (III).

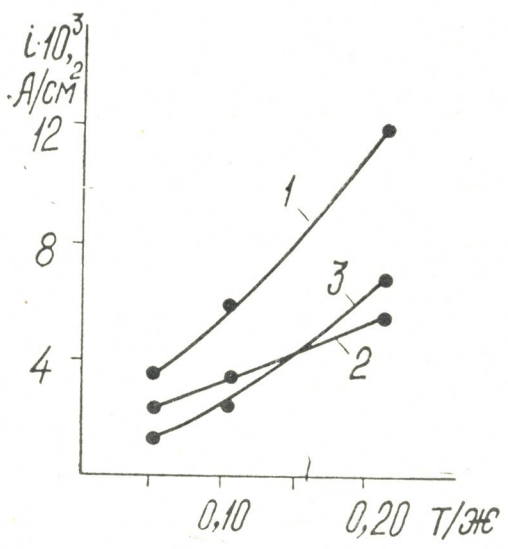


Рис. 1. Зависимость скорости суммарного (1), электрохимического (2) и химического (3) восстановления MnO_2 от величины Т/Ж. $t=95^\circ C$; стехиометрическое соотношение $\frac{Mn}{H_2SO_4} = \frac{1}{1,6}$, $S_k = 80 \text{ cm}^2$.

С повышением температуры суммарная скорость восстановления MnO_2 увеличивается (рис. 2). Особенно резко растет скорость электрохимического восстановления при повышении температуры от 60 до 95° (i эл. увеличивается примерно в 10 раз). Оптимальной температурой для исследуемого процесса следует считать $90-95^\circ$.

С уменьшением поверхности катода (при прочих равных условиях) суммарная скорость восстановления MnO_2 растет (рис. 3). Увеличение скорости одного из составляющих суммарного процесса — химического восстановления — обусловлено повышением скорости катодного восстановления ионов Fe^{3+} , наблюдаемым при уменьшении размера катода по направлению движения раствора [6, 7]. В случае электрохимического восстановления обнаруженная зависимость имеет более сложную природу, так как при этом следует учесть всю совокупность факторов, лимитирующих скорость твердофазного восстановления MnO_2 на катоде. Одним из таких факторов является соотношение массы руды к поверхности катода.

Так как снижение поверхности катода вызывает уменьшение производительности электролизера, для интенсификации процесса следует увеличивать массу руды в объеме раствора при оптимальных размерах электродов, т. е. увеличивать соотношение Т/Ж.

Оптимальная анодная плотность тока (i_a) при получении ЭДМ равна $1 \cdot 10^{-2}$ А/см². Согласно данным рис. 1, суммарная скорость вос-

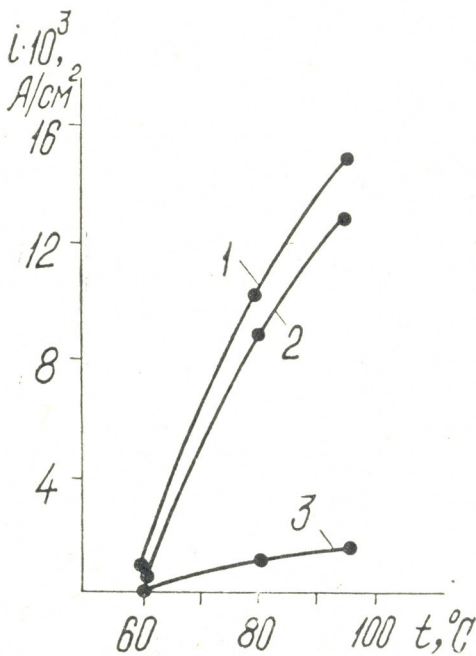


Рис. 2. Зависимость скорости суммарного (1), электрохимического (2) и химического (3) восстановления MnO_2 от температуры. $T/Ж=0,053$; стехиометрическое соотношение $\frac{Mn}{H_2SO_4} = \frac{1}{1,6}$; $S_k=10$ см².

становления MnO_2 при 95° , $T/Ж= 0,2/1$ и $C_{Fe^{+3}} = 0,66$ г/л составляет $1,2 \cdot 10^{-2}$ А/см². Изменением условий электролиза можно добиться равенства $i_a=i_{\Sigma}$ и, тем самым, замкнуть баланс по ионам Mn^{2+} .

При возрастании кислотности равновесный потенциал водородного электрода сдвигается в электроположительную сторону в соответствии с выражением $\frac{dE}{dpH} = \frac{2,3RT}{\alpha_k F}$ на 118 мВ (если $\alpha_k = 0,5$), и вероятность выделения водорода увеличивается [8]. Равновесный потенциал электродной реакции $MnO_2 + 4H_3O^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{2+} + 6H_2O$ можно выразить уравнением:

$$E = E^0 + \frac{2,3RT}{2F} \lg \frac{a^4 H_3O^+}{a Mn^{2+}}$$

При $a_{Mn^{2+}} = const$, с изменением рН на единицу равновесный потенциал будет смещаться также на 118 мВ. Следовательно, с повышением кислотности вероятность выделения водорода будет нарастать с такой же скоростью, что и вероятность восстановления MnO_2 . Так как стандартные потенциалы электродных реакций восстановления MnO_2 до Mn^{2+} и ионов Fe^{3+} до Fe^{2+} соответственно равны 1,23 и 0,171 В, то эти процессы при любой кислотности раствора должны протекать без катодного восстановления ионов H_3O^+ .

Согласно данным табл. 1, когда измеряемая катодная плотность тока i_k превышает i_{Σ} , из-за высокой катодной поляризации создается условие для выделения водорода, и выход по току процесса восстановления MnO_2 меньше 100%. Снижением i_k достигается равенство $i_k = i_{\Sigma}$ и выход по току процесса восстановления MnO_2 равен $\sim 100\%$.

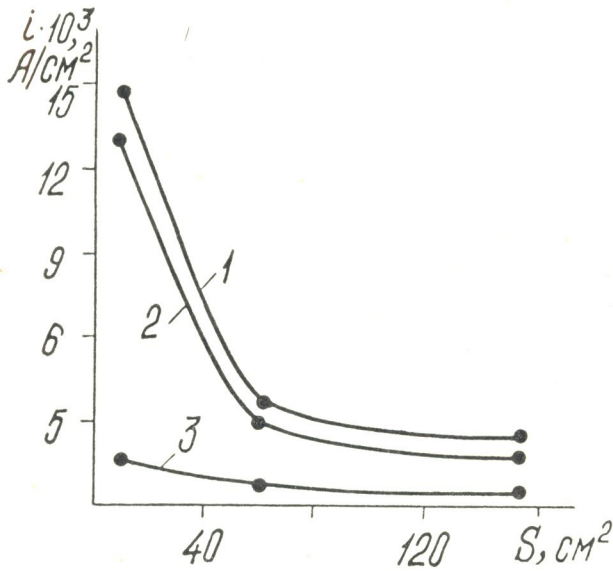


Рис. 3. Зависимость скорости суммарного (1), электрохимического (2) и химического (3) восстановления MnO_2 от поверхности катода (S_k). $t=95^\circ C$; $T/Ж=0,053$; стехиометрическое соотношение

$$\frac{Mn}{H_2SO_4} = \frac{1}{1,6} ; C_{Fe^{2+}} = 0,06 \text{ г/л.}$$

Таблица I

Зависимость выхода по току процесса восстановления MnO_2 от катодной плотности тока

Условия опыта: $t=95^\circ$; $\frac{T}{Ж} = 0,053 \text{ г/мл}$

стех. соот. $\frac{Mn}{H_2SO_4} = \frac{1}{1,6}$

$C_{H_2SO_4} = 50 \text{ г/л}$

$i_k \cdot 10^3$, A/cm ²	$C_{Fe^{3+}}$, г/л	$i_{хим} \cdot 10^3$, A/cm ²	$i_{эл. хим} \cdot 10^3$, A/cm ²	$i_{\Sigma} \cdot 10^3$, A/cm ²	Выход по току, %
70,0	2,29	43,50	9,00	52,50	75,4
53,0	2,29	43,50	9,00	52,50	99,1
7,0	0,39	4,68	0,97	5,65	80,7
5,7	0,39	4,68	0,97	5,65	99,1
7,0	0,06	0,83	2,87	3,70	52,8
3,7	0,06	0,83	2,85	3,68	99,5

Для восполнения расхода H_2SO_4 в основном на связывание кальция руды в виде $CaSO_4$ целесообразно использовать отработанные травильные растворы, получаемые на металлургических заводах. Эти

растворы, кроме H_2SO_4 , содержат $FeSO_4$ и тем самым являются источником ионов железа, которые согласно предлагаемой технологии следует непрерывно вводить в катодит. Промышленное использование отработанных травильных растворов решает также проблему их утилизации.

Институт неорганической химии
и электрохимии АН СССР

Грузинский политехнический институт
им. В. И. Ленина

Поступило 07.05.1985

რ. აგლაძე, ჯ. შენგელია, ს. დელიბაშვილი

მანგანუმის ოქსიდური მადნების კათოდური აღდგენა რკინის იონების
შემცველ გოგირდმჟავა ხსნარებში

რ ე ზ ი უ მ ე

განხილულია მანგანუმის ოქსიდური მადნების გადამუშავების ჰიდრო-ელექტრომეტალურგიული მეთოდი, რომელიც ითვალისწინებს მანგანუმის გამოტუტვას მადნიდან დიაფრაგმიანი ელექტროლიზერის კათოდურ ნაწილში 1 გ/ლ-მდე რკინის იონების თანაობისას. ნამუშევარი კათოლიტი რკინისა (III) და სხვა მინარევებისაგან გაწმენდის შემდეგ მიეწოდება ანოდურ ნაწილს ელექტროლიტური მანგანუმის დიოქსიდის მისაღებად.

მადნის MnO_2 -ის აღდგენის სიჩქარე მატულობს ხსნარის მოცულობის ერთეულში შეტანილი მადნის მასისა და ხსნარის ტემპერატურის გაზრდით. პროცესის ოპტიმალურ პირობებში ჩატარებისას მყარი და თხევადი ფაზების ფარდობა შეადგენს 0,2—0,3, ხოლო ხსნარის ტემპერატურა 90—95°C, აღდგენის პროცესის დენით გამოსავალი 100%-ს აღწევს.

R. I. AGLADZE, J. G. SHENGELIA, S. V. DELIBASHVILI

CATHODIC REDUCTION OF MANGANESE OXIDE ORES IN SULPHATE SOLUTIONS CONTAINING IRON IONS

S u m m a r y

A method of hydroelectrometallurgic processing of manganese oxide ores has been proposed which involves manganese leaching from ores in the cathodic part of diaphragmatic electrolyzer when the ion concentration in the solution is less than 1 g/l. After removal of iron and other impurities the exhausted catholyte is supplied to the anodal part of the electrolyzer to produce electrolytic manganese dioxide.

The reduction rate of MnO_2 in the ore increases with a rise in temperature and the ratio of ore mass to solution volume (S/L). It is established that the process temperature should be kept at 90—95°C and S/L=0,2—0,3. The process of MnO_2 reduction is proved to provide 100% current efficiency.

1. Everett P. K., Заявка Великобритании № 1354577. Заявл. 11.05.70. Оpubл. 30.05.74 (1974).
2. Everett P. K. Патент США № 3951765. Заявл. 11.12.74. Оpubл. 20.04.76 (1976).
3. Классен В. И., Шафеев Р. Ш., Матвеев Ю. Н., Полтавцев Б. Я., Чантурия В. А., Шахова В. В. Авт. свид. СССР № 377378. (1973).
4. Dufour R., Varignon M., La Mогоагои А. G., Заявка Франции № 1142605. Заявл. 08.02.56. Оpubл. 20.09.57.84. (1957).
5. Агладзе Р. И., Шенгелия Дж. Г., Шалякина Н. В., Делибашвили С. В. Авт. свид. СССР № 1104179. Заявл. 06.05.83. Оpubл. 23.07.84. БИ № 27 (1984).
6. Agladze R. I., Shengelia J. G., Shalyakina N. V., Delibashvili S. V. 37th Meeting Extended Abstracts V. IV, Vilnius, USSR, 1986, p. 270—272.
7. Делахей П. Новые приборы и методы в электрохимии. М.: ИЛ, 1957, 277.
8. Ротинян А. Л., Тихонов К. И., Шошина И. А. Теоретическая электрохимия, Л.: Химия, 1981, 342.

УДК 666.112.3

О. Е. МОДЕБАДЗЕ, И. Э. ВАССЕРМАН

СТЕКЛА ДЛЯ СПАИВАНИЯ С МЕДЬЮ, СЕРЕБРОМ И НИКЕЛЕМ

Ранее [1] сообщалось о составах стекол для спаивания с золотом: в настоящей работе изложены результаты синтеза и применения спаев стекла с медью, серебром и никелем. Все составы стекол, приведенные в данной работе, в первую очередь, применялись для изготовления электрохимических ячеек с металлическими вводами. В некоторых случаях в одной и той же вакуумноплотной оболочке отдельные ее участки могут быть выполнены из меди взамен дорогостоящего серебра.

Медь, как и серебро, является металлом с высокой проводимостью, но обладает меньшей стойкостью к нагреванию. В некоторых случаях возникает необходимость одновременного спаивания одного и того же стекла как с серебром, так и медью, что обеспечивает соединение между собой этих металлов.

Экспериментальные исследования показали, что можно разработать составы таких стекол, которые одновременно будут давать достаточно надежные спай как с серебром, так и с медью (т. е. спай, не разрушающийся при нагревании до 200—300°). Эти стекла должны обладать таким коэффициентом линейного термического расширения (КЛТР), значение которого лежит между КЛТР серебра и меди, т. е. в пределах $16,2 \div 17,8 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ в температурном интервале от 20 до 500°.

Таблица 1

Составы стекол для одновременного спаивания с серебром и медью

№№ стекло	Содержание оксидов, масс. %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	ZnO	B ₂ O ₃	BaO	SrO	Na ₂ O	K ₂ O	Li ₂ O
СМ—1	51,5	2,3	1,2	2,5	10,2	1,2	15,5	10,2	5,4
СМ—2	52,5	1,2	2,3	1,3	10,8	2,1	13,2	13,4	3,2
СМ—3	53,5	1,1	1,3	1,4	9,6	3,3	14,3	12,5	3,0
СМ—4	50,4	3,4	2,1	1,5	8,1	3,5	14,4	11,3	5,3
СМ—5	49,2	2,1	1,4	4,8	9,2	2,2	14,5	11,4	5,2

Таблица 2

Некоторые физико-химические параметры стекол для одновременного спаивания с серебром и медью

№№ стекло	КЛТР $\alpha \cdot 10^{-6}$, K^{-1}	Температура варки, °C	Температура отжига, °C	Температура стеклования, °C	Температура спаивания, °C	Гидролити- ческий класс
СМ—1	17,8	1380	580	600	620	III
СМ—2	16,2	1450	590	610	640	III
СМ—3	17,5	1350	560	590	620	III
СМ—4	16,9	1420	570	610	640	III
СМ—5	16,5	1430	590	610	640	III

В таких спаях медь находится в состоянии растяжения, а серебро — в состоянии сжатия. Из-за того, что разница КЛТР стекла и металлов не превышает допустимые пределы, возникающие при этом напряжения не превышают прочность спая, что обеспечивает их достаточную надежность (такие спаи не разрушаются при многократном нагревании до 200—300°) и термостойкость.

В таблице 1 приведены составы стекол для одновременного спаивания с серебром и медью, а в таблице 2 — их некоторые физико-химические параметры.

Все составы стекол, приведенные в таблице 1, дают возможность одновременного их спаивания с серебром и медью. На данный факт, в частности, указывают кривые термического расширения меди, серебра и стекла СМ-1, приведенные для примера на рис. 1. Однако следует отметить, что наилучшей адгезией к рассматриваемым металлам характеризуются составы СМ-1 и СМ-2 (краевой угол смачивания лежит в пределах 12—38°); наибольшую термостойкость спая обеспечивают со-

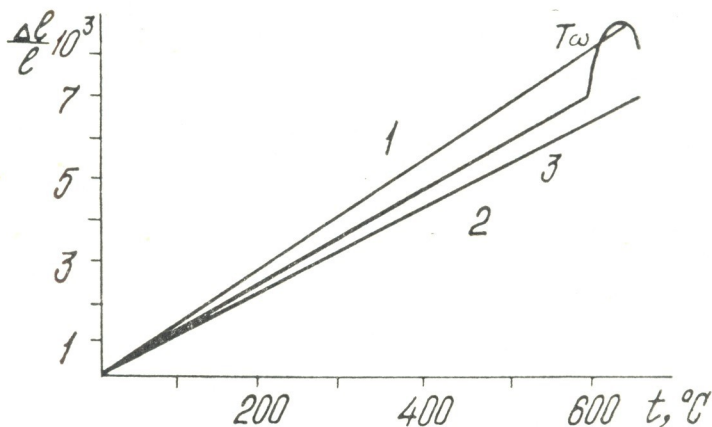


Рис. 1. Кривые термического расширения меди (1), стекла СМ-1 (2) и серебра (3).

составы СМ-4 и СМ-5 (максимальная температура сохранения спая 400—450°); наилучшими выработочными свойствами характеризуется состав СМ-3 (осветляется при 1350°, не кристаллизуется в процессе выработки и в процессе обжига при 560° в течение 0,5—2,5 ч).

Стекла варятся в электрической печи в алундовых тиглях емкостью 100 мл и осветляются в течение 1,5÷3,1 ч. Выдержка при максимальной температуре — 0,5 ч. Все составы легко обрабатываются на газовой горелке. Средняя скорость охлаждения спаев с использованием разработанных составов стекол составляет 20÷50 град/ч.

Вакуумплотные оболочки с никелевыми вводами с успехом могут быть применены в электронной промышленности в связи с большой стойкостью никеля к коррозии и к различным агрессивным средам. Вместе с тем, никель не относится к металлам, имеющим очень большие значения КЛТР (КЛТР никеля $13,3 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ в интервале температур от 20 до 200°), что позволяет разработать составы стекол с аналогичными величинами КЛТР и достаточно стойкие к агрессивным средам, в первую очередь, к атмосферной влаге.

Разработанные составы стекол для спаивания с никелем приведены в таблице 3, а их некоторые физико-химические параметры — в таблице 4.

Стекла варились в электрической печи в алундовых тиглях емкостью 100 мл. Продолжительность варки составляла 2,2—3,5 часа.



Выдержка при максимальной температуре составляла 0,45 часа.

Наиболее стойким по отношению к разрушающему воздействию влажной атмосферы является стекло Н-4, однако из-за существенного различия его КЛТР с КЛТР никеля, их спай после отжига не следует нагревать выше 100°. Следует отметить, что этот спай может разрушаться как в процессе отжига, так и при длительной эксплуатации вакуумплотной оболочки.

Самый надежный спай образуется при применении стекла Н-5, характеризующегося равной с никелем величиной КЛТР. Вместе с тем, данное стекло характеризуется недостаточной химической устойчивостью.

Оптимальным является стекло Н-1, которое в течение длительного времени не разрушается на воздухе, и его спай с никелем не подвержен саморазрушению.

Таблица 3

Составы стекол для спаивания с никелем

№№ стекло	Содержание оксидов, масс. %								
	SiO ₂	B ₂ O ₃	BaO	SrO	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	K ₂ O	WO ₃	ZnO
Н — 1	39,0	20,1	6,1	8,2	17,1	1,2	6,0	1,3	1,1
Н — 2	38,5	20,6	7,2	7,1	15,1	1,3	7,9	1,2	1,2
Н — 3	37,2	21,6	6,2	10,7	14,2	1,1	6,5	1,1	1,5
Н — 4	36,8	25,1	6,1	9,5	14,2	2,3	3,1	0,9	1,7
Н — 5	36,2	15,7	7,1	10,1	19,1	2,1	7,2	1,1	2,1

Таблица 4

Некоторые физико-химические параметры стекол для спаивания с никелем

№№ стекло	КЛТР, $\alpha \cdot 10^{-6}$ К ⁻¹	Температура варки, °С	Температура отжига, °С	Температура стеклования, °С	Температура спаивания, °С	Гидролити- ческий класс
Н-1	12,1	1140	520	545	560	II
Н-2	12,3	1150	560	590	620	III
Н-3	11,8	1310	580	610	650	II
Н-4	11,7	1420	610	630	660	I
Н-5	13,3	1110	490	510	540	III

Все стекла хорошо смачивают никель, размягчаются при низких температурах и дают вакуумплотный спай. Перед спаиванием следует тщательно очистить поверхности никеля и стекла, а спаивание производить при возможно низких температурах с целью избежания образования газовых пузырей на границе стекло—металл и тем самым предохранить спай от разрушения.

Таким образом, можно сделать вывод, что при определенных условиях возможно применение спаев стекла с теми металлами, у которых КЛТР превышает $12 \cdot 10^{-6} \text{К}^{-1}$.

Образование спая стекла с данными металлами можно объяснить общепринятыми соображениями [2—4]. При снижении вязкости стекла до 10^{13}П происходит взаимная диффузия металла и стекла и образование переходного слоя. Смачивание серебра стеклом начинается при вязкости $10^4 \div 10^6 \text{П}$. Образование оксидной пленки или другого химического соединения на поверхности металла не обнаружено.

Можно предположить, что оксидные пленки не могут сыграть значительную роль при образовании спая в случае таких металлов, как серебро, золото, платина и т. п.

Для данных металлов, не подвергающихся окислению при высоких температурах, прочность спая не должна меняться в зависимости от промежуточной оксидной пленки. Платина образует прочный спай со стеклом. Не меньшей прочностью характеризуется спай стекла с золотом и серебром [1].

Проведенные эксперименты показали, что и в случае никеля надежный спай образуется без промежуточного оксидного слоя. Наиболее прочные спаи стекла с никелем образуются в том случае, когда поверхность последнего подвергается термической обработке (при 100° в течение 0,5 ч в вакууме до 10^{-4} мм рт. ст.) с целью удаления газов, поглощенных никелем из воздуха, и полируется.

По мнению других авторов [2], стекло с никелем легко спаивается, когда на поверхности последнего образуется достаточный слой оксидов никеля. В литературе [2] рекомендуется проводить спаивание при температурах порядка 1000° в жесткой окислительной атмосфере до образования оксидной поверхностной пленки от серо-зеленого до зеленого цвета нестехиометрического состава.

По-видимому, качество спая, в первую очередь, определяется не толщиной оксидной пленки, а составом стекла, его физико-химическими свойствами, а также ее состоянием и свойствами поверхности спаиваемого металла. При одновременном спаивании стекла с серебром и медью более прочный спай с медью образуется при полированной, несиликоокисленной поверхности меди, что совпадает с данными [3], где предпочтение отдается безоксидным спаям стекла с вольфрамом и молибденом.

По мнению некоторых авторов [3], когда металл кажется неокисленным, на его поверхности всегда можно обнаружить оксидную пленку, способствующую образованию надежного спая. В [2] указывается на то, что никель с отполированной поверхностью непрочно сцепляется со стеклом в условиях вакуума, что доказывается измерением краевого угла смачивания.

По полученным в данной работе результатам, прочный спай никеля со стеклом образуется и в случае окисления поверхности никеля, когда толщина пленки достигает $5 \div 15$ мкм, и прирост веса на единицу поверхности (при нагревании до температур порядка $900 \div 1000^\circ$ в течение 0,5—0,6 ч) составляет 0,3—0,9 мг/см².

В случаях никеля и меди при спаивании со стеклом важное значение имеет обработка поверхности до спаивания. Дело в том, что например, никель имеет пористую структуру и легко поглощает газы из воздуха. При спаивании эти газы выделяются и обуславливают образование пузырей в области спая, что является причиной его разрушения. Поэтому перед спаиванием никель следует нагреть в вакууме или в какой-либо другой, инертной среде (например, в среде аргона), но при этом следует учитывать, что при выделении растворенных газов оксидная пленка на поверхности никеля разрушается.

Как уже отмечалось, известно [3], что при некоторых видах сплавов (например, металлические вводы в электрохимическую ячейку) напряжения в стекле возникают и в том случае, когда металл и стекло имеют одинаковые КЛТР. В таком спае радиальное напряжение сжатия достигает максимального значения на границе ввода со стеклом. Касательное напряжение по всей длине спая имеет одно и то же значение, а разность радиального и касательного напряжений уменьшается по мере удаления от ввода к наружной поверхности стекла и обратнопропорционально квадрату радиуса.

Исходя из сказанного, для получения качественного спая стекла, например, с серебром, КЛТР металла должен быть больше, чем КЛТР стекла. При этом при нагреве напряжения сжатия уменьшаются и при определенной температуре становятся равным нулю. Как уже отмечалось, выше данной температуры напряжение меняет знак и при дальнейшем нагревании спай быстро разрушается. При нагре-

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.15:667.281.1

Г. О. ВАРДОСАНИДЗЕ, Н. Д. ЧАЧУА, Г. Г. ЧИРАКАДЗЕ

РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩЕГО АЗОКРАСИТЕЛЯ

Изучение свойств синтетических красителей радиационными методами играет существенную роль в установлении причин их обесцвечивания [1].

Облучение красителя проводили на установках К-60 (стационарный радиолит—SR, ИНХиЭЛ АН ГССР) и импульсного радиолита—IR на основе ускорителя электронов У-12, работающего в режиме одиночных импульсов со спектрофотометрической регистрацией сигналов оптического поглощения (ОП) промежуточных частиц (ИЭЛ АН СССР). Длительность импульсов электронов с энергией 4,5 МэВ составляла 2,2 мкс. Поглощенную дозу измеряли с помощью ферросульфатной (SR и IR) и родамидной (IR) дозиметрии [2]. Мощность дозы γ -лучей 4,2 Гр/с; потока электронов—40 Гр/имп. Образцы облучали в молибденовых ампулах (SR) и в кварцевых ячейках (IR) с оптическими окнами из специального кварцевого стекла КУ-1 при комнатной температуре в средах воздуха, He и N₂O.

Анализ продуктов радиолита проводили методами УФ и ИК спектрометрии, хроматографии (ТСХ, колоночная) и др.

Краситель (Кр) диметил-бис(4'-метил-2'-гидрокси-1-бензолазо-4-феноксисилан (CH₃)₂Si[OC₆H₄—N=N—2,5—(OH)(CH₃)(C₆H₃)]₂, полученный по методу (3), использован в виде водного раствора (8,1·10⁻⁵М, бидистиллят). Максимумы ОП Кр—при 413 нм ($\bar{\epsilon} = 3,85 \cdot 10^3$) и 280 нм ($\bar{\epsilon} = 5,84 \cdot 10^3$). Широкий максимум при 413 нм указывает на возможность существования для Кр равновесных таутомерных форм [4]. При облучении малыми дозами (450 Гр) спектр ОП изменяется: максимум при 413 нм гипсохромно сдвигается ($\lambda = 355$ нм, $\bar{\epsilon} = 3,14 \cdot 10^3$), что указывает на переход анти-формы Кр в син-форму. Расчеты концентраций Кр проведены при $\lambda = 355$ нм.

При облучении Кр в зависимости от природы насыщающего газа его обесцвечивание протекает с различной интенсивностью (рис. 1). Полное обесцвечивание при дозе 16—17·10³Гр происходит в среде He, медленнее же—в среде N₂O. Примечательно, что в воздушной среде после обесцвечивания при дозе 0,8·10³Гр наблюдается частичная регенерация Кр. Затем Кр вновь обесцвечивается. Следует отметить, что «вторичный» процесс обесцвечивания протекает медленно, и концентрация Кр (1/4 от исходной) остается неизменной вплоть до поглощения 6·10³Гр.

Радиационный выход обесцвечивания Кр соответственно равен G(Kr)_{возд} = 0,091 ± 0,010; G-(Kp)N₂O = 0,850 ± 0,10; G-(Kp)_{не} = 1,42 ± 0,15. Среди стабильных жидкофазных продуктов радиолита обнаружены фенол, о-крезол, алкилсиланы и др. В среде He заметно возрастает количество анилина.

Спектры ОП короткоживущих частиц, построенные на основании осциллограмм, полученных при пропускании одиночных импульсов электронов через раствор Кр (рис. 2а, б), содержат три максимума, два из которых сдвинуты батохромно по сравнению со спектром ОП необлученного красителя. Оба максимума одинаковы сразу после импульса и после достижения максимального значения ОП (600 мкс) и,

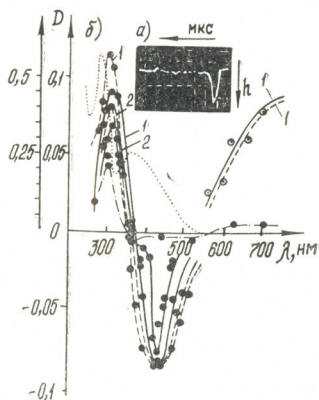


Рис. 1. Оптическая плотность γ -облученного водного раствора красителя, насыщенного воздухом (—), N_2O (---), He (— · —); 1— $5,8 \cdot 10^3$ Гр, 2— $16,8 \cdot 10^3$ Гр, исходный раствор (...)

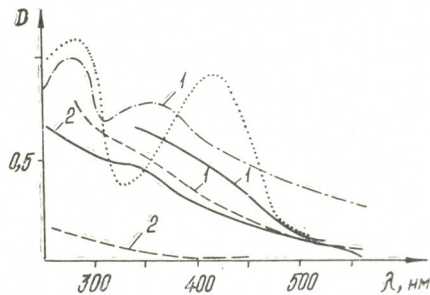


Рис. 2 а) Осциллограмма сигнала поглощения водного раствора красителя, насыщенного He ($\lambda=440$ нм), б) короткоживущее поглощение продуктов радиолитического водного раствора красителя в средах He (—), N_2O (---), воздуха (— · —). Исходный раствор (...). 1—10 мкс и 2—150 мкс после окончания импульса

следовательно, принадлежат двум промежуточным частицам. Третий максимум при $\lambda > 550$ нм, образующийся во время импульса и исчезающий в течение 10—15 мкс, принадлежит \bar{e}_{aq} [5]. Можно предположить, что ОП при 440 нм относится к гидразильному радикалу, константа скорости превращения которого $k = (0,7 \pm 0,1) \cdot 10^9$ л/моль·с. При $\lambda=310$ нм $k = (1,1 \pm 0,1) \cdot 10^9$ л/моль·с.

На основании полученных результатов можно заключить об ингибировании протекающих процессов в среде кислорода.

Грузинский политехнический институт

им. В. И. Ленина

Поступило 10.02.1986

ბ. პარღოსანიძე, ნ. ჩაჩუა, ბ. ზირაძე

სილიციუმფენესვილი აზოსაღვარის რადიაციულ-ქიმიური
ბარღაქმნები

რეზიუმე

შესწავლილია დიმეთილ-ბის(4'-მეთილ-2'-ჰიდროქსი-1'-ბენზოლანო-4-ფენოქსი) სილანის წყალხსნარი ($8,1 \cdot 10^{-5}$ მოლ) რადიაციულ-ქიმიური გარდაქმნები სტაციონალურ და იმპულსურ გამოსხივების პირობებში. დანადგარები K-60, γ -სხივების დოზის სიმძლავრე 4,2 გრ/ს და ელექტრონების ამაჩქარებლის Y-12 საფუძველზე (იმპულსური რადიოლიზი) დოზის სიმძლავრე 40

გრ/იმპულსი; იმპულსის ხანგრძლივობა 2,2 მკს, ელექტრონების ენერგია 4,5 მევ. ხსნარების გასხივება ჩატარებულია He, O₂ და N₂O არეში.

დადგენილია საღებრის გაუფერულება ყველა არეში, მაგრამ ჟანგბადის არეში დოზის განსაზღვრულ ინტერვალში გაუფერულებასთან ერთად მიმდინარეობს საღებრის რეგენერაცია. რადიოლიზის ერთ-ერთი ხანმოკლე სიცოცხლის მქონე პროდუქტია ჰიდრაზილის რადიკალი.

G. O. VARDOSANIDZE. N. D. CHACHUA, G. G. CHIRAKADZE

RADIATION CHEMICAL TRANSFORMATIONS OF SILICON CONTAINING AZOIC DYE

Summary

Radiation chemical transformations of the aqueous solution of dimethyl-bis (4'-methyl-2'-hydroxy-1-benzeneazo-4-phenoxy) silane under stationary and pulse radiolysis conditions have been studied. The samples placed in special ampules filled with air, nitrogen oxide or helium were irradiated (8.1.10⁵M) on the K-60 plant (dose rate 4.2 Gy) and pulse radiolysis plant based on the electron accelerator Y-12 (pulse duration 2.2 μ s, electron energy 4.56 MeV, dose per pulse 40 Gy).

Decoloration of the dye has been observed in all cases, but in atmosphere along with oxidation in a certain dose interval regeneration of the dye takes place. One of the short-lived product of radiolysis is a hydrazyl radical.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Grossweiner L. J. Radiation Res. Rev., 1970, v. 2, p. 345—379.
2. Пикаев А. К. Дозиметрия в радиационной химии. М.: Наука, 1975, с. 254.
3. Варდოსანიძე გ. ო., Тамух Абу Хелал, Чачуа Н. Д., Каркуса-швили Т. Г., Чиракадзе Г. Г. Изв. АН ГССР, сер. хим. Сб. 1988, 125.
4. Giles C. H., Rahman S. M., Smith H., J. Chem. Soc., 1961, p. 1209—1215.
5. Swallow A. J., Photochem. and Photobiology, 1968, v. 7, p. 683—694.

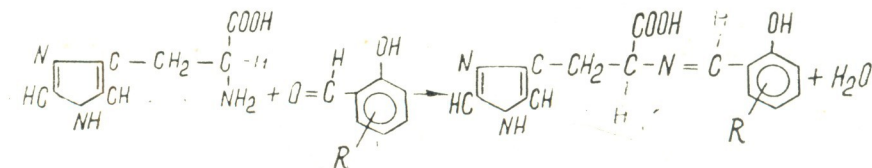
УДК 541.49+546.6

Т. Н. САКВАРЕЛИДZE

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ДВУХВАЛЕНТНЫХ КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ С АЗОМЕТИНОВЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ ГИСТИДИНА

Известно, что амины и альдегиды вступают в реакцию конденсации с образованием азометиновых производных. Тетрадентатные лиганды типа салицилалэтилендиамина используются для получения хелатов, моделирующих определенные биологические соединения [1]. Шиффовые основания (ШО) являются потенциальными противораковыми агентами, переносчиками кислорода [2]; некоторые из них применяются как индикаторы в комплексометрическом титровании [3].

При конденсации гистидина с салициловым альдегидом и его ортопроизводными нами получены основания Шиффа [4]:



которые представляют собой потенциальные тетрадентатные лиганды. Местом локализации с металлом может выступать азот имидазольного кольца и азометиновой группы, кислород карбоксильной группы и гидроксильной группы фенольного кольца.

Для комплексных соединений с тетрадентатными ШО возможна как бициклическая структура со свободной карбоксильной группой, так и трициклическая структура с координированной COO^- [5].

Синтез соединений двухвалентных никеля и кобальта с азометиновыми производными гистидина был описан ранее [6].

ИК-спектры поглощения комплексов типа $\text{M}(\text{АПГ}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (АПГ — азометиновое производное гистидина, $n=1,2$) регистрировали на спектрофотометре «SPECORD 75IR». Образцы исследованы в виде суспензии в вазелиновом масле. Спектры комплексов с азометиновыми производными гистидина резко отличаются от гистидиновых [7]; отличие выражается в появлении интенсивной полосы в области $1650 - 1670 \text{ см}^{-1}$, которая смещена на $25 - 30 \text{ см}^{-1}$ по сравнению со свободным лигандом, что свидетельствует о координации азометиновой группы; не наблюдается полоса поглощения депротонированной карбоксильной группы.

Кроме того, в ИК-спектрах поглощения соединений с АПГ отсутствует широкая полоса при $2660 - 2640 \text{ см}^{-1}$, относящаяся к колебанию группы OH -лиганда, что указывает на замещение водорода в фенольном гидроксиле.

В области $440 - 550 \text{ см}^{-1}$ в спектрах комплексов имеются полосы поглощения, отнесенные преимущественно к валентным колебаниям связей металл-азот и металл-кислород.

Проведено магнетохимическое изучение синтезированных комплексов. Статическая магнитная восприимчивость измерялась относительным методом Фарадея. Эталоном служил $\text{Co}(\text{Hg}(\text{NCS})_4)$. Эффективный магнитный момент $\mu_{\text{эфф}}$ вычислен по формуле $\mu_{\text{эфф}} = 2.84 \sqrt{T} \text{ М. Б.}$ с учетом поправок на диамагнетизм и температурнезависимый парамагнетизм. Значения эффективных магнитных моментов комплексов двухвалентных никеля и кобальта с АПГ приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1

Значения $\mu_{\text{эфф}}$ для соединений никеля (II)

Соединение	T, К	$\chi'_m \cdot 10^6$	$\mu_{\text{эфф}}$
$\text{Ni}(\text{3,5Br}_2 \text{Sal His})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	292	3905	3,01
$\text{Ni}(\text{5Br Sal His})_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$	292	3559	2,88
$\text{Ni}(\text{3,5Br}_2 \text{Sal His}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	292	3545	2,98

Таблица 2

Значения $\mu_{\text{эфф}}$ для соединений кобальта (II)

Соединение	T, К	$\chi'_m \cdot 10^6$	$\mu_{\text{эфф}}$
$\text{Co}(\text{3,5Br}_2 \text{Sal His})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	292	1079	1,59
$\text{Co}(\text{5Br Sal His})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	292	409	0,98
$\text{Co}(\text{3Br}_2 \text{Sal His}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	292	3436	2,83
$\text{Co}(\text{5Br Sal His}) \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$	292	2029	2,17

Известно, что значения $\mu_{\text{эфф}}$ октаэдрических и псевдооктаэдрических комплексов находятся в интервале 2,90—3,30 М.Б. и слабо зависят от температуры. Исследования дают возможность считать ближайшее окружение никеля (II) близким к октаэдрическому.

Малые значения эффективного магнитного момента соединений кобальта (II) с азометиновыми производными (табл. 2) и слабая температурная зависимость его показывают, что в данном случае исключается возможность интерпретации магнитных свойств на основе учета обменного взаимодействия. Понижение эффективного магнитного момента можно объяснить трудноконтролируемым частичным переходом кобальта (II) в кобальт (III).

Из полученных данных следует, что хотя при модификации гистидина о-оксиальдегидами происходит изменение спектральных и магнитных свойств, однако во всех случаях для комплексов Co и Ni с гистидином и указанными ШО характерна октаэдрическая симметрия.

На основании ИК-спектров поглощения и магнитных свойств предпочтительно дано бициклической структуре с шестичленными металлоциклами, где связь с центральным атомом осуществляется атомами азота имидазольного кольца и азометиновой группировки и кислородом фенольного кольца.

ორვალენტური კობალტისა და ნიკელის კომპლექსნარეზი
ჰისტიდინის აზომეთინურ ნაწარმებთან

რ ე ზ ი უ მ ე

ჰისტიდინის და ორთო-ოქსიალდეჰიდების ნაწარმების კონდენსაციის შედეგად მიღებულია შიფის ფუძეები, რომლებიც პოტენციურ ტეტრადენტატურ ლიგანდებს წარმოადგენენ.

იწ-სპექტრების საფუძველზე დადგენილია, რომ $M(\text{ADH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ტიპის ნაერთებში (ADH — ჰისტიდინის აზომეთინური ნაწარმები) ლიგანდი კოორდინირებს აზომეთინური ჯგუფისა და ჰისტიდინის მესამეული აზოტით, ფენოლის ჯგუფის უანგბადით.

ეფექტური მაგნიტური მომენტების მნიშვნელობათა საფუძველზე გამოთქმულია მოსაზრება აღნიშნული ნაერთების აღნაგობის შესახებ. ეფექტური მაგნიტური მომენტების დაბალი მნიშვნელობები გაპირობებულია Co (II)-ის ნაწილობრივი დაუანგვიტით.

T. N. SAKVARELIDZE

COMPLEX COMPOUNDS OF BIVALENT COBALT AND NICKEL
WITH AZOMETHINE DERIVATIVES OF HISTIDINE

S u m m a r y

Schiff bases representing potential tetradentate ligands have been obtained by condensation of histidine with salicyl aldehyde and its ortho-derivatives.

The IR absorption spectra of $M(\text{ADH})_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ type complexes (ADH azomethine derivatives of histidine, $n=1,2$) differ from those of histidine complexes mainly in the region $1650-1670\text{cm}^{-1}$ there appears an intensive band, which is shifted by $25-30\text{cm}^{-1}$ compared with free ligand pointing to azomethine group coordination.

Therefore, the above mentioned compounds are characterized by the bicyclic structure with six-member metallocycles in which bond with the central atom is realized through nitrogen atoms of imidazole ring and azomethine grouping as well as through oxygen of phenol ring.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Vogt L. H., Taigenbaum N. M., Wieberly S. E., Chem. Revs., 1963, 63, 3, 269
2. Sabnis S. S., Kulkarni K. D., Indian J. Chem., 1963, 1, 10, 447
3. Roddar S. N., Sengupta N. R., Dey Kamalendu, Sci. and Cult., 1963, 29, 5, 257
4. საკვარელიძე თ. ნ., Дисс. канд. хим. наук, Ленинград, 1981, 131 с.
5. Nakao Lasuo, Nakahara Akitsugu, Bull. Chem. Soc., Jap., 1973 46, 1, 187
6. Гогоришвили П. В., Сакварелиძე თ. ნ., Каркарашვილი მ. ვ., Строевский А. К., Зеленцов В. В. Сообщения АН СССР, 1979, т. 93, 2, 341.
7. საკვარელიძე თ. ნ., მაცხოშვილი რ. ი., Гогоришვილი П. В., Каркарашვილი მ. ვ. Изв. АН СССР, сер. химич., 1979, 5, 1, 79.



УДК 541.127

М. И. ГВЕРДЦИТЕЛИ, Р. О. ДЕВДАРИАНИ

ФОРМАЛЬНО-АЛГЕБРАИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ТРИАДНОЙ ПРОТОЧНОЙ ТАУТОМЕРИИ

Таутомерия является особым случаем изомерии функциональной группы [1]. Если таутомерия связана с переносом атома водорода (или протона), то говорят о прототропной таутомерии. Особенно распространена триадная прототропная таутомерия, которая протекает по общей схеме:



где А, В и С — некоторые поливалентные атомы. Важными представителями триадной прототропной таутомерии являются [2]: кето-енольная, нитро-изонитро, нитрозо-изонитрозо, лактим-лактаминная, кетимид-енаминная, азо-гидразо и др.

Разработан алгебраический метод записи органических молекул в виде квадратных симметричных матриц, диагональными элементами которых являются порядковые номера входящих в молекулу химических элементов, недиагональными элементами — кратность образованных ими связей (ПНС-матрицы) [3, 4]. Матричная запись вышеприведенной схемы триадной прототропной таутомерии в рамках нашего подхода имеет вид:

$$\begin{matrix} \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & Z_A & 1 & 0 \\ 0 & 1 & Z_B & 2 \\ 0 & 0 & 2 & Z_C \end{bmatrix} & \longrightarrow & \begin{bmatrix} Z_A & 2 & 0 & 0 \\ 2 & Z_B & 1 & 0 \\ 0 & 1 & Z_C & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 1 \end{bmatrix} \\ \text{(I)} & & \text{(II)} \end{matrix}$$

В матрице (1) первый столбец начинается цифрой «1», означающей порядковый номер водорода; вторая цифра «1» означает ординарную связь атома водорода с атомом А; две следующие цифры «0» означают, что водород не связан с атомами В и С. Вторым столбцом начинается цифрой «1», указывающей на ординарную связь между водородом и атомом А; далее следует Z_A — порядковый номер атома А; далее стоит цифра «1», указывающая, что атом А связан с атомом В ординарной связью; столбец заканчивается цифрой «0», фиксирующей, что атом А не связан с атомом С. Аналогично построены и другие столбцы матриц.

УДК 547.918:547.926

М. Д. АЛАНИЯ

ЦИКЛОГАЛЕГИНОЗИД А ИЗ *ASTRAGALUS FALCATUS* LAM.

Из спиртно-водочного экстракта надземной части *Astragalus falcatus* Lam. сем. Fabaceae L. (Leguminosae L.), произрастающего на территории Грузинской ССР, выделено вещество тритерпеновой природы, состава $C_{37}H_{60}O_{10}$, т. пл. 224—226° (из смеси хлороформ—метанол, 1:1), $[\alpha]_D^{25} +40 \pm 2^\circ$ (с 1,0; пиридин); ν KBr, cm^{-1} : 3045 (CH_2 циклопропанового кольца), 1755, 1245 (сложноэфирная группа); ПМР (C_5D_5N , м. д.): 0,39 (1 H при C—19, д, $^2J=4$ Гц); 0,86 (3H, с, CH_3), 1,11 (3H, с, CH_3), 1,15 (3H, с, CH_3), 1,21 (3H, с, CH_3), 1,37 (3H, с, CH_3), 1,52 (3H, с, CH_3), 1,52 (3H, с, CH_3), 1,63 (3H, с, CH_3), 1,97 (3H, с, CH_2-COO), 4,68 (2H, H—1', д, $^3J \approx 8$ Гц и H—16, м.), 5,41 (1H, т, $^3J \approx 15$ Гц, H—2'). Вещество это метанольным раствором разбавленных кислот расщепляется на агликон, состава $C_{30}H_{50}O_5$ с т. пл. 195—196° (из метанола), $[\alpha]_D^{25} +29 \pm 2^\circ$ (с 1,2; метанол), который идентифицировали как циклогалегигенин [1]. В углеводной части гидролизата найдена D-ксилоза. Продукт омыления гликозида отождествляли с циклогалегинозидом В [2].

На основании полученных результатов вещество-1 охарактеризовано, как циклогалегигенин-3-0- β -D-(2'-0-ацетил)-ксилопиранозид (циклогалегинозид А), выделенный нами ранее из *Astragalus galegifolius* L. [2].

Институт фармакохимии им. И. Г. Кутателадзе
АН ГССР, Тбилиси

Поступило 26.12.1985

მ. ალანია

ციკლოგალეგინოზიდ А-ს მიღება *Astragalus falcatus* Lam-დან

რ ე ზ ი უ მ ე

საქართველოში მოზარდი ნამგალნაყოფა ასტრაგალუსიდან — *Astragalus falcatus* Lam. გამოყოფილია ტრიტერპენული საპონინების ბუნების ნივთიერება, რომელიც იდენტიფიცირებულია როგორც ციკლოარტანული გლიკოზიდი — ციკლოგალეგინოზიდ А სტრუქტურით: ციკლოგალეგენინ-3-0- β -(2'-0-აცეტილ)-ქსილოპირანოზიდი.

CYCLOGALEGINOSIDE A FROM *ASTRAGALUS FALCATUS* LAM.

Summary

Cycloartan glycoside $C_{37}H_{60}O_{10}$, $T_m=224-226^\circ\text{C}$ (from dichloroform-methanol mixture, 1:1), $[\alpha]_D^{25}+40\pm 2^\circ$ (with 1,0; pyridine) has been extracted from *Astragalus falcatus* growing in the Georgian SSR. On the base of analysis data the obtained glycoside has been characterized as cyclogaleginine-3-0- β -D-(2'-0-acetyl)-xylopyranoside.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Алания М. Д., Исаев М. И., Горовиц М. Б., Абдуллаев Н. Д., Кемертелидзе Э. П., Абубакиров Н. К. Химия природ. соедин., 1983, № 3, 332.
2. Алания М. Д., Исаев М. И., Горовиц М. Б., Абдуллаев Н. Д., Кемертелидзе Э. П., Абубакиров Н. К., Химия природ. соедин., 1984, № 4, 477.

УДК 541.128.4

М. К. АБУЛАДЗЕ, Г. С. БЕЗАРАШВИЛИ, З. Г. ДЗОЦЕНИДЗЕ,
 Д. Н. ЛОРДКИПАНИДЗЕ, В. Г. МАМАГУЛАШВИЛИ

ГЕТЕРОГЕННОЕ ИНГИБИРОВАНИЕ ПЛАМЕНИ ВОДОРОДА

Воздействие твердых частиц порошковых составов, как огнетушащих агентов, на процесс горения водорода («горючего будущего») до сегодняшнего дня остается крайне малоизученным (см., например, [1]). Между тем, новые запросы ряда отраслей народного хозяйства уже давно ставят на повестку дня вопрос о проведении систематических научных исследований в этом направлении.

В данной работе методом «вертикальной трубы» [2] изучено подавление распространения ламинарного кинетического пламени в бедных водородно-воздушных смесях при атмосферном давлении частицами CaCO_3 (эта соль является составным компонентом огнетушащего порошка «Novo-Troxin-SV» (ФРГ) [3]). Установлены критические (предельные) массовые концентрации твердых частиц в газовой фазе при различном процентном составе исходной реакционной

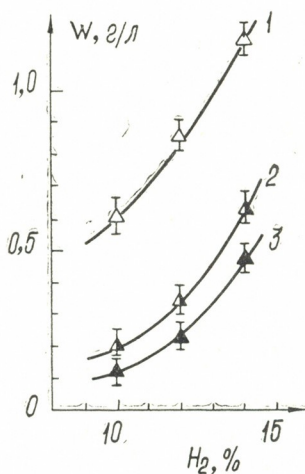


Рис. 1. Зависимость предельной массовой концентрации порошка CaCO_3 в газовой фазе от процентного содержания водорода в исходной смеси при различных дисперсностях твердых частиц (в $\text{м}^2/\text{кг}$): 1 — 99; 2 — 43; 3 — 50.

смеси и различных дисперсностях порошка. Полученные результаты представлены на рис. 1.

Зависимость предельной концентрации порошка от дисперсности его частиц (при заданном % H_2) в данном случае имеет экстремальный характер, проходит через минимум. Как показали микроскопические исследования, это можно объяснить агломерацией высокодис-

персных частиц в более крупные агрегаты, что приводит к снижению эффективности их ингибирующего действия.

На основе проведенных нами теоретических расчетов с помощью формулы Стокса можно заключить, что в зоне горения водорода первоначальная скорость твердых частиц заметно уменьшается. С учетом этого обстоятельства были рассчитаны кондуктивный разогрев и степень «испарения» частиц в пламени. Оказалось, что повышение температуры твердой фазы в условиях данного эксперимента не превышает $200 \div 300^\circ$, что является весьма малой величиной для того, чтобы частицы CaCO_3 могли разлагаться в сколько-нибудь значительном количестве. Это доказывается и термогравиметрическими исследованиями.

Полученные результаты показывают, что подавление процесса горения в данном случае обусловлено гетерогенными, а не гомогенными факторами. Оценочные расчеты величин тепловых потоков, а также скоростей гетерогенной гибели активных центров реакции горения на поверхности твердых частиц позволяют сделать заключение о первостепенном значении охлаждения пламени водорода при ингибировании его частицами порошков неорганических солей. Такой же результат получен нами и при моделировании данного процесса на ЭВМ.

Тбилисский государственный университет

Поступило 16.01.1986

ა. აბულაძე, ბ. ბეზარაშვილი, ზ. ძოტსენიძე, დ. ლორთქიპანიძე,
გ. მამაგულაშვილი

წყალბადის ალის ჰეტეროგენული ინჰიბირება

რეზიუმე

„ვერტიკალური მილის“ მეთოდით შესწავლილია წყალბადისა და ჰაერის ლარიზ ნარევებში ალის გავრცელების ჩახშობა კალციუმის კარბონატის ნაწილაკებით. თეორიულად შეფასებულია მყარ ნაწილაკთა კონდუქტიური გახურება, აგრეთვე მათი თერმული დაშლისა და ალის გაცივების ხარისხები. გამოთვლათა შედეგები ცხადყოფენ, რომ მოცემულ შემთხვევაში ინჰიბირების ეფექტი ძირითადად გაპირობებულია თერმული და არა ქიმიური ფაქტორებით.

M. K. ABULADZE, G. S. BEZARASHVILI, Z. G. DZOTSENIDZE,
D. N. LORDKIPANIDZE, V. G. MAMAGULASHVILI

HETEROGENEOUS INHIBITION OF HYDROGEN FLAME

Summary

The effect of powdered calcium carbonate particles on the flame propagation in poor hydrogen-air mixtures under atmospheric pressure has been studied by the "vertical tube" method. The heating up of the particles, the rate of heterogeneous decomposition of the reaction active centres as well as the degree of combustion zone cooling are calculated. The obtained results show that heterogeneous inhibition of the poor hydrogen flame is mainly caused by thermal rather than chemical factors.

1. Mitani T. Combustion and Flame, 1983, v. 50, № 2, p. 177.
 2. Баратов А. Н., Вогман Л. П., Кобзарь В. Н., Азатян В. В., Муссеридзе М. Д., Дзоценидзе З. Г., Петвиашвили Д. И. Горючесть веществ и химические средства пожаротушения. Сб. № 2, 1974, с. 4.
 3. Баратов А. Н., Иванов Е. Н. Пожаротушение на предприятиях химической и нефтеперерабатывающей промышленности. М.: Химия, 1979, с. 112.
-



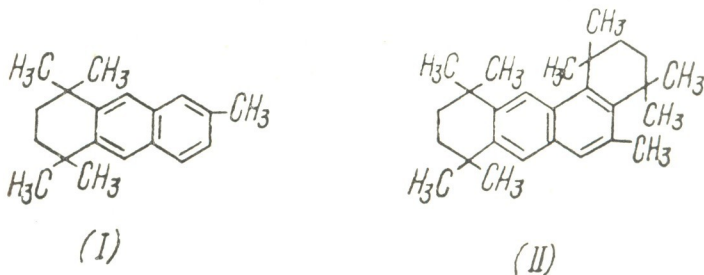
УДК 547.6:547.672:547.68

Д. Д. ГВЕРДЦИТЕЛИ, Ш. Ш. БАРАБАДЗЕ

ЦИКЛОАЛКИЛИРОВАНИЕ 2-МЕТИЛНАФТАЛИНА 2,5-ДИХЛОР-2,5-ДИМЕТИЛГЕКСАНОМ

Полициклические гидроароматические углеводороды являются основными компонентами высококипящих фракций нефти, поэтому синтез и изучение физико-химических свойств их индивидуальных соединений имеет научное и практическое значение [1].

В данной работе изучена возможность получения полициклических гидроароматических углеводородов путем циклоалкилирования 2-метилнафталина с 2,5-дихлор-2,5-диметилгексаном в присутствии безводного хлористого алюминия. Таким путем впервые были синтезированы гидроароматические углеводороды: 1,1,4,4,7-пентаметил-1,2,3,4-тетрагидроантрацен (I) и 1,1,4,4,5,8,8,11,11-нонаметил-1,2,3,4,8,9,10,11-октагидробенз-[α]-антрацен (II).



Исходный продукт-2,5-дихлор-2,5-диметилгексан (III) был получен из 2,5-диметилгексан-2,5-диола по методикам [2—4].

Конденсацией (III) с 2-метилнафталином в присутствии безводного хлористого алюминия получен жидкий маслообразный конденсат, из которого выделены две фракции: с т. кип. 137—150°/1,5—2 мм и 150—175°/2 мм. Первую из них растворяли в петролейном эфире и хроматографировали на колонке Al_2O_3 (II степени активности по Брокману). После удаления растворителя и вторичной перегонки получено вещество с т. кип. 142—144°/2 мм. Полученный продукт подвергли анализу методом ГЖХ, УФ- и ИК-спектроскопии. ГЖХ анализ проводили на хроматографе «Цвет-102», колонка 6 м×3 мм, жидкая фаза — LiCl—5% на Хромосорбе W, газ-носитель—водород, температура колонки 100—300° (10°/мин), температура испарителя 380°. Хроматограмма вышеуказанного продукта содержит один пик. По данным элементного анализа, по молекулярной массе и молекулярной рефракции соединения с т. кип. 142—144°/2 мм отвечает составу $C_{19}H_{24}$.

Вторая фракция с т. кип. 150—175°/2 мм после непродолжительного стояния закристаллизовалась. Продукт растворяли в смеси бензол-петролейный эфир 1:5 и подвергли хроматографической очистке на колонке с окисью алюминия. Перекристаллизацией из смеси спирт-бензол (3:1) выделено вещество с т. пл. 272—273°, которое по данным

элементного анализа и по молекулярной массе отвечает составу $C_{27}H_{38}$.

Строение полученных соединений устанавливалось по ультрафиолетовым и инфракрасным спектрам поглощения.

УФ-спектры синтезированных соединений имеют вид поглощения, характерный для полизамещенных производных нафталина со значительным батохромным сдвигом. В ИК-спектрах поглощения наблюдаются все полосы поглощения, характерные для валентных и деформационных колебаний ароматического ядра, метильных и метиленовых групп.

Получение соединений (I) и (II). Смесь 7,6 г 2-метилнафталина, 11 г 2,5-дихлор-2,5-диметилгексана, 25 мл петролейного эфира (с температурой кипения $80-90^\circ$) предварительно подогревали до $30-40^\circ$. Охлаждали и при комнатной температуре небольшими порциями при перемешивании приблизительно в продолжение 0,5 ч добавляли 1,2 г безводного хлористого алюминия. Реакция начинается выделением HCl. При этой же температуре смесь перемешивали в продолжение 4 ч и оставляли на ночь. На другой день реакционную смесь нагревали до $80-85^\circ$ в продолжение 5 ч, охлаждали, разлагали подкисленной водой и органический слой отделяли. Продукт из водного слоя экстрагировали эфиром. Объединенные вытяжки промывали водой, высушивали над Na_2SO_4 и растворитель отгоняли. Конденсат в количестве 8,5 г, который представляет собой густую массу темно-коричневого цвета, перегоняли под вакуумом. После очистки на колонке с Al_2O_3 и вторичной перегонки получено 1,8 г (I) (выход 13,3%), т. кип. $142-144^\circ/2$ мм, n_D^{20} 1,5800. Найдено, %: C 90,13, 90,30; H 10,00, 9,66; M 256. Молекулярная рефракция 80,40. $C_{19}H_{24}$. Вычислено, %: C 90,47; H 9,53. M 252. Молекулярная рефракция 81,01.

Соединение II выделено из второй фракции в количестве 3,2 г (выход 24%). Найдено, %: 89,30, 89,44; H 10,60, 10,52; M 350. $C_{27}H_{38}$. Вычислено, %: C 89,50; H 10,50. M 362.

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

Поступило 15.07.1985

დ. გვერდსიტელი, შ. ბარაბაძე

2-მეთილნაფთალენის ციკლოალკილირება 2,5-დიქლორ-2,5-დიმეთილჰექსანით

რეზიუმე

შესწავლილია 2-მეთილნაფთალენის ციკლოალკილირება 2,5-დიქლორ-2,5-დიმეთილჰექსანით უწყლო ქლორიანი ალუმინის თანაობისას. მიღებულია და შესწავლილი ახალი პიდროანრომატული ნაერთები: 1,1,4,4,7-პენტამეთილ-1,2,3,4-ტეტრაჰიდროანტრაცენი და 1,1,4,4,5,8,11,11-ნონამეთილ-1,2,3,4,8,9,10,11-ოქტაჰიდრობენზო- $[a]$ -ანტრაცენი.

D. D. GVERDTSITELI, Sh. Sh. BARABADZE

CYCLOALKYLATION OF 2-METHYLNAPHTHALENE BY 2.5-DICHLORO-2.5-DIMETHYLHEXANE

S u m m a r y

Cycloalkylation of 2-methylnaphthalene by 2.5-dichloro-2.5-dimethylhexane in the presence of anhydrous aluminium chloride has been studied. Two substances have been separated and characterized: 1,1,4,4,7-pentamethyl-1,2,3,4-tetrahydroanthracene (yield 13.3%; $T_b = 142-144^\circ C/2mm$)

and 1,1,4,4,5,8,8,11,11-nonamethyl-1,2,3,4,8,9,10,11-octahydrobenzo-[a]-anthracene (yield 24%, $T_b = 272-273^\circ\text{C}$ (from alcohol—benzol). The composition of the resulting substances has been established by the UV- and IR-absorption spectra.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Петров Ал. А. Углеводороды нефти, М.: Наука, 1984, 149.
2. Bruson H. A., Kroeger I. W., J. Am. Chem. Soc. 1940, 62, 36.
3. Захарова А. И., Ильина Г. Д., ЖОХ, 1954, 24, 2144.
4. Гвердцители И. М., Микадзе Ш. Г. ДАН СССР, 1953, 83, 361.

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 напечатанном конверте).

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

Цитируемая литература приводится в следующем порядке:

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

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

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

Ссылки на неопубликованные работы (кроме диссертаций) не допускаются.

Использованная литература должна быть расположена в порядке последовательности цитирования.

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

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

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

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

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

Редакция бесплатно выдает авторам 12 отдельных оттисков статьи.

6 53 / a



ՀԱՅԿԵՅԵՐԱՆ
ՆԱԽԱՐԱՐՈՒԹՅՈՒՆ

Цена 90 коп.

Индекс

76203