

784-3
1975
CHEMICAL SERIES



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

ჰიპოპიზ

სერია
СЕРИЯ
ХИМИЧЕСКАЯ

64

1975 №1

თბილისი
ТБИЛИСИ
TBILISI

3780
TOM
VOL.





საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე
 ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИНСКОЙ ССР

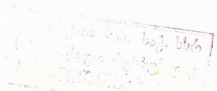
ქიმიის სერია СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ტომი 1, № 1
 Том 1, № 1

14998

ჟურნალი დაარსდა 1975 წელს
 Журнал основан в 1975 году

გამომცემლობა „მეცნიერება“ თბილისი 1975
 ИЗДАТЕЛЬСТВО „МЕЦНИЕРЕБА“ ТБИЛИСИ



Сдано в набор 12.2.1975; подписано к печати 12.5.1975; формат
бумаги 70×108 $\frac{1}{16}$; бумага № 1; печатных л. 9,8; уч-изд. л. 8,40;

УЭ 11181; тираж 1000 экз.; заказ 526;

цена 70 коп.

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

საქ. სსრ მეცნ. აკადემიის სტამბა, თბილისი, 380060, კუტუზოვის ქ. № 19
Тип. АН Груз. ССР, Тбилиси, 380060, ул. Кутузова, 19

© Известия АН ГССР
Серия химическая, 1975

სარედაქციო კოლეგია

რ. აგლაძე, ა. ავალიანი, თ. ანდრონიკაშვილი (რედაქტორის მოადგილე), ჭრ. არეშიძე, ფ. ბროუჩეკი (სწავლული მდივანი), ი. გვერდწითელი, პ. გოგორიშვილი, ფ. თავაძე, ნ. ლანდია, ლ. მელიქაძე, ნ. ფირცხალავა, ე. ქემერტელიძე, კ. ქუთათელიძე, გ. ციციშვილი (რედაქტორი), პ. ცისკარიშვილი, კ. ჯაფარიძე (რედაქტორის მოადგილე).

პასუხისმგებელი მდივანი ვ. შუბლაძე

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

Ответственный секретарь В. В. Шубладзе

EDITORIAL BOARD

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

Executive Secretary V. V. Shubladze

ჟურნალი გარდის 3 თვეში ერთხელ
Журнал выходит раз в 3 месяца

შინაარსი

არაორგანული და ანალიზური ქიმია

პ. გოგორიშვილი, მ. ყარაყარაშვილი. ბიოლოგიურად აქტიური ტრიპიდრა- ზინკარბოფეროატ ჰიდრაზონიუმის სინთეზი და შესწავლა	10
ლ. უგულავა, ნ. ფირცხალავა, ვ. კოგანი, ა. ეგოროვი, ო. ოსი- პოვი. $NbCl_5$ -ის და არომატული რიგის ამინების ურთიერთქმედების სიბო.	14
ნ. ლანდია, თ. მაჩალაძე, გ. ჩაჩანიძე. ლითუმ-თუთიის ფერიტების წარ- მოქმნის რეაქციის თერმოგრაფიეტრული შესწავლა	20
რ. სირაძე, გ. ჯოხაძე, ნატრიუმის არსენატების ელექტროქიმიური მიღება	26
ვ. ვაჩნაძე. Vinca-ს გვარის ზოგიერთ სახეობის ალკალოიდების რაოდენობითი გან- საზღვრის ქრომატოგრაფიული მეთოდი	31
ც. ლულუშაური, ფ. ბროუჩეკი. ნიობიუმის ქრომატოგრაფიული დაცილება რკინისაგან ანიონტ AB-16-ის ფტორ-ფორმაზე	36

ორგანული ქიმია

ლ. მელიქაძე, დ. გვერდწითელი. ნავთობში შემავალი გოგირდნაერთების გამოკვლევა	42
ქრ. არეშიძე, გ. ჩივაძე, ც. ნასყიდაშვილი. მანგანუმის ფორმის X, Y და ერიონიტის ტიპის სინთეზური ცეოლითების კვლევა C_2-C_4 რიგის ოლიფინების უანგვითი ამონოლიზის რეაქციაში	48
ი. გვერდწითელი, ნ. გორელაშვილი, თ. დოქოპულა. I, 4-ბის-დიმე- თილსილილ-ბენზოლის მოქმედება მესამეულ აცეტილენურ კარბონლებზე	56
კ. ანდრიანოვი, ვ. პანკრატოვი, მ. ფაცურია, ლ. მაკაროვა, ვ. კორშაკი, ს. ვინოგრადოვა, ნ. ბეჭაური, ლ. შიტინა. ბის-(2 ციანატოფენოქსიმეთილ)-ტიტრამეთილდისილოქსანის და მის საფუძველზე მიღებული პოლიციანატების სინთეზი და გამოკვლევა	64

ფიზიკური ქიმია

რ. ძვარაცხელია, თ. გაბრიძე. თუთიის კათოდზე ნიტრატ- და ნიტრიტ- იონების ელექტროქიმიური ქცევა სისტემებში წყალი-დიმეთილფორამიდი და წყალი-ეთანოლი	69
ა. ავალიანი, ვ. შინდინი, ლ. შულაია. ელექტროლიზის პროცესის პირო- ბების გამოკვლევა სისტემაში $Cu-Al-Ba/BaCl_2, KCl/Cl_2$ (C)	74
ა. ნოლაიდელი, ბ. ბელენკი, ე. განკინა, თ. კახნიაშვილი, ტ. ანიკინა. თხელფენოქსი ქრომატოგრაფიით ნივთიერებათა დაყოფაზე სი- ლიკაგელის ზედაპირის იონური შემადგენლობის გავლენა	81

ტექნოლოგია

თ. გაბადაძე, ი. სულაძე. ალუნიტიანი დამბავი ცემენტის ქვის გამოწვის შე- დეგად მიღებული პროდუქტების რენტგენოგრაფიული და ელექტრონომიკროს- კოპული გამოკვლევა	88
ვ. გაფრინდაშვილი, ო. ჯაოშვილი, ჯ. ნადირაძე. ცელესტინის კონცენ- ტრატის ალდგენის პროცესის გამოკვლევა და ოპტიმიზაცია	94
რ. აგლაძე, ნ. ჰოფმანი, ლ. ზადიკაშვილი, ო. სადუნაშვილი. ზედა- პირულად აქტური ნივთიერებების შემცველი ხსნარებიდან მანგანუმის კა- თოდური გამოლექვის შესახებ	100
ვ. თაყაძე, ო. შიქაძე. იშვიათმიწა ლითონების გავლენა ქრომის ზოგიერთ ფიზი- კურ-ქიმიურ თვისებებზე	106

ძმონიკა

СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

П. В. Гогоришвили, М. В. Каркарашвили. Синтез и изучение биологически активного тригидразинкарбоферрата гидразония	7
Л. А. Угулава, Н. И. Пирцхалава, В. А. Коган, А. С. Егоров, О. А. Осипов. Теплоты взаимодействия $NbCl_5$ с ароматическими аминами	12
Н. А. Ландия, Т. Е. Мачаладзе, Г. Д. Чачанидзе. Термогравиметрическое исследование реакции образования литий-цинковых ферритов	16
Р. В. Сирадзе, Г. М. Джохадзе. Электрохимическое получение арсенатов натрия	23
В. Ю. Вачнадзе. Хроматографический метод количественного определения алкалоидов некоторых видов рода <i>Vinca</i>	28
Ц. Н. Гудушаури, Ф. И. Броучек. Хроматографическое отделение ниобия от железа на фтор-форме анионита АВ-16	34

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. Д. Меликадзе, Д. Д. Гвердцители. Исследование некоторых сернистых соединений нефти	39
Х. И. Арешидзе, Г. О. Чивадзе, Ц. И. Наскидашвили. Исследование синтетических цеолитов марганцевой формы типа X, Y и эрионита в реакции окислительного аммонизации олефинов состава C_2-C_4	44
И. М. Гвердцители, Н. П. Горелашвили, Т. П. Доксонупло. Действие 1,4-бис-(диметилсилил)бензола на третичные ацетиленовые карбонилы	51
К. А. Андрианов, В. А. Панкратов, М. М. Пацурия, Л. И. Макарова, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Н. Г. Бекаури, Ц. А. Гогуадзе, Л. М. Митина. Синтез и исследование полицианатов на основе бис-(2-цианатофеноксиметил)-тетраметилдисилоксана	59

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Р. К. Кварацхелия, Т. Ш. Габриадзе. Электрохимическое поведение нитрат- и нитрит-ионов на цинковом катоде в смесях вода—диметилформамид и вода—этанол	66
А. Ш. Авалиани, В. Ю. Миндин, Л. Н. Шулая. Исследование условий электролиза в системе $Cu-Al-Ba/VaCl_2, KCl/Cl_2(C)$	71
А. И. Ногаидели, Б. Г. Белецкий, Э. С. Ганкина, Т. С. Кахнашвили, Т. Б. Аникина. Влияние ионного состава поверхности силикагеля на разделение веществ при тонкослойной хроматографии	76

ТЕХНОЛОГИЯ

Т. Г. Габададзе, И. Ш. Суладзе. Рентгенографическое и электронно-микроскопическое исследование продуктов обжига камня алунитового назначения цемента	83
В. Н. Гаприндашвили, О. А. Джаошвили, Д. Г. Надирадзе. Исследование и оптимизация процесса восстановления целестинового концентрата	91
Р. И. Агладзе, Н. Т. Гофман, Л. З. Задикашвили, О. С. Садунишвили. О катодном осаждении марганца из растворов, содержащих поверхностно-активные вещества	96
Ф. Н. Тавадзе, О. И. Микадзе. Влияние РЗМ на некоторые физико-химические свойства хрома	102

ХРОНИКА

CONTENTS

INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

P. V. Gogorishvili, M. V. Karkarashvili. Synthesis and studies of biologically active trihydrazinecarboferrate of hydrazonium	10
L. A. Ugulava, N. I. Pirtskhalava, V. A. Kogan, A. S. Egorov, O. A. Osipov. Heats of interaction of $NbCl_5$ with aromatic amines	15
N. A. Landia, T. E. Machaladze, G. D. Chachanidze. Thermogravimetric studies of the reaction of lithium-zinc ferrites	21
R. V. Siradze, G. M. Jokhadze. Electrochemical production of sodium arsenates	27
V. Yu. Vachnadze. Chromatographic method of quantitative determination of alkaloids of some types of Vinca	32
Ts. N. Gudushauri, F. I. Brouchek. Chromatographic separation of niobium from iron in the fluorine form of anioate AB-16	37

ORGANIC CHEMISTRY

L. D. Melikadze, D. D. Gverdtsiteli. On studies of sulphurous compounds of oil	43
Kh. I. Arshidze, G. O. Chivadze, Ts. I. Naskidashvili. Studies of synthetic zeolites of the manganese form types X, Y and of erionite in the reaction of oxidizing ammonolysis of olefines with the composition C_3-C_4	49
I. M. Gverdtsiteli, N. P. Gorelashvili, T. P. Deksopulo. Action of 1-4-bis-dimethylsilyl benzene on tertiary acetylene carbinols	57
K. A. Andrianov, V. A. Pankratov, M. M. Patsuria, L. I. Makarova, V. V. Korshak, S. V. Vinogradova, N. G. Bekauri, Ts. A. Gogvadze, L. M. Mitina. Synthesis and studies of polycyanates on the basis of bis-(2-cyanatophenooximethyl)-tetramethyldisiloxane	65

PHYSICAL CHEMISTRY

R. K. Kvaratzkhelia, T. Sh. Gabriadze. Electrochemical behaviour of nitrate- and nitrite-ions on a zinc cathode in mixtures water—dimethyl formamide and water—ethanol	70
A. Sh. Avaliani, V. Yu. Mindin, L. N. Shulaya. Studies of conditions of electrolysis process in the system Cu-Al-Ba $[BaCl_2, KCl]Cl_2(C)$	74
A. I. Nogaideli, B. G. Belen'kiy, E. S. Gankina, T. S. Kakhniashvili, T. B. Anikina. Effect of ionic composition of silica gel surface on separation of substances at thin-layer chromatography	81

TECHNOLOGY

T. G. Gabadadze, I. Sh. Suladze. Roentgenographic and electron microscope studies of the products of burning of alunite straining cement stone	89
V. N. Gaprindashvili, O. A. Jaoshvili, D. G. Nadiradze. Studies and optimization of the process of celestite concentrate reduction	94
R. I. Agladze, N. T. Hoffmann, A. Z. Zadikashvili, O. S. Sadunishvili. Cathode deposition of manganese from solutions containing surface active substances	100
F. N. Tavadze, O. I. Mikadze. The effect of rare earth metals on some physico-chemical properties of chromium	107

CHRONICLE

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.07:541.49:546.72

П. В. ГОГОРИШВИЛИ, М. В. КАРКАРАШВИЛИ

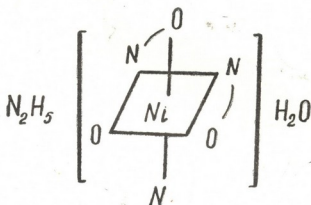
СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНОГО ТРИГИДРАЗИНКАРБОФЕРРОАТА ГИДРАЗОНИЯ

Гидразин и его производные, в частности, гидразинкарбоновая кислота являются весьма эффективными комплексообразующими лигандами и дают ряд интересных соединений, включая и биологически активные вещества.

Нами показано, что гидразинкарбоновая кислота при взаимодействии с солями переходных металлов дает довольно прочные циклические соединения.

Используя данные химического анализа и изучения обменных реакций для получения комплексных соединений кобальта и никеля с указанным лигандом, нами предположительно была предложена следующая формула: $[(N_2H_3COO)_2M(N_2H_5)]CO_3[1-4]$, ($M—Co, Ni$).

В дальнейшем, методом рентгеноструктурного анализа [5] для никелевой соли была установлена наиболее вероятная формула $N_2H_5[Ni(N_2H_3COO)_3]H_2O$, соответствующая октаэдрическому строению соли:



Авторами [6, 7] изучено действие гидразинкарбоновой кислоты на простые соли переходных металлов и получены ранее нами описанные [1—5] соединения.

Изучено [8,9] также строение соединений металлов с гидразинкарбоновой кислотой и подтверждено их циклическое строение.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез $N_2H_5 Fe(N_2H_3COO)_3 H_2O$

К 5 г $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, растворенного в 50 мл воды, взамен гидразинкарбоновой кислоты добавляли 25 мл концентрированного гидразин-

гидрата (моногидрат) и затем через раствор пропускали CO_2 . При нагревании раствора выделившийся сероватый осадок становится зеленовато-черным. Затем осадок постепенно растворяется и образуется зеленовато-желтый прозрачный раствор. После охлаждения к раствору добавляли этиловый спирт до выделения зеленоватого маслообразного слоя, и полученную смесь для кристаллизации выдерживали до следующего дня. Бледно-зеленые прозрачные кристаллы отфильтровывали, промывали спиртом и эфиром, высушивали в эксикаторе над серной кислотой.

Найдено, %: Fe—16,50; 16,66
 С —11,60; 11,62
 Н — 4,98; 5,09
 N —34,39; 34,56

Для $\text{N}_2\text{H}_5[\text{Fe}(\text{N}_2\text{H}_3\text{COO})_3]\text{H}_2\text{O}$ вычислено, %:
 Fe — 16,82; N — 33,34; С — 10,85; Н — 4,85.

Молекулярная электропроводность $\mu = 110,5 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^2/\text{мол}$ при разбавлении $v = 1000 \text{ л}$ и $t = 25^\circ\text{C}$ показывает, что в водном растворе молекула указанного соединения расщепляется на 2 иона.

Вещество хорошо растворимо в воде, нерастворимо в спирте и эфире. Сухие кристаллы хорошо сохраняются в атмосфере CO_2 ; на воздухе кристаллы покрываются белым налетом и затем постепенно темнеют с образованием гидроокиси трехвалентного железа.

Водный раствор $\text{N}_2\text{H}_5[\text{Fe}(\text{N}_2\text{H}_3\text{COO})_3]\text{H}_2\text{O}$ неустойчив, он через 30—40 минут мутнеет и затем становится коричневым, вследствие образования гидроокиси трехвалентного железа [10].

Термическая устойчивость $\text{N}_2\text{H}_5[\text{Fe}(\text{N}_2\text{H}_3\text{COO})_3]\text{H}_2\text{O}$ изучена на установке АТВУ-5, навеска 44,4 мг. На дифференциальной кривой отмечено несколько эндо- и экзо-термических эффектов (рис. 1).

Результаты изучения термического распада и убыли массы приведены в таблице 1.

Следует отметить, что в интервале $140\text{--}300^\circ\text{C}$ наблюдается резкое уменьшение массы, что сопровождается хорошо выраженным экзотермическим эффектом, т. е. в основном в

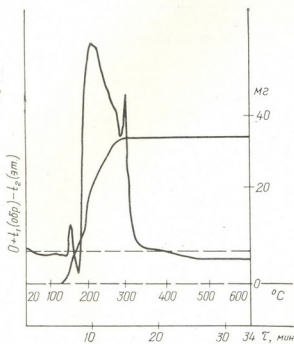


Рис. 1. Термограмма $\text{N}_2\text{H}_5[\text{Fe}(\text{N}_2\text{H}_3\text{COO})_3]\text{H}_2\text{O}$

этом интервале происходит окисление и разложение комплекса.

Эти данные свидетельствуют также о том, что гидразинкарбонная кислота, неустойчивая в свободном состоянии, стабилизируется в комплексных соединениях вследствие образования металлоциклов.

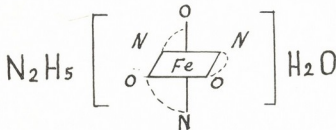
Доказать изоструктурность



Результаты изучения термического распада

Интервал температуры	Фактич. потеря в весе, %	Убыль массы, в %	Состав остатка
до — 140°C	без изменения		$N_2H_5[Fe(N_2H_3COO)_3]H_2O$
140 — 170°C	14,43	15,38	$Fe(N_2H_3COO)_3$
140 — 206°C	43,00	37,96	$Fe(N_2H_3COO)_2$
140—300°C	74,77	75,91	Fe_2O_3

не удалось из-за разложения железосодержащего комплекса при облучении в момент снятия дебааграмм. Однако считаем, что комплекс $N_2H_5[Fe(N_2H_3COO)_3]H_2O$, вероятно, аналогичен никелевому комплексу того же состава и имеет октаэдрическую конфигурацию.



Наиболее важным практическим результатом нашей работы является исследование биологической активности синтезированного нами тригидразинкарбоферроата гидразония. В Институте экспериментальной хирургии Минздрава Грузинской ССР препарат $N_2H_5[Fe(N_2H_3COO)_3]H_2O$ был изучен в эксперименте на собаках при острой постгеморрагической анемии.

Испытание в эксперименте показало, что $N_2H_5[Fe(N_2H_3COO)_3]H_2O$ является перспективным антианемическим препаратом [11].

Дело в том, что применяемые с этой целью во внутрь различные препараты железа вызывают, как правило, ряд побочных явлений. Предложенное нами соединение железа, выполняя положительную функцию железосодержащих соединений, одновременно свободно от недостатков существующих ныне препаратов. Данный препарат железа при внутримышечном или подкожном введении не вызывает побочных явлений или местного раздражения ткани, способствует нормализации состава крови и может быть использован для парентерального введения.

В связи с изложенным Институт экспериментальной хирургии Минздрава ГССР считает полученный нами железосодержащий препарат новым, активным и перспективным антианемическим средством для парентерального введения и рекомендует его для клинического испытания на больных с различными формами анемии.

ბიოლოგიურად აქტიური ტრიჰიდრაზინკარბოფეროატ
ჰიდრაზონიუმის სინთეზი და შესწავლა

რეზიუმე

შემუშავებულია ტრიჰიდრაზინკარბოფეროატ ჰიდრაზონიუმის



სინთეზის ხერხი.

შესწავლილია მისი ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები. ნაჩვენებია, რომ ნაერთი ჰაერზე ადვილად იშლება. CO_2 -ის გარემოში კი გაცილებით უფრო მდგრადია. კარგად იხსნება წყალში, ახ იხსნება ორგანულ გამხსნელებში, ამასთან, მისი წყალხსნარი ადვილად იყენება ჰაერზე სამვალენტოანი რკინის ჰიდროქსიდის წარმოქმნით, თერმიული ანალიზის შედეგად დადგენილია, რომ ნაერთი 140°C -მდე არ იცვლება, შემდეგ ჯერ კარგავს წყალს (153°C) დაბოლოს კი ნაერთი თანდათან იშლება Fe_2O_3 -ის წარმოქმნით.

$\text{N}_2\text{H}_5[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_3\text{COO})_3]\text{H}_2\text{O}$ -ს რენტგენო-სტრუქტურული შესწავლის მაგალითზე გამოთქმულია მოსაზრება, რომ ნაერთს უნდა ჰქონდეს ოქტაედრული კონფიგურაცია.

$\text{N}_2\text{H}_5[\text{Fe}(\text{N}_2\text{H}_3\text{COO})_3]\text{H}_2\text{O}$ ბიოლოგიური აქტივობა შესწავლილი იყო ექსპერიმენტში ცხოველებზე. დადგენილია, რომ აღნიშნული ნაერთი წარმოადგენს პერსპექტიულ ანტიანემიურ საშუალებას. რკინის შემცველი სხვა გამოყენებული სამკურნალო პრეპარატებისაგან განსხვავებით, ტრიჰიდრაზინკარბოფეროატ ჰიდრაზონიუმი კუნთებში ან კანქვეშ შეყვანისას არ იწვევს გვერდით მოვლენებს ან ქსოვილის ადგილობრივ გაღიზიანებას, ხელს უწყობს სისხლის შედგენილობის ნორმალიზაციას. $\text{N}_2\text{H}_5[\text{Fe}(\text{N}_2\text{H}_3\text{COO})_3]\text{H}_2\text{O}$ რეკომენდებულია კლინიკაში გამოსაცდელად.

P. V. GOGORISHVILI, M. V. KARKARASHVILI

SYNTHESIS AND STUDIES OF BIOLOGICALLY ACTIVE
TRIHYDRAZINECARBOFERROATE OF HYDRAZONIUM

The technique for synthesis of trihydrazinecarboferroate of hydrazonium — $\text{N}_2\text{H}_5[\text{Fe}(\text{N}_2\text{H}_3\text{COO})_3]\text{H}_2\text{O}$ has been developed and the latter was synthesized.

Some physico-chemical properties were studied. It is shown that this compound easily decomposes in the air, it is more stable in the medium of CO_2 ; it is well dissolved in water, is not dissolved in organic solvents; its aqueous solution is easily oxidized in the air with formation of trivalent ferrum hydroxide. It is established, using thermal analysis, that this compound does not change up to 140°C , then first it loses a water molecule (153°C) and at last it decomposes with formation of Fe_2O_3 .

On the basis of X-ray studies of $\text{N}_2\text{H}_5[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_3\text{COO})_3]\text{H}_2\text{O}$ an idea on octahedron configuration of the compound is put forward.



Biological activity of $N_2H_5[Fe(N_2H_3COO)_3]H_2O$ was studied experimentally on animals. It is established that $N_2H_5[Fe(N_2H_3COO)_3]H_2O$ is a perspective antianemic drug; in difference from the used preparations containing iron, trihydrazinecarboferroate of hydrazonium when injected intramuscl or subcutaneously does not cause any side effects or local tissue irritability, promotes normalization of blood composition. The preparation $N_2H_5[Fe(N_2H_3COO)_3]H_2O$ is recommended for clinical tests.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. П. В. Гогоришвили, М. В. Каркарашвили, Л. Д. Цицишвили, Труды Института химии им. П. Г. Меликишвили, Тбилиси, т. XII, 121—12 (1956).
2. П. В. Гогоришвили, М. В. Каркарашвили, Л. Д. Цицишвили, Ж. неорг. химии, в. 12, 2753—58 (1956).
3. П. В. Гогоришвили, Т. М. Хонелдзе, Ж. неорг. химии, т. VI, в. 6, 1291 (1961).
4. П. В. Гогоришвили, М. Г. Цкитишвили, Сообщения АН ГССР, XXIII, № 3, 281 (1959).
5. М. К. Гусейнова, М. А. Порай-Кошиц, П. В. Гогоришвили, А. С. Анчышкина, Докл. АН СССР, т. 169, № 3, (1966).
6. J. Slivnik, A. Rihag, U. B. Sedey, Monatsh. chem. 98, № 1, 200—203 (1967).
7. Antonio Braibanti, Gino Bigliardi e Rosetta Canali Padovani, Gazz. chiru. ital. 8, 95, № 8—9, 877—844 (1967).
8. A. Ferrari, A. Braibanty, G. Biglard, A. M. Lanfrede, Z. Riistalloch. Bd. 122, S. 259—71, (1965).
9. H. Runk, A. Cichehofl, Liesder, Omagui acad pof. Raluca Ripan, Bucurest, 247—251 (1966).
10. П. В. Гогоришвили, М. В. Каркарашвили, Н. Я. Кикнадзе, Авторское свидетельство № 355955 с приоритетом от 3, XI—1966.
11. Н. Я. Кикнадзе, Кандидатская диссертация, Тбилиси, 1970.

УДК 546.675+541.49

Л. А. УГУЛАВА, Н. И. ПИРЦХАЛАВА, В. А. КОГАН, А. С. ЕГОРОВ,
А. О. ОСИПОВ**ТЕПЛОТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ $NbCl_5$ С АРОМАТИЧЕСКИМИ
АМИНАМИ**

Ранее нами было показано, что $NbCl_5$ при взаимодействии с ароматическими аминами образует молекулярные комплексы $NbCl_5 \cdot NH_2C_6H_4R$, где $p=1,2,3$ [1]. Представлялось интересным выяснить, какое электронное и стерическое влияние оказывают заместители R на характер комплексообразования. С этой целью нами были определены теплоты смешения $NbCl_5$ с различными ароматическими аминами в CCl_4 при соотношении компонентов $NbCl_5:Lig=1:1$.

Пентахлорид ниобия, исходные анилины и четыреххлористый углерод, в котором проводилось измерение, очищались и сушились по описанной методике [1]. Теплоты смешения определялись по методике [6] в калориметре с водяной рубашкой при температуре $25 \pm 0,1^\circ C$. Полученные результаты приведены в таблице. Для заместителей R, находящихся в пара-положении, наблюдается линейная зависимость между теплотами смешения — ΔH и электронно-донорной способностью заместителя (рис. 1). Коррелируя значения — ΔH с σ — константами Гаммета, получаем методом наименьших квадратов следующее корреляционное уравнение:

$$-\Delta H = -51,01\sigma + 40,58$$

Коэффициент корреляции $r=0,996$. Хорошая корреляция — ΔH с гамметовскими σ — константами свидетельствует о передаче как мезомерных, так и индукционных эффектов пара-заместителей R на реакционный центр—атом азота. Отрицательный знак реакционной константы и ход зависимости — ΔH от σ указывает на увеличение прочности связи азот — ниобий при увеличении электронно-донорной способности заместителей R. Аналогичный характер зависимости установлен для мета-заместителей, хотя разброс экспериментальных значений — ΔH здесь больше и величина коэффициента корреляции r ниже удовлетворительной величины.

Таким образом, как для пара-, так и для мета-заместителей в ядре лиганда имеет место линейная зависимость между электронно-донорной способностью заместителей и прочностью комплекса. В отличие от комплексов с пара- и мета-заместителями соединения, содержащие орто-заместители, не образуют никаких закономерных рядов, они имеют самые различные значения — ΔH смешения (табл. 1). Объяснение этого факта возможно с учетом особенностей электронного строения анилина. Как известно [2], для анилина и его производных характерной особенностью является наличие р,л — сопряжения непо-

Теплоты смешения $NbCl_5$ с ароматическими аминами в четыреххлористом углеводе
 при $25 \pm 0,1^\circ C$

№	Лиганд, Lig	$-\Delta H$, ккал/моль
1	анилин	41,90
2	п — толуидин	49,26
3	п — анизидин	53,67
4	п — броманилин	28,00
5	о — толуидин	52,00
6	о — анизидин	53,74
7	о — хлоранилин	41,59
8	о — иоданилин	34,76
9	M — толуидин	52,40
10	M — анизидин	42,86
11	M — броманилин	28,24
12	M — нитроанилин	19,13
13	M — ацетотолуидин	21,83
14	2,4,6 — триброманилин	25,44
15	4 нитро 1,2 — толуидин	19,97
16	4 иод 1,2 — толуидин	17,66
17	N , N диэтиланилин	12,81
18	мезидин	30,06

деленной пары электронов азота с π -электронной системой фенильного ядра. Введение орто-заместителей вследствие стерического фактора нарушает копланарность анилиновой группировки фенильного ядра и, соответственно, нарушает p, π — сопряжение. То же происходит, если

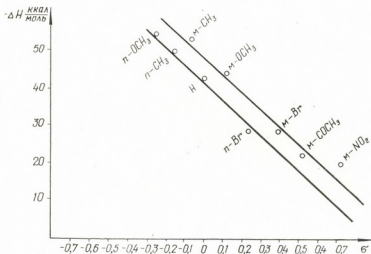


Рис. 1. Корреляция теплот смешения $NbCl_5$ с ароматическими аминами и σ -константами заместителей R

протоны amino-группы замещены на этильные и метильные радикалы. При комплексообразовании также происходит нарушение p, π — сопряжения, так как неподеленная пара азота оттягивается металлом. Таким образом, какая-то часть теплоты смешения $-\Delta H$ для пара — и мета-замещенных комплексов тратится на нарушение p, π — сопряжения. Величина этой энергии оценена методом комплексообразования и равна 8—10 ккал/моль [3]. Следовательно, для комплексов с орто-заместителями, где p, π — сопряжение нарушено уже в некоординированных лигандах, величина $-\Delta H$ должна быть больше пример-

ხოლო на величину энергии р,л — сопряжения. Действительно, для торых комплексов с орто-заместителями наблюдается увеличение — ΔН по сравнению с соответствующими значениями для пара-замещенных комплексов. Однако для других соединений, таких как мезидин, 2, 4, 6 триброманилин и диэтиланилин, у которых р,л — сопряжение полностью нарушено, — ΔН имеет сравнительно низкие значения (табл. 1) и не превышает — ΔН для стерически-незатрудненных аналогов (анилин — диэтиланилин, мезидин — пара-толуидин).

Очевидно, это явление можно объяснить тем, что вследствие стерических препятствий донорно-акцепторное взаимодействие азота амино-группы с ниобием чрезвычайно затруднено, и поэтому прочность связи ниобий — азот понижена, несмотря на то, что орто-замещенные анилины более основные, чем пара-замещенные. По-видимому, для NbCl₅ стерический фактор играет более важную роль, чем для некоторых других льюисовских кислот, так как он более экранирован пятью атомами хлора. Кроме того, как известно, NbCl₅ в твердом состоянии и в растворах находится в димерном состоянии [4, 5], что фактически затрудняет взаимодействие его с орто-замещенными анилинами.

Определены теплоты смешения ряда комплексных соединений NbCl₅ с ароматическими аминами, содержащими различные заместители.

Установлена корреляционная зависимость между электронной способностью заместителей в пара- и мета-положении и величиной теплоты смешения.

Показано, что для комплексов NbCl₅ с анилинами стерические препятствия оказывают значительное влияние на комплексообразование, что проявляется в уменьшении теплоты образования комплексов с орто-замещенными анилинами по сравнению с комплексами с пара-замещенными анилинами.

Тбилисский государственный университет
Ростовский-на-Дону государственный университет

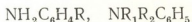
Поступило 31.V.1974

ლ. შაშულავა, ნ. ფირცხალავა, ვ. კობანი, ა. ეზროვი, ო. ოსიპოვი

NbCl₅-ის და არომატული რიგის ამინების ურთიერთქმედების სითბო

რეზიუმე

კომპლექსწარმოქმნელი კომპონენტების შერევის მეთოდით განსაზღვრულ იქნა NbCl₅-ის მოლეკულური კომპლექსების წარმოქმნის სითბო, ოთხ-ქლორიანი ნახშირბადის არეში, ანილინის სხვადასხვა ჩამნაცვლებულებთან შემდეგი ფორმულით:



სადაც, R=H (I)	R=2-J (VII)	R=4-Br (XIII)
R=4-CH ₃ (II)	R=3-CH ₃ (VIII)	R=2, 4, 6-Br (XIV)
R=4-OCH ₃ (III)	R=3-OCH ₃ (IX)	R=4-J, 2-CH ₃ (XV)
R=2-CH ₃ (IV)	R=3-Br (X)	R=4-NO ₂ , 2-CH ₃ (XVI)
R=2-OCH ₃ (V)	R=3-NO ₂ (XI)	R=2, 4, 6-CH ₃ (XVII)
R=2-Cl (VI)	R=3-CH ₃ CO (XII)	R ₁ =R ₂ =C ₂ H ₅ (XVIII)

ამინოჯგუფის მიმართ პარა- და მეტა- ჩამნაცვლებულები $NbCl_5$ -თან ურთიერთქმედებისას იძლევა წრფივ კორელაციას წარმოქმნის სიბოხსა და R — ჩამნაცვლებულების σ — მუდმივებს შორის.

მიღებულ იქნა კორელაციური განტოლებები, სადაც რეაქციის მუდმივების სიდიდე მიუთითებს თუ რა გავლენას ახდენენ R — ჩამნაცვლებული ლიგანდები კოორდინაციული ბმის სიმტკიცეზე. ასევე შესწავლილ იქნა სივრცითი ფაქტორების გავლენა Nb — ლიგანდის ბმის სიმტკიცეზე.

L. A. UGULAVA, N. I. PIRTZKHALAVA, V. A. KOGAN,
A. S. EGOROV, O. A. OSIPOV

HEATS OF INTERACTION OF $NbCl_5$ WITH AROMATIC AMINES

Heats of formation of molecular complex compounds of $NbCl_5$ in tetrachlorated carbon were determined by the method of mixing with different substituted anilines of the common formula:



where

$R=H$ (I)	$R=2-J$ (VII)	$R=4-Br$ (XIII)
$R=4-CH_3$ (II)	$R=3-TH_3$ (VIII)	$R=2, 4, 6-Br$ (XIV)
$R=4-OCH_3$ (III)	$R=3-CCH_3$ (IX)	$R=4-J, 2-CH_3$ (XV)
$R=2-CH_3$ (IV)	$R=3-Br$ (X)	$R=4-NO_2, 3-CH_3$ (XVI)
$R=2-CCH_3$ (V)	$R=3-NO_2$ (XI)	$R=2, 4, 6-CH_3$ (XVII)
$R=2-Cl$ (VI)	$R=3-COCH_3$ (XII)	$R_1=R_2=C_2H_5$ (XVIII)

For substituents R , being in para-and meta positions one observes the linear dependence of mixing heats— ΔH on electron-donor ability of substituents σ . Great value of the reaction constant in the obtained correlation equations shows the influence of substituents in ligands on strength of coordination bond.

The influence of the steric factor on strength of the chemical bond Nb-ligand was studied.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА—REFERENCES

1. Л. А. Угулава, Н. И. Пирцхалава, А. Ф. Пересунько. Сообщ. АН СССР. 75, 3 (1974).
2. Г. Беккер. Введение в электронную теорию органических реакций. Изд. «Мир». М., (1965).
3. I. P. Romm, E. N. Gurjanova, K. A. Kocheshkov. *Tetrahedron*, **25**, 2455, (1969).
4. R. D. Werder, R. A. Frey, H. N. Cunthard. *J. Chem. phys.* **47**, 4159, (1967).
5. Ю. А. Буслаев, Э. А. Кравченко, С. М. Синицына, Г. К. Семи. Изв. АН СССР, сер. хим. **12**, 2816 (1969).
6. С. П. Миссиджян, Н. А. Трифонов, И. И. Федосьев, И. И. Баландина. *Ж. неорг. химии*, **19**, 441 (1949).

УДК 549.73

Н. А. ЛАНДИЯ, Т. Е. МАЧАЛАДЗЕ, Г. Д. ЧАЧАНИДЗЕ

**ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ
ОБРАЗОВАНИЯ ЛИТИЙ-ЦИНКОВЫХ ФЕРРИТОВ**

Термогравиметрический метод находит все более широкое применение для исследования различных процессов взаимодействия.

Твердые растворы литий-цинковых ферритов обладают ферромагнитными свойствами и широко используются в современной науке и технике. Взаимодействие окиси железа с карбонатом лития изучено довольно полно [1—6]. Сравнительно слабо освещены вопросы о процессах образования литий-цинковых ферритов [7—8]. В данной работе для этой цели, в основном, применен термогравиметрический метод.

Исследуемые шихты изготовлялись керамическим методом [9]. В качестве исходных материалов были взяты окись железа, окись цинка и карбонат лития марки «чда». Исследовались следующие составы ферритов с общей формулой



где $X=0.0000, 0.0270, 0.0970, 0.2000, 0.3680, 0.5000, 0.6923, 0.9000$.

Исследование велось на дериватографе системы Ф. Паулик, И. Паулик и Л. Эрдей, дающим возможность одновременно фиксировать четыре кривые: изменения температуры (Т), изменения веса (ТГ), а также соответствующие дифференциальные кривые (ДТА) и (ДТГ). Подробное описание прибора и принципа работы приведено в [10].

Проведен также термогравиметрический анализ исходных материалов.

Как показало исследование чистого карбоната лития, термическая диссоциация с выделением CO_2 начинается около 200°C и не доходит до конца даже после плавления, вплоть до 1000°C , когда степень разложения составляет всего 27,8%. Пики плавления и диссоциации на кривой ДТА совпадают. При добавлении к карбонату лития окиси железа (1:1) на кривой ДТА обнаруживается экзотермический пик при 300°C , соответствующий взаимодействию окиси железа со свежесформированной в результате диссоциации окисью лития. Пики плавления и выделения CO_2 разделены, причем уже при 730°C выделяется все количество содержащегося в карбонате лития CO_2 , т. е. процесс взаимодействия доходит до конца [11].

Для α окиси железа марки «чда» обнаружено одно превращение при 690°C , что соответствует температуре Нееля (рис. 1). Отмечается также уменьшение веса, что, по-видимому, вызвано разложением примесей водных окислов железа.

Оксид цинка в исследуемом интервале температур не обнаруживает никаких изменений, и поэтому соответствующая дериватограмма не приводится.

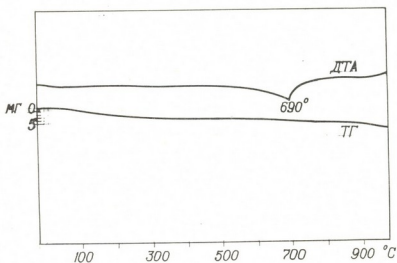


Рис. 1. Термограмма α Fe₂O₃

На рис. 2 даются кривые потери веса, которые рассчитывались в % из кривых ТГ. Из кривых ТГ видно, что незначительное отклонение отмечается уже с 60°C и связано с удалением адсорбированной воды. На всех рисунках нумерация кривых соответствует составам, приведенным в табл. 1.

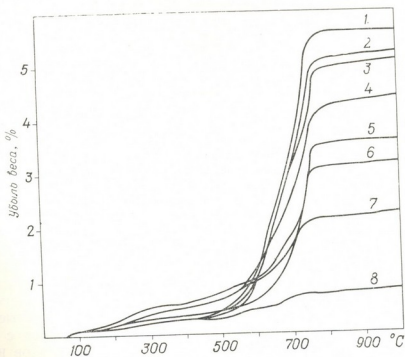


Рис. 2. Потеря веса литий—цинковых ферритов

Результаты исследования исходных шихт приводятся отдельно: на рис. 3 — кривые ДТА и на рис. 4 — кривые ДТГ.

На всех кривых ДТА (рис. 3) наблюдаются три ясно выраженных эффекта.

Институт химии
 Академии наук СССР
 Москва

Первый эффект, экзотермический, с максимумом при 300°C, как было уже указано, соответствует реакции взаимодействия оксидов лития и железа. Строгое постоянство температуры появления первого экзотермического эффекта на кривых ДТА независимо от состава шихты может быть вызвано образованием во всех случаях одного и того же первичного продукта взаимодействия, по аналогии с силикатными системами [12].

Все известные соединения и твердые растворы в системах $\text{Li}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{Li}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$, кроме ортоферрита $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, имеют шпинельную структуру.

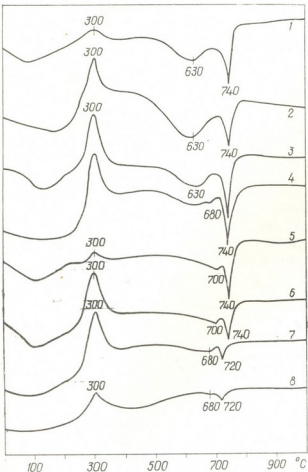


Рис. 3. Кривые ДТА литий—цинковых ферритов

Рентгенофазовый анализ продуктов, полученных при температурах спекания от 100 до 1000°C, показал, что шпинельная структура появляется лишь свыше 600°C. В остальных случаях наблюдаются лишь линии, соответствующие ортоферриту лития. Таким образом, во всех смесях независимо от их состава первичным продуктом реакции при низких температурах является ортоферрит, который затем переходит в окончательный продукт, соответствующий составу шихты. Аналогичный результат был получен в работе [8].

Второй эффект является эндотермическим с ДТА максимумом на кривой ~630—700°C. Здесь имеет место плавление массы около

зерен карбоната лития и, как указывают кривые ТГ и ДТГ, взаимодействие компонентов шихты. На эндотермический эффект плавления массы накладывается экзотермический эффект образования твердого раствора литий-цинковых ферритов. По этим причинам на термограммах форма кривых ДТА вблизи точек плавления не имеет очертания резко выраженных пиков и величина эффекта уменьшается с уменьшением количества карбоната лития в шихте. Наличие пиков на кривых ДТГ при более высоких температурах, чем на кривых ДТА, объясняется условием выделения CO_2 из массы и наблюдалось также в опытах с карбонатом лития [11]. Температура плавления массы повышается с уменьшением содержания карбоната лития. По характеру изменения температуры плавления можно предположить, что эвтектическая точка близка к 630°C.

Третий эффект на кривой ДТА также эндотермический, с макси-

мумом при 720—740°C. Он связан с интенсивной диссоциацией расплавленного карбоната лития, о чем свидетельствует резкая убыль веса, которая после полной диссоциации карбоната лития остается неизменной.

Уменьшение веса в конце процесса нагрева близко к содержанию CO_2 в шихте. Некоторое превышение потери веса по сравнению с рас-

четным (табл.) вызвано присутствием в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ марки «чда» различных количеств влаги и указанных выше водных окислов железа. Наличие и величина аналогичного превышения потери веса у шихт $\text{ZnO}-\text{Fe}_2\text{C}_3$, не содержащих карбоната лития, свидетельствует о том, что это явление нельзя считать результатом улетучивания лития.

На рис. 5 приведены кривые потери веса шихт, соответствующих ферриту $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ и предварительно прокаленных при разных температурах в течение 3 часов. Как видно из рисунка, у шихт, прокаленных при 600°C и выше, выделение CO_2 практически не наблюдается.

При нагревании до 1000°C шихты, прокаленные предварительно при 100 и 200°, теряют в весе одинаково, а при нагревании до 200°C

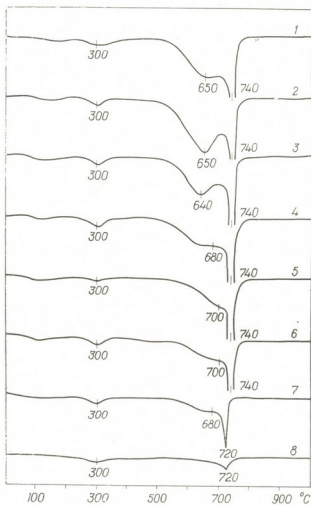


Рис. 4. Кривые ДТГ литий-цинковых ферритов

потеря веса, естественно, больше у смесей, прокаленных при 100°C. Наличие небольшой потери веса при нагревании до 100°C у всех шихт,

Таблица 1

Таблица величин убыли веса

№	Формула феррита, соответствующего составу шихты	Навеска, мг	Количество CO_2 в исходной шихте, мг	Убыль веса, мг	
				фактическая	определяемая с учетом дегидратации примесей окиси железа
1	$\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$	957	52,61	56,00	57,42
2	$\text{Li}_{0,4865}\text{Zn}_{0,0027}\text{Fe}_{2,4865}\text{O}_4$	1140	58,36	60,00	63,80
3	$\text{Li}_{0,4515}\text{Zn}_{0,0097}\text{Fe}_{2,4515}\text{O}_4$	1005	47,32	51,00	51,99
4	$\text{Li}_{0,4}\text{Zn}_{0,02}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$	1015	41,70	44,50	46,24
5	$\text{Li}_{0,316}\text{Zn}_{0,0368}\text{Fe}_{2,316}\text{O}_4$	1011	31,63	36,25	35,89
6	$\text{Li}_{0,25}\text{Zn}_{0,05}\text{Fe}_{2,25}\text{O}_4$	1009	24,55	31,50	28,60
7	$\text{Li}_{0,15385}\text{Zn}_{0,06925}\text{Fe}_{2,15385}\text{O}_4$	1009	14,67	21,75	18,70
8	$\text{Li}_{0,05}\text{Zn}_{0,09}\text{Fe}_{2,05}\text{O}_4$	1020	4,83	8,00	8,35

предварительно прокаленных при 300°C, говорит о том, что выделение летучих компонентов не заканчивается даже в этих условиях. Поскольку при 200°C реакция между компонентами шихт протекает весьма медленно, то выше 750°C кривые потери веса шихт, предварительно прокаленных при 100—300°C, лежат близко друг к другу. Так как интенсивное выделение CO₂ происходит выше 300°C, то для шихт, предварительно прокаленных при 400°C, расстояние между кривыми потери веса выше 750°C сильно увеличивается. Особенно резкое увеличение расстояния имеет место в интервале 500—600°C. Следует считать, что интенсивное ферритообразование происходит в этом температурном интервале.

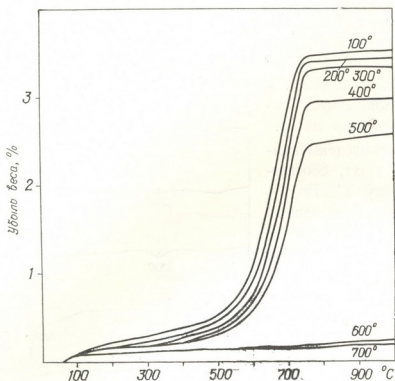


Рис. 5 Кривые потери веса $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$, предварительно прокаленного при разных температурах

В результате газовой выделения в процессе нагревания полученные образцы очень пористы и хрупки. Они ферромагнитны, в то время как исходная смесь окислов не ферромагнитна. Дальнейшее повышение температуры и времени обжига ведет к уменьшению пористости черепка и увеличению прочности образцов.

Институт неорганической химии
и электрохимии АН ГССР

Поступило 3.VI.1974

ბ. ლანდია, თ. მაჩალაძე, ზ. ჩაჩანიძე

ლითიუმ-თუთიის ფერიტების წარმოქმნის რეაქციის
თერმოგრაფიკული შესწავლა

რეზიუმე

თერმოგრაფიკული მეთოდის გამოყენებით შესწავლილია ლითიუმ-თუთიის ფერიტების (ცხრა შედგენილობის მყარი ხსნარი) წარმოქმნის რეაქციები სისტემაში





დადგენილია ზოგიერთი კანონზომიერებანი პოლიმორფულ გარდაქმნის ტემპერატურისა და კიურის წერტილის ცვლილებისა მყარი ხსნარის შედგენილობისაგან.

დიფერენციალური თერმული ანალიზის და დიფერენციალური თერმოგრაიმეტრიული ანალიზის მრუდების ანალიზის შედეგად დადგენილია კომპონენტთა ურთიერთქმედების საწყისი ტემპერატურა (300°C), რომელიც უცვლელია ყველა განხილულ მყარ ხსნარებში, რაც მიგვანიშნებს ერთიადიგივე ნივთიერების წარმოქმნაზე. ასეთად მიჩნეულია ლითიუმის ორთოფერიტი $Li_2O \cdot Fe_2O_3$, რომელიც არ ხასიათდება შპინელის სტრუქტურით.

ლითიუმის ორთოფერიტის წარმოქმნა განხილულ მყარ ხსნარებში დადასტურებულია აგრეთვე სათანადო რენტგენოგრაფიული კვლევებითაც. შპინელის სტრუქტურის წარმოქმნას ადვილი აქვს 600°C ზევით.

N. A. LANDIA, T. E. MACHALADZE, G. D. CHACHANIDZE

THE THERMOGRAVIMETRIC STUDIES OF THE REACTION OF LITHIUM-ZINC FERRITES

The original compositions, consisting of lithium carbonate, iron and zinc oxides, for production of ferrites with the general formula $Li_{0,5-x/2}Zn_xFe_{2,5-x/2}O_4$ ($X=0.0000, 0.0270, 0.0970, 0.2000, 0.3680, 0.5000, 0.6923, 0.9000$) were studied by thermogravimetric method in the temperature range 298—1300°K.

Studies were carried out with a derivatigraph of F. Paulik, J. Paulik L. Erdey type. Some regularities of interactions of mixture components were established as well as corresponding thermal effects. Three distinct effects are observed on thermograms.

Lithium carbonate starts its decomposition already at 200° C and, formed as a result, lithium oxide enters solid phase reaction with iron oxide with production of lithium ortho-ferrite, that is shown by the effect at 300° C on the thermogram.

The second effect is endothermal one with the maximum on the curve DTA 630—700°C. Here melting of the bulk and transition of ortho-ferrite into lithium ferrosphenel occur.

The third effect (at 720—740°C) is connected with intensive dissociation of melted lithium carbonate.

The data of thermogravimetric analysis is confirmed by X-ray studies.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА—REFERENCES

1. Ch. Cleitres, Bull. Soc. Chim. France, 7, 1636 (1964).
2. Л. Л. Шорина, А. В. Полищук, Ж. неорган. химии, т. XVII, вып. 6, 1538 (1972).
3. Н. Н. Олейников, И. И. Радомский, Ю. Д. Третьяков, Вестник МГУ, Химия, 3, 345 (1973)



4. O. Amador, C. Landete, F. Alonso, Rev. Cienc. apl. (Madrid), 13, 97 (1959).
5. I. Otsudo, K. Janaguchi, J. Chem. Soc. Japan 82, A 35, 557 (1961).
6. A. I. Pointon, R. C. Savill, J. American Ceramic Society 52, 3, 157, (1969)
7. X. C. Валеев, Н. Г. Дроздов, А. Л. Фрумкин, Ж. технической физики, вып. 11, 2517 (1957).
8. А. В. Полищук, Л. Л. Шорина, Ж. неорганической химии, т. XXVIII, вып. 7, 1935, (1973).
9. Т. Е. Мачаладзе, В. С. Варазашвили, Г. Д. Чачанидзе, Сообщения АН ГССР, 62, № 2, 321 (1971).
10. F. Paulik, I. Paulik and L. Erdey, Talanta Review, 13, 1405 (1966).
11. Т. Е. Мачаладзе, Г. Д. Чачанидзе, Р. Н. Пирцхалава, Сообщения АН ГССР, 71, № 1, 109 (1973).
12. В. М. Какабадзе, Г. Д. Чачанидзе, Ж. физ. химии, XXVIII, вып. 6 (1954).

УДК 661.183:541.135.2

Р. В. СИРАДЗЕ, Г. М. ДЖОХАДЗЕ

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ АРСЕНАТОВ НАТРИЯ

В последнее время мышьяк и его соединения находят все более широкое применение в различных отраслях народного хозяйства. С целью получения арсенатов некоторые авторы в качестве окислителя применяли кислород или озон, но этот способ не нашел широкого распространения. В настоящее время арсенаты получают из мышьяковой кислоты, которую со своей стороны получают окислением мышьяковистого ангидрида. В качестве окислителей применяют азотную кислоту или перекись водорода, однако, практическое осуществление указанных методов сопряжено с техническими трудностями [1—4].

Известно также электрохимическое окисление трехвалентного мышьяка до пентавалентного [5]. Однако оказалось, что в случае применения постоянного тока, выход по току недостаточно велик; при применении же переменного тока процессы получения арсенатов протекают в несколько стадий, а обязательное введение в электролит посторонних ионов исключает возможность получения чистых арсенатов.

В последнее время был разработан электрохимический способ получения мышьяковой кислоты [6]. Мы сочли целесообразным использовать указанную методику для получения арсенатов, в частности, если в анолит, содержащий мышьяковистый ангидрид, введены карбонаты щелочных металлов, то вследствие анодного окисления мышьяковистого ангидрида в анолите образуется арсенат соответствующего металла.

Данная работа посвящается непосредственному получению арсенатов натрия из мышьяковистого ангидрида электрохимическим методом.

Для проведения экспериментов использовался электролизер с диафрагмой. В анолит вводился мышьяковистый ангидрид и карбонат натрия в количественном соотношении 1,87:1. Окисление трехвалентного мышьяка проверяли нодометрическим определением трехвалентного и пентавалентного мышьяка через определенные интервалы времени. После полного окисления производили кристаллизацию полученных солей из растворов.

Изучена зависимость между анодной плотностью тока и выходом по току. С этой целью проводили электролиз 1% раствора мышьяковистого ангидрида при разных плотностях тока. Результаты приведены в таблице 1.

В ходе исследований было замечено, что с повышением анодной плотности тока выход по току увеличивается.



Зависимость между анодной плотностью тока и выходом по току при окислении

Анодная плотность тока, а/дм ²	Напряжение на ванне, в	Выход по току, %	Выход соли в % от взятого количества As ³⁺
5,0	20—22	21,0	94,3
7,5	22—24	25,0	97,8
10,0	24—26	27,0	98,8
12,5	26—28	31,0	99,1
15,0	28—30	33,0	98,6

Интересные результаты были получены при проведении электролиза электролитов разной концентрации. Результаты этих опытов приведены в таблице 2 (эксперименты были проведены при анодной плотности тока 7,5 а/дм²).

Как видно из таблицы, повышенные концентрации электролита вызывает увеличение выхода по току, при этом расход электроэнергии на выделение одинаковых количеств солей значительно понижается, а выходы солей высокие.

Таблица 2

Зависимость выхода по току при окислении As³⁺ от концентрации электролита

Начальная концентрация электролита, %	Напряжение на ванне, в	Температура электролита, °С	Выход по току, %	Затраченная энергия, квт. час на 100 г соли	Выход соли в % от взятого количества As ³⁺
0,5	26—28	65—70	19,0	6,85	95,6
1,0	22—24	60—70	25,0	4,38	97,8
2,0	17—19	50—60	29,0	2,16	99,5
3,0	13—15	45—55	35,0	1,50	99,7
4,0	12—13	40—50	42,0	1,20	99,8
5,0	11—13	40—50	52,0	0,85	99,9
7,0	10—12	40—50	65,0	0,60	99,8
10,0	8—10	40—45	74,0	0,50	99,8

В процессе электролиза в анолите имеет место изменение pH, что в значительной степени влияет на процесс окисления. Последний факт становится очевидным при рассмотрении таблиц 3 и 4, где приведены данные по электролизу соответственно 4 и 5% растворов при анодной плотности тока 7,5 а/дм².

Приведенные результаты показывают, что окисление трехвалентного мышьяка более интенсивно протекает в слабокислом растворе (pH=3—6). Повышение кислотности в анолите уменьшает степень диссоциации мышьяковистой кислоты и ее солей и, следовательно, отрицательный заряд разряжаемого аниона, что усложняет протекание анодного процесса.

Анализом полученных солей установлено, что в результате отмеченных процессов получается дигидроарсенат натрия.

Аналогичные эксперименты были проведены с целью получения гидроарсената натрия. Для этого были взяты мышьяковистый ангидрид и карбонат натрия в соотношении 1,87:2. Как показали опыты, в

Изменение во времени параметров процесса электролиза 4% раствора As_2O_3

Время, час	Напряжение на ванне, в	Количество As^{+3} , г/л в анолите	pH анолита
0,0	15	30,0	9—10
0,5	13	29,5	9
1,0	13	28,0	8—9
1,5	13	27,4	8
2,0	13	27,0	8
2,5	13	26,6	7—8
3,0	13	26,0	7
3,5	13	22,3	6—7
4,0	13	16,9	6
4,5	13	9,4	4—5
5,0	13	5,4	3
5,5	12	1,2	3
6,0	12	0,4	2—3
6,5	12	0,0	2—3

Таблица 4

 Изменение во времени параметров процесса электролиза 5% раствора As_2O_3

Время, час	Напряжение на ванне, в	Количество As^{+3} , г/л в анолите	pH анолита
0,0	14	37,5	9—10
0,5	14	34,8	9
1,0	13	32,4	8—9
1,5	13	29,2	8
2,0	13	26,6	7
2,5	13	19,8	6—7
3,0	13	14,3	6
3,5	12	7,2	4—5
4,0	12	4,5	3—4
4,5	12	2,3	3
5,0	11	1,3	3
5,5	11	0,4	3
6,0	11	0,1	3
6,5	11	0,0	3

этом случае полученные величины выхода по току мало отличались от предыдущих результатов, но количество электроэнергии, которое затрачивается для получения гидроарсената натрия, мало по сравнению с энергией, затрачиваемой на образование того же количества дигидроарсената натрия. Это, по-видимому, вызвано тем, что в связи с увеличением количества карбоната натрия уменьшается сопротивление электролита, и процесс протекает при более низком напряжении. Некоторые результаты приведены в таблице 5.

Анализом полученных солей установлено, что в результате отмеченных процессов получается гидроарсенат натрия.

Из приведенных режимов оптимальными можно считать электролиз 5—7%-ного раствора мышьяковистого ангидрида при анодной плотности тока 7,5—10 а/дм².

Из приведенных данных можно сделать вывод, что непосредственно из мышьяковистого ангидрида электрохимическим методом возможно получить арсенаты натрия, а использование постоянного тока для окисления трехвалентного мышьяка до пятивалентного позволяет повысить выход по току по сравнению с его окислением с помощью переменного тока.

Сравнительные результаты опытов по электрохимическому получению дигидроарсената и гидроарсената натрия

Соль	Начальная концентрация электролитов, %	Анодная плотность тока, а/дм ²	Напряжение на ванне, в	Выход по току, %	Затраченная энергия (квт. час) на 100 г соли
Дигидроарсенат	1	7,5	22—24	25	4,38
Гидроарсенат	1	7,5	12—14	26	1,76
Дигидроарсенат	5	10	12—13	65	0,68
Гидроарсенат	5	10	10—11	62	0,54

Выражаем благодарность старшему научному сотруднику Института неорганической химии и электрохимии АН ГССР, кандидату химических наук Д. И. Джапаридзе за ценную помощь при проведении данной работы.

Тбилисский государственный университет

Поступило 31.V.1974

რ. სირაძე, ბ. ჯონაძე

ნატრიუმის არსენატების ელექტროლიზური მიღება

რეზიუმე

უშუალოდ დარიზხანოვანი ანჰიდრიდიდან ელექტროლიზური მეთოდით მიღებულია ნატრიუმის დიჰიდრო- და ჰიდროარსენატები. აღნიშნული პროცესის განსაზოციელებლად გამოყენებულია მუდმივი დენი.

დადგენილია, რომ ანოდური დენის სიმკვრივის გაზრდით რამდენადმე მატულობს დენით გამოსავალი, ხოლო ელექტროლიტის კონცენტრაციის გაზრდა კი იწვევს მის მკვეთრ ზრდას. დენით გამოსავალი დიჰიდრო- და ჰიდროარსენატების სინთეზის შემთხვევაში თითქმის ერთნაირია, ხოლო ერთიდაიგივე რაოდენობა მარილის წარმოქმნაზე დახარჯული ელექტროენერგია კი ჰიდროარსენატების შემთხვევაში ბევრად მცირეა, ვიდრე დიჰიდროარსენატების სინთეზის შემთხვევაში.

აღნიშნული პროცესების დროს სამვალენტოვანი დარიზხანის ხუთვალენტოვნად დაჟანგვაზე დიდ გავლენას ახდენს ელექტროლიტის pH. კერძოდ, დაჟანგვა უკეთესად მიმდინარეობს სუსტ მჟავე არეში (pH=3—6).

მიღებული შედეგებიდან ოპტიმალურად შეიძლება ჩაითვალოს 5—7% ხსნარების ელექტროლიზი 7,5—10ა/დმ² ანოდური დენის სიმკვრივის პირობებში, რომლის დროსაც დენით გამოსავალი აღწევს 55—65%, მარილის გამოსავლიანობა 99,8%, ხოლო დახარჯული ელექტროენერგიის რაოდენობა 6—7 კვტ საათი მარილის 1 კილოგრამზე.

ELECTROCHEMICAL PRODUCTION OF SODIUM ARSENATES

Dihydro— and hydroarsenates of sodium were obtained directly from arsenic anhydride by electrochemical technique. The direct current was applied. It is established that an increase of the anode density of the current causes some increase of current efficiency, while an increase of electrolyte concentration causes its sharp increase. Current efficiencies in the case of the synthesis of dihydro— and hydroarsenates are almost the same, while the amount of electrical energy used for the same amount of the salt is much less in the case of hydroarsenate than for the synthesis of dihydroarsenate.

Great influence in the indicated processes is rendered by pH on oxidation of trivalent arsenic to pentavalent one, in particular, oxidation proceeds best of all in a subacid medium (pH 3—6).

Electrolysis of 5—7% solutions of As_2O_3 can be considered as an optimum one among the given regimes, at the anode current density of 7.5—10 a/dm². Under such conditions the current efficiency is 55—65%, salt yield is 99.8% and the used electrical energy is 6—7 kwt. hour per a kilogram of salt.

ՃՈՏՈՒՆՆԵՐՆԵՐ — ЛИТЕРАТУРА—REFERENCES

1. Г. М. Джохадзе, М. М. Угулава. Труды Тбилисского университета, 1 (137) А, 154, (1971).
2. А. В. Николаев, А. А. Мазурова, Р. А. Шекочихина, Т. В. Бабакова, Г. В. Шемонаева, Л. К. Чичалин, В. Л. Варанд, Т. Н. Сердюк. Изв. Сибир. орд. АН СССР, серия химическая, вып. 1, № 2, 14, (1973).
3. А. В. Николаев, А. А. Мазурова, Г. В. Шемонаева. Изв. Сибир. орд. АН СССР, серия химическая, вып. 5, № 12 (237), 36, (1974).
4. М. Г. Габриелова, М. А. Морозова. Производство неорганических соединений. М, изд. «Химия», 1964, 60.
5. Л. П. Шульгин, Ю. А. Козьмин. Цветн. металлы, № 4, 36, (1971).
6. М. М. Угулава, Г. М. Джохадзе. Тезисы докладов научной конференции, посвященной 50-летию образования СССР. Ереван, 1972, 19.



УДК 004.13:547.944/13:582:951

В. Ю. ВАЧНАДЗЕ

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ АЛКАЛОИДОВ НЕКОТОРЫХ ВИДОВ РОДА VINCA

Работами Фишера с сотрудниками [1], а несколько позднее Ароновым [2], была показана возможность количественного определения веществ по площади пятна при хроматографировании на бумаге. Как показали авторы, в известных пределах между логарифмом количества вещества в хроматографическом пятне и его площадью устанавливается линейная зависимость, которая и была положена ими в основу разработанного способа количественного определения.

В последующем существование этой закономерности было подтверждено другими исследователями, успешно использовавшими ее при изучении динамики накопления алкалоидов в различных растениях по периодам вегетации [3—9]. Эти же исследования показали полную воспроизводимость указанного метода и в тонком слое.

В связи с вышеизложенным, мы для разработки метода количественного определения алкалоидов *Vinca* по площади пятна в тонком слое попытались использовать стандартные пластинки силуфола, высокие хроматографические свойства которых по отношению к алкалоидам *Vinca* были выявлены нами ранее [10].

В этих целях количественному анализу подвергли 19 хроматографически чистых образцов алкалоидов, выделенных из разных видов *Vinca* (*Vinca* Herbaceae; *V. major*, *V. minor*): резерпинин I, винкамиин II, винцин III, акуаммидин IV, майдин V, изомайдин VI, карапанубин VII, акуаммин VIII, майоридин IX, винкамайин X, винкарин XI, гербадин XII, гербамин XIII, таберсонин XIV, 16-метокситаберсонин XV, винкадифформин XVI, 16-метоксивинкадифформин XII, норфлюорокурарин XVIII, акуамминин XIX, которые включали все четыре основные хромофорные системы индольных алкалоидов: индола, индолина, α -метилениндолина, оксиндола.

Точную навеску хроматографически чистых образцов перечисленных алкалоидов (100 мкг) растворяли в хлороформе, хлороформ-метаноле, метаноле (10 мл) и наносили на пластинки силуфола для хроматографирования. Количество наносимых мл находилось в пределах от 0,05 до 1,5 мл., а концентрация алкалоидов в каждом объекте колебалась от 0,5 до 15 мкг соответственно. Для хроматографирования были использованы следующие системы:

1. Бензол-этилацетат-метанол (2:3:1)
2. Бензол-этилацетат (2:3)
3. Бензол-метанол (3:2)

Хроматограммы после проявления высушивали при комнатной температуре и опрыскивали реактивом: 1% раствором церия аммония сернокислого в концентрированной ортофосфорной кислоте, или 0,1M

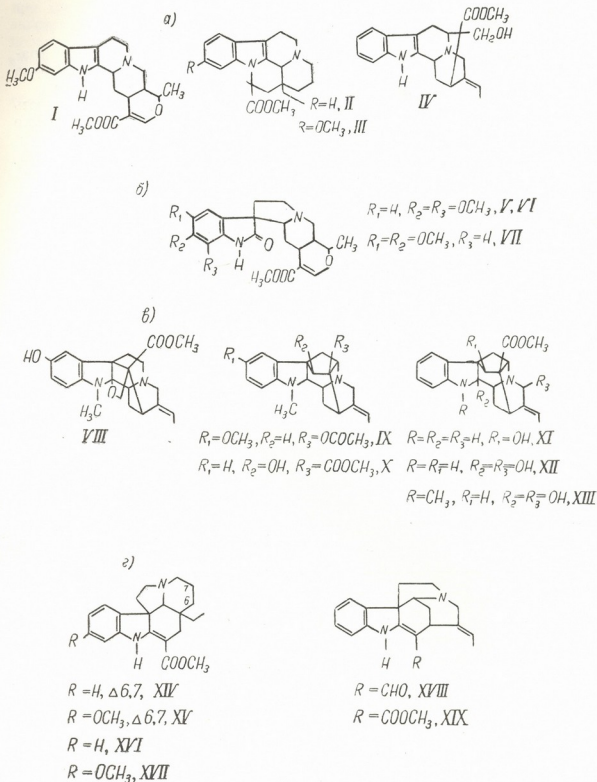


Рис. 1. а) Производные индола, б) Производные оксиндола, в) Производные индолина, г) Производные α -метилениндолина

раствором хлорного железа в 35% хлорной кислоте [10]. Окрашенные зоны пятен алкалоидов переводили при помощи копировальной бу-

маги и острого предмета на миллиметровку. Площадь хроматографического пятна определяли по формуле [5]:

$$S = 3,14 \cdot R \cdot r \text{ (мм}^2\text{)},$$

где R — больший радиус пятна,
 r — меньший радиус пятна.

Для определения пределов рабочих концентраций строили графики зависимости площади хроматографического пятна от логарифма концентрации в нем алкалоида.

Согласно указаниям Фишера, максимально возможная точность определения достигается на тех участках графика, где имеет место

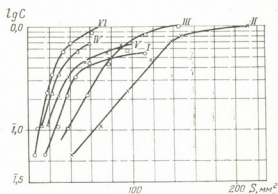


Рис. 2. График зависимости логарифма концентрации оксиндольных и индольных алкалоидов и площади пятна на хроматограмме

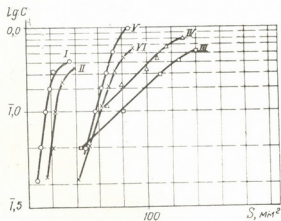


Рис. 3. График зависимости логарифма концентрации индольных алкалоидов и площади пятна на хроматограмме

линейная зависимость между двумя указанными выше параметрами. Поэтому нами, в каждом частном случае были выбраны участки графика в тех пределах верхней и нижней концентраций, где соблюдались аналогичные условия.

После определения пределов рабочих концентраций была прове-

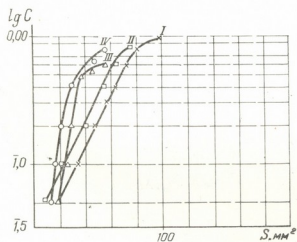


Рис. 4. График зависимости логарифма концентрации α -метилиндольных алкалоидов и площади пятна на хроматограмме

дена обработка результатов анализа способами математической статистики. Установили, что относительные погрешности определения содержания алкалоида в каждом из анализируемых объектов колебались в довольно узких пределах. Максимальная величина относительной ошибки определения не превышала 4,35%. Одновременно было замечено, что с приближением концентрации вещества в исходной пробе для анализа к пределу верхней рабочей кон-

центрации относительная погрешность определения заметно уменьшалась. Следовательно, при работе с неизвестными объектами желатель-

но так варьировать пробой, наносимой на хроматограмму, чтобы получить величины хроматографических пятен алкалоидов ближе к площади пятна, соответствующего верхнему пределу рабочей концентрации.

Установив основные параметры в закономерности количественного определения алкалоидов *Vinca* по площади хроматографического пятна при хроматографировании на пластинках силуфола, был проведен ряд экспериментов в целях объективной оценки предлагаемого способа, используя в качестве анализируемых объектов отдельные фракции суммы алкалоидов из растений: *Vinca herbaceae*, *Vinca major*, *Vinca minor*.

Для расчета искомой концентрации алкалоида в хроматографическом пятне использовали формулу [5]:

$$X = \frac{(Y - Y_1) \cdot (X_2 - X_1)}{Y_2 - Y_1} + X_1,$$

где: X_1 — нижний предел концентрации соответствующего алкалоида в мкг, взятый по графику,

X_2 — верхний предел концентрации того же алкалоида в мкг,

Y — величина площади хроматографического пятна искомого алкалоида в мм²,

Y_1 — величина площади пятна, соответствующая нижнему пределу концентрации алкалоида, взятая по графику в мм²,

Y_2 — величина площади пятна, соответствующая верхнему пределу концентрации алкалоида, взятая по графику в мм².

Проведенные исследования подтвердили полную воспроизводимость предлагаемого нами способа количественного определения алкалоидов *Vinca*. Следует учесть, что в случае, если искомая величина площади пятна алкалоида на хроматограмме превысит или намного уступит по величине площадям, лимитируемым пределами верхних и нижних рабочих концентраций, то станет необходимым провести повторное хроматографирование и либо уменьшить или увеличить количество наносимых мл, либо провести разбавление исходных растворов алкалоидов.

Таким образом, проведенные исследования показали, что проводить количественное определение алкалоидов рода *Vinca* по площади пятна при хроматографировании на стандартных пластинках силуфола можно, используя в качестве реактивов для проявления пятен алкалоидов: 1% раствор церия-аммония сернокислого в концентрированной ортофосфорной кислоте и 0,1М раствор хлорного железа в 35% хлорной кислоте.

Точность определения отдельного результата приближается к условиям хроматографирования на бумаге [2].

Институт фармакохимии
им. И. Г. Кутателадзе АН ГССР

Поступило 5.VI.1974

3. შიჯი

Vinca-ს გვარის ზომიერად სახეობის ალკალოიდების რაოდენობითი განსაზღვრის ქრომატოგრაფიული მეთოდი

რეზიუმე

Vinca-ს სახეობის: *Vinca herbaceae*, *Vinca major*, *Vinca minor* ალკალოიდებზე ჩატარებულია ქრომატოგრაფიული გამოკვლევები, რომლებმაც გვიჩვენა, რომ სილუფოლის ფირფიტაზე ქრომატოგრაფიული ლაქის ფართო-

ბით შესაძლებელია ამ ალკალოიდების მთლიანი რაოდენობითი განსაზღვრა. ქრომატოგრაფირებისათვის მოწოდებულია სისტემები:

1. ბენზოლი-ეთილაცეტატი-მეთანოლი (2 : 3 : 1)
2. ბენზოლი-ეთილაცეტატი (2 : 3)
3. ბენზოლი-მეთანოლი (3 : 2)

ნაჩვენებია, რომ განსაზღვრული კონცენტრაციის ფარგლებში მყარდება სწორხაზოვანი თანაფარდობა ალკალოიდების კონცენტრაციის ლოგარითმსა და ქრომატოგრაფიული ლაქის ფართობს შორის, რაც გვაძლევს საშუალებას ჩავატაროთ რაოდენობითი განსაზღვრა. ამ მიზნისათვის გამოიყენება ფორმულა:

$$X = \frac{(Y - Y_1) \cdot (X_2 - X_1)}{Y_2 - Y_1} + X_1,$$

სადაც X_1 და X_2 — შესაბამისი ალკალოიდის ქვედა და ზედა კონცენტრაციები აღებული გრაფიკის მიხედვით, მკგ-ში.

Y_1 და Y_2 — აღნიშნული კონცენტრაციის შესაბამისი ფართობი აგრეთვე აღებული გრაფიკით მმ²-ში

Y — ქრომატოგრამაზე საპოვნი ალკალოიდის ფართობი მმ²-ში.

სილუფოლის ფირფიტაზე ალკალოიდების გამოსამკვლავებელ რეაქტივად მოწოდებულია კონცენტრირებულ ორთოფოსფორმეაჟაში გახსნილი 1%-იანი ცერეუმ-ამონიუმის სულფატის და 0,1 მოლ. რკინის ქლორიდის ხსნარები.

V. YU. VACHNADZE

CHROMATOGRAPHIC METHOD OF QUANTITATIVE DETERMINATION OF ALKALOIDS OF SOME TYPES OF VINCA

Chromatographic studies of alkaloids of types of Vinca: Vinca herbaceae, Vinca major, Vinca minor have shown that it is possible to make their quantitative determination while chromatographing on silufol plates over the area of the chromatographic spot. The following systems are suggested for chromatographing:

1. Benzene ethyl acetate-methanol (2:3:1)
2. Benzene ethyl acetate (2:3)
3. Benzene methanol (3:2)

It is shown that in the certain limits of concentration a linear dependence is established between the logarithm of alkaloid concentration in the spot on the chromatogram and its area, that dependence permits to make quantitative determinations using formula [5]:

$$X = \frac{(Y - Y_1) \cdot (X_2 - X_1)}{Y_2 - Y_1} + X_1$$

where X_1 and X_2 — are the limits of the lower and higher concentrations respectively, taken from the graph, in μg ,

Y_1 and Y_2 — are the areas, corresponding to the mentioned concentrations, also taken from the graph, in mm^2 .

Y — is the value of the area of the chromatographic spot of the sought for alkaloid in mm^2

The following reagents are suggested for alkaloid development at chromatographing on silufol plates: 1% solution of cerium ammonium sulphate in concentrated o-phosphoric acid and 0,1 M solution of chloric iron.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCE

1. K. V. Fisher, D. S. Parsons, L. A. Morrison. Nature, 161, 764, (1948).
2. С. А. Аронов. Изотопные методы в биохимии, М., 1959.
3. А. Г. Холодов, Прикладная биохимия и микробиология, № 1, 1971.
4. R. R. Ragis, C. r. Acad. Sci. № 6, 823, (1967).
5. И. А. Барене, Растительные ресурсы, вып. I, 1971.
6. M. Szumanska. Acta Polon. Pharm. № 4, 319, (1966).
7. А. А. Чернышкина. Автореферат кандидатской диссертации, Пермь, 1968.
8. М. С. Шипалов, Ю. М. Шилов, С. Д. Метиханов, Прикладная биохимия и микробиология, вып. 2, 1966.
9. З. П. Костенкова Е. В. Чичиро, Фармация, вып. 18, № 4, 39, (1969).
10. В. Ю. Вачнадзе, В. М. Маликов, К. С. Муджири, С. Ю. Юнусов, Химия природных соединений, 72, (1973).

УДК 543.54+546.882

Ц. Н. ГУДУШАУРИ, Ф. И. БРОУЧЕК

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ НИОБИЯ ОТ ЖЕЛЕЗА НА ФТОР-ФОРМЕ АНИОНИТА АВ-16

Проведенные нами исследования сорбционного поведения ряда элементов (Ti, W, Mo, V) на фтор-формах отечественных анионитов различной основности позволили установить возможность отделения ниобия от титана, вольфрама, молибдена и ванадия на фтор-форме анионита АВ-16 (диаметр колонки 1,6 см, высота слоя набухшего сорбента 6,5 см) с использованием в качестве элюентов 0,5 н раствора соляной кислоты или 3% раствора фтористого натрия (десорбция титана), 1% раствора едкого натра или смеси фтористого натрия с аммиаком в объемном соотношении 1:9 (десорбция вольфрама и молибдена) и $\geq 0,5$ н растворов соляной кислоты (десорбция ванадия) [1,2].

Однако наряду с этими элементами определению ниобия существующими в настоящее время фотометрическими методами мешает также железо, наиболее часто сопутствующее ему в природных и синтетических объектах [3, 4].

В настоящей работе приводятся результаты исследования сорбционного поведения железа (III) на фтор-формах анионитов АВ-16 и АВ-17 из виннокислых растворов с целью выяснения возможностей и подбора оптимальных условий для его хроматографического отделения от ниобия.

Все эксперименты проводились в динамических условиях путем фильтрации железосодержащего раствора ($C=0,2$ мг/мл, $pH=1,75$) через ионообменные колонки, заполненные фтор-формами соответствующих анионитов, и отбора фракций по 10 мл, в которых количественное содержание железа определялось фотометрическим методом [5].

Для получения информации о сорбционных и кинетических свойствах фтор-форм анионитов были построены представленные на рис. 1 выходные кривые сорбции железа при различных гидродинамических режимах работы сорбционных колонок. По полученным экспериментальным данным рассчитывались величины динамических сорбционных емкостей (ДСЕ) фтор-форм анионитов по железу, вполне достаточных для проведения хроматографических разделений.

С учетом состояния железа в виннокислых растворах и состава продуктов его взаимодействия с ионами фтора в кислых растворах можно предположить, что сорбция железа из виннокислых растворов на фтор-формах анионитов происходит за счет образования в фазе этих сорбентов смешанных тартратно-фторидных комплексов.

В следующей серии экспериментов изучалась десорбция железа из фтор-форм анионитов АВ-16 и АВ-17. Все эксперименты проводились в динамических условиях на колонках диаметром 1,6 см, с высотой слоя набухшего сорбента 6,5 см, через которые со скоростью фильтрации 1 мл/мин пропускали 5 мл виннокислого раствора железа ($C=0,2$ мг/мл, $pH=1,75$). После промывания колонок дистиллированной водой через них со скоростью фильтрации 5 мл/мин пропускали растворы исследуемых элюентов. При этом производился отбор фракций элюатов по 10 мл, в которых определялось количественное содержание железа.

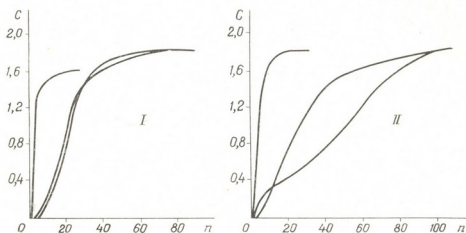


Рис. 1. Выходные кривые сорбции железа на фтор-формах анионитов АВ-16 и АВ-17 при различных скоростях потока. С—содержание элемента во фракциях фильтрата, мг/10 мл. n—номера фракций фильтрата (по 10 мл). I—анионит АВ-17; II—анионит АВ-16

В качестве элюентов исследовались растворы фтористого натрия (1—4%), едкого натра (1—10%), винной и соляной кислот. Как видно из экспериментальных данных, наиболее эффективным из изученных элюентов является соляная кислота, которая при концентрациях $\geq 0,5$ н практически количественно десорбирует железо (III) из обоих анионитов.

Вследствие того, что анионит АВ-16 оказался более перспективным в качестве сорбента, в дальнейшем все эксперименты по отделению ниобия от железа проводились на фтор-форме анионита АВ-16.

ОТДЕЛЕНИЕ НИОБИЯ ОТ ЖЕЛЕЗА

На основании полученных экспериментальных данных нами был разработан следующий метод разделения ниобия и железа: раствор, содержащий по 1 мг ниобия и железа, со скоростью фильтрации 1 мл/мин пропускается через колонку со фтор-формой анионита АВ-16 с диаметром 1,6 см и высотой слоя сорбента 6,5 см. После промывания колонки 10—15 мл дистиллированной воды, через нее пропускаются 100 мл 0,5 н раствора соляной кислоты со скоростью фильтрации 5 мл/мин (элюирование железа), а затем 150 мл 2,5 н раствора соляной кислоты, содержащей 5 г/л фтористого натрия (элюирование ниобия).

Проверка разработанной методики производилась на модельных смесях при различных соотношениях изученных элементов. Результаты представлены в табл. 1 и на рис. 2.

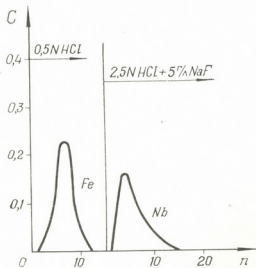


Рис. 2. Хроматографическое отделение ниобия от железа (по 1 мг) в модельных смесях на фтор-форме анионита АВ-16. С— содержание элемента во фракциях элюата, мг/10 мл. n—номера фракций элюата

Таблица 1
Определение железа в модельных смесях после отделения от ниобия на фтор-форме анионита АВ-16

№	Взято, мг		Определено в элюате Fe, мг	Относительная ошибка, %
	Nb	Fe		
1	1,0	1, 0	1,038	+3,8
2	1,0	0, 5	0,5	0,0
3	1,0	0, 25	0,254	+1,6
4	1,0	0,100	0,101	+1,0

Предложенный в настоящей работе метод разделения ниобия и железа легко осуществим, отличается простотой и легкостью выполнения, обеспечивает достаточную точность конечных определений, что позволяет рекомендовать его для использования в практике химического анализа.

Грузинский политехнический институт им. В. И. Ленина

Поступило 11.VI.1974

ც. ლუღუზაშვილი, ფ. ბროშჩიანი

ნიობიუმის ქრომატოგრაფიული დაცილება რკინისაგან ანიონიტ
AB-16-ის ფორ-ფორმად

რეზიუმე

დინამიურ პირობებში შესწავლილია რკინის სორბციის და დესორბციის პროცესები ლვინისმკვახე სხარებიდან AB—16 და AB—17 ანიონიტების ფტორ-ფორმებზე. რკინის შემცველ სხარად გამოყენებულია ლვინისმკვახე სხარო, რომელიც შეიცავდა 0,2 მგ/მლ რკინას (pH 1,75). შერჩეულია სორბციული



სვეტების მუშაობის ოპტიმალური ჰიდროდინამიური პირობები (სიმაღლე 6,5 სმ, დიამეტრი 1,6 სმ). სორბციის გამოსავალი მრუდების აგების მეთოდით განსაზღვრულია აღნიშნული ანიონიტების დინამიური სორბციული ტევადობა რკინის განტომამდე.

ელუენტების სახით შესწავლილია ნატრიუმის ფტორიდის (1—4%), მწვავე ნატრიუმის (1—10%), ღვინისმკვავას და მარილმკვავას ხსნარები.

დადგენილია, რომ შესწავლილ სისტემაში რკინისათვის (III) ყველაზე ეფექტიურ სორბენტს წარმოადგენს ანიონიტი AB—16 და ელუენტს კი — მარილმკვავას 0,5 ნორმალური ხსნარი.

მიღებული შედეგების და ნიობიუმის იმავე სისტემაში სორბციის და დესორბციის შესწავლის არსებული მასალების საფუძველზე შემუშავებულია ნიობიუმის და რკინის (III) დაცილების ქრომატოგრაფიული მეთოდი ანიონიტ AB—16-ის ფტორ-ფორმაზე.

ნიობიუმის და რკინის (III) საანალიზო ნარევი სორბირდება ანიონიტ AB—16-ის ფტორ-ფორმაზე ღვინისმკვავა ხსნარიდან (pH 1,75). შემდეგ რკინის ელუირება ხდება 0,5 N მარილმკვავას ხსნარის 100 მლ-ით, ხოლო ნიობიუმის ელუირება — 5 გ/ლ ნატრიუმის ფტორიდის შემცველი 2,5 N მარილმკვავას ხსნარის 150 მლ-ით.

შემუშავებული მეთოდი შემოწმებულია მოდელურ ნარევებზე ნიობიუმის და რკინის (III) სხვადასხვა შეფარდებისას.

Ts. N. GUDUSHAURI, F. I. BROUCHEK

CHROMATCGRAPHIC SEPARATION OF NIOBIUM FROM IRON IN THE FLUORINE FORM OF ANICNITE AB-16

Processes of sorption and desorption of iron (III) from tartrated solutions on fluorine forms of anionites AB-16 and AB-17 were studied under dynamical conditions. Tartrated solution with the content of iron (III) of 0.2mg/ml and pH 1.75 was used as iron containing solution. Optimum hydrodynamical conditions for operation of sorption columns (height 6.5 cm., diameter 1.6 cm) were found. Values of dynamical sorption capacities of these anionites till iron overshoot were found by the method of plotting sorption yield curves.

Solutions of sodium fluoride (1—4%), sodium hydrate (1—10%), tartaric and hydrochloric acids were used as eluents.

It was established that in the studied system most effective sorbent for iron (III) is anionite AB-16 and most effective eluent is 0.5N solution of hydrochloric acid.

The obtained data together with the available results on sorption and desorption of niobium from tartrated solutions on fluorine form of anionite AB-16 permitted to work out a chromatographic method of niobium separation from iron (III) on fluorine form of anionite AB-16. The method consists in sorption of a mixture of niobium and iron (III) from tartrated solution on fluorine form of anionite AB-16 and the following elution of

iron (III) and niobium, respectively by 100 ml 0.5 N solution of hydrochloric acid and 150 ml 2.5 N solution of the same acid, containing 5 g/l of sodium fluoride.

The worked out method was verified on model mixtures with different content of iron (III) and niobium.

ლიტერატურა—ЛИТЕРАТУРА—REFERENCES

1. Ф. И. Броучек, Ц. Н. Гудушаури. Сообщения АН ГССР, 70, № 1, (1973).
2. Ц. Н. Гудушаури, Ф. И. Броучек. Сообщения АН ГССР, 70, № 3, (1973)
3. W. R. Schoeller, The Analytical Chemistry of Tantalum and Niobium. Chapman and Hall Ltd. London, (1937).
4. И. П. Алимариц, Р. А. Подвальная. Журнал аналит. химии, 1, 30, (1946).
5. Sagwell, Cunningham. Ind. Eng. Chem. An. Ed., 9, 67, (1937).

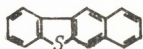
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.732:542.945.27:665.63

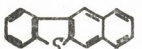
Л. Д. МЕЛИКАДЗЕ, Д. Д. ГВЕРДЦИТЕЛИ

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ НЕФТИ

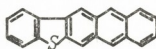
Ранее было показано, что из ряда гетероциклических конденсированных ароматических соединений, содержащих тиофеновое кольцо, под действием металлического лития при комнатной температуре способны десульфироваться только лишь четырех- (I, II) и пятиядерные (III) соединения с образованием соответствующих ароматических углеводородов [1,2].



(I)



(II) CH₃



(III)



(IV)



(V)

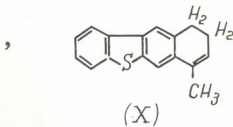
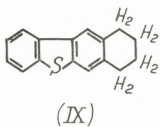
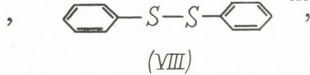
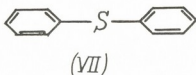


(VI)

Одно- (IV), двух- (V) и трехядерные (VI) системы — производные тиофена, сульфиды (VII), дисульфиды (VIII), а также частично гидрированные четырехядерные конденсированные ароматические соединения, содержащие тиофеновое кольцо, например, 7, 8, 9, 10-тетрагидробензонафто-тиофен (IX) и 7-метил-9,10-дигидробензо-(b)-нафто-(2,3-d)-тиофен (X) в тех же условиях не десульфировуются.

Таким образом, реакция десульфирования металлическим литием оказалась специфической для четырех- и пятиядерных систем, содержащих тиофеновое кольцо.

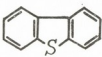
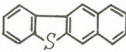
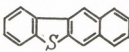
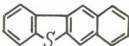
В связи с этим, мы задались целью выяснить возможность использования указанной специфической реакции десульфирования четырех- и пятиядерных конденсированных ароматических тиофеновых соединений для обнаружения в нефти аналогичных структур. Наличие в нефти тиофеновых соединений с одним и двумя конденсированными ароматическими кольцами [3] дает основание к предположению, что



она может содержать и более высокомолекулярные ароматические гетероциклические соединения с тиофеновым кольцом.

Для выяснения этого вопроса нам предварительно пришлось установить возможность осуществления указанной специфической реакции десульфирования соответствующих конденсированных ароматических соединений, содержащих тиофеновое кольцо, в присутствии углеводородов нефти. Исходя из этого, нами проведены опыты по десульфированию индивидуальных трех- и четырехядерных конденсированных ароматических соединений, содержащих тиофеновое кольцо, в среде углеводородов.

Опыты проводились в следующих вариантах:

1.  + вазелиновое масло + металлический литий
2.  + вазелиновое масло + металлический литий
3.  + фракция нефти (т. кип. °С 400—450) + металлический литий
4.  + полугудрон нефти + металлический литий

При этом было взято соотношение компонентов 1:3:8 соответственно.

О реакции десульфирования судили на основе содержания общей серы в исследуемой модельной смеси до и после обработки металлическим литием. По разности содержания общей серы оценивали степень десульфирования в %.

В первом варианте, после обработки реакционной смеси металлическим литием, как и ожидалось, был получен неизменившийся дитиофен.

Во 2-ом варианте элиминирование серы имело место на 99,9%.

В 3-ем варианте сера элиминировалась на 50,8%, а в 4-ом варианте на 58,6%.

Таким образом, в смесях, содержащих четырехядерные конденсированные ароматические системы, как и следовало ожидать, наблюдается специфическая реакция элиминирования серы и в этом отношении присутствие в реакционной среде углеводородов нефти препятствия не оказывает. В случае трехкольчатой системы дибензотиофена реакция не имела места.

Результаты проведенных исследований позволили перейти к непосредственному изучению высокомолекулярной части сернистых нефтей.

Для исследования были взяты мазуты (остатки выше 300°C), полугудроны (остатки выше 450°C) и высококипящие фракции высокосернистых нефтей Арлаво-Чекмагушского (БАССР) и Шугуревского (ТАССР) месторождений.

Необходимые данные, характеризующие изучаемые нефтяные продукты и приведенные в таблице 1, свидетельствуют о том, что часть сернистых соединений нефти десульфируется под действием металлического лития. Это дает основание утверждать, что они представляют собой четырех- и пятиядерные системы, содержащие тиофеновое кольцо.

Идентификация ароматических углеводородных структур, образующихся в результате десульфирования соответствующих гетероциклических конденсированных ароматических систем нефти, с тиофеновым кольцом намечается в будущем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Действие металлического лития на искусственные модельные системы осуществлялось в следующих условиях. В толстостенную склянку загружали 1,5 г (0,007 моля) бензо-(b)-нафто-(2,3-d)-тиофена, 40 мл вазелинового масла, 40 мл смеси бензола (не содержащего тиофена) и абсолютного эфира (1:1) и несколько стеклянных шариков. Воздух из сосуда вытесняли током сухого азота. Далее в реакционный сосуд вносили стружку 0,4 г (0,056 моля) лития. Смесь встряхивалась в течение 50 часов при комнатной температуре (через 6 часов появляется светлокрасная окраска, переходящая в коричневую). Затем смесь фильтровали в атмосфере сухого азота через металлическую сетку (при этом отделено 0,17 г непрореагировавшего лития) и обрабатывали водой. Бензольно-эфирный раствор промывали несколько раз водой и высушивали сульфатом натрия. После отгонки растворителя из остатка выделен β -фенилнафталин с т. пл. 99—102°. По данным литературы [5], т. пл. 101—102°. Элементарный состав реакционной смеси в %: С 86,20, Н 13,50, S 0,35. После обработки I металлическим литием в остатке сера не обнаружена. Найдено в %: С 87,20, Н 12,80.

При аналогичной обработке дибензотиофена получен исходный продукт с т. пл. 96—99°. Данные литературы [6] — 99°. До начала реакции найдено в % — С 85,82; Н 13,53; S 0,62, после обработки найдено в % — С 85,96; Н 13,38; S 0,60. Аналогично проведено элиминирование серы из нефтепродуктов.

Перегонка нефти и получение соответствующих продуктов осуществлялись при пониженном давлении (2 мм). Максимальная температура нагрева нефти не превышала 220°C.

Таким образом, проведенным исследованием показана возможность использования специфической реакции десульфирования металлическим литием четырех- и пятиядерных гетероциклических конден-

Характеристика изучаемых нефтепродуктов

№№ п/п.	Наименование нефти	Температура—пределы кипения °С	d_4^{20}	n_D^{20}	Молекулярный вес*	Содержание серы в %		% эмульгированной серы
						до обработки металлами, литием	после обработки металлами, литием	
1	Норийская	540—560	1,1026	1,6781	307	0,75	0,11	85,2
2	Арлано-Чекмагушская	360—400	0,9289	1,5020	452,2	2,93	1,91	34,9
3	Арлано-Чекмагушская	400—450	0,9449	1,5160	337,4	3,24	1,94	40,1
4	Арлано-Чекмагушская	остаток выше 300	—	—	408,7	3,27	0,82	74,9
5	Шугуревская	остаток выше 300	—	—	445,4	3,76	0,60	84,0
6	Арлано-Чекмагушская	полугудрон. остаток выше 450	—	—	771,2	3,82	1,78	53,4

* М. в. определяли эбулиоскопическим методом.

** Серу определяли по методу М. О. Коршун и Н. Э. Гельман

сированных ароматических соединений, содержащих тиофеновое кольцо, для установления наличия в нефти аналогичных соединений.

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

Поступило 31.V.1974

ლ. მელიქაძე, ლ. ზვარციანი

ნავთობში უხეხავალი გოგირდნაერთების გამოკვლევა

რეზიუმე

თიოფენის ბირთვის შემცველი კონდენსირებული ჰეტეროციკლური ნაერთებიდან მეტალური ლითიუმის მოქმედებით (ოთახის ტემპერატურაზე) მხოლოდ ოთხ- და ხუთბირთვიანი სისტემები განიცდიან დესულფირებას შესაბამისი არომატული ნაერთების წარმოქმნით. თიოფენი, ორ- და სამბირთვიანი სისტემები, აგრეთვე სულფიდები და დისულფიდები იგივე პირობებში დესულფირებას არ განიცდიან.

დესულფირების რეაქციის გამოკვლევამ ხელოვნურ მოდელურ ნარეგებზე გვიჩვენა, რომ ნახშირწყალბადური არც არ უშლის ხელს ბენზო-/ბ/-ნაფტო-/2,3-d/-თიოფენის დესულფირებას. დიბენზოთიოფენი ამ პირობებში არ დესულფირდება. ხელოვნურ მოდელურ ნარეგებად გამოყენებული იყო ხსნარი დიბენზოთიოფენისა და ბენზო-/ბ/-ნაფტო-/2,3-d/-თიოფენისა პარადინის ზეთში და ნავთობის 400—450° ფრაქციაში.

შესწავლილი იქნა აღნიშნული რეაქცია ნორიოს, არლანო-ჩეკმაგუშის და შუგურევის ნავთობების ზეთის ფრაქციებზე და მათ ნახევრადგუდრონებზე. დადგინდა, რომ მეტალური ლითიუმის მოქმედებით მათში შემავალი გოგირდნაერთების ნაწილი განიცდის დესულფირებას. ამით ნაჩვენებია, რომ საკვლევი ნავთობების დესულფირებადი გოგირდნაერთები წარმოადგენენ თიოფენის ბირთვის შემცველ ოთხ- და ხუთბირთვიან არომატულ სისტემებს.

L. D. MELIKADZE, D. D. GVERDTSITELI

ON STUDIES OF SULPHUROUS COMPOUNDS OF OIL

Of heterocyclic condensed aromatic compounds, containing a thiophene ring, only four- and five-nuclear compounds can be desulphurated by metallic lithium with formation of respective aromatic hydrocarbons. Thiophene as well as two- and three nuclear condensed derivatives of thiophene, sulphides and disulphides cannot be desulphurated under the same conditions.

Studies of the reaction of desulphuration with artificial model systems: solutions of dibenzothiophene (I) and benzo-(b)-naphtho-(2,3-d)-thiophene (II) in paraffin oil and in the 400—450°C oil fraction have shown that the presence of hydrocarbon medium does not prevent desulphuration reaction II. I, as one should expect, is not desulphurated.

Studies of the above-given reaction with oil fractions and with the remnants of fractionation of high sulphur Arlano-Chekmagush and Shugurev oils have shown that some sulphurous compounds can be desulphurated.

The obtained results give the grounds to state that desulphurated sulphurous compounds of the investigated objects are four- and five-nuclear aromatic systems with a thiophene ring.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Д. Д. Гвердцители, В. П. Литвинов. Изв. АН СССР, сер. хим. 6, 1340 (1970).
2. Д. Д. Гвердцители, Автореферат канд. дисс. М., 1970.
3. Я. Б. Чертков, В. Г. Спирин, «Сернистые и кислородные соединения нефтяных дистиллатов», изд. «Химия», М., 1971.
4. С. Р. Сергиенко «Высокомолекулярные соединения нефти», изд. «Химия», М., 1964.
5. H. Lilman A. Jacoby, J. Org. Chem., 3, 108 (1938).
6. N. Campbell, D. Kidd, J. Chem. Soc., 2154 (1954).



УДК 541.6:541.128

Х. И. АРЕШИДЗЕ, Г. О. ЧИВАДЗЕ, Ц. И. НАСКИДАШВИЛИ

ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ЦЕОЛИТОВ МАРГАНЦЕВОЙ ФОРМЫ ТИПА X, Y И ЭРИОНИТА В РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО АММОНИЛИЗА ОЛЕФИНОВ СОСТАВА C₃-C₄

Высокая каталитическая активность и избирательная способность цеолитов стимулировали их интенсивное исследование в области катализа. Однако в реакции окислительного аммонолиза цеолиты мало изучены. В литературе встречается всего несколько работ [1—3], в которых в качестве катализатора окислительного аммонолиза ароматических углеводородов и олефинов применены цеолиты цинковой и железной форм.

В настоящей работе исследованы каталитические свойства марганцевой формы синтетических цеолитов типа X, Y и эрионита в реакции окислительного аммонолиза пропилена, н. бутиленов и изобутилена. Нас интересовало влияние отношения SiO₂/Al₂O₃ и реагирующих компонентов и степень ионного обмена в цеолитах на активность и селективность катализатора в той же реакции.

Исходные цеолиты NaX, NaY, KNaЭ были получены от Горьковского опытного завода ВНИИНП. Модифицирование их проводили путем ионного обмена с 0,2 н. растворами азотнокислого марганца. Степень замещения катионов в цеолитах регулировалась кратностью обработки.

Состав полученных образцов определялся химическим и пламеннофотометрическим методами. Степень замещения ионов натрия на ионы марганца составляла для цеолита X — 0,20; 0,36; 0,56 и 0,71; Y — 0,63; эрионита — 0,40, а отношение SiO₂/Al₂O₃ для X, Y, и Э соответственно 2,36; 4,24; 6,80.

Превращаемые олефины (пропилен, бутилен и изобутилен) были получены дегидратацией соответствующих спиртов на природном алюмосиликате (гумрин) при температуре 400°C и объемной скорости 1,5 час⁻¹.

Чистота превращаемых олефинов проверялась на хроматографе ХЛ-3 как это описано в нашей работе [4].

Опыты по окислительному аммонолизу олефинов проводились на проточной установке со стационарным слоем катализатора как это описано в работе [5]. Газообразные продукты освобождались от аммиака, периодически отбирались и анализировались. Жидкие продукты катализа сушились и анализировались на хроматографе ХТ-63.

Данные, полученные по окислительному аммонолизу олефинов, приведены в таблицах 1—3.

Результаты исследования показали (табл. 1), что на исходных образцах цеолитов NaX, NaY, KNaЭ реакция окислительного аммонолиза пропилена протекает с низким выходом акрилонитрила 1,3%. Преобладают реакции крекинга и глубокого окисления исходного углеводорода. Увеличение степени замещения иона натрия ионами марганца вызывает значительный рост каталитической активности цеолита в реакции окислительного аммонолиза пропилена.

Таблица 1
Условия и результаты окислительного аммонолиза пропилена
Отношение $C_3H_6:NH_3:O_2=1:2:6$; объёмная скорость подачи C_3H_6 60 час⁻¹,

№№ п/п	Температура опыта, °С	Степень превращения пропилена	Состав катализата вес. %					
			Ацетонитрил	Акрилонитрил	Акролеин	Синильная кислота	Ацетальдегид	Углекислый газ
NaX								
1	400	20,3	0,8	1,3	2,1	0,3	2,8	92,7
2	425	27,0	0,9	1,0	1,3	0,5	2,1	91,2
MnNaX								
3	400	25,3	13,7	51,2	2,9	5,7	2,8	23,7
4	425	33,6	14,2	56,1	2,1	6,0	1,8	19,8
5	450	39,5	15,7	54,0	1,0	6,2	1,6	21,5
NaY								
6	400	39,3	0,8	1,1	1,3	0,5	1,1	95,2
7	425	46,5	1,0	0,9	0,5	0,6	0,7	96,3
MnNaY								
8	400	41,7	14,4	43,7	1,8	5,5	3,2	31,4
9	425	49,6	15,7	41,2	1,1	5,9	2,2	33,9
10	450	56,9	16,9	38,3	1,0	6,4	1,7	35,7
KNaЭ								
11	400	44,1	1,2	0,7	1,1	0,6	1,3	95,1
12	425	62,4	1,3	0,5	0,6	0,8	0,5	96,3
MnKNaЭ								
13	375	39,5	16,5	37,4	1,6	4,8	4,0	35,7
14	400	50,6	19,0	28,3	1,0	5,7	4,0	42,0
15	425	56,3	23,0	20,0	0,8	6,1	2,5	47,6

Исследование показало, что с повышением температуры опыта от 375 до 400°C в катализате увеличивается содержание акрилонитрила. Дальнейшее увеличение температуры реакции снижает выход целевого продукта ввиду образования побочных продуктов.

Данные табл. 1 показывают, что максимальное количество акрилонитрила в катализате 56,1% получено на цеолите MnNaX при степени превращения 33,6%. По выходу акрилонитрила (20,0%) катализатор MnKNaЭ уступает катализатору MnNaX, но заметно превосходит его по степени превращения пропилена (56,3%).

Наряду с реакцией окислительного аммонолиза пропилена протекает реакция крекинга и окисления, в результате которой в продуктах реакции образуются низкомолекулярные нитрилы — ацетонитрил, синильная кислота, а также акролеин и ацетальдегид.

На цеолите MnKNaЭ при окислительном аммонолизе пропилена получается катализат с содержанием ацетонитрила 23%, тогда как в ана-

логичных условиях опытов на цеолитах MnNaX и MnNaY соответственно 14,2 и 15,7%, что, вероятно, вызвано различным отношением в них $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Полученные результаты дают основание предполагать, что активными центрами применяемого катализатора в реакции окислительного аммонолиза являются ионы марганца. Они так же как и кристаллическая решетка цеолита определяют специфику катализа на синтетических цеолитах.

Наряду с природой катиона, на каталитическую активность цеолита большое влияние оказывает степень обмена натрия на ионы марганца.

Исследование влияния степени замещения на каталитическую активность цеолита показало, что образцы со степенью обмена Na^+ на Mn^{2+} до 36% имеют низкую активность; при степени обмена 56% наблюдается резкий скачок активности, а дальнейшее повышение до 71,7% не влияет на активность катализатора (рис. 1).

Поведение катализатора MnNaX при степени ионного обмена выше 56% можно объяснить образованием активных центров, недоступных для молекул реагирующих веществ.

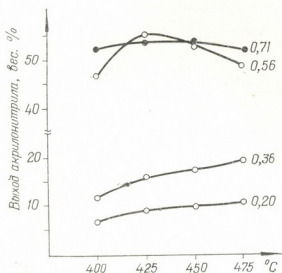


Рис. 1 Влияние степени замещения иона натрия на выход акрилонитрила (молярное отношение $\text{C}_3\text{H}_6:\text{NH}_3:\text{O}_2=1:2:6$)

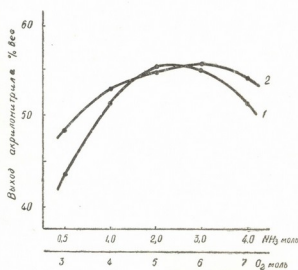


Рис. 2 Влияние добавок аммиака (1) и кислорода (2) на выход акрилонитрила при окислительном аммонолизе пропилена на цеолите MnNaX (температура опыта 425°C)

Изучено влияние молярного отношения аммиака к пропилену на выход продуктов реакции (рис. 2).

Введение аммиака в зону реакции в небольших количествах в сильной степени подавляет побочные реакции. Так, например, в значительной мере уменьшается выход продуктов глубокого окисления. Повышение содержания аммиака в реакционной смеси до 2 молей вызывает увеличение выхода акрилонитрила, максимальное количество которого наблюдается при подаче 2—3 молей аммиака и составляет 56,1%. Дальнейшее повышение количества аммиака вызывает снижение выхода нитрила от 56,1 до 51,0% (рис. 2).

Значительное влияние на характер протекания процесса оказывает и количество подаваемого кислорода в реакционную зону. Из данных, приведенных на рис. 3, видно, что с увеличением количества кислорода от 3 до 6 молей выход акрилонитрила увеличивается от 44

до 56,1%. Дальнейшее повышение содержания кислорода в меньшей степени сказывается на выход целевого продукта.

Значительное внимание в данной работе было уделено изучению окислительного аммонолиза бутиленов и изобутилена. С переходом от пропилена к бутилену резко меняется состав продуктов реакции.

В отличие от пропилена, который в результате реакции окислительного аммонолиза образует непредельный нитрил акриловой кислоты, бутилены в основном дают предельный нитрил масляной кислоты и в большом количестве низкомолекулярные нитрилы (табл. 2). Помимо этого в продуктах реакции найдены кислородсодержащие соединения, в основном альдегиды и углекислый газ. Наиболее высокая степень превращения бутиленов имеет место, как и в случае пропилена, когда в качестве катализатора применяется $MnKNaЭ$. Крекинг бу-

Таблица 2

Условия и результаты окислительного аммонолиза бутиленов

Отношение $n. C_4H_8:nNH_3:O_2=1:2:6$; объемная скорость подачи $n. C_4H_8$ 60 час⁻¹.

№№ п.п.	Температура опыта, °С	Степень превращения бутиленов, %	Состав катализата в вес. %								
			Ацетонитрил	Пропионитрил	Акрилонитрил	Бутиронитрил	Синильная кислота	Акролеин	Масляный альдегид	Углекислый газ	Неидентифицируемые
<u>MnNaX</u>											
1	400	34,4	16,3	6,1	6,5	7,3	2,5	3,8	2,7	52,8	2,0
2	425	40,0	18,9	5,3	6,0	6,2	2,9	3,0	1,2	53,2	2,3
3	450	49,2	20,1	4,1	4,9	5,0	3,3	1,9	1,3	56,7	2,7

тиленов проходит по простым связям, в результате чего в катализатах преобладает количество ацетонитрила, что указывает на преимущественный разрыв связи в середине молекулы бутена-1. Из-за меньшей термостабильности бутенов по сравнению с пропиленом, а также продуктов превращения, мы наблюдаем низкий выход бутиронитрила. При окислительном аммонолизе пропилена, количество акрилонитрила достигает 56,1%. Наиболее высокое содержание бутиронитрила (7,5%) получено при участии цеолита $MnNaX$ при 400°, а с увеличением температуры до 450° его количество снижается до 5,0%. При сравнении цеолитов различных типов в реакции окислительного аммонолиза бутиленов, выясняется, что наиболее крекирующим является катализатор $MnKNaЭ$, на котором при 400° количество бутиронитрила не превышает 3,0%. По-видимому, здесь немалую роль играют химический состав цеолитов и природа превращаемого углеводорода.

В реакции окислительного аммонолиза изобутилен, в отличие от бутиленов, ведет себя иначе (табл. 3). Если в случае бутилена максимальный выход нитрила с сохранением того же количества углеводородных атомов, что и у исходного сырья, на $MnNaX$ не превышает 7,3%, то в сравнимых условиях изобутилен дает 41,3% метакрилонитрила. С повышением температуры опыта повышается степень превращения изобутилена, аналогично пропилену и бутиленам. Но, в отличие от них, изобутилен, по-видимому, из-за своей разветвленной структуры претерпевает меньшее превращение на катализаторе марганцевой формы типа эрионита. Такое поведение катализатора на основе эрионита вызвано тем, что критический диаметр молекул изобутилена

Условия и результаты окислительного аммонолиза изобутилена. Отношение $iC_4H_8 : NH_3 : O_2 = 1 : 2 : 6$; объемная скорость подачи изобутилена 60 час⁻¹

№№ п/п	Температура опыта, °С	Степень превращения изобутилена, %	Состав катализата в вес. %					
			метакрилонитрил	метакролеин	ацетонитрил	синильная кислота	акрилонитрил	углекислый газ
			MnNaX					
1	400	29,6	41,3	1,9	16,0	3,8	2,1	34,9
2	425	37,0	37,2	1,6	17,2	4,0	2,3	37,7
3	450	42,4	31,5	1,2	18,4	4,1	2,0	42,8

больше 5,5Å [6], а эффективный диаметр пор эрионита лежит в пределах 4,5—5,4 Å [7]. Молекулы изобутилена не проникают во внутренние полости цеолита MnKNaЭ, а его превращение происходит на внешней поверхности кристаллов цеолита, что сказывается на степени превращения изобутилена.

Из данных табл. 3 видно, что активность цеолита MnNaX по выходу метакрилонитрила выше, чем цеолита MnKNaЭ.

В оптимальных условиях опытов на образцах MnNaX, MnNaY, MnKNaЭ выход метакрилонитрила соответственно составляет 41,3%; 35,4 и 23,4%. Наряду с этим увеличивается крекинг изобутилена, а содержание углекислого газа соответственно повышается 34,9; 39,4 и 49,1%.

В реакции окислительного аммонолиза олефинов исследованы каталитические свойства цеолитов типа X, Y и эрионита марганцевой формы.

Установлено, что цеолиты марганцевой формы типа Y и эрионита являются более крекирующими и менее селективными катализаторами по сравнению с цеолитами типа X.

Максимальные выходы нитрилов получаются на цеолите со степенью замещения 0,5—0,6 в молярном отношении реагирующих компонентов олефин: аммиак: кислород = 1:2:6.

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

Поступило 31.V.1974

პრ. არაშვიძე, ზ. ჩივაძე, ვ. ნასჭიღაშვილი

მანგანუმის ფორმის X, Y და ერიონიტის ტიპის სინთეზური ცეოლითების კვლევა C_3-C_4 რიგის ოლფინების შანვითი ამონოლიზის რეაქციაში

რეზიუმე

გამოკვლეულია მანგანუმის ფორმის X, Y და ერიონიტის სინთეზური ცეოლითების კატალიზური თვისებები პროპილენის, ნ. ბუთილენების და იზობუთილენის ჟანგვითი ამონოლიზის რეაქციაში. შესწავლილია ცეოლითებში SiO_2/Al_2O_3 -ის და მორეაგირე კომპონენტთა თანაფარდობა, აგრეთვე იონთა მიმოცვლის ხარისხის გავლენა ამ რეაქციაში კატალიზატორის აქტივობასა და სელექტიურობაზე. ნატრიუმის იონების ჩანაცვლების ხარისხი მანგანუმის

იონებზე შეადგენდა X ტიპის ცეოლითისათვის — 0,20; 0,36; 0,56 და 0,71; Y—0,63; ერიონიტისათვის — 0,40, ხოლო შეფარდება $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ X, Y და ერიონიტისათვის — შესაბამისად 2,36; 4,24 და 6,80;

ცდები ოლფინების ქანგვით ამონოლიზზე ტარდებოდა გამტარ სისტემაში სტაციონარულ კატალიზატორზე.

ნიმუშები Na^+ -ის Mn^{2+} -ზე მიმოცვლის ხარისხით 36%-მდე ხასიათდებოდნენ დაბალი აქტივობით: 56% მიმოცვლის ხარისხის დროს შეიმჩნეოდა აქტივობის მკვეთრი ზრდა, ხოლო შემდგომი გაზრდა 71,7%-მდე, არ ახდენდა გავლენას კატალიზატორის აქტივობაზე. მიღებული შედეგები იძლევიან საფუძველს ვივარაუდოთ, რომ ქანგვითი ამონოლიზის რეაქციაში გამოყენებული კატალიზატორების აქტიურ ცენტრებს მანგანუმის იონები წარმოადგენს.

ცდების ოპტიმალურ პირობებში გამოკვლეული ცეოლითებიდან ნიტრილების მაქსიმალური გამოსავლიანობა მიიღება MnNaX კატალიზატორზე. პროპილენის, ნ. ბუთილენების და იზობუთილენის შემთხვევაში შესაბამისად — 56,1%, 7,5%, 41,3%.

MnKNaE ცეოლითის გამოყენებისას პროპილენის ქანგვითი ამონოლიზით მიიღება 23% აცეტონიტრილის შემცველობის კატალიზატი, მაშინ როდესაც ცდების ანალოგიურ პირობებში MnNaX და MnNaY ცეოლითებში მიიღება შესაბამისად 14,2 და 15,7%, რაც ალბათ გამოწვეულია მათში $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -ის სხვადასხვა შეფარდებით.

KH. I. ARESHIDZE, G. O. CHIVADZE TS. I. NASKIDASHVILI

STUDIES OF SYNTHETIC ZEOLITES OF THE MANGANESE FORM TYPES X, Y AND OF ERIONITE IN THE REACTION OF OXIDIZING AMMONOLYSIS OF OLEFINS WITH THE COMPOSITION C_3-C_4

Catalytic properties of the manganese form of synthetic zeolites types X, Y and of erionite have been studied in the reaction of oxidizing ammonolysis of propylene, butene-1, butene-2 and isobutene. The effect of the ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ and of reacting components as well as of the degree of ionic exchange in zeolites on the activity and selectivity of the catalyst was investigated in the same reaction. The degree of substitution of sodium ions by manganese ions was for zeolite X—0.20; 0.36; 0.56 and 0.71; for Y—0.63; erionite —0.40; while the ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ for X, Y and E was 2.36; 4.24 and 6.80 respectively.

Experiments on oxidizing ammonolysis of olefines were performed with a flow device with a stationary layer of the catalyst.

Samples with the degree of exchange of Na^+ for Mn^{2+} till 0.36 have low activity at the degree of exchange of 0.56 there is a sharp jump of activity, while the further increase to 0,71 does not affect the catalyst activity. The obtained results give the grounds to assume that the active centres of the used catalyst in the reaction of oxidizing ammonolysis are manganese ions.

Of the studied zeolites under the optimum conditions of the experiments, the maximum amount of nitriles is obtained on the catalyst MnNaX , while



in the case of propylene, butene-1, butene-2 and isobutene they are 56.1%; 7.5%; 41.3% respectively.

In the presence of the zeolite MnKNaE, when oxidizing ammonolysis of propylene takes place, catalyzate is obtained with the content of acetonitrile of 23%, while under the similar conditions of the experiments with zeolites MnNaX and MnNaY there are 14.2 and 15.7% respectively, that is, probably, caused by different ratio SiO_2/Al_2O_3 in them.

ԼՐՈՇՈՂՈՒԹՅՈՒՆ— ЛИТЕРАТУРА— REFERENCES

1. K. Mole, E. Fischer. Chem. Technik, 20, № 10, 600, (1968).
2. Пат. США № 3231600.
3. Л. В. Скалкина, И. К. Колчин, Л. Я. Марголис, Н. Ф. Ермоленко, С. А. Левина, Л. Н. Малашевич. Кинетика и катализ, 12, № 1, 241, (1971).
4. Х. И. Арешидзе, Г. О. Чивадзе. Сообщения АН ГССР, 39, № 1, 59 (1965).
5. Х. И. Арешидзе, Г. О. Чивадзе, Г. И. Шецирули. Нефтехимия, 14 № 3, 456 (1974).
6. Д. В. Тимофеев. Кинетика адсорбции. Изд. АН СССР, М., 1962, стр. 192.
7. P. E. Eberly. Am. Mineralogist, 49, 47, (1964).

УДК 547,245+547,372.

И. М. ГВЕРДЦИТЕЛИ, Н. П. ГОРЕЛАШВИЛИ, Т. П. ДОКСОПУЛО

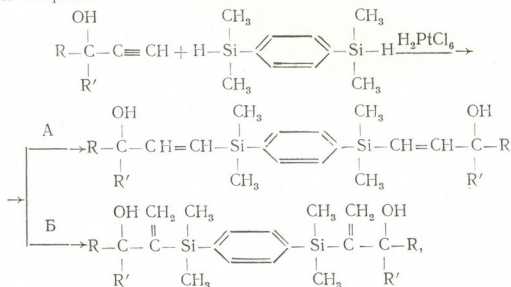
ДЕЙСТВИЕ 1,4-БИС-(ДИМЕТИЛСИЛИЛ) БЕНЗОЛА НА ТРЕТИЧНЫЕ АЦЕТИЛЕНОВЫЕ КАРБИНОЛЫ

Ранее [1,2] нами сообщалось о действии 1,4-бис-(диметилсилил)-бензола на некоторые моно- и диэтильные производные кремния и германия.

Представляло интерес исследование реакции действия 1,4-бис-(диметилсилил)бензола на ацетиленовые карбинолы.

А. Д. Петров, Л. Л. Шуковская и др. [3], исследуя действие триалкилсиланов на ацетиленовые спирты, показали, что присоединение протекает по двум направлениям, как по правилу Фармера, так и вопреки ему.

Настоящей работой было установлено, что и в нашем случае реакция гидросилилирования протекает, в основном, с образованием двух изомерных продуктов, соответствующих различному порядку присоединения 1,4-бис-(диметилсилил)бензола к исследуемым непредельным спиртам:

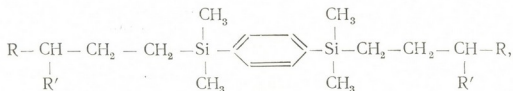


где А—R=R'=CH₃— I; R=CH₃, R'=C₆H₅ III

Б—R=R'=CH₃ II; R=CH₃, R'=C₆H₅ IV

Следует указать, что в соединениях I и III олефиновые группировки имеют трансoidalную структуру.

Но наряду с основным процессом гидросилилирования был обнаружен побочный процесс; в обоих случаях в малом количестве были выделены продукты следующего строения:



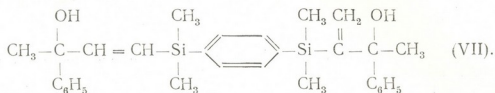
где $\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$ (V), $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$ (VI).

Ранее Г. Н. Королевой и В. О. Рейхсфельдом было обнаружено, что в реакциях гидросилилирования, наряду с продуктами присоединения по двойной связи, образуются и продукты гидрирования исходных непредельных соединений, что, по их мнению, протекает за счет водород кремнийгидридной группы силана.

В нашем случае гидрированию подвергаются либо продукты гидросилилирования I, II, III, IV веществ (в этом случае должен протекать одновременно и процесс восстановления гидроксильной группы), либо вещества, образующиеся (в процессе реакции) дегидратацией I, II, III и IV веществ.

Образование дегидратированных продуктов нередко отмечалось раньше [5] при действии тримещенных триалкилсиланов на непредельные оксисоединения.

Кроме вышеуказанного, в случае метилфенилацетиленил-карбинола выделен продукт несимметричного строения:



Полученные индивидуальные вещества были выделены методом адсорбционной хроматографии на колонке (адсорбент Al_2O_3 II акт., элюент — эфир: петр. эф. 4:1) и их строение было установлено с помощью методов ИК и ЯМР спектроскопии.

Идентификация полученных изомеров по ИК спектрам проведена по полосам валентных колебаний $\text{C}=\text{C}$ групп. Положение этого поглощения меняется от 1620 см^{-1} для групп $-\text{CH}=\text{CH}-$ и до 1600 см^{-1} , в группах $\text{C}=\text{CH}_2$ [3]. Использование области валентных колебаний $3000-3100 \text{ см}^{-1}$ для этих целей невозможно из-за наличия полосы поглощения ароматического кольца.

В спектрах соединений V и VI, в отличие от соединений I—IV, исчезают полосы двойных связей и гидроксильных групп и появляются полосы поглощения при 2930 и 2850 см^{-1} , а также при 1460 см^{-1} , которые обусловлены соответственно валентными и деформационными колебаниями CH групп в метиленовых группах.

Исследование ЯМР* спектров полученных соединений I—VII (рис. 1, 2, 3) показало наличие в области $0.80-0.20 \text{ м. д.}$ синглетных сигналов групп $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$. Во всех спектрах обнаруживаются также

* Спектры ЯМР сняты на спектрометре высокого разрешения Регкин Elmer R-12. Все спектры сняты в CCl_4 .

синглеты метильных групп с химическими сдвигами порядка 1,14—1,48 м. д. и сигналы фенильной группы в области 6,53—7,40 м. д.

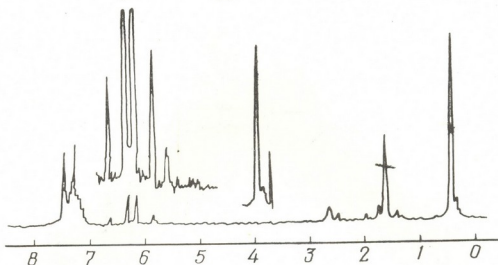


Рис. 1. Спектр ЯМР п-бис-(диметил-3-фенилбутен-1-ол-3-ил (силл)-фенилена)

Для соединений I, III (рис. 1) имеются дублеты, расположенные в интервале 5,85—6,18 м. д., которые свидетельствуют о наличии

в молекуле трансoidalной винильной группировки $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C}=\text{C} \\ | \\ \text{H} \end{array}$, где константа спин-спинового взаимодействия олефиновых протонов $J=19$ гц.

В соединениях II, IV (рис. 2) наличие фрагмента $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ || \\ \text{C} \end{array}$ подтверждается дублетами с химическими сдвигами 5,31—5,81 м. д., где константа спин-спинового взаимодействия геминальных протонов $J=1,8$ гц.

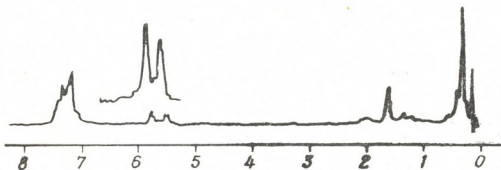


Рис. 2. Спектр ЯМР п-бис-(диметил-2-фенил-1-метилпропан-ол-2-ил (силл) фенилена)

В ЯМР спектрах V, VI соединений не обнаруживаются сигналы для протонов двойных связей и гидроксильных групп. В спектрах имеются сигналы в интервале 0,68—0,77 м. д., характерные для $-\text{CH}_2-$ групп, что согласуется со структурой полученных веществ.

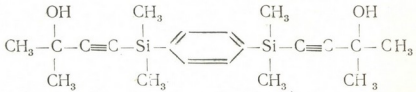
Спектр соединения VII (рис. 3) отличается от других наличием

геминальных $\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ || \\ -\text{C}- \end{matrix}$ и вицинальных $\begin{matrix} \text{H} \\ | \\ -\text{C}=\text{C}- \\ | \\ \text{H} \end{matrix}$ дублетных сигналов с одинаковой интенсивностью в области 4,81—6,13 м. д.
 Константа спин-спинового взаимодействия вицинальных протонов $J=19$ гц, а геминальных $J=1,8$ гц.



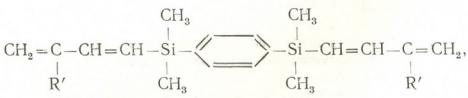
Рис. 3. Спектр ЯМР п-(диметил)-3-фенилбутен-1-ол-3-ил (силил)-(диметил)-2-фенил-1-метилпропан-ол-2-ил (силил) фенилена

Строение I соединения было подтверждено также встречным синтезом. Было проведено селективное гидрирование следующего соединения:



ИК спектры и свойства обоих веществ совпали.
 Для исследования реакционной способности функциональных групп I и III веществ, были изучены реакции дегидратации и гидрирования.

Оба вещества легко дегидратировались над KHSO_4 , в результате чего были выделены кремнийорганические тетраеновые углеводы с п-фениленовым мостиком между атомами кремния:

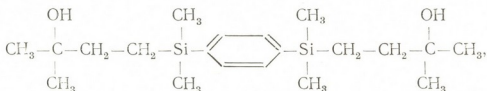


где $\text{R}'=\text{CH}_3$ [VIII] и $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$ [IX], которые легко полимеризовались.

При изучении реакции гидрирования оказалось, что I соединение легко гидрируется над Pd/CaCO_3 с образованием соответствующего насыщенного соединения

Физические константы продуктов гидросилирования

№ соеди- нений	Название соединений	Т кип. и Т плав.	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		Найдено			Формула	Вычислено			Выход (в %)
					найде- но	вычис- лено	C	H	Si		C	H	Si	
I	п-бис-/диметил-/3-метилбутен-1-ол-3-ил/силл/фенилен	Т. пл. 85—86°C	—	—	—	—	66,29	9,39	15,47	C ₂₀ H ₃₂ Si ₂ O ₂	67,13	8,86	14,99	65
II	п-бис-/диметил-/2-метил-1-фетилен-пропан-ол-2-ил/силл/фенилен	Т. пл. 69—70°C	—	—	—	—	66,26	9,39	15,47	C ₂₀ H ₃₂ Si ₂ O ₂	67,01	8,83	15,31	15
III	п-бис-/диметил-/3-фенилбутен-1-ол-3-ил/силл/фенилен	Т. пл. 62—63°C	—	—	—	—	74,07	7,81	11,52	C ₂₀ H ₂₈ Si ₂ O ₂	74,20	7,74	11,25	45
IV	п-бис-/диметил-/2-фенил-1-метилен-пропан-ол-2-ил/силл/фенилен	—	1,5643	1,0318	152,066	153,4	74,07	7,81	11,52	C ₂₀ H ₂₈ Si ₂ O ₂	74,34	7,65	10,90	20
V	п-бис-/диметил-/3-метил-бутан-силл/фенилен	Т. пл. 82—83°C	—	—	—	—	71,85	11,37	16,76	C ₂₀ H ₃₀ Si ₂	71,60	10,90	16,12	4
VI	п-бис-/диметил-/3-фенил-бутан-ил/силл/фенилен	Т. пл. 49—50°C	—	—	—	—	78,25	9,17	12,22	C ₂₀ H ₂₈ Si ₂	78,45	9,22	11,81	5
VII	п-/диметил-3/фенилбутен-1-ол-3-ил-силл-/диметил-/2-фенил-1-метилен-пропан-ол-2-ил/силл/фенилен	—	1,5573	1,0280	152,09	151,58	74,07	7,81	11,52	C ₂₀ H ₂₈ Si ₂ O ₂	74,41	7,56	10,95	10
VIII	п-бис-/диметил-/3-метил-бутадиен-1,3-ил/силл/фенилен	Т. кипения 185°C	1,5390	0,9270	110,132	109,52	73,62	9,20	17,17	C ₂₀ H ₂₈ Si ₂	73,63	9,51	17,48	70
IX	п-бис-/диметил-/3-фенил-бутадиен-1,3/силл/фенилен	—	1,5870	1,0481	142,9	143,2	80	7,55	12,44	C ₂₀ H ₂₈ Si ₂	79,72	7,43	11,94	80
X	п-бис-/диметил-3-метил-бутан-ол-2-ил-силл/фенилен	Т. пл. 89°C	—	—	—	—	65,57	10,38	15,30	C ₂₀ H ₃₀ Si ₂ O ₂	65,51	9,85	15,33	95



ა III не гидрировалось ни над Pd/CaCO₃ и ни над Ni Ренея.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Действие 1,4-бис-(диметилсилил)бензола на диметилацетиленилкарбинол. В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой и обратным холодильником, помещали 8,4 г (0,1-г-моль) диметилацетиленил карбинола 9,5 г (0,05 г-моль) 1,4-бис-(диметилсилил)-бензола и 0,2 мл 0,1 М H₂PtCl₆ в изопропиловом спирте. Реакция началась через 30 мин, и протекала при слабом саморазогревании. Для завершения реакции реакционную смесь нагревали в течении 8 часов на водяной бане. Разгонкой в вакууме и перекристаллизацией в петролейном эфире было выделено кристаллическое вещество I белого цвета. II и V вещества были выделены методом адсорбционной хроматографии на колонке (адсорбент—окись алюминия II активности, элюент — система растворителей эфир: бензол: петр. эф. — 1,5:1:1).

Константы и результаты элементного анализа всех полученных соединений представлены в таблице I.

Действие 1,4-бис-(диметилсилил)бензола на метилфенилацетиленилкарбинол. В аналогичных условиях брали 14,6 г (0,1 г-моль) метилфенилацетиленилкарбинола, 9,7 г (0,05 г-моль) 1,4-бис-(диметилсилил)бензола и 0,2 мл 0,1 М H₂PtCl₆ в изопропиловом спирте.

Вещества III, IV, VI были выделены адсорбционной хроматографией на колонке (адсорбент окись алюминия II акт., элюент—эфир: петр. эф. 4:1).

Дегидратация п-бис-(диметил)-3-метилбутен-1-ол-3-ил(-силил)фенилена. В колбу Клайзена помещали 4,4 г соединения [I] и 1,5 г бисульфата калия. Содержимое колбы нагревали при 70—80°C 2 часа и перегоняли в вакууме. Выделено 2,8 г кремнийуглеводорода [VIII].

В аналогичных условиях проводили дегидратацию п-бис-(диметил)3-фенилбутен-1-ол-3-ил(силил)-фенилена. Полученный кремнийуглеводород был выделен хроматографическим методом.

Гидрирование п-бис-диметил-(3-метилбутен-1-ол-3-ил(-силил)фенилена, 1,81 г вещества [I], 50 г абсолютного спирта и 0,5 г Pd/CaCO₃, были помещены в колбу для гидрирования. Было поглощено 248 мл водорода. Содержимое колбы отфильтровывали и после отгонки спирта оставшееся вещество (X) перекристаллизовывали из петролейного эфира.

Тбилисский государственный университет

Поступило 26.V.1974

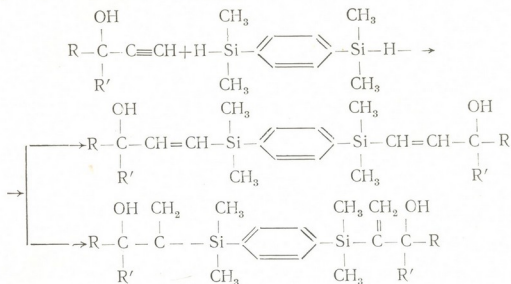
О. ზვარცხითელი, ნ. გორალაშვილი, თ. დოგოვაშვილი

1,4-ბის-დიმეთილსილილ-ბენზოლის მოქმედება მესამეულ აცეტილენურ კარბინოლზე

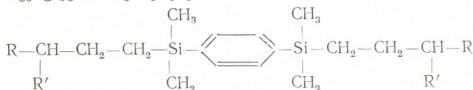
რეზიუმე

შესწავლილია 1,4-ბის-დიმეთილ-სილილ-ბენზოლის მოქმედება დიმეთილ-და მეთილფენილაცეტილენილ კარბინოლებზე სპეიერის კატალიზატორის (H₂PtCl₆) თანდასწრებით.

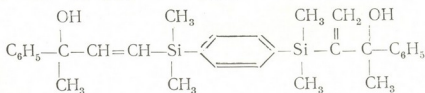
დადგენილია, რომ ჰიდროსილირების რეაქცია ძირითადად მიმდინარეობს ორი იზომერული ნივთიერების წარმოქმნით, რომლებიც წარმოადგენენ 1,4-ბის-დიმეთილსილილ-ბენზოლის აცეტილენურ სპირტებთან სხვადასხვა რიგით მიერთების პროდუქტებს:



ჰიდროსილირების ძირითად რეაქციასთან ერთად შემჩნეული იყო თანამდე პროცესი; ორივე შემთხვევაში მცირე რაოდენობით გამოყოფილია შემდეგი აგებულების ნივთიერებები:



მეთილფენილაცეტილენილ კარბინოლის შემთხვევაში გამოყოფილია ასევე არასიმეტრიული აგებულების პროდუქტი



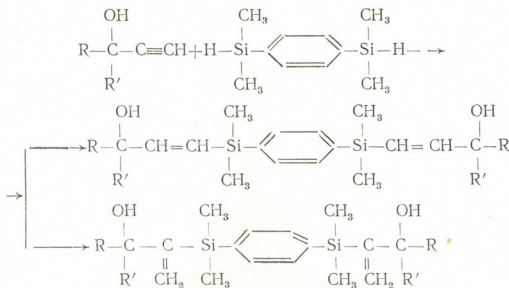
მიღებული ინდივიდუალური ნივთიერებები გამოყოფილია ადსორბციული ქრომატოგრაფიული მეთოდით (სვეტზე, ადსორბენტი II აქტიობის Al_2O_3) და მათი აგებულება დადგენილია იწ და ზმრ სპექტროსკოპიით.

I. M. GVERDTSITELI, N. P. GORELASHVILI, T. P. DOKSOPULO

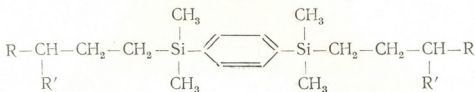
ACTION OF 1-4-BIS-DIMETHYLSILIL-BENZENE ON TERTIARY ACETYLENE CARBINOLS

Reaction of 1-4-bis-dimethylsilil-benzene with dimethyl- and methylphenylacetylene carbinols is studied in the presence of Speier's catalyst.

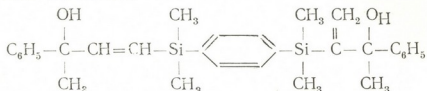
It is established that the reaction of hydrosilyling proceeds, in the main, with formation of two isomeric products, corresponding to different order of adding of 1-4-bis-dimethylsilil-benzene to acetylene alcohols:



But, in addition to the main process of hydrosilylation, a side effect is found; in the both cases small amounts of the following structure were isolated:



In the case of methylphenylacetylenecarbinol the product of asymmetric structure was isolated:



The obtained individual substances were isolated by the method of adsorption chromatography (adsorbent Al_2O_3 of II activity on the column), and their structures were established by using IR and NMR spectroscopy.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. И. М. Гвердцители, М. С. Мелуа, Т. П. Доксопуло, Сообщения АН ГССР, 66, № 1, 77—80 (1972).
2. И. М. Гвердцители, Нгуен Данг Куанг, Т. П. Доксопуло, Сообщения АН ГССР, 72 № 2, 353—355 (1973).
3. Л. Л. Щуковская, Р. И. Пальчик, А. Д. Петров, ДАН СССР, т. 160 № 3, 621—624 (1965).
4. Г. Н. Королева, В. О. Рейхсфельд, Ж. общ. химии, т. 37, вып. 12, 27—68 (1967).
5. И. М. Гвердцители, Т. П. Доксопуло, ДАН СССР, т. 145 № 4, 789—791 (1962).
6. В. П. Кузнецова, Н. П. Сметанкина, Ж. общ. химии, т. XXXV, вып. 5, 913—916 (1965).
7. Дж. Эмили, Дж. Финей, Л. Сатклейфф, Спектроскопия ЯМР высокого разрешения, М., 1969, т. 2, 432, 435.
8. Л. А. Казицина, Л. Б. Кублетская, Применение УФ, ИК и ЯМР спектроскопии в органической химии, М., (1971), 25, 29, 33.
9. Р. Баибль, Интерпретация спектров ЯМР, М., (1971), 49.

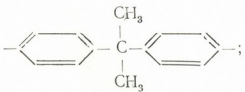
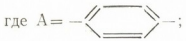
УДК 541.64

К. А. АНДРИАНОВ, В. А. ПАНКРАТОВ, М. М. ПАЦУРИЯ, Л. И. МАКАРОВА,
 В. В. КОРШАК, С. В. ВИНОГРАДОВА, Н. Г. БЕКАУРИ, Ц. А. ГОГУАДЗЕ,
 Л. М. МИТИНА

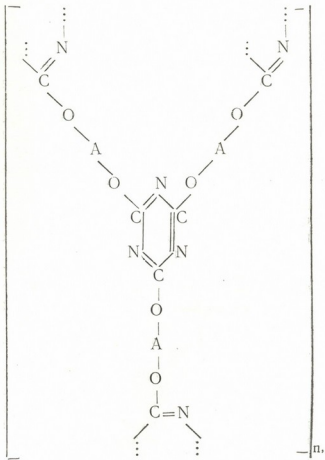
**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИЦИАНАТОВ НА ОСНОВЕ
 БИС-(2-ЦИАНАТОФЕНОКСИМЕТИЛ)-
 ТЕТРАМЕТИЛДИСИЛОКСАНА**

Химия термостойких полимеров представляет в настоящее время одну из наиболее быстро развивающихся областей полимерной науки. К числу термостойких полимеров относятся и полимеры, содержащие в основной цепи циклическую группировку S-триазина [1].

За последнее время особое внимание уделено работам по получению поли-S-триазинов реакцией полициклотримеризации. Перспективным классом мономеров, вступающих в реакцию полициклотримеризации, оказались дициановые эфиры бисфенолов и другие дицианаты [2], циклотримеризация которых протекает с высокой селективностью по схеме:

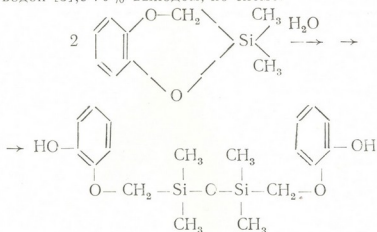


и др.

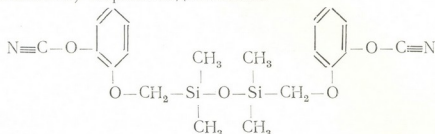


Интересно было изучить возможность получения кремнийсодержащего дицианового эфира и исследовать полимеры на его основе, чьих межузловыми фрагментами сетки были бы силоксановые группировки.

Для достижения указанной цели нами синтезирован бис-(2-цианатофеноксиметил)-тетраметилдисилоксан (ЦФТД). Исходным для синтеза ЦФТД является бис-(2-оксibenзоксиметил)-тетраметилдисилоксан (ОБТД), который получается гидролизом 2,2-деметилбензо-2-сила-1,4-диоксана водой [3], с 70% выходом, по схеме:



Ацилированием ОБТД хлорцианом в присутствии третичных аминов был получен с количественным выходом (96—98%) бис-(2-цианатофеноксиметил)-тетраметилдисилоксан.



Синтезированный нами ЦФТД представляет собой белое кристаллическое вещество с температурой плавления 44,2—44,8°.

Полученные соединения были идентифицированы по элементному анализу, ИК- и ЯМР-спектрам и молекулярным весам. В таблице 1 приводятся характеристики полученных соединений.

ЯМР-спектры указанных соединений представлены на рис. 1.

Из сопоставления ЯМР-спектров кремнийорганического бисфенола и дицианового эфира видно, что в спектре дицианового эфира сравнительная интегральная интенсивность протонов ароматического ядра, метиленовых и метильных групп остается приблизительно равной интенсивности тех же протонов у исходного бисфенола.

Основное различие в спектрах состоит в отсутствии сигнала протонов гидроксильных групп у дицианата и в расщеплении синглета фенольных протонов в мультиплет при замещении гидроксильных групп на цианатные группы.

Как указывалось выше, для этих же соединений были сняты ИК-спектры (рис. 2).

В ИК-спектре кремнийорганического дицианового эфира (II) появляется полоса поглощения в области 2275—2245 см⁻¹, характерная для валентных колебаний -OCN-группы, и в отличие от исходного бисфенола (I) полностью отсутствует полоса поглощения 3500 см⁻¹, соответствующая валентным колебаниям -ОН групп.

Синтезированный нами ЦФТД легко вступает в реакцию полициклотримеризации, и высокая степень завершенности реакции (97—99%) достигается в этом случае уже при температуре 170° в течение

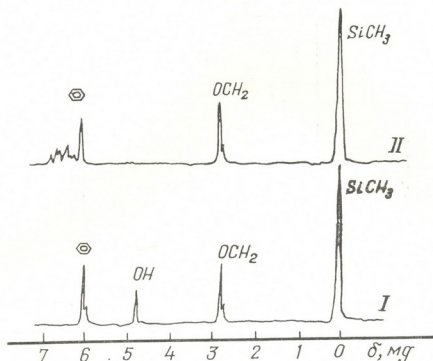


Рис. 1. ЯМР-спектры: I-бис-(2-оксибензоксиметил)-тетраметилдисилоксан; II-бис-(2-цианатофенксиметил)-тетраметилдисилоксан

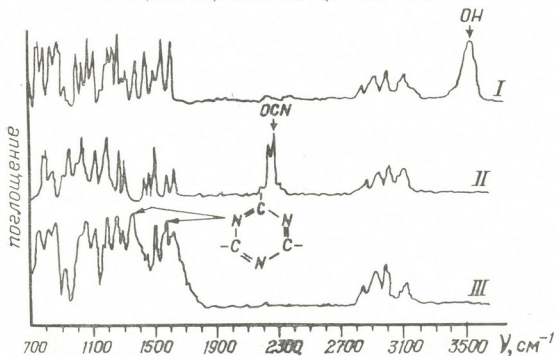


Рис. 2. ИК-спектры: I-бис-(2-оксибензоксиметил)-тетраметилдисилоксан; II-бис-(2-цианатофенксиметил)-тетраметилдисилоксан; III-полицианат на основе бис-(2-цианатофенксиметил)-тетраметилдисилоксана

6 часов, в то время как в случае полимеризации известных дииано-вых эфиров [4] для достижения подобной конверсии требуется температура 220—250°.

Свойства кремнийорганических мономеров

Вещество	Т. кип., °С	Т. пл., °С	Молекулярный вес		Элементный состав							
			найдено	вычислено	Найдено				Вычислено			
					С	Н	Si	N	С	Н	Si	N
Бис-(2-оксибензоксиметил)-тетраметилдисилоксан	разл.	45,3—	372	378	56,72	6,75	14,96	—	57,1	6,92	14,83	—
		—45,5			56,54	6,99	15,13					
Бис-(2-цианатофеноксиметил)-тетраметилдисилоксан	—	44,2—	426	428	56,25	5,35	13,38	6,10	55,05	5,59	13,3	6,53
		—44,8			55,69	5,40	12,79	6,25				

Реакция полициклотримеризации ЦФТД осуществлялась в массе в присутствии катализатора $ZnCl_2$ (см. эксп. часть).

В ходе процесса полициклотримеризации в ИК-спектрах полимеров происходит (см. рис. 2) постепенное исчезновение полос поглощения, характерных для $-OCN$ -группы, и появление полос поглощения, соответствующих для S-триазинового цикла ($1350—1576\text{ см}^{-1}$).

С целью определения термической стойкости синтезированного полимера были сняты кривые термогравиметрического ТГА и дифференциального термического анализа ДТА в атмосфере воздуха.

Как видно из рис. 3, при температуре 270° полицианат начинает уменьшаться в весе. Обычно полицианаты, не содержащие кремнийорганических фрагментов в своем составе, полностью разлагаются на воздухе при $600—700^\circ$. В случае же кремнийсодержащего полицианата при этих температурах коксовый остаток составляет 25%.

Процесс разложения сопровождается выделением тепла (рис. 3), о чем свидетельствуют экзотермические эффекты на кривых ДТА.

Начало деформации полученного нами полицианата, по данным термомеханических испытаний (рис. 4), соответствует 200° .

Можно предположить, что введение между узлами сетки полицианатов силоксановых фрагментов различной длины позволит в широких пределах варьировать тепло- и термостойкость кремнийорганических полицианатов и что эти термически устойчивые участки в случае их достаточной длины будут оказывать определяющее влияние на свойства образующихся сшитых полимеров.

Бис-(2-оксибензоксиметил)-тетраметилдисилоксан получали гидролизом 51,7 г 2,2-диметил-бензо-2-сила-1,4-диоксана водой (51,7 г), подкисленной до $pH=4—5$ в течение 6 часов при $100—105^\circ$. Выход продукта 32,7 г или 70% от теоретического. Т. пл. = $45,3—45,5^\circ$.

Бис-(2-цианатофеноксиметил)-тетраметилдисилоксан получали ацилированием 20 г бис-(2-оксибензоксиметил)-тетраметилдисилоксана 6,65 г хлорциана, в присутствии 16,02 г триэтиламина при температуре $—10^\circ$. По окончании добавления триэтиламина, реакционную смесь выдерживали еще 20 мин. при $—5^\circ$, затем высаживали в ледяную воду, выпавшие хлопья отфильтровывали и перекристаллизовывали из гептана. Выход дицианата после перекристаллизации 22,1 г или 96,5% от теоретического. Т. пл. = $44,2—44,8^\circ$.

Полицианат на основе бис-(2-цианатофеноксиметил)-тетраметилдисилоксана получали полициклотримеризацией ЦФТД в массе в присутствии в качестве катализатора $ZnCl_2$ (0,08 вес.%). Предварительно

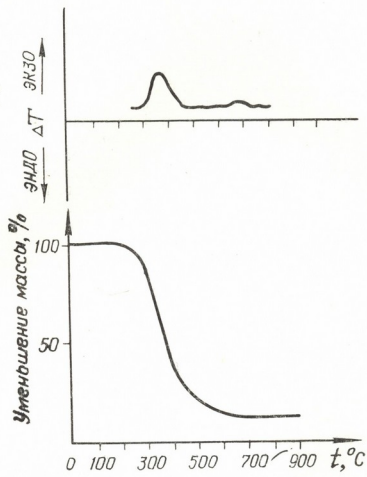


Рис. 3. Кривые ТГА и ДТА полицианата на основе бис-(2-цианатофеноксиметил)-тетраметилдисилоксана

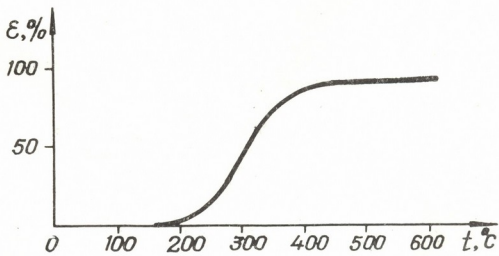


Рис. 4. Термомеханическая кривая полицианата на основе бис-(2-цианатофеноксиметил)-тетраметилдисилоксана

ампулы с дицианатом вакуумировали при $1 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. и заполняли аргоном, затем постепенно поднимали температуру от 50° до 170° со скоростью $20^\circ/\text{час}$ и выдерживали при 170° в течение 5 часов.

ЯМР-спектры снимали на приборе Hitachi—Perkin—Elmer, тип R-20 (Япония). Рабочая частота 60 мгц. ИК- спектры регистрировали на спектрометре UR-20.

Термогравиметрический анализ тонкоизмельченных образцов полимеров на воздухе проводили на дериватографе фирмы «МОМ» (Венгрия). Скорость подъема температуры составляла 4,5°C/мин.

Молекулярные веса мономеров определяли в бензоле эбулиоскопическим методом на приборе типа ЭП-68.

Термомеханические кривые полимеров снимались на приборе Цетлина, давление на пуансон (диаметром 4 мм) составляло 100 г, температура поднималась со скоростью 70—80°C/час.

Исходя из всего вышесказанного, можно заключить, что осуществлен синтез и идентификация бис-(2-оксibenзоксиметил)-тетраметилдисилоксана и его дицианового эфира, а также показано, что полициклотримеризацией синтезированного мономера получен полимер пространственно-сетчатого строения, с силоксановыми группами в качестве межузловых фрагментов сетки.

Исследованы его термические характеристики, что показывает возможность варьирования в широких пределах тепло- и термостойкости кремнийорганических полицианатов введением между узлами сетки полицианатов силоксановых фрагментов различной длины.

Институт элементоорганических соединений АН СССР,
Грузинский политехнический институт им. В. И. Ленина

Поступило 24.V.1974

ბ. ანდრიანოვი, ვ. პანკრატოვი, მ. ფაცურია, ლ. მახაროვა, ვ. კორპაკი,
ს. ვინოგრადოვა, ნ. ბაქაური, ც. გობუაძე, ლ. მიტინა

**ბის-(2-ციანატოფენოქსიმეთილ)-ტეტრამეთილდისილოქსანისა და მის
საფუძველზე მიღებული პოლიციანატების სინთეზი და გამოკვლევა**

რეზიუმე

ჩატარებულია ბის-(2-ოქსიბენზოქსიმეთილ)-ტეტრამეთილდისილოქსანისა და მისი დიციანის ეთერის სინთეზი. ორივე პროდუქტი იდენტიფიცირებული იქნა ინფრაწითელი- და ბირთვულმაგნიტური რეზონანსის სპექტრებით, ელემენტური ანალიზით და მოლეკულური წონებით.

დიციანის ეთერის ბის-(2-ციანატოფენოქსიმეთილ)-ტეტრამეთილდისილოქსანის ბლოკში პოლიციკლოტრიმერიზაციით კატალიზატორის თანხლებას მიღებული იქნა სივრცობრივ-ბადისებური აღნაგობის პოლიმერი, რომელშიც ბადის კვანძთა შორის ფრაგმენტებს წარმოადგენენ დრეკადი და თეორიულად მდგრადი დიმეთილსილოქსანური ჯგუფები. ინფრაწითელი სპექტროსკოპიით შესწავლილია პოლიმერის აღნაგობა, გამოკვლეული იქნა პოლიმერის თერმომდგრადობა ჰერის ატმოსფეროში და თერმომექანიკური თვისებები.

დადგენილია, რომ პოლიციკლოტრიმერიზაციის რეაქცია მიმდინარეობს სელექტიურად და ციანატური ჯგუფების თითქმის რაოდენობრივი კონვერსიით, რის შედეგადაც პოლიმერის სტრუქტურაში კვანძებად გვევლინებიან S-ტრიანინის ბირთვები, აგრეთვე დადგენილი იქნა, რომ პოლიმერის დაშლის დაწყების ტემპერატურა შეადგენს 270°C, ხოლო დეფორმაციის დაწყების ტემპერატურა კი დაახლოებით — 200°C.

K. A. ANDRIANOV, V. A. PANKRATOV, M. M. PATSURIA, L. I. MAKAROVA,
V. V. KORSHAK, S. V. VINOGRADOVA, N. G. BEKAURI, TS. A. GOGUADZE
L. M. MITINA

SYNTHESIS AND STUDIES OF POLYCYANATES ON THE BASIS OF BIS-(2-CYANATOPHENOOXIMETHYL)- -TETRAMETHYLDISILOXANE

The synthesis of bis-(2-cyanatophenooximethyl)—tetramethyl-disiloxane and of dicyanogen ester on the basis of the former was made, the both products are identified by means of IR- and NMR-spectroscopy, element analysis and molecular weight.

The synthesis of the polymer of space-lattice structure with flexible and thermally stable dimethylsiloxane groups as interpoint fragments of the lattice was performed by polycyclotrimerization of dicyanogen ester-bis-(2-cyanatophenooximethyl)-tetramethyl-disiloxane in the bulk, in the presence of a catalyst. The structure of the polymer was studied using IR-spectroscopy, thermal stability was studied in the air, thermomechanical properties were investigated.

It was established that the polycyclotrimerization reaction takes place with high selectivity and almost quantitative conversion of cyanogen groups, with formation of S-triazin as lattice points, it was also established that the temperature of the beginning of its decomposition in the air is 270, while the temperature of deformation onset is about 200°.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Коршак В. В., Термостойкие полимеры. «Наука», М., 1969, 315.
2. Панкратов В. А., Виноградова С. В., Успехи химии, **41**, 117 (1972).
3. M. Wieber, M. Schmidt, J. Organomet. Chem. **22**, (1963).
4. W. A. Pankratow, W. W. Korsihak, S. W. Winogradowa
A. G. Pytschin, Plaste und Kautschuk, **20**, 481, (1973).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.135.6

Р. К. ҚВАРАЦХЕЛИЯ, Т. Ш. ГАБРИАДЗЕ

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НИТРАТ- И НИТРИТ-ИОНОВ НА ЦИНКОВОМ КАТОДЕ В СМЕСЯХ ВОДА — ДИМЕТИЛФОРМАМИД И ВОДА—ЭТАНОЛ

Вопросу электрохимического поведения нитрат- и нитрит-ионов в органических растворителях или смесях воды с последними посвящено лишь одно краткое сообщение [1], касающееся полярографии NO_3^- иона в диметилсульфоксиде. В настоящей работе представлены результаты изучения воздействия добавок безводных органических растворителей — диметилформамида (ДМФА) и этанола на указанные глубокие восстановительные процессы, протекающие с потреблением большого количества ионов водорода.

Препаративный электролиз растворов нитрата лития и нитрита натрия осуществлялся на большом цинковом катоде в охлаждаемом электролизере с мелкопористой керамической диафрагмой, в которой находился анолит. Продукты электролиза — нитрит-ион (в случае электролиза раствора LiNO_3), гидроксилламин и аммиак качественно идентифицировались и количественно определялись известными аналитическими методами [2].

Полярографические измерения на вращающемся цинковом микроэлектроде производились на стандартной установке с помощью электронного полярографа ППТ-1. Микроэлектрод перед измерениями обрабатывался механически, затем травился смесью азотной и уксусной кислот, отмывался бидистиллятом и помещался в измерительную ячейку, где подвергался в течение часа катодной поляризации в растворе фона при потенциале $-1,3$ в (относительно насыщенного каломелевого электрода) с одновременным продуванием ячейки чистым аргоном. Все использованные в работе твердые реактивы были дважды перекристаллизованы из бидистиллята. Диметилформамид подвергался двукратной перегонке в атмосфере аргона, этанол — двукратной перегонке под атмосферным давлением. Все растворы готовились на бидистилляте. В качестве электрода сравнения применялся водный насыщенный каломелевый электрод.

При электролизе на цинковом макрокатоде раствора 100 г/л LiNO_3 в смесях вода — ДМФА с содержанием последнего до 60% (объемн.) образуются нитрит-ион (выход последнего с 58% при 10% ДМФА падает до 8% при 60% ДМФА), гидроксилламин (выход — $28-38\%$) и аммиак. При электролизе раствора 100 г/л NaNO_2 в тех же смесях образуются гидроксилламин (выход по току уменьшается с 83% при 10% ДМФА до 51% при 70% ДМФА) и аммиак. Продуктами электролиза в спирто-водных смесях в случае нитрат-иона являются

нитрит-ион и аммиак, а в случае нитрит-иона — гидросиламин и аммиак. Необходимо отметить, что указанные соединения в системе вода-этанол вплоть до 80% C_2H_5OH образуются с высокими выходами по току, причем соотношение выходов продуктов с ростом содержания этанола существенно не меняется.

На рис. 1 показано изменение предельного тока волн нитрат-иона ($i_{пр}$) и потенциала полувольты последнего ($\varphi_{1/2}$) в 0,1 М NaCl и 0,1 М NH_4Cl на вращающемся цинковом микроэлектроде с ростом содержания ДМФА. В обоих фонах нитрат-ион дает, как и в водном растворе, одну необратимую волну, соответствующую восстановлению до конечного продукта — аммиака. Нитрит-ион дает такую же волну, причем зависимость ее предельного тока от содержания ДМФА в растворе полностью аналогична соответствующим зависимостям для нитрат-иона, представленным на рис. 1.

Из рисунков видно, что добавление ДМФА — апротонного растворителя с весьма низкими протондонорными свойствами ($pK_s \approx 21$ [3]) приводит к весьма резкому уменьшению высоты волн нитрат- и нитрит-ионов и их исчезновению после 60% ДМФА. Выходы продуктов восстановления в случае макроэлектролиза, как было отмечено выше, также уменьшаются с ростом содержания ДМФА, однако остаются на заметном уровне и после увеличения содержания ДМФА до 60%; конечные продукты восстановления — гидросиламин и аммиак обнаруживаются в электролите и при большом содержании ДМФА. Эти обстоятельства указывают на то, что уменьшение высоты волн анионов NO_3^- и NO_2^- с ростом содержания ДМФА не связано с изменением глубины восстановительных процессов, а обусловлено (вместе со сдвигом потенциала полувольты в отрицательную сторону) определенными затруднениями в осуществлении разряда деполаризаторов в рассматриваемых смесях. Из ряда причин резкого уменьшения скорости восстановления анионов NO_3^- и NO_2^- с ростом содержания ДМФА основной, несомненно, является заметное уменьшение протондонорных свойств смесей. Процессы восстановления указанных анионов, как пра-

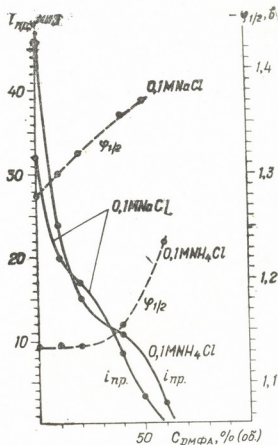


Рис. 1. Зависимость предельного тока ($i_{пр.}$) и потенциала полувольты ($\varphi_{1/2}$) нитрат-иона в 0,1 М NaCl и 0,1 М NH_4Cl от концентрации ДМФА. $2 \cdot 10^{-3}$ М KNO_3 (0,1 М NaCl); 10^{-3} М KNO_3 (0,1 М NH_4Cl); 900 об/мин; 20°C

вило, весьма чувствительны к этому явлению (для восстановления 1 г-иона NO_3^- и NO_2^- до иона NH_4^+ требуется соответственно 10 и 8 г-ионов водорода). С этой точки зрения интересно сравнить результаты, полученные в смесях вода-ДМФА, с результатами в смесях воды с протонным органическим растворителем — $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Эти результаты представлены на рис. 2. Нитрит-ион дает аналогичную картину. В спирто-водных смесях также наблюдается одна необратимая волна, соответствующая восстановлению NO_3^- и NO_2^- до аммиака. Из сравнения рис. 1 и 2 видно, что уменьшение высоты волн с ростом содержания спирта выражено гораздо слабее, чем в случае ДМФА, причем исчезновение волн не наблюдается даже при 8% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Выходы продуктов макроэлектролиза в спирто-водных смесях и их соотношение с ро-

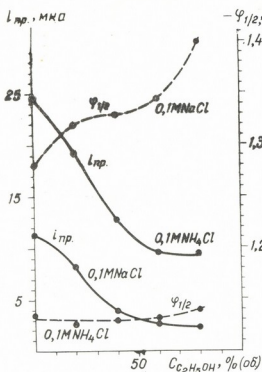


Рис. 2. Зависимость предельного тока и потенциала полуволны нитрат-иона в 0,1M NaCl и 0,1M NH_4Cl от концентрации этанола. $5 \cdot 10^{-4}\text{M KNO}_3$; 900 об/мин; 20°C

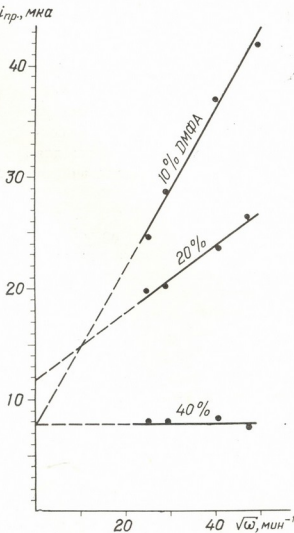


Рис. 3. Зависимость предельного тока нитрат-иона от скорости вращения электрода. 0,1M NH_4Cl ; 10^{-3}M KNO_3 ; 20°C

стом содержания этанола, как было показано ранее, также существенно не меняются. Сравнение результатов, полученных в смесях вода-ДМФА и вода-этанол, подтверждает мысль о том, что основной причиной уменьшения скорости восстановления анионов NO_3^- и NO_2^- ростом содержания неводного компонента является ослабление протонодонорных свойств смесей, которое в спирто-водных растворах гораздо менее заметно, чем в системе вода-ДМФА. По рис. 1 и 2 интересно также проследить за воздействием добавок неводного компонента на поляро-



графическое поведение NO_3^- -иона в двух различных фонах — 1,1М NaCl и 0,1М NH_4Cl . В водном растворе 0,1М NH_4Cl высоты волн анионов NO_3^- и NO_2^- заметно превосходят аналогичные значения в 0,1М NaCl. Причиной этого являются протонодонорные свойства иона аммония; в 0,1М NaCl единственным источником протонов является вода. В спирто-водных смесях в 0,1М NaCl предельный ток уменьшается значительно сильнее, чем в 0,1М NH_4Cl , а потенциал полуволны заметно сдвигается в отрицательную сторону, в то время как в 0,1М NH_4Cl практически не изменяется (рис. 2). Причиной этих заметных расхождений, по-видимому, являются протонодонорные свойства иона аммония, изменение которых с ростом содержания спирта не очень значительно [4]. В смесях вода-ДМФА (рис. 1) в обоих фонах уменьшение предельных токов и сдвиг потенциала полуволны в отрицательную сторону весьма значительны, и протонодонорная способность иона NH_4^+ практически не проявляется. Интересно отметить, что процесс восстановления анионов NO_3^- и NO_2^- в 0,1М NH_4Cl с ростом содержания ДМФА из области смешанной кинетики переходит в кинетическую область, что наглядно иллюстрируется представленной на рис. 3 зависимостью предельного тока NO_3^- -иона от корня квадратного из числа оборотов электрода. До 20% ДМФА величины предельных токов меняются линейно с $\sqrt{\omega}$, но включают кинетическую составляющую, не зависящую, от числа оборотов. При 40% ДМФА предельный ток, как видно из рисунка, уже не зависит от скорости вращения, т. е. является кинетическим. Нитрит-ион дает аналогичную картину. В 0,1М NaCl доля кинетической составляющей предельного тока растет с увеличением содержания ДМФА, но процесс остается в области смешанной кинетики.

Представленный в настоящем сообщении материал по электрохимическому поведению анионов NO_3^- и NO_2^- в смесях H_2O — ДМФА и H_2O — $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ является еще одним доказательством важной роли концентрации и природы доноров протонов в процессах электровосстановления указанных анионов.

Институт неорганической химии и электрохимии
АН ГССР

Поступило 29.V.1974

რ. კვარაცხელია, თ. ბაბრიამა

თუთიის კათოდზე ნიტრატ- და ნიტრიტ-იონების ელექტროქიმიური მკვლელობის შედეგები — დამატებითი მონაცემები და წყალი — ეთანოლი

რეზიუმე

სისტემაში წყალი-დიმეთილფორამიდი თუთიის კათოდზე ნიტრატ-იონის ელექტროქიმიური აღდგენის პროდუქტებია: NO_2^- -იონი, NH_2OH და NH_3 , ხოლო სისტემაში წყალი-ეთანოლი — NO_2^- -იონი და NH_3 . ნიტრიტ-იონის აღდგენისას ორივე სისტემაში წარმოიქმნება ჰიდროქსილამინი და ამიაკი. ნაჩვენებ სისტემებში თუთიის მბრუნავ მიკრო-ელექტროდზე NO_3^- და NO_2^- -იონების პოლაროგრაფიული აღდგენისას ორივე იონი იძლევა ამიაკამდე აღდგენის თითო შეუქცევად ტალღას. უწყლო კომპონენტის შემცველობის გაზრდა იწვევს ორივე ანიონის ტალღის სიმაღლის შემცირებას; ეს მოვლენა უფრო მკვეთრად არის გამოხატული სისტემაში წყალი-დიმეთილფორამიდი.



დიმეთილფორმამიდის 60%-ზე უფრო მაღალი კონცენტრაციისას სისტემაში წყალი-დიმეთილფორმამიდი NO_3^- და NO_2^- -იონების ტალღები ქრებიან. სისტემაში წყალი-სპირტი ტალღების გაქრობა არ შეიმჩნევა. NO_3^- და NO_2^- -იონების აღდგენის სიჩქარის შემცირების მიზეზი არის ნარევეთა პროტონო-დონორული თვისებების შემცირება, რომელიც სპირტსნარევეში გამოხატულია უფრო სუსტად, ვიდრე დიმეთილფორმამიდის ხსნარებში. დიმეთილფორმამიდის კონცენტრაციის გაზრდისას NO_3^- და NO_2^- -ანიონების აღდგენა შერეული კინეტიკიდან გადადის კინეტიკურ არეში, რასაც ადასტურებს მითითებული იონების ზღვრული დენის დამოუკიდებლობა ელექტროდის ბრუნვის სიჩქარეზე.

R. K. KVARATSKHELIA, T. SH. GABRIADZE

ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF NITRATE-AND NITRITE-IONS ON A ZINC CATHODE IN MIXTURES WATER-DIMETHYL FORMAMIDE AND WATER-ETHANOL

The products of electroreduction of nitrate-ion on a zinc macrocathode in the system water —dimethyl formamide (DMFA) are NO_2^- -ion, NH_2OH and NH_3 , when in the system water-ethanol they are NO_2^- -ion and NH_3 . When nitrite-ion is reduced hydroxylamine and ammonia are formed in the both systems. At polarographic reduction of NO_3^- -and NO_2^- -ions on a rotating zinc microelectrode both anions in the above-mentioned systems give one irreversible wave, corresponding to their reduction to ammonia. The increase of content of non-aqueous component in the mixture leads to a decrease of height of waves of the both anions. This phenomenon is pronounced much sharper in the system water —DMFA than in the mixture water —ethanol. In water-dimethyl formamide solutions the waves of NO_3^- -and NO_2^- -ions disappear at the concentration of DMFA higher than 60%; in water-alcohol mixtures wave disappearance is not observed. When 0.1M of NH_4Cl is used as a background, the limiting current of the both anions is decreased much weaker than in 0.1M of NaCl. The reason of diminishing of the velocity of reduction of ions NO_3^- -and NO_2^- with an increase of non-aqueous component content is a weakening of proton donor properties of the mixtures, which in alcohol mixtures is pronounced much weaker than in DMFA solutions. With increasing DMFA content the process of reduction of anions NO_3^- and NO_2^- passes from the region of mixed kinetics into the kinetic region that is confirmed by independence of limiting currents of the mentioned ions on the rate of electrode rotation.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. H. Dehn, G. Schöber, Monatsch. Chem., 93, 1448—1449 (1962).
2. Ф. Тредвелл, Курс аналитической химии, т. 2, ГИТИ, М, 1931, 99.
3. Р. Бейтс, Сб. Электрохимия металлов в неводных растворах, М, «Мир» 1974. 311.
4. R. G. Bates, J. Electroanal. Chem., 29, 1—5, (1971).



УДК 541.135.3

А. Ш. АВАЛИАНИ, В. Ю. МИНДИН, Л. Н. ШУЛАЯ

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ЭЛЕКТРОЛИЗА В СИСТЕМЕ $Cu-Al-Ba|BaCl_2, KCl|Cl_2 (C)$

Известно, что на величину выхода по току в процессе электролиза с жидким катодом влияет совокупность ряда факторов [1]. Кроме физико-химических свойств реагирующих веществ (электролита, жидкого катода, выделяемого металла), превалирующее значение приобретают условия электролиза — температура процесса, плотность тока на поверхности катода и анода и в объеме электролита, степень насыщения жидкого сплава выделяемым металлом, расстояние между электродами, перемешивание и др.

В результате выяснения доли влияния каждого из этих факторов и пределов их осязаемого воздействия на ход электролиза можно судить о перспективности предлагаемого процесса.

Нами исследовано выделение бария на жидком сплаве Cu-Al (45:55 по массе). Целесообразность использования в качестве жидкого катода не индивидуальных металлов, а двух- и многокомпонентных сплавов обоснована в предыдущей работе [2]. Там же рассмотрена и методика работы. Во время опытов было изучено влияние температуры, плотности тока, продолжительности процесса и межэлектродного расстояния на выход по току бария.

В каждой серии было исследовано влияние только одного параметра при постоянных остальных. Определение выхода по току проводилось для каждого значения параметра по результатам не менее чем двух опытов.

Максимальное расхождение между данными параллельных опытов составило 6,4% (отн.).

Из анализов полученных результатов (рис. 1—3) следует, что выход по току падает с ростом температуры, продолжительности электролиза и при значительном уменьшении межэлектродного расстояния. Первое объясняется тем, что при температуре выше определенного предела, возрастает интенсивность химического взаимодействия металлов с солевой фазой; кроме того, увеличиваются растворимость и потери металла от окисления, причем значительное возрастание величин потерь металла происходит вследствие увеличения скорости переноса и окисления растворенного металла на поверхности раздела «сплав-воздух».

Чем меньше перегрев металла по сравнению с температурой его плавления, тем меньше взаимодействие металла с солевой фазой, ниже его потери и выше величина выхода по току.

Однако слишком сильное снижение температуры электролита приводит к повышению вязкости электролита и к механическим потерям

металла, что, в конечном итоге, способствует снижению выхода по току [2].

Величина выхода по току понижается и при увеличении продолжительности опыта, т. к. происходит насыщение катодного сплава барием, в результате чего увеличивается его активность в сплаве, способствующая растворению бария в расплавленной соли.

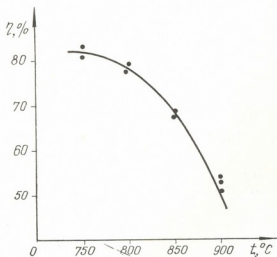


Рис. 1. Зависимость выхода по току (η) от температуры ($t^{\circ}\text{C}$) в расплаве 50:50 мол % BaCl_2 : KCl , при $d_k=0,3\text{a}/\text{cm}^2$, уравнение свертки $\eta=-537,2+1,68t-11,45\cdot 10^{-6}t^2$, средн. квадрат. отклонение: 0,48

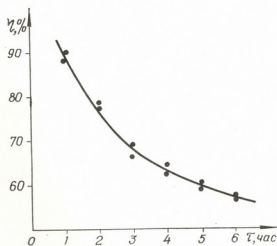


Рис. 2. Зависимость выхода по току (η) от длительности опыта (τ) при $d_k=0,1\text{a}/\text{cm}^2$, уравнение свертки $\eta=102,2-14,58\tau+1,18\tau^2$, средн. квадрат. отклонение: 1,2

Во время опытов продолжительностью менее 1 часа величина выхода по току при выделении бария на жидком (из медно-алюминиевого сплава) катоде может достигать своего теоретического значения, поскольку незначительная концентрация бария создает наиболее благоприятные условия для диффузии металла в сплав, и почти отсутствует обратное растворение металла в электролите из-за малой концентрации бария в сплаве.

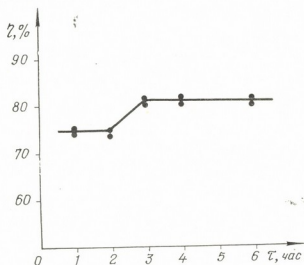


Рис. 3. Зависимость выхода по току (η) от межэлектродного расстояния (h) при $d_k=0,4\text{a}/\text{cm}^2$, уравнение $\eta=68,63+5,17h-0,467h^2$, средн. квадрат. отклонение: 2,19

Влияние расстояния между электродами на величину выхода по току при электролизе расплавленных солей может быть объяснено следующим образом: скорость взаимодействия катодного металла с анодными газами определяется скоростью растворения металла в расплаве, переноса его от катода к аноду, взаимодействия растворенного металла с анодными газообразными продуктами.

72

Очевидно, что с увеличением расстояния между электродами затрудняется перенос растворенного металла от катода к аноду диффузией, конвекцией и циркуляцией. В результате этого убывают абсолютные потери и выход по току возрастает, а при уменьшении межэлектродного расстояния увеличивается окисление растворенного металла анодными продуктами, увеличиваются абсолютные потери и выход по току падает.

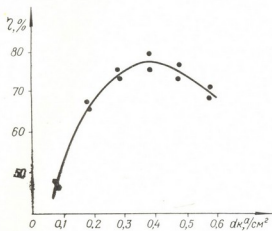


Рис. 4. Зависимость выхода по току (η) от плотности тока (d_k) при постоянном количестве электричества ($Q=15$ а. е.), $t=800^\circ\text{C}$, уравнение свертки $\eta = 26,06 + 249,28d_k - 294,02d_k^2$ средн. квадрат. отклонение: 2,01

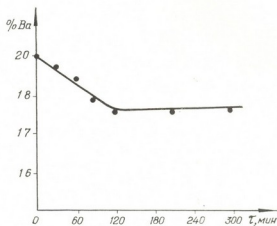


Рис. 5. Изменение концентрации бария во времени при выдержке сплава медь - алюминий - барий в расплаве: 50 мол% BaCl_2 + 50 мол% KCl в атмосфере гелия, $t=800^\circ\text{C}$

Зависимость выхода по току от плотности тока (рис. 4) носит более сложный характер. В данной серии опытов постоянным было количество пропущенного электричества, т. е. количество бария, осажденного на катоде. Сопоставление этой зависимости с вышеприведенными позволяет объяснить максимум на кривой протеканием двух конкурирующих процессов: увеличения концентрации бария в сплаве со временем вследствие его электрохимического выделения и процесса уменьшения концентрации вследствие коррозии сплава. Механизм коррозии сплава может быть различным. Так переход бария в электролит за счет образования субхлорида будет приводить к уменьшению концентрации бария в катодном сплаве вплоть до насыщения всего объема электролита.

Если одновременно с этим поверхность электролита будет соприкасаться с воздухом, то концентрация бария в сплаве упадет практически до нуля (из-за его непрерывного окисления на поверхности).

Для проверки этого предположения был проведен опыт (рис. 5), в котором 60 г сплава (20% по барию) было помещено в алундовый стакан, содержащий 200 г электролита и находившийся в атмосфере гелия при температуре 800°C . Уменьшение концентрации имело место в течение первых двух часов и составляло только 2,5% (сравните с данными по коррозии в атмосфере воздуха, приведенными в [2]).

Очевидно, что оптимальные условия ведения электролиза для получения сплавов с высоким содержанием бария и высоким выходом по току отвечают выделению бария с достаточно большой скоростью в условиях, затрудняющих его обратное растворение. Так как обратное растворение пропорционально поверхностной концентрации бария и

температуре, то необходимо стремиться к уменьшению этих величин. Для уменьшения поверхностной концентрации бария применено интенсивное перемешивание сплава. Отрицательное влияние температуры было элиминировано ведением процесса при температуре, в каждый данный момент незначительно превышающей температуру кристаллизации сплава. В этих условиях удалось получить сплав с довольно высоким содержанием бария (25%) при плотности тока 0,5 а/см². При этом выход по току составляет 65%.

Уравнения свертки соответствующих экспериментальных значений, приведенные в подписях к рисункам, были получены по программе метода наименьших квадратов на ЭВМ «Наири-2».

Институт неорганической химии
и электрохимии АН ГССР

Поступило 3.VI.1974

ბ. ავალიანი, ვ. მინდინი, ლ. შულაია

ელექტროლიზის პროცესის პირობების გამოკვლევა სისტემაში
 $Cu-Al-Ba | BaCl_2, KCl | Cl_2 (C)$

რეზიუმე

შესწავლილია ბარიუმის ელექტროლიტური მიღების დროს $Cu-Al-Ba$ -ის თხევად კათოდზე ლღობილთა ელექტროლიზის მეთოდით რიგი ფაქტორების გავლენა: ტემპერატურის, დენის სიმკვრივის, პროცესის ხანგრძლიობის და ანოდისა და კათოდის შორის მანძილისა.

მიღებული შედეგებიდან გამომდინარეობს, რომ დენით გამოსავალი მცირდება ტემპერატურის გაზრდით, ელექტროლიზის ხანგრძლიობის გადიდებით და ელექტროდებს შორის მანძილის მნიშვნელოვანი შემცირებით, კერძოდ, 30 მმ-მდე; მანძილის შემდგომი მომატებით დენით გამოსავალი არ იცვლება.

პროცესის ჩასატარებელი ოპტიმალური ტემპერატურა მიღებულია 800°C, რომელიც შეესაბამება მიღებული შენადნის ლღობის ტემპერატურას, ხოლო კათოდური დენის სიმკვრივე 0,4–0,5 ა/სმ².

ბარიუმის დენით გამოსავლის შემცირების ძირითად მიზეზს წარმოადგენს ბარიუმის გადატანა ზედაპირზე და ჰაერის ჟანგბადით მისი დაჟანგვა. შენადნობი ბარიუმის მაღალი შემცველობის მისაღებად გამოყენებულია ელექტროლიზი ტემპერატურის თანდათან მომატებით (ბარიუმის პროცენტული შემცველობის ზრდასთან ერთად).

A. SH. AVALIANI, V. YU. MINDIN, L. N. SHULAYA

STUDIES OF CONDITIONS OF ELECTROLYSIS PROCESS IN THE SYSTEM $Cu-Al-Ba | BaCl_2, KCl | Cl_2(C)$

A possibility of obtaining a triple alloy $Cu-Al-Ba$ by the method of electrolysis of melts was studied with the use of liquid copper-aluminium alloy as a cathode.



Effects of temperature, current density, duration of the process and inter-electrode distance on barium current efficiency are studied.

It follows from the analysis of the obtained results that current efficiency is decreased with temperature rising, at an increase of electrolysis duration and at a considerable decrease of interelectrode distance. Therefore the optimum temperature for the process (700°C) is close to the melting temperature for that alloy which is to be obtained. The current density of barium deposition on liquid copper-aluminium cathode can be increased to 0.4—0.5 a/sm² at the above-mentioned temperature.

A change of interelectrode distance influences considerably the value of the current efficiency only till 30 mm. Its further increase does not change the current efficiency.

It is established that the main cause of a decrease of barium current efficiency is its corrosion due to the contact of the electrolyte with air oxygen.

Alloys with higher barium content can be obtained by the process with the constant temperature increase.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Ю. В. Баймаков, М. М. Ветюков, Электролиз расплавленных солей, М., «Металлургия», 1966, 176—188.
2. А. Ш. Авалнани, Л. Н. Шуляя, Сообщения АН ГССР, т. 67, 349—352 (1972).



УДК 543.544.8

А. И. НОГАИДЕЛИ, Б. Г. БЕЛЕНЬКИЙ, Э. С. ГАНКИНА,
Т. С. КАХНИАШВИЛИ, Т. Б. АНИКИНА

ВЛИЯНИЕ ИОННОГО СОСТАВА ПОВЕРХНОСТИ СИЛИКАГЕЛЯ НА РАЗДЕЛЕНИЕ ВЕЩЕСТВ ПРИ ТОНКОСЛОЙ- НОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

До настоящего времени в литературе отсутствуют сведения о влиянии ионного состава поверхности силикагеля на разделение органических веществ методом тонкослойной хроматографии (ТСХ), хотя указанные в литературе различия в хроматографическом поведении веществ при ТСХ на силикагелях разных форм [1, 2], возможно, связаны с этим явлением.

С другой стороны, в литературе отмечено влияние химической природы поверхности силикагеля, в частности, присутствия в силикагеле алюминия, на адсорбцию газов и паров [3]. Известно, что силикагели, получаемые при кислотной обработке силикатной глыбы, содержат ряд примесей, в том числе алюминий [4], которые могут способствовать ионизации поверхностных групп и ионному обмену водорода и катионов щелочных металлов. Так в силикагеле КСК, по данным эмиссионного спектрального анализа, содержится около 1% алюминия, 5% кальция, 1% натрия, 0,5% магния, следы железа, марганца, меди, серебра, титана.

Целью настоящей работы являлось изучение ионообменных свойств силикагеля «КСК» и влияния природы катиона на разделение различных органических веществ с помощью ТСХ.

Фракционирование силикагеля, приготовление гипса, приготовление хроматографических пластин и нанесение образцов на пластинки с сорбентом проводили в соответствии с работой [5]. Растворители квалификации «ХЧ» и «ЧДА» использовали без предварительной очистки. Остальные растворители очищали перегонкой елочным дефлегматором.

Для получения силикагеля в Н-форме силикагель (8 г) заливали на 2 часа 200 мл водного раствора HCl (1:1). Затем сливали окрашенный в желтый цвет раствор и силикагель вновь заливали свежей порцией раствора кислоты. Обработку продолжали до прекращения окрашивания раствора. Под конец силикагель отмывали водой до отрицательной реакции на ион Cl и высушивали в течение суток при 130—140°C.

Для получения силикагелей в Na, Li и Cs формах 5 г силикагеля в Н-форме заливали на ночь смесью 94 мл 2М раствора хлористого Na, Li или Cs+125 мл 0,1М раствора гидрата окиси Na, Li или Cs. Повторяли эту процедуру 2 раза, после чего силикагель отмывали дистиллированной водой до промывных вод рН 8—9.

В качестве модельной системы использовали смеси аминокислот, ДНФ-аминокислот и стероидов фирмы «Calbiochem».

Аминокислоты наносили на хроматографические пластинки в растворе изопропанол-вода (10+90). ДНФ-аминокислоты и стероиды наносили на пластинки в ацетоновых растворах. Нанесение образцов производили на предварительно активированные в течение 30 мин при 120°C пластинки на расстоянии 1—1,5 см от края с помощью градуированных капилляров.

Растворители: хлороформ, бензиловый спирт, н. бутиловый спирт, толуол, ацетон, этиленхлоргидрин очищали перегонкой елочным дефлегматором. Пиридин выдерживали над NaOH в течение суток, а затем перегоняли над NaOH. Остальные растворители квалификации «ХЧ» и «ЧДА» использовали без предварительной очистки. Системы растворителей готовили непосредственно перед проведением хроматографирования и использовали в течение одного дня.

В качестве хроматографических сосудов использовали батарейные стаканы с плоским дном высотой 17 см и диаметром 10 см, закрывающиеся сверху пришлифованными стеклянными пластинками. Внутренняя поверхность стакана была покрыта полосками фильтровальной бумаги для лучшего насыщения атмосферы сосуда парами растворителей. Хроматографические сосуды устанавливали на горизонтальном столике, растворитель заливали на высоту 0,5 см. Хроматографирование проводили восходящим способом, для чего пластины устанавливали на дно стакана в вертикальном положении и.

Полученные вышеописанной методикой силикагели испытывались в качестве адсорбента для ТСХ. Адсорбционная активность силикагеля «КСК» после обработки HCl резко падает (рис. 1-а, б).

С другой стороны, если подвергнутый кислотной обра-

ботке силикагель вновь обработать смесью NaCl+NaOH, то его адсорбционные свойства полностью восстанавливаются (рис. 1-а, в).

Поскольку данные эмиссионного спектрального анализа показывают, что силикагель «КСК», обработанный HCl (1:1), не содержит Na, в то время как этот силикагель после обработки NaOH восстанавливает содержание Na до 1% (как в исходном образце), следует заключить, что различия в адсорбционной активности связаны с различиями в форме силикагеля. В первом случае мы имеем водородную форму силикагеля, во-втором случае — натриевую.

Аналогичная картина наблюдается при обработке силикагеля вместо смеси NaCl+NaOH смесями LiCl+LiOH и CsCl+CsOH. При этом адсорбционные свойства таких силикагелей возрастают по отношению к ДНФ-амк в ряду $Li < Na < Cs$, как это видно на рис. 2.

Учитывая, что специфическое взаимодействие с ионами щелочных металлов падает, а неспецифическое увеличивается в ряду Li, Na, Cs [6—10], то полученный результат можно трактовать как доказательство, что хроматографическое поведение ДНФ — аминокислот в

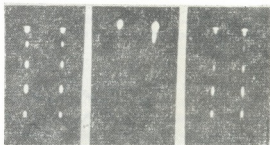


Рис. 1. ТСХ смеси ДНФ-амк (сер, гли, фал, лей, вал, ДНФ-он) в системе хлороформ—бензиловый спирт — ледяная уксусная кислота (14:6:0,4) на силикагелях: а) КСК, б) КСК, обработанный HCl; в) КСК, последовательно обработанный HCl и смесью NaCl+NaOH

присутствии уксусной кислоты связано со специфическим взаимодействием этих веществ с катионами адсорбционных центров в условиях их конкуренции, когда адсорбционная активность уксусной кислоты выше, чем у ДНФ-аминокислот.

При обработке силикагеля «Вельм» (имеющего сорбционную активность типа обработанного HCl силикагеля «КСК») смесью NaCl+NaOH сорбционная активность его повышается (рис. 3).

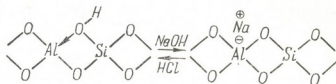


Рис. 2. ТСХ смеси ДНФ-амк (гли, ала, фал) в системе хлороформ-бензиловый спирт—ледяная уксусная кислота (14:6:0,2) на силикагелях в водородной (а), Li (б), Na(в) и Cs (г) формах



Рис. 3. ТСХ смеси ДНФ-амк (гли, ала, фал) в системе хлороформ-бензиловый спирт—ледяная уксусная кислота (14:6:0,8) на силикагелях: а) КСК, б) «Вельм», обработанном смесью NaCl+NaOH

Следуя С. П. Жданову [11], замещение Na на водород в силикагеле можно изобразить в виде следующей схемы:



На этой схеме показано, что Al встроен в силоксановый скелет силикагеля. При этом Al, будучи 3-х валентным металлом и обладая в данном случае координационным числом 4, несет отрицательный заряд, который компенсируется положительным зарядом противоиона Na⁺.

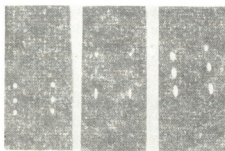


Рис. 4. ТСХ смеси ДНФ-амк (гли, ала, фал) в системе хлороформ—бензиловый спирт—ледяная уксусная кислота (14:6:0,1) на силикагелях: а) КСК, б) «Вельм», в) «Мерк»

ного гидроксила оттягивается под воздействием электронно—акцепторного алюминия.

В результате связь OH поляризуется и этот гидроксил становится более кислым по сравнению с обычными силиanolными гидроксильными силикагеля и способным к солеобразованию. По-видимому, лишь часть силиanolных гидроксильных обладает указанными ионообменными

свойствами. Возможно, что количество таких гидроксидов эквивалентно количеству Na, содержащегося на поверхности силикагеля. Близкое содержание в силикагеле «КСК» Al и Na (около 1% при атомном весе соответственно 27 и 23) свидетельствует в пользу этого предположения. Если считать, что на 1 кв. м поверхности силикагеля приходится 8—9 микромолей OH-групп, то у силикагеля с поверхностью 300 кв. м и 1% содержания Al около 10% гидроксильных групп обладает ионообменными свойствами. Указанные обстоятельства позволяют получить 2 типа силикагелей, находящихся в катионной и в водородной форме.

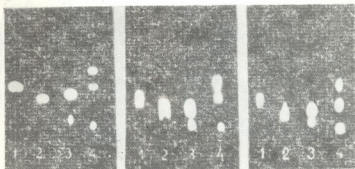


Рис. 5. ТСХ аминокислот (1-глу, 2-асп; 3-арг; 4-мет, тре, вал) в системе н. бутиловый спирт—ледяная уксусная кислота — вода (8:2:2) на силикагелях: а) КСК, б) «Вельм», в) «Мерк»

Эти два типа силикагелей обладают разными адсорбционными характеристиками и различной разделяющей способностью при хроматографии веществ, относящихся к классам Б, С, Д (по А. В. Киселеву) [12]. Как видно из рис. 4, 5, 6, имеется существенное различие между силикагелем «КСК» и силикагелями фирм «Мерк» и «Вельм». Эти различия не связаны с зернением силикагеля, поскольку силикагели «Мерк» и «Вельм», фракционированные до размера силикагеля «КСК», также обладают худшими по сравнению с ним хроматографическими характеристиками (рис. 7). Возможно, что худшие хроматографические характеристики зарубежных силикагелей обусловлены неоднородностью их поверхности.

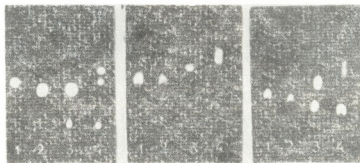


Рис. 6. ТСХ аминокислот (1-глу; 2-асп; 3-арг, гли; 4-мет, тре, вал) в системе н. пропиловый спирт-вода (7:3) на силикагелях: а) КСК, б) «Вельм», в) «Мерк»

Силикагель «КСК» является хорошим адсорбентом для отделения полярных соединений в полярных растворителях, в особенности в кислых системах (рис. 8). В других случаях, например, при использовании основных систем растворителей для полярных соединений или при разделении неполярных соединений в неполярных растворителях (стероиды) с разным успехом могут быть использованы катионированные и некатонированные силикагели (рис. 9, 10).

Особый случай представляет ТСХ каталитически лабильных соединений. В этом случае важно освободить силикагель от каталитически

активных металлов (Fe, Ag, Mg и т. д.). Это можно выполнить, обрабатывая силикагели растворами HCl с последующим восстановлением адсорбционной активности путем их обработки солями щелочных металлов.

Мы воздерживаемся от обсуждения вопроса о повышении избирательной активности силикагеля в натриевой форме по сравнению с менее адсорбционно-активным силикагелем в водородной форме.

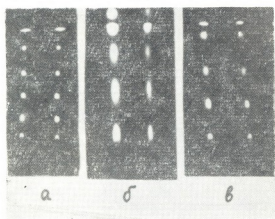


Рис. 7. ТСХ смеси ДНФ-амк (сер, гли, фал, лей, вал, ДНФ-он) в системе хлороформ—бензиловый спирт—ледяная уксусная кислота (14:6:0,4) на силикагеле «КСК» (а) и в системе хлороформ—бензиловый спирт—ледяная уксусная кислота (14:6:0,1) на силикагелях «Вёльм» (б) и «Мерк» (в) (фракция $7 \pm 3\text{м}$)

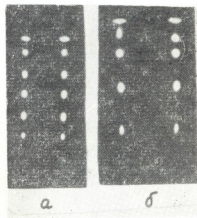


Рис. 8. ТСХ ДНФ-амк (сер, гли, фал, лей, вал, ДНФ-он). а) в системе хлороформ—бензиловый спирт—ледяная уксусная кислота (14:6:0,6) на силикагеле КСК в Na-форме. б) в системе хлороформ—бензиловый спирт—ледяная уксусная кислота (14:6:0,1) на силикагеле КСК в H-форме

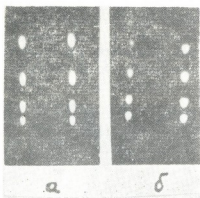


Рис. 9. ТСХ ДНФ-амк (асп, сер, тре, гли) в системе толуол—этиленхлоргидрин—пиридин—25% аммиак (10:7:3:1,4) на силикагелях: а) КСК в Na-форме. б) КСК в H-форме

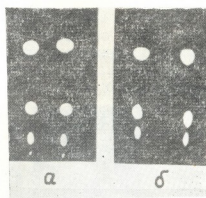


Рис. 10. ТСХ смеси стероидов (кортизон, β -прегнан-3а, 20а-диол, эстрон) в системе хлороформ—ацетон (12:1,8) на силикагелях: а) КСК в Na-форме. б) КСК в H-форме

По-видимому, увеличение многокомпонентности разделительных систем, а адсорбционные центры силикагеля следует рассматривать как один из компонентов неподвижной фазы, повышает вероятность получения различающихся коэффициентов распределения близких веществ. Подобный эффект увеличения эффективности разделения в адсорбционно-распределительных системах отмечен для газовой хроматографии [12, 13, 14].

Таким образом, из полученных результатов следует, что адсорбционная активность силикагеля зависит от ионного состава его поверхности, а по отношению к ДНФ-аминокислотам увеличивается в ряду: $Li < Na < Cs$.

Грузинский политехнический институт
им. В. И. Ленина

Поступило 3.VI.1974

ა. ნოღაიდელი, ბ. ბელენკი, ე. განკინა, თ. კახნიაშვილი, ტ. ანიკინა

თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიით ნივთიერებათა დასოფრაჲი სილიკაგელის ჴიდაპირის იონური შემადგენლობის გავლენა

რეზიუმე

შესწავლილია KCK მარკის და საზღვარგარეთული ფირმების „ვიოლმ“-ის და „მერკ“-ის სილიკაგელის ნიმუშების ადსორბციული აქტივობის დამოკიდებულება მათი ჴედაპირის იონურ შემადგენლობაზე.

მოდელური სისტემის სახით გამოყენებულია ამინომჟავების, დინიტროფენოლ-ამინომჟავების და სტეროიდების ნარევები.

დადგენილია, რომ სილიკაგელის დამუშავება მჟავით მკვეთრად ცვლის მის აქტივობას, რაც, ალბათ, დაკავშირებულია ამ სილიკაგელის წყალბადური ფორმის ნაწილობრივ წარმოქმნასთან.

ნაჩვენებია, რომ სილიკაგელის ადსორბციული აქტივობა დამოკიდებულია მისი ჴედაპირის იონურ შემადგენლობაზე და დინიტროფენოლ-ამინომჟავების მიმართ იზრდება რიგში: $Li < Na < Cs$.

ეს დაკავშირებულია დისპერსიული და პოლარიზაციული ურთიერთქმედების ჴრდასთან მეტალთა კათიონების რადიუსის გაზრდასთან ერთად.

ელუენტის გადაადგილების ხასიათის მიხედვით მოწოდებულია თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიული მეთოდების ახალი კლასიფიკაცია. განხილულია თხელფენოვან ქრომატოგრაფიაში სილიკაგელის სხვადასხვა იონური ფორმის გამოყენების მიზანშეწონილობა.

A. I. NOGAIDELI, B. G. BELEN'KIY, E. S. GANKINA,
T. S. KAKHNIASHVILI, T. B. ANIKINA

EFFECT OF IONIC COMPOSITION OF SILICA GEL SURFACE ON SEPARATION OF SUBSTANCES AT THIN-LAYER CHROMATOGRAPHY

The dependence of adsorption activity of silica gel of specification KCK and of samples of abroad firms «Woelm» and «Merck» on the ionic composition of their surfaces has been studied.

A mixture of amino acids, dinitrophenol-amino acids and steroids was used as a model system.

It was found that acid treatment of silica gel sharply changes the adsorption activity of silica gel that, evidently, is connected with a partial formation of a hydrogen form of silica gel.

It was shown that the adsorption activity of silica gel depends on the ionic composition of its surface, and is increased in the row: $Li < Na < Cs$ with respect to DNP-amino acids.

This fact, is apparently, connected with increasing dispersion and polarization interactions with an increasing radius of metal cations.

A new classification of methods of thin layer chromatography, according to the character of eluent motion, has been suggested.

The expediency of use of different forms of silica gel in thin-layer chromatography is discussed.

ლიტერატურა—ЛИТЕРАТУРА—REFERENCES

1. Pataki G. Y., *Chromat.*, 17, 580 (1965).
2. Geiss F. Y., *Chromat.*, 33, 9 (1968).
3. А. В. Киселев, *Ж. физ. химии*, 41, 2488 (1967).
4. С. И. Кольцов, В. Б. Алесковский, Силикагель, его строение и химические свойства, Л. Го-химиздат, 1963, 18.
5. Б. Г. Беленький, Э. С. Ганкина, С. А. Прянишникова, Д. П. Эрастов, *Молек. биол.* 1, 184 (1967).
6. А. В. Киселев, Я. И. Яшин, Газо-адсорбционная хроматография, М., «Наука», 1967.
7. О. Н. Джигит, С. П. Жданов, К. Н. Микос, сб. Цеолиты, их свойства, синтез и применение, М., «Наука», 1965, 46.*
8. G. V. Tsitsishvili, T. G. Andronikashvili, *Molecular Sieves Zeolites Advances in Chemistry Series 102*, Washington, 1971, p. 217.
9. T. G. Andronikashvili, G. V. Tsitsishvili, Sh. D. Sabelashvili, *J. Chromatogr.* 58, 47 (1971).
10. G. V. Tsitsishvili, T. G. Andronikashvili, *J. Chromatogr.* 58, 39 (1971).
11. С. П. Жданов, Б. Г. Новиков, *ДАН СССР*, 166, 1107 (1966).
12. Б. Г. Беленький, *Журнал аналитической химии*, XXVII, 833. (1972).
13. Б. Г. Беленький, А. Г. Витенберг, Л. Д. Туркова, Н. Н. Чернышков, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 269 (1967).
14. Б. Г. Беленький, Н. Н. Геллер, В. А. Кропачев, Л. Д. Туркова, Н. Н. Чернышков, в сб.: Синтез, структура и свойства полимеров. Тр. XV научн. конф. ИВС АН СССР (1968г.) «Наука», 1970. 66.

ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 666.974.2

Т. Г. ГАБАДАДЗЕ, И. Ш. СУЛАДЗЕ

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ И ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ОБЖИГА КАМНЯ АЛУНИТОВОГО НАПРЯГАЮЩЕГО ЦЕМЕНТА

На основе алунитового напрягающего цемента (АНЦ) нами получены огнеупорные расширяющиеся цементы и растворы [1—3]. При нормальных условиях твердения расширение указанных систем связано с образованием высокосульфатной формы гидросульфоалюмината кальция, т. е. этtringита [4, 5], количество которого в затвердевшем АНЦ может составлять от 20 до 35%.

Целью наших исследований являлось изучение процессов и превращений, происходящих при обжиге до 1000°C как затвердевшего АНЦ, так и этtringита*.

Исследовался цемент, содержащий 75% портландцементного клинкера, 10% двуводного гипса и 15% алунитовой породы, обожженной при 700°C.

После твердения цементный камень обжигался при 100, 200, 400, 600, 800 и 1000°C в течение 4 ч (за исключением 100°C, при котором он обжигался в течение 32 часов, как это рекомендуется Строительными нормами 156—67).

Рентгенографические исследования были проведены на дифрактометре УРС-50 И, оснащенном скитилляционным счетчиком. Условия съемки рентгенограмм: излучение $\text{CuK}\alpha$, фильтр Ni, анодный ток рентгеновской трубки 11,5 ма, напряжение на трубке 32 кв, щель, ограничивающая первичный пучок, 1×5 , щель у счетчика $0,5 \times 8$ и $0,25 \times 8$ мм. Скорость углового движения счетчика — $1^\circ/\text{мин}$, постоянная времени РС-8 сек, диапазон записи интенсивностей Д-1000 мм/сек, скорость движения диаграммной ленты — 360 мм/час.

Электронно-микроскопические исследования проводились на электронном микроскопе ЭМ-7, путем снятия платино-угольных реплик.

На рис. 1 показаны электронные микрофотографии камня АНЦ после обжига, а на рис. 2 их рентгенограммы.

Данные рис. 1 показывают, что после обжига до 100°C этtringит сохраняет свою форму. При обжиге до 200°C происходит некоторое утолщение кристаллов этtringита и наблюдается тенденция к их расщеплению. Начиная с 400°C и выше кристаллы этtringита полностью разрушаются.

* Экспериментальная часть работы выполнена в лаборатории физико-химических исследований бетона НИИЖБ Госстроя СССР под руководством проф. К. Г. Красильникова.

Под кристаллами этtringита наблюдается гелеобразная масса, по видимому, гидросиликатов кальция, которая с повышением температуры обжига принимает определенную округлую форму в связи с дегидратацией и образованием безводных соединений.

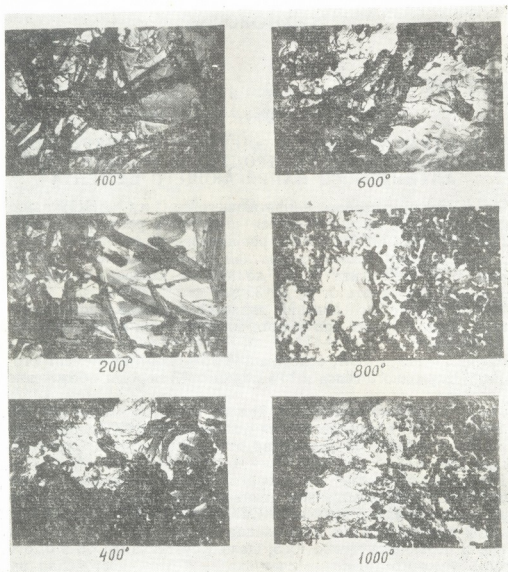


Рис 1. Электронные микрофотографии камня АНЦ после обжига, (x 10000)

Как известно [7], при нагреве этtringита в связи с частичной дегидратацией его основные межплоскостные расстояния ($d=9,8$ и $5,6\text{Å}$) смещаются в сторону низких значений. Поэтому можно предположить, что этtringит имеет слоистую структуру. По данным [8], формулу этtringита можно представить в виде $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{12} \cdot (\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$, а по данным [6,9], при 60°C этtringит теряет 20—21 молекулу воды, расположенной в каналах его структуры, а оставшая часть воды, в виде гидроксильных групп, удаляется выше 260°C .

Данные рис. 2 показывают, что после обжига камня АНЦ при 100°C в течение 32 часов в нем все же остается этtringит ($d=9,6\text{Å}$), однако в малом количестве (судя по небольшой интенсивности). При этом наблюдаются максимумы двуводного гипса ($d=7,57\text{Å}$) и трехкальциевых гидроалюминатов ($d=5,06; 3,34; 2,88; 2,45; 2,28; 2,05\text{Å}$ и др.).

Во время обжига камня АНЦ при 200°C наблюдается образование гидросульфалоумината кальция моносульфатной формы (ГСАК-1) с ($d=8,83\text{\AA}$), значительно увеличивается интенсивность линий, соответствующих гидрату окиси кальция ($d=4,92\text{\AA}$), исчезает максимум ли-

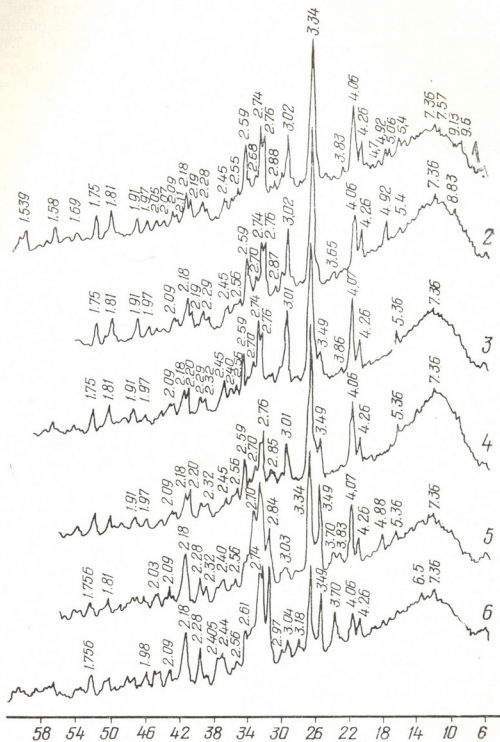


Рис. 2. Рентгенограммы камня АНЦ после обжига при 100(1), 200(2), 400(3), 600 (4), 800 (5) и 1000°C (6)

нии для двухводного гипса ($d=7,57\text{\AA}$) и за его счет появляется небольшой прогиб линии для ангидрита ($d=3,49\text{\AA}$), что весьма заметно проявляется при обжиге камня при 400°C и выше.

Образование гидрата окиси кальция связано с исчезновением трехкальциевого гидроалюмината ($d=5,06\text{Å}$), т. к. известно [10], что последнее соединение при 215°C и выше разлагается на $4\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и гидрат окиси кальция. При наличии в системе $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ образование известки начинается около 150°C [7].

При обжиге камня АНЦ при $400\text{--}600^\circ\text{C}$ наблюдаются одни и те же фазы. При этом максимумы этtringита или ГСАК-1 не обнаружены. Увеличивается интенсивность максимумов ангидрида ($d=3,49$ и $2,85\text{Å}$). При обжиге камня АНЦ до $800\text{--}1000^\circ\text{C}$ значительно уменьшается интенсивность максимумов для тоберморитовых фаз ($d=3,01\text{--}3,04\text{Å}$) и увеличивается интенсивность максимумов для двухкальциевого силиката ($d=2,76; 2,74; 2,61; 2,18\text{Å}$). При этом появляются основные максимумы волластонита ($d=3,18; 2,97\text{Å}$).

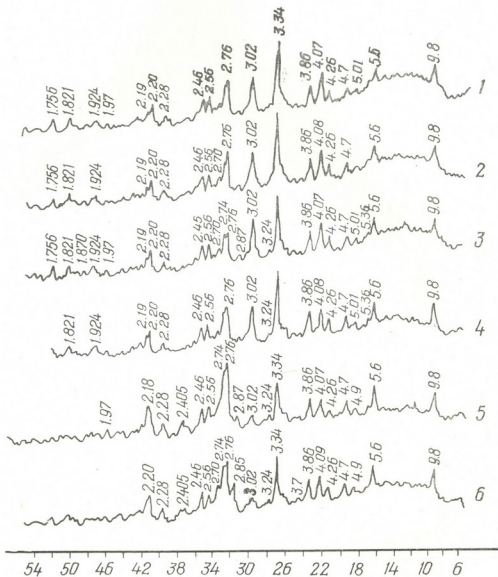


Рис 3. Рентгенограммы регидратированного камня АНЦ после обжига при 100 (1), 200 (2), 400 (3), 600 (4), 800 (5) и 1000°C (6).

Наблюдаются максимумы для окиси кальция ($d=2,405\text{Å}$), $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4$ ($d=3,70\text{Å}$); $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ($d=4,88$ и $2,70\text{Å}$) и геленита

($d=3,34\text{\AA}$), по-видимому, в связи со связыванием некоторого количества извести и с образованием отмеченных силикатов кальция и гетлинита. После обжига камня при 1000°C исчезает максимум $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ($d=4,88\text{\AA}$) и появляются новые максимумы $5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ ($d=3,18; 2,97\text{\AA}$) наряду с имеющимися ($2,44; 2,18\text{\AA}$ и др.). На постепенное разложение при $550\text{--}950^{\circ}\text{C}$ трехкальциевого гидроалюмината на окись кальция и $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ указывается в [11].

На рис. 3 и 4 показаны соответственно рентгенограммы и электронные микрофотографии регидратированного камня АНЦ, затвердевшего в воде после обжига.

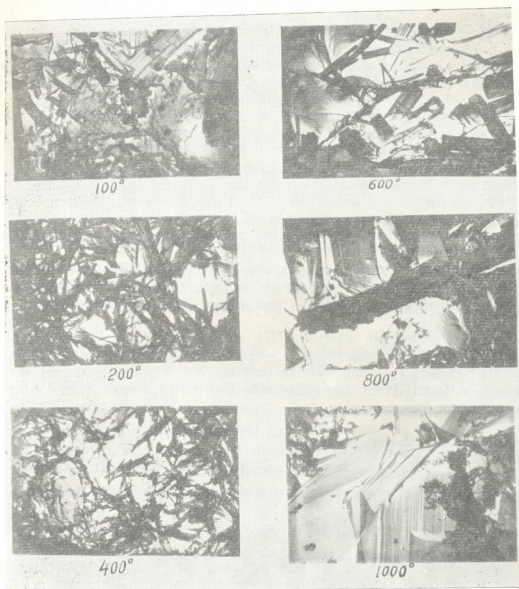


Рис. 4. Электронные микрофотографии регидратированного камня АНЦ после обжига, $\times 10000$

Данные рис. 3 показывают, что после обжига камня АНЦ при $100\text{--}1000^{\circ}\text{C}$ и при его повторной гидратации во всех пробах образуется этtringит ($d=9,8; 5,6\text{\AA}$ и др.). Однако, по данным рис. 4, между самими образовавшимися кристаллами этtringита наблюдается весьма существенная разница как по форме, так и по размерам.

При регидратации камня АНЦ, обожженного до 100°C, даются большие и широкие призмы этtringита. Полученные после обжига при 200—400°C и водного твердения кристаллы этtringита длиннее, но относительно тоньше. После обжига при 600—1000°C и регидратации образуются крупные кристаллы этtringита.

Приведенные данные показывают, что размеры и формы кристаллов этtringита различаются в зависимости от того, из каких исходных фаз они образовались. В исследуемых системах можно выделить следующие основные три случая образования этtringита: а) когда после обжига при 100°C камня АНЦ этtringит при регидратации образуется с участием гипса, безводных и водных высокоосновных алюминатов кальция; б) когда после обжига при 200—400°C он образуется с участием растворимого ангидрита, гидрата окиси кальция, ГСАК-1 и безводных высокоосновных алюминатов кальция и в) когда после обжига при 600—1000°C он образуется с участием нерастворимого ангидрита (или эстрихгипса), окиси кальция и безводных высоко- и низкоосновных алюминатов кальция. Дальнейшее систематическое исследование указанных систем даст возможность предложить новые составы расширяющихся цементов, предназначенных для различных целей.

Таким образом, несмотря на то, что АНЦ при твердении на воздухе в нормальных условиях не содержит свободной извести [4], ее образование в процессе обжига камня АНЦ неизбежно, т. к. вследствие разложения при нагреве кристаллов этtringита вначале образуются гидроокись и гидроалюминаты кальция, а затем окись кальция и безводные низкоосновные алюминаты кальция. Поэтому АНЦ должен содержать тонкокомлотые добавки, связывающие при нагреве известь и улучшающие жароупорные свойства портландцемента и его разновидностей.

Несмотря на то, что при нагреве АНЦ до 200°C межплоскостные расстояния, характерные для этtringита, исчезают, последний все же сохраняет свою форму, которая полностью исчезает при нагреве АНЦ до 400°C и выше.

При регидратации камня АНЦ, обожженного от 100 до 1000°C, вновь образуются кристаллы этtringита, однако, их форма и размеры различны в зависимости от того, при каких температурах был обожжен камень АНЦ и, следовательно, из каких исходных фаз они образовались.

Грузинский политехнический институт
им. В. И. Ленина

Поступило 23.V.1974

თ. გაბადაძე, ი. სულაძე

ალუნიტიანი დამკაბავი ცემენტის ჰის ბაზოფის უმეგაღ მიღებული პროდუქტების რინტენოგრაფიული და ელექტრონოგრაფიული გამოკვლევა

რეზიუმე

ალუნიტიანი დამკაბავი ცემენტის ბაზაზე მიღებულია ცეცხლგამძლე გაფართოებადი ცემენტები და ხსნარები. როგორც ამ ცემენტის, ასევე კალციუმის ჰიდროსულფალუმინატის ანუ ეტრინგიტის (რომლის წარმოქმნასთანაც დაკავშირებულია ცემენტის გაფართოება) გამოწვისას მიმდინარე პროცესები შესწავლილი არ არის.

დადგენილია, რომ 100—200°C გამოწვისას ეტრინგიტის კრისტალები იცვლიან სიბრტყეთაშორის მანძილებს, მაგრამ ინარჩუნებენ ფორმას, რომელსაც მთლიანად კარგავენ 400°C და უფრო მაღალ ტემპერატურებზე გამოწვისას ეტრინგიტის კრისტალების დაშლის შედეგად წარმოიქმნება კალციუმის ჟანგი, ამიტომ მაღალ ტემპერატურებზე მისი შებმის მიზნით საჭიროა, რომ ცემენტი შეიცავდეს მიკროშემავსებლებს.

გამომწვარი ცემენტის ქვის რეჰიდრატაციის შედეგად ეტრინგიტი კვლავ წარმოიქმნება, მისი კრისტალების ფორმა განსხვავებულია და დამოკიდებულია ცემენტის ქვის გამოწვის ტემპერატურაზე და იმ საწყის ფაზებზე, რომელთაგანაც იგი მიიღება.

ჩატარებული კვლევების საფუძველზე მოცემულია ეტრინგიტის კვლავ-წარმოქმნის სხვადასხვა ვარიანტი, რომელთა დამოუკიდებელი და სისტემატური შესწავლა საშუალებას მოგვცემს მივიღოთ სხვადასხვა დანიშნულების მქონე ახალი გაფართოებადი ცემენტები.

T. G. GABADADZE, I. SH. SULADZE

RCENTGENOGRAPHIC AND ELECTRON MICROSCOPE STUDIES OF THE PRODUCTS OF BURNING ALUNITE STRAINING CEMENT STONE

Expanding fire cements and solutions have been obtained on the basis of alunite straining cement (ASC).

The purpose of the performed studies was to investigate processes and transformations taking place at roasting up to 1000°C of solidified ASC and etryngit.

It is established that etryngite crystals causing cement expansion, change interplane spacings at heating up to 100—200°C, but crystals maintain their shape, which is completely lost at heating up to 400°C and higher. At these crystals destruction calcium oxide is formed, therefore for its binding at heating microfillers should be present in cement.

After rehydration of burnt cement stone etryngite is again reduced, however the shape of its crystals, is different depending on the temperature of cement stone burning and on those initial phases from which they were formed.

‡ Different versions of etryngite formation are suggested on the basis of the made studies, their systematic and independent investigations will give a possibility to suggest new compositions of expanding cements designed for different purposes.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. К. С. Кутателадзе, Т. Г. Габададзе, Н. Г. Нергадзе. Цемент, № 6, 12, (1970).
2. К. С. Кутателадзе, Т. Г. Габададзе, Б. В. Гаришвили. Цемент, № 2, 16, (1968).



3. Т. Г. Габададзе, И. Ш. Суладзе. Труды ГПИ им. В. И. Ленина, (153), 141, (1972).
4. К. С. Кутателадзе, З. М. Ларионова, Т. Г. Габададзе, Л. В. Никитина, Н. Г. Нергадзе. Сообщ. АН ГССР, 64, № 1, 77, (1971).
5. Т. Г. Габададзе, Л. В. Никитина, Н. Г. Нергадзе, В. Р. Га-рашин. Сообщ. АН ГССР, 64, № 2, 337, (1971).
6. В. С. Горшков. Термография строительных материалов. М., Стройиздат, (1968), 162.
7. Р. Турричани. Гидроалюминаты кальция и родственные соединения. Химия цементов. Под. ред. Х. Ф. У. Тейлора. М., Стройиздат, (1969), стр. 167.
8. Х. Ф. У. Тейлор. Введение. Химия цементов. М., Стройиздат, (1969), стр. 11.
9. Баннай Хидео, Нагакава Кодзи. Реф. журн. Силикатные материалы, № 12, 25, (1969).
10. Г. В. Куколев. Химия кремния и физическая химия силикатов. М., «Высшая школа», (1966), 204.
11. Ф. М. Ли. Химия цемента и бетона. М., Госстройиздат, (1961), 197.

УДК 66.912

В. Н. ГАПРИНДАШВИЛИ, О. А. ДЖАОШВИЛИ, Д. Г. НАДИРАДЗЕ

ИССЛЕДОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЦЕЛЕСТИНОВОГО КОНЦЕНТРАТА

Возрастающая потребность в стронциевых соединениях требует ввода в эксплуатацию новых месторождений, усовершенствования существующих и изыскания эффективных технологических приемов переработки стронциевого сырья.

В настоящее время наиболее перспективной является технология переработки стронцийсодержащего сырья с применением в начальной стадии процесса высокотемпературного восстановительного обжига твердыми восстановителями для перевода сульфата стронция в сульфид.

Однако обжиг с применением твердого восстановителя характеризуется низкими показателями по выходу сульфида стронция и его содержанию в огарке.

Ниже приводятся результаты исследования по восстановлению целестинового концентрата газообразными восстановителями в кипящем слое с целью увеличения выхода целевого продукта и интенсификации процесса.

Восстановлению подвергался целестиновый концентрат Дагестанского месторождения, обогащенный методом гравитации. Состав концентрата: SrSO_4 — 90,88%, BaSO_4 — 0,85, CaO — 1,56, SiO_2 — 1,94, Al_2O_3 — 0,60, Fe_2O_3 — 0,22%, а состав восстановительного газа: CO_2 — 1—2%, CO — 17—18%, H_2 — 33—35%, CH_4 — 0,2—0,4% [1].

Схема установки аналогична приведенной в [2], диаметр реактора кипящего слоя равен 30 мм.

Изучалось влияние следующих факторов на процесс восстановления целестина: ξ_1 — температуры обжига, °С, ξ_2 — объемной скорости дутья, л/мин, ξ_3 — продолжительности обжига, мин., ξ_4 — соотношения H_2/CO в смеси, ξ_5 — содержание угля (БАУ) в шихте, %. В качестве выходного параметра принят выход водорастворимых солей стронция.

Исследования проводились в области факторного пространства с центром и интервалами варьирования, приведенными в таблице.

Интервалы факторного пространства подобраны на основе ранее проведенных работ [3]. По данным реализации запланированного эксперимента, рассчитаны коэффициенты регрессионного уравнения и соответствующие критерии [4].

$$Y = 27,3 + 21,9x_1 + 2,13x_2 + 3,03x_3 - 0,41x_4 + 3,42x_5$$

$$S\{y\} = 3,77, \quad S\{b_i\} = 0,95, \quad \text{где}$$

$S\{y\}$ —ошибка опыта, $S^2\{b_i\}$ —дисперсия, характеризующая ошибку расчета коэффициента регрессии b_i , t —табличное значение критерия Стьюдента с 95% достоверностью.

Ошибка опыта определялась по результатам 4-х параллельных экспериментов в условиях 10(12). Проверка значимости коэффициентов регрессии, характеризующих линейные эффекты, согласно формуле $\pm \Delta b_i = t \cdot S\{b_i\} \pm 2,23 \cdot 0,95 = \pm 2,12$, указывает, что для всех коэффициентов b_i выполняется условие $(b_i) > t \cdot S\{b_i\}$ за исключением b_4 , т. е. b_4 незначим [4].

Вычисленная величина критерия Фишера, равная 2,52, не превышает критического значения $F_{0,05(10,3)} = 8,79$, т. е. $F_{\text{расч.}} < F_{\text{крит.}}$. Таким образом, гипотеза линейности не отвергается при 5% уровне значимости и оказывается возможным использование регрессионного уравнения для расчета и движения вдоль линии крутого, восхождения табл. 1).

Крутое восхождение проводилось в условиях, обеспечивающих выход водорастворимых солей стронция — 60% (опыт 15).

При повышенных температурах степень влияния угля, введенного в шихту, на выход водорастворимых солей стронция незначительна, поэтому для максимизации выхода водорастворимых солей стронция крутое восхождение реализовалось без введения в шихту угля. План и результаты реализованных экспериментов приведены в нижней части таблицы 1.

Таблица 1

Условия планирования и результаты экспериментов по восстановлению целестинового концентрата

Исследуемые факторы		ξ_1	ξ_2	ξ_3	ξ_4	ξ_5	Выходы	
Основной уровень, ξ_{ij}		900	4	20	1,5 : 1	5	Экспериментальный выход, %	Выход по уравнению, %
Интервал варьирования, P_i		±0	1	5	—	5		
Верхний уровень, +1		950	5	25	2 : 1	10		
Нижний уровень, -1		850	3	15	1 : 1	0		
№№ п/п	Порядок реализации эксперимента	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	y	y
1	5	-1	-1	-1	-1	+1	4,9	4,1
2	3	-1	-1	-1	+1	-1	4,9	3,6
3	1	-1	-1	+1	-1	-1	1,0	1,3
4	8	-1	-1	+1	+1	+1	6,2	9,3
5	7	-1	+1	-1	-1	+1	5,8	9,2
6	4	-1	+1	-1	+1	-1	4,9	8,7
7	9	-1	+1	+1	-1	-1	10,4	7,5
8	16	-1	+1	+1	+1	+1	5,7	12,8
9	13	+1	-1	-1	-1	+1	57,5	47,9
10	12	+1	-1	-1	+1	-1	36,3	40,0
11	6	+1	-1	+1	-1	-1	34,5	37,1
12	10	+1	-1	+1	+1	+1	57,5	53,3
13	2	+1	+1	-1	-1	+1	46,0	52,7
14	11	+1	+1	-1	+1	-1	40,2	42,4
15	14	+1	+1	+1	-1	-1	60,3	57,7
16	15	+1	+1	+1	+1	+1	62,6	64,4

Расчет и движение вдоль направления крутого восхождения

bi biPi Шар	21,9 1095,0 15 950°C	2,13 2,13 0,03 5л/мин	3,03 15,15 0,21 25 мин	-0,41 -0,41 -0,007 H ₂ /CO 2:1	В ы х о д, %			
					по уравнению	В. Р. солей стронция	К. Р. солей стронция	Общий выход
17	965	5,03	25,21	2:1	60,9	65,5	9,7	75,2
18	980	5,06	25,42	2:1	67,7	69,9	10,62	80,1
19	995	5,09	25,63	2:1	73,8	74,2	10,2	84,4
20	1010	5,12	25,84	2:1	80,6	82,6	8,4	91,0
21	1025	5,15	26,05	2:1	87,5	93,1	6,01	99,3
22	1040	5,18	26,26	2:1	94,3	мысл.	опыт	
23	1055	5,21	26,47	2:1	101,4	88,2	11,3	99,5
24	1070	5,24	26,68	2:1	108,1	86,56	13,01	99,5

Ввиду малого значения шага ξ_4 принято решение наложить на него ограничение и оставить ξ_4 на верхнем уровне.

На пятом шаге при движении вдоль линии крутого восхождения, т. е. при условиях: температура обжига — 1025°C, количество подаваемого в дутье газа — 5,15 л/мин, продолжительность обжига — 26 мин., соотношение H₂/CO — 2:1, кажущаяся линейная скорость дутья — 12,3 · 10⁻² м/сек., достигается, выход водорастворимых солей стронция — 93,1%, а содержание этих соединений в огарке 80—85%.

Дальнейшее движение вдоль линии крутого восхождения не дает увеличения выхода целевого продукта. Наоборот, он постепенно уменьшается. Суммарный выход водо- и кислоторастворимых солей стронция выше 1025°C остается на высоком уровне (99,5%). Однако в огарке меняется соотношение между водо- и кислоторастворимыми соединениями в сторону увеличения последних.

Изучено влияние ряда факторов (температура, объемная скорость дутья, продолжительность обжига, соотношение H₂/CO в смеси, содержания угля в шихте) на восстановительный обжиг целестинового концентрата в печах с кипящим слоем.

Выявлено, что в изученном факторном пространстве наиболее значительным является температурный фактор.

Установлены оптимальные условия ведения процесса.

Выход водорастворимых солей стронция составляет 93,1%, а содержание этих соединений в огарке 80—85%.

Упрощенная технологическая схема и высокое содержание целевого продукта в огарке по сравнению с действующими ныне промышленными методами переработки целестинового концентрата (~ 70%) свидетельствуют о преимуществе предложенного метода.

Институт неорганической химии

и электрохимии АН СССР

Поступило 31.V.1974

ცელესტინის კონცენტრატის ალდგენის პროცესის გამოკვლევა და
ოპტიმიზაცია

რეზიუმე

სტრონციუმის მარილებზე სულ უფრო მზარდი მოთხოვნილება აყენებს საკითხს სტრონციუმის შემცველი ნედლეულის გადამუშავების ტექნოლოგიის გაუმჯობესების შესახებ.

ცელესტინის კონცენტრატის (SrSO_4 —90,88%) ალდგენის პროცესის ინტენსიფიკაციისა და მიზნობრივი პროდუქტის — სტრონციუმის სულფიდის — გამოსავლის გადიდების მიზნით ალდგენა ჩატარებული იქნა აირადი აღმდგენელის (CO —17—18%, H_2 —33—35%) თანობით მდლლარე ფენაში.

შესწავლილი იქნა ცელესტინის ალდგენის პროცესზე ისეთი ფაქტორების გავლენა როგორებიცაა ξ_1 — გამოწვის ტემპერატურა, °C; ξ_2 — შებერილი აირის რაოდენობა, ლ/წთ, ξ_3 — გამოწვის დრო, წთ.; ξ_4 — ფარდობა H_2/CO ξ_5 — კაშში ნახშირის შემცველობა. ამოსავალ პარამეტრად მიღებულია სტრონციუმის წყალში ხსნადი მარილების გამოსავალი.

დადგენილია, რომ შესწავლილ ფაქტორულ ფაქტორულ სივრცეში ყველაზე მნიშვნელოვანია ტემპერატურული ფაქტორი. სტატისტიკური დაგეგმვის მეთოდების გამოყენებით დადგენილია ოპტიმალური პირობები. სტრონციუმის წყალში ხსნადი მარილების გამოსავალი შეადგენს 93,1%, ხოლო ამ ნაერთების შემცველობა ნაშვში — 80—85%.

გამარტივებული ტექნოლოგიური სქემა და მიზნობრივი პროდუქტის მაღალი შემცველობა ნაშვში, დღესდღეობით მოქმედ ცელესტინის კონცენტრატის გადამუშავების სამრეწველო მეთოდებთან შედარებით, განაპირობებენ შემოთავაზებული მეთოდის უპირატესობას.

V. N. GAPRINDASHVILI, O. A. JAOSHVILI, D. G. NADIRADZE

STUDIES AND OPTIMIZATION OF THE PROCESS OF
CELESTITE CONCENTRATE REDUCTION

An increasing demand of strontium compounds promotes putting into operation new deposits, improvement of the existing ones and searches for efficient technology for reprocessing of strontium raw materials.

To increase the yield of the product for special purpose strontium sulphate experiments were made on reduction of celestite concentrate (SrSO_4 —90.88%) by gaseous reductants (CO —17—18%, H_2 —33—35%) under the conditions of a boiling layer.

The influence on the process of celestite reduction of the following factors: ξ_1 temperature of the process, °C, ξ_2 volume velocity of blowing, l/min, ξ_3 duration of burning, min, ξ_4 ratio H_2/CO in the mixture, ξ_5 coal content in blend was studied. As the yield parameter, the yield of water soluble strontium salts is taken.

It is found that in the studied factor space most important is the temperature factor. Optimum conditions are established with the use of statistical methods of planning. The yield of water soluble strontium salts is 93.1% while the content of these compounds in burnt mass is 80—85%.

A simplified technological scheme and high content of the product for special purpose in burnt mass in comparison with the existing now methods for reprocessing of celestite concentrate (~70%) show the advantages of the suggested method.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Э. Р. Дзnelадзе, В. П. Мосидзе, Н. М. Чочишвили, В. Т. Чагунава. Способ получения синтез-газа. ВИНТИ. Бюллетень № 7, 1971.
2. В. Н. Гаприндашвили, О. А. Джаошвили и др., Сб.: Переработка марганцевых и полиметаллических руд Грузии, Изд. «Мецниереба», Тбилиси, 1970
3. В. Н. Гаприндашвили, О. А. Джаошвили, И. Г. Зедгенидзе, Сообщ. АН ГССР, т. 54, № 3. (1969).
4. В. В. Налимов, Н. Ф. Чернова. Статистические методы планирования экстремальных экспериментов, «Наука», М., 1965.

УДК 621.357.9

Р. И. АГЛАДЗЕ, Н. Т. ГОФМАН, Л. З. ЗАДНИКАШВИЛИ, О. С. САДУНИШВИЛИ

О КАТОДНОМ ОСАЖДЕНИИ МАРГАНЦА ИЗ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА

С начала промышленного осуществления производства электролитического марганца обсуждается вопрос о положительном влиянии соединений серы (-II и IV), а позже и селена (IV и VI), на катодный процесс [1—5]. Исследования в области электролитического осаждения пластичной γ -модификации марганца, а затем длительная работа укрупненных электролизеров, в том числе полупромышленного, позволили получить информацию, значительно расширяющую сведения о возможных причинах того, почему в отсутствие добавок соединений серы и селена электролит, из которого в этом случае осаждается мягкая пластичная γ -модификация, требует глубокой очистки химическими и электрохимическими методами, в то время, как при введении вышеназванных соединений — в этом случае на катоде выделяется твердая, хрупкая α -модификация — возможно проведение процесса электролиза без тщательной очистки.

Обе модификации марганца получают электролизом из растворов, содержащих, помимо сернистого марганца, более 1 м/л сернистого аммония. С этим веществом, даже при квалификации «ХЧ», а особенно, если применяется продукт коксохимического производства, в электролит попадают органические соединения, ощутимым образом влияющие на процесс электрокристаллизации марганца. Изучение показало, что к этим соединениям, наряду с другими, относятся пиридиновые основания и их производные, содержащиеся в сернистом аммонии коксохимического производства в заметных количествах [6, 7].

Пиридиновые основания обладают рядом свойств, которые могут отрицательно влиять на катодное осаждение марганца. К этим свойствам относятся известная способность пиридиновых оснований к специфической адсорбции [8, 9], каталитическое влияние пиридина на выделение водорода, обнаруженное в щелочных средах [10], его способность в кислых и нейтральных растворах восстанавливаться на катоде с образованием, например, пиперидина (на этом основан промышленный способ получения пиперидина).

Ниже рассмотрены те данные, которые дают основание искать причину отрицательного влияния пиридиновых оснований на электролиз марганца в их адсорбции поверхностью катода. Обсуждение построено на данных об изменении дифференциальной емкости двойного электролитического слоя с потенциалом для потенциалов до — 1,0 в и на данных о протекании катодного процесса при электроосаждении марганца для потенциалов более отрицательных чем — 1,0 в, т. к. в этих областях потенциалов появление фарадеевского импеданса делает

невозможным наблюдение за процессами адсорбции и десорбции кривым $C-\varepsilon$.

При изучении изменения емкости двойного слоя в зависимости от наличия в растворе пиридина и соединений селена или совместно обеих добавок приняты изложенные ниже определенные методические упрощения, позволяющие, в первом приближении, судить о взаимном влиянии этих веществ и имеющие целью подтвердить или отклонить некоторые предположения, возникшие на основе практических наблюдений.

В качестве изучаемого электрода принят ртутный, а не марганцевый, т. к. высокая скорость саморастворения марганца в растворе сернокислого аммония, выбранного в качестве фона для измерений, требует применения специальной методики для получения воспроизводимых данных; в то же время ртуть обладает большим перенапряжением водорода и разряд последнего имеет место при достаточно отрицательных потенциалах, что позволяет следить за явлениями адсорбции по кривым $C-\varepsilon$ в значительном интервале потенциалов, вплоть до характерного для катодного выделения марганца. Учитывалось, что так же, как и марганец, ртуть не относится к металлам с ярко выраженной склонностью к адсорбции и что кристаллическое строение марганца только усугубит возможные явления адсорбции в практическом электролизе, если они будут наблюдаться на ртутном электроде. В качестве фона для измерений принят раствор сернокислого аммония —

одного из основных компонентов электролита для получения марганца и вещества, вместе с которым в электролит вносятся примеси органических веществ. Степень очистки фона доводилась до характерного для нормального протекания процесса катодного осаждения γ -модификации марганца: сернокислый аммоний марки „ХЧ“ подвергался перекристаллизации, полученные кристаллы растворялись в дистиллированной воде, и раствор подвергался глубокой адсорбционной очистке (гидрат окиси алюминия, активированные угли и др.). Очищенный таким путем серно-

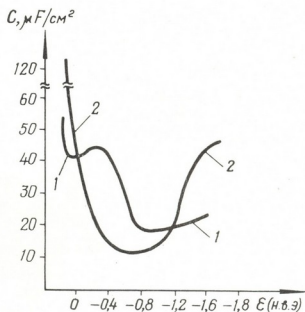


Рис. 1. Зависимость дифференциальной емкости от потенциала для ртутного электрода в растворах: 1. 1M Na_2SO_4 ; 2. 1M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, специально очищенный, pH 7

кислый аммоний дает кривую $C-\varepsilon$, показанную на рис. 1. Из кривой 2 вытекает, что ион аммония характеризуется способностью к специфической адсорбции: он сдвигает минимум емкости к более положительным потенциалам по сравнению с ионом натрия (кривая 1), увеличение емкости после перезарядки поверхности протекает не скачкообразно, как это обычно для пиков десорбции, а плавно. Эта кривая принята за эталон, характеризующий условия возможности нормального катодного осаждения γ -марганца; по отклонению от нее при введении изучаемых веществ определяется их влияние на процесс.

Введение в раствор сернокислого аммония незначительных количеств пиридина изменяет картину $C-\epsilon$ кривой характерным для этого поверхностно-активного вещества образом [8]. При потенциале около -1 в начинается пик десорбции пиридина, который затем переходит в фарадеевский участок разряда водорода с деполаризацией, характерной для аммонийных растворов. Аналогичная картина наблюдается в растворах сернокислого аммония коксохимического производства: по сравнению с растворами специально очищенной соли он показывает ощутимое уменьшение дифференциальной емкости. При электролитическом получении марганца (потенциал $-1,25-1,30$ в) на поверхности электрода в таких растворах наблюдается мажущая пленка пиперидина, причем степень покрытия электрода зависит от количества пиридиновых оснований в сернокислом аммонии. При нали-

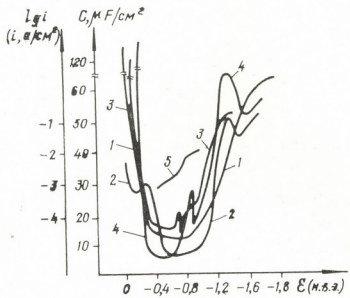


Рис. 2. Зависимость дифференциальной емкости от потенциала ртутного электрода в растворах: 1- $1M(NH_4)_2SO_4$; 2- $1+2M$ /л пиридина; 3- $1+0,1$ г/л Se в виде H_2SeO_3 ; 4- $1+2M$ /л пиридина+ $0,1$ г/л Se в виде H_2SeO_3 ; 5. Кривая поляризации в условиях 3

личии такой пленки на электроде нормальное срастание кристаллитов марганца с основой и друг с другом невозможно, и металл образует мелкодисперсный порошок. Только после тщательной адсорбционной очистки раствора или длительного форэлектролиза, марганец удается осадить на катоде в виде обычных пластичных листов γ -модификации марганца.

Совершенно иная картина наблюдается при введении в раствор сернокислого аммония соединений серы ($-II, IV$) или селена (IV, VI). Величина дифференциальной емкости ртутного электрода изменяется незначительно по сравнению с исходным раствором сернокислого аммония. Можно предполагать, что ионы SeO_3^{2-} , обладая специфической адсорбируемостью, вытесняют с поверхности электрода вещества, адсорбированные из раствора сернокислого аммония. В области потенциала $-0,6$ в наблюдается пик емкости, предшествующий разряду SeO_3^{2-} , как это подтверждается кривой $\epsilon-lg i$ на рис. 2 (кривая 5).

Было установлено [9], что в области потенциалов более отрицательных, чем -1 в, адсорбция S^{2-} не имеет места. При этих условиях на поверхности электрода могут существовать продукты восстановления SeO_3^{2-} (или соединений серы [5]). Подобная же картина наблюдается и при введении SeO_3^{2-} в раствор, содержащий пиридин. До потенциала $-0,6$ в величина емкости обуславливается, по-видимому, совместной адсорбцией пиридина и SeO_3^{2-} с преобладанием пиридина, после чего на кривой $C-\epsilon$ появляется резкий пик разряда SeO_3^{2-} , ко-

торый возможен в случае, если ему предшествует десорбция пиридина и конкурентная адсорбция SeO_3^{2-} . Благодаря вытеснению пиридина с поверхности электрода, образование пиперидина при более отрицательных потенциалах невозможно и поверхность электрода остается свободной для нормальной кристаллизации марганца. Чем выше содержание пиридиновых оснований в электролите, тем выше должно быть и содержание конкурентно адсорбирующихся добавок. При наличии на поверхности электрода продуктов химического взаимодействия соединений серы, селена или продуктов их катодного восстановления с компонентами электролита (скорее всего сульфидов или селенидов марганца), становится возможным образование сложной 58-атомной решетки α -марганца.

Явление совместной адсорбции двух органических соединений [12 и 13], или органического соединения и анионов SeO_3^{2-} и J_3^- [14] или CNS^- и SeO_3^{2-} [15] наблюдалось в ряде случаев катодной поляризации электрода.

Такой механизм положительного влияния соединений серы и селена на электролитическое осаждение марганца подтверждается и всем опытом промышленного производства α -модификации марганца. Особенно интересным здесь следует считать переменный успех при очистке электролита от никеля и кобальта аммиачной водой III сорта, также продукта коксохимического производства. Определение содержания пиридиновых оснований в аммиачной воде III сорта не входит в ТУ этого продукта и поэтому причина неудовлетворительной очистки марганцевого электролита искалась в соотношении трех компонентов аммиачной воды: NH_3 , H_2S , CO_2 , что не приводило к положительным результатам: сопоставимые по составу партии аммиачной воды, в ряде случаев, выводили процесс электролиза из строя, обуславливая появление черных дисперсных осадков марганца на катоде. Причину таких явлений следует искать в неоптимальном соотношении примесей органических веществ и сульфидной серы в аммиачной воде. При слишком высоком содержании примесей обычное содержание S^{2-} в аммиачной воде III сорта может привести не только к образованию покрытий, например, из продуктов восстановления пиридина на катоде, но и к затрудненному осаждению сульфидов никеля и кобальта из-за образования растворимых комплексных ионов типа $\text{Me}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2^{2+}$ [16].

Только избыток S^{2-} по отношению к пиридину может обеспечить достаточно эффективную конкурентную адсорбцию или сдвиг равновесия в сторону образования сульфидов никеля и кобальта.

С поддержанием правильного соотношения между органическими ПАВ электролита и содержанием в нем S^{2-} или SeO_3^{2-} связана технология получения марганца с разным содержанием серы: при необходимости получения малосернистого металла раствор должен быть в достаточной степени очищен от примесей органических веществ, чтобы добавки S^{2-} или SeO_3^{2-} могли быть снижены.

При электролитическом осаждении γ -модификации марганца электролит должен быть доведен до высокой степени очистки от примесей органических ПАВ, особенно от пиридиновых оснований и их производных. Очистка эффективно может производиться адсорбентами. В присутствии достаточного количества веществ, конкурентно адсорбируемых поверхностью электрода, например, соединений серы (—II, IV) или селена (IV, VI), очистка от примесей органических ПАВ может не производиться.

Грузинский политехнический институт
им. В. И. Ленина

Поступило 1.VI.1974

**ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებების შემცველი ხსნარებიდან
მანგანუმის კათოდური გამოლექვის შესახებ**

რეზიუმე

ნაშრომში პირიდინის ფუძეების მაგალითზე განხილულია ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებების გავლენა მანგანუმის კათოდურ გამოლექვაზე. აღნიშნული ფუძეები წარმოადგენენ ერთ-ერთს იმ მინარევებიდან, რომლებიც ხვდებიან ელექტროლიტში ხმარებული ქიმიური მასალებიდან. ცდა ტარდება ახალ ასპექტში, რომლის მიზანია განხილულ იქნას ცნობილი მოვლენა იმის შესახებ, თუ რატომაა მანგანუმის გამოლექვა შეფერხებული იმ ხსნარებიდან, რომლებიც სპეციალურად არაა გაწმენდილი ან ელექტროლიტში არ არის შეყვანილი განსაზღვრული რაოდენობის გოგირდი ($-II, IV$) ან სელენი (IV, VI).

მოვლენის შესწავლისათვის, როგორც მეთოდი გამოყენებული იქნა ორმაგი ელექტრული შრის გაზომვა სპეციალურად გასუფთავებული ამონიუმის სულფატის ხსნარებში მინარევების დაუმატებლად და მათი შეყვანის შემდეგ. ეტალონად ორმაგი ელექტრული შრის გაზომვის დროს მიღებული იქნა მრუდი $C-E$ იმ გაწმენდისა, რომელიც შეესაბამება მსგავსი ხსნარებიდან γ -მანგანუმის გამოლექვას. პირიდინის შეყვანა მნიშვნელოვნად ამცირებს ორმაგი ელექტრული შრის ტევადობას; SeO_3^{2-} იონები აძევენ პირიდინს და განიმუხტებიან პოტენციალებზე — 0,63 (ნწე); პოტენციალებზე, რომლებიც შეესაბამება მანგანუმის გამოლექვას, ელექტროდი დაფარულია პირიდინის აღდგენის პროდუქტების, კერძოდ პიპერიდინის საგრძნობი ფენით. SeO_3^{2-} იონების თანაობისას ასეთი ფენა არ წარმოიშობა და მანგანუმს აქვს ნორმალური კრისტალიზაციის შესაძლებლობა.

ექსპერიმენტის საფუძველზე გამოტანილია დასკვნა, რომ პირიდინის ფუძეებისა და მისი აღდგენის პროდუქტების სპეციფიკური ადსორბცია გადაწყვეტ გავლენას ახდენს მანგანუმის ელექტროკრისტალიზაციაზე. გამოთქმულია აზრი, რომ გოგირდისა და სელენის ნაერთების დადებითი გავლენა მანგანუმის კათოდურ გამოლექვაზე არის განპირობებული ამ ნაერთებისა და მათი კათოდური აღდგენის პროდუქტების კონკურენტული ადსორბციით, რითაც შესაძლებელი ხდება ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებების უარყოფითი გავლენის თავიდან აცილება.

R. I. AGLADZE, N. T. HOFFMANN, A. Z. ZADIKASHVILI, O. S. SADUNISHVILI

**CATHODE DEPOSITION OF MANGANESE FROM SOLUTIONS
CONTAINING SURFACE ACTIVE SUBSTANCES**

Effect of surface active substances on cathode deposition of manganese is considered taking as an example pyridine bases, one of the impurities introduced in the electrolyte with the used chemical materials. An attempt is made to consider in a new aspect the known phenomenon on an impossibility of manganese production from not specially purified solutions without

introduction of slight amounts of compounds of sulphur (-II, IV) or selenium (IV, VI) into them.



As a technique of the experiment we have taken measurements of the capacity of the double layer in solutions of specially purified ammonium sulphate with addition and without addition of small amounts of pyridine, and the data of electrolytic deposition of manganese from solutions of mixture of manganese and ammonium sulphates and selenic acid. As a standard, in the measurements of the double layer the curve C—E is taken in solutions of obtaining of γ —manganese. Introduction of pyridine considerably decreases the capacity of the double layer of the electrode: SeO_3^{2-} ions displace pyridine and discharge at about -0.6 (SHE). At the potentials of manganese discharge, the electrode in the presence of pyridine is covered by a spread film of the product of its cathode reduction piperidine. In the presence of SeO_3^{2-} there is no such film and manganese can be crystallized normally. On the basis of the experimental data conclusions are made about a possibility of the crucial influence of specific adsorption of pyridine bases and the products of their cathode reduction on electrocrystallization of manganese. It is assumed that the main reason of the positive influence of compounds of sulphur and selenium on the cathode manganese deposition is the influence of the competing adsorption of these compounds or of products of their cathode reduction preventing the harmful effect of organic SAS.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. R. Dean, Electrolytic manganese and its allo, New York, 1952.
2. Электрохимия марганца. Сборники трудов, выполненных под руководством Р. И. Агладзе. Тб., изд. „Мецниереба“, т. I—1957, т. II—1963, т. IV—1969, т. III—Сборник тр. под ред. Р. И. Агладзе Тб., изд. „Мецниереба“, 1967.
3. И. В. Яницкий, А. К. Шулякас, Б. Б. Стульпинас. Тр. АН Лит. ССР, серия Б, 2 (25), 107, (1961).
4. И. В. Гамали, Ф. И. Данилов, В. В. Стендер. Журн. прикл. химии, 37, 337 (1964).
5. Н. А. Шваб, Д. П. Зосимович. Сборник «Электрохимические процессы при электроосаждении металлов», М., изд. «Наука», 47, (1962).
6. Д. С. Петренко. Производство сульфата аммония. М., изд. «Металлургия», 1966.
7. Д. С. Петренко. Производство пиридинских оснований на коксохимических водах, Харьков. Госметаллургиздат, 1961.
8. Б. Б. Дамаскин, Electrochim. Acta, 9, 231 (1964).
9. Б. А. Киселев, С. И. Жданов. Электрохимия, 1, 159 (1965).
10. Г. А. Тедорадзе, С. Г. Майрановский, Л. Д. Ключкина. Изв. АН СССР, отд. хим. н., 6, 1352 (1961).
11. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов. Кинетика электродных процессов, М., изд. Московского университета, 1952.
12. Р. Р. Аракелян, Г. А. Тедорадзе. Электрохимия, 4, 144 (1968).
13. Г. А. Добренков, Н. И. Рябинина. Электрохимия, 8, 1873 (1972).
14. Ю. С. Геренрот П. И. Дымарская. Электрохимия, 8, 509 (1972).
15. Блестящие электролитические покрытия. Сборник, Вильнюс, изд. «Минтис», 396. 1969.
16. Г. Шарло. Методы аналитической химии, М.-Л., изд. «Химия», 1966.



УДК 669.265.85/86

Ф. Н. ТАВАДЗЕ, О. И. МИКАДЗЕ

ВЛИЯНИЕ РЗМ НА НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХРОМА

Современный прогресс в авиации, успехи в космосе требуют ускорения материаловедческих исследований. Особую актуальность в связи с этим приобретает вопрос создания материалов, способных противостоять комплексному воздействию температурных и силовых полей. Как показывает практика, такими материалами могут быть сплавы на основе тугоплавких металлов.

Однако эффективное использование потенциальной прочности тугоплавких металлов представляет значительные трудности, так как по своей природе они обладают многими отрицательными свойствами: низкой жаростойкостью, высоким удельным весом и технологической хрупкостью. К тому же, сырьевые ресурсы таких важнейших тугоплавких металлов, как вольфрам, молибден, тантал и ниобий, находятся на уровне ресурсов дефицитных металлов.

В свете сказанного очевидно, что хром, благодаря высокой температуре плавления, сравнительно небольшому удельному весу, широкому распространению в природе и исключительно высокой жаростойкости, является перспективным конструкционным материалом для высокотемпературного применения в таких областях новой техники, как современная авиация, ракетостроение и космическое аппаратостроение.

Главным препятствием на пути создания конструкционных материалов на основе хрома является его повышенная хрупкость. Исследования последних лет [1—3], выполненные в отделе физических основ прочности ИМФ АН УССР, показали, что небольшие добавки элементов цериевой подгруппы могут существенно повысить низкотемпературную пластичность и обрабатываемость хрома. Из сплавов Cr-РЗМ получены фольга, проволока и лист, с температурой перехода в хрупкое состояние до минус 170°C.

На фоне этих успехов возникла необходимость изучения высокотемпературного воздействия агрессивных сред на сплавы Cr-РЗМ, тем более, что ранее этому вопросу уделялось явно недостаточное внимание [4—5].

В лаборатории материаловедения ИМЕТ АН ГССР проведено систематическое исследование влияния элементов цериевой подгруппы, а также иттрия, на жаростойкость, испаряемость и коррозионную стойкость хрома с целью выявления наиболее перспективных композиций в бинарной системе Cr-РЗМ.

Исследованы сплавы хрома с La, Ce, Pr, Nd, Sm и Y в интервале концентраций 0—5% по массе, полученные методом индукционно-дуговой плавки в водоохлаждаемом медном кристаллизаторе. Для сравнения использовались слитки нелегированного хрома с различным содержанием примесей внедрения (от 0,004 до 0,04% по массе). Учитывая высокую структурную чувствительность пластических свойств хрома, сплавы исследовались в литом и деформированном состояниях. Деформация осуществлялась экструзией при 1200°C и прокаткой при 750°C. Полученные для поликристаллического хрома высокой чистоты данные сравнивались с монокристаллическим хромом чистотой до 99,99%.

При исследовании окисления нелегированного хрома установлено, что его жаростойкость в значительной степени зависит от содержания примесей внедрения, особенно углерода. Обезуглерожженный хром вплоть до 1225°C окисляется в соответствии с параболическим законом, в то время как процесс окисления необезуглерожженного хрома при этой же температуре характеризуется «линейной» кинетикой. Удельные привесы окисленных при 1225°C в течение 100 часов образцов высокочистого иодидного, обезуглерожженного и необезуглерожженного электролитического хрома соответственно составляют 12,9; 22,5 и 43,4 мг/см².

Существенное влияние на жаростойкость хрома оказывает также структурное состояние металла. Измельчение зерна нелегированного хрома приводит к заметному улучшению его окалинстойкости в интервале температур 1000—1100°C. При более высоких температурах это преимущество исчезает полностью (рис. 1). Эффект повышения жаростойкости хрома при измельчении зерна объясняется созданием в мелкозернистом металле разветвленного каркаса окисной пленки. Причем частицы окисла, по границам зерен внедряясь в металл, повышают сцепление окалины. К тому же, внутренние напряжения, приводящие к локальным разрывам закрепленной во многих местах пленки, вызывают лишь частичное ее разрушение.

При отсутствии межзеренной поверхности, процесс окисления развивается медленнее, однако, окисная пленка, лишенная зернограницных каркасов, достигнув критической толщины, отслаивается целыми конгломератами, открывая тем самым прямой доступ газообразным реагентам. Суммарный эффект этих явлений выражается в значительном понижении жаростойкости металла.

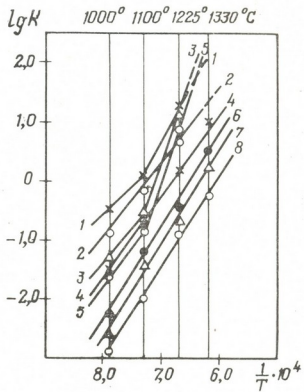


Рис. 1. Температурные зависимости скорости окисления (K) хрома и его сплавов: 1. Cr_{пл}; 2. Cr_{обезугл.}; 3. Cr_{ак.}; 4. Cr_{иод.}; 5. Cr_{монокр.}; 6. Cr+2,0% La; 7. Cr+0,5% La; 8. Cr_{иод.}+0,3% La.

При металлографическом исследовании установлено, что в легированном электролитическом хrome, окисленном при 1225°C, образуется подокалинный слой с микротвердостью различных участков от 840 до 1648 кг/мм². Микротвердость границ зерен по мере удаления от этого слоя резко снижается. Послойный рентгеноструктурный анализ показал, что подокалинный слой состоит из металлического хрома с выделениями окислов и нитридов. В зависимости от структурного состояния толщина прослойки колеблется в пределах 200—500 мкм.

В иодидном хrome высокой чистоты указанный эффект если и не отсутствует полностью, то уж о подокалинной прослойке ощутимой толщины говорить не приходится, во всяком случае при окислении до 1225°C. Такое поведение высокочистого хрома может быть объяснено исходя из представлений, развиваемых Лариковым и Беснармом [6—7]. Эти исследователи считают, что с повышением чистоты металла резко уменьшается преимущественное проникновение кислорода и азота по границам зерен и снижается их растворимость в металле.

Изучение жаростойкости бинарных систем Cr-PЗМ убедительно показывает, что небольшие добавки лантана, церия, празеодима, неодима и иттрия значительно повышают жаростойкость хрома (в 10—13 раз при 1225°C). Самарий, независимо от вводимого количества, почти полностью выгорает из хрома при его легировании. Поэтому сплавы Cr+Sm по составу и структуре приближаются к нелегированному хрому и не случайно, что скорости их окисления практически совпадают.

Благоприятное влияние PЗМ на жаростойкость хрома бесспорно, однако, скорость окисления сплавов не является монотонной функцией содержания редких земель. На кривых концентрационной зависимости параметров окисления имеются экстремальные точки, что следует объяснить изменением фазового состава сплавов с ростом содержания легирующих элементов.

При содержании PЗМ до 0,7% по массе в структуре сплавов обнаруживаются их окисные и нитридные фазы типа R₂O₃ и RN. Дальнейший рост концентрации легирующих элементов ведет к появлению сравнительно легкоплавких фаз на основе PЗМ. Крупные пограничные скопления этих фаз способствуют зарождению и распространению в слитках кристаллизационных трещин, создающих предпосылки коррозионного растрескивания сплавов при их окислении.

В результате окисления сплавов Cr-PЗМ на поверхности образцов формируется тонкая и адгезивная окалина, которая во всем интервале исследуемых температур остается защитной, т. е. качественное изменение свойств легированной окисной пленки по сравнению с нелегированной окисью хрома совершенно очевидно. Однако при рентгеноструктурном анализе окалины сплавов Cr-PЗМ дифракционная картина на всех рентгенограммах получалась одна и та же и соответствовала фазе типа Cr₂O₃. Присутствие PЗМ в окисной пленке подтверждено лишь сканированием в характеристических рентгеновских лучах (рис. 2). Содержание легирующего элемента в окалине, сформированной на поверхности сплава Cr+1,0% La, окисленном на воздухе 1330°C, составляет почти 0,3% по массе, тогда как в матрице сплава оно не превышает 0,1%. Правда, в сплаве встречаются отдельные участки, обогащенные лантаном.

На основании изложенного можно заключить, что небольшие количества PЗМ на начальной стадии окисления диффундируют к поверхности и растворяются в окиси хрома, образуя при этом твердые растворы замещения. Если указанный процесс носит упорядоченный

характер, то следует ожидать образования хромита $\text{Fe}_3\text{MRCrO}_3$ в соответствии с работой [8].

Исследование механических свойств окисленных образцов показало, что высокотемпературное окисление вызывает катастрофическое охрупчивание хрома. Легирование редкоземельными металлами способствует резкому снижению уровня хладноломкости окисленного хрома. Образцы сплава $\text{Cr}+0,3\%\text{La}$, после окисления при 1000 и 1225°C в течение 100 часов, при комнатной температуре выдерживали изгиб на 60 и 30° соответственно.

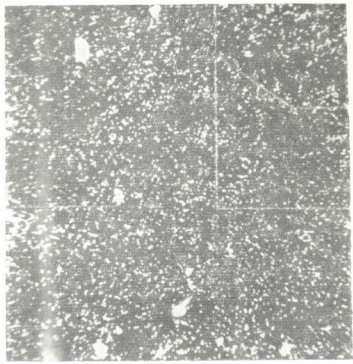


Рис. 2. Снимок с поверхности окалины сплава $\text{Cr}+1,0\%\text{La}$ в рентгеновском $\text{La}-\text{La}$ излучении. Площадь сканирования 200×200 мкм.

Благоприятное влияние РЗМ на механические свойства окисленного хрома заключается в значительном уменьшении глубины проникновения азота и кислорода в металл при одновременном повышении чистоты матрицы и границ зерен, благодаря чему резко снижается склонность хрома к интеркристаллитному разрушению.

Недостаточная жаростойкость хрома в области высоких температур тесно связана с повышенной летучестью металла, а также его окиси. Возможное влияние РЗМ на испаряемость хрома и на вакуумную стабильность его окиси оценивалось испарением образцов нелегированного хрома и его сплавов с РЗМ в свежеприготовленном и окисленном состояниях. Установлено, что редкоземельные металлы несколько понижают скорость испарения хрома (в лучшем случае в 2—3 раза), однако, она все же остается высокой. При образовании на поверхности сплавов окисных пленок наблюдается резкое понижение скорости испарения (100—200 раз). Следовательно, предварительное окисление сплавов можно использовать как способ защиты конструкций, предназначенных для работы в области высоких температур и разреженных сред. Пока окисная пленка экранирует поверхность, скорость испарения ограничивается диффузией атомов хрома через эту пленку. Анализ экспериментальных данных по удельному увеличению массы образцов за счет предварительного окисления и убыли массы за счет испарения позволяет рассчитать толщину пленки, необходимую для защиты сплавов от испарения при данной температуре.



Редкоземельные металлы, хотя и улучшают целый комплекс конструктивных свойств хрома, однако, снижают его коррозионную стойкость. РЗМ, обладающие более отрицательными электродными потенциалами по сравнению с хромом, играют роль анодных включений и подвергаются селективному вытравлению при взаимодействии сплава с электролитом. В этом отношении из семейства РЗМ выгодно отличается лишь лантан, введение которого в хром до 7,0% по массе, по крайней мере, не ухудшает его коррозионную стойкость в растворах соляной, серной и азотной кислот.

Известно, что потенциал коррозии лантана в растворах ряда кислот заметно положительнее его стандартного значения. Это указывает на торможение анодного процесса и возможность образования на поверхности металла защитных пленок. В пользу такого предположения говорят данные химического анализа продуктов коррозии, согласно которым за весь цикл испытания (один месяц) из сплава в раствор 50% соляной кислоты переходит лишь 7% от всего содержания лантана, в то время как другие представители семейства РЗМ в аналогичных ситуациях переходят в раствор до 30%.

Следует отметить, что в зависимости от структурного состояния хрома, на его поверхности образуются пленки различной устойчивости. Экструзия является эффективным способом повышения коррозионной стойкости нелегированного хрома в агрессивных кислотах. К сожалению, в сплавах Cr-РЗМ проявляется обратная тенденция. Все экструдированные сплавы (за исключением Cr+La) характеризуются высокими значениями скоростей коррозии особенно в начальный период активного растворения. Это, по-видимому, связано с повышенной плотностью макро- и микродефектов деформированных сплавов. Наличие дислокационных трубок, декорированных примесями РЗМ, приводит к интенсивной структурной коррозии, проникающей вглубь сплава.

Таким образом, наиболее эффективным легирующим элементом для хрома из семейства РЗМ является лантан. Композиции на основе хрома, содержащие оптимальное количество лантана, наряду с высокой жаростойкостью и пластичностью при комнатной температуре, обладают достаточной коррозионной стойкостью в агрессивных кислых средах и сохраняют определенный уровень пластичности после окисления.

Институт металлургии АН ГССР
им. 50-летия образования СССР

Поступило 28.VI.1974

ფ. თავაძე, მ. მიქაბე

**იზვიათიწა ლითონების გავლენა ქრომის წოვირით
ფიზიკურ-ქიმიურ თვისებაზე**

რეზიუმე

შესწავლილია ცერიუმის ქვეჯგუფის ელემენტებისა და აგრეთვე იტრიუმის გავლენა ქრომის მხურვალმედეგობაზე, კოროზიულ მედეგობასა და პლასტიკურობაზე დაჯანგულ მდგომარეობაში. ქრომის ჟანგვის კინეტიკა დამოკიდებულია ჟანგეულის ფურჩის ადგერენტულობასა და უწყვეტობაზე, რაც თავის მხრივ წარმოადგენს ლითონის სტრუქტურული მდგომარეობისა და სისუფთავის ფუნქციას.

იზვიათიწა ლითონებით ქრომის ლეგირებისას მხურვალმედეგობის გაზრდა აიხსნება როგორც ჟანგეულის ფურჩის შემადგენლობისა და თვისებების შეცვლით, ასევე მინარევებისაგან ლითონის რაფინირებით.

დადგენილია, რომ ქრომი-იშვიათმიწა ლითონების შენადნობებისათვის ნასწარი დაჯანგვა წარმოადგენს გაიშვიათებულ არეებში აორთქლებისაგან დაცვის ეფექტურ საშუალებას. კოროზიული მედეგობისა და დაჯანგულ მდგომარეობაში პლასტიკურობის თვალსაზრისით ქრომისათვის ყველაზე სასურველ მალევირებელ ელემენტს წარმოადგენს ლანთანი.

ქრომის იშვიათმიწა ლითონებთან შენადნობების მხურვალმედეგობისა და კოროზიული მედეგობის პარამეტრების კონცენტრაციულ დამოკიდებულებას ექსტრემალური ხასიათი აქვს, რაც მალევირებელი ელემენტების რაოდენობის ზრდისას შენადნობების ფაზური შედგენილობის ცვლილებით აიხსნება. იშვიათმიწა ლითონების ოპტიმალური შემცველობა 0,2—0,7% საზღვრებში იმყოფება და ქრომის სისუფთავის ზრდასთან ერთად მცირდება.

F. N. TAVADZE, O. I. MIKADZE

THE EFFECT OF RARE EARTH METALS ON SOME PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF CHROMIUM

The effect of cerium subgroup elements and also of yttrium on heat-resistance, vaporizability, corrosion resistance and plasticity in oxidation state of chromium has been investigated. Kinetics of chromium oxidation depends on adherence and compactness of the oxide film, which in its turn is a function of purity and structural condition of the matrix.

The mechanism of favourable effect of rare earth metals on chromium heat-resistance is revealed by changes of both compositions and oxide film properties, also by metal scavaging from impurities.

It has been established that the preliminary oxidation of Cr-alloys or rare earth metals is an effective means for evaporation suppressing in rarified media up to 1150°C. It has been shown that from the viewpoint of corrosion resistance and plasticity in oxidation state lanthanum is the best doping element for chromium.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Г. Ф. Саржан, В. Г. Ткаченко, В. И. Трефилов, С. А. Фирстов. Изв. АН СССР, Металлы, (1971), № 2, 153.
2. А. К. Бутыленко, А. Н. Ракицкий. Сб. Металлофизика, «Наукова думка», К., 1972, вып. 40, 103.
3. С. Т. Боримская и др. ФММ, (1971), 31, № 5, 1029.
4. Колинз, Калкинс, Макгерти. Проблемы современной металлургии (1960), № 2, 102.
5. Видмер, Юкава, Грант. Сб. Тугоплавкие металлы и сплавы. Изд. «Металлургия», М., 1965.
6. Л. Н. Ларинов, Е. А. Максименко, В. М. Тышкевич. Сб. Редкоземельные металлы и сплавы. Изд. «Наука», М., 1971.
7. С. Беснар. Сб. Физические и химические свойства металлов высокой частоты. Изд. «Металлургия», М., 1964.
8. С. Г. Тресвятский, В. Н. Павликов. Сб. Вопросы теории и применения РЗМ. Изд. АН СССР, М., 1964.

ХРОНИКА

III ВСЕСОЮЗНОЕ СОВЕЩАНИЕ ПО ХИМИИ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ КОБАЛЬТА, НИКЕЛЯ И МАРГАНЦА (19—22 июня 1974 г., Тбилиси)

19—22 июня 1974 г. в Тбилиси проводилось III Всесоюзное совещание по химии координационных соединений кобальта, никеля и марганца, посвященное знаменательной дате — 250-летию Академии наук СССР.

Совещание было создано научным Советом по неорганической химии АН СССР, Институтом общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР, Отделением химии и химической технологии АН ГССР, Институтом физической и органической химии им. П. Г. Меликишвили АН ГССР, Тбилиским государственным университетом, Грузинским политехническим институтом им. В. И. Ленина, Грузинским Правлением ВХО им. Д. И. Менделеева.

Совещание имело своей целью подведение итогов работ в области химии координационных соединений кобальта, никеля и марганца за 8 лет, прошедших со времени проведения II Всесоюзного совещания в г. Тбилиси, всестороннее обсуждение этих работ, широкий обмен научным опытом, привлечение молодых специалистов для решения сложных научных проблем координационной химии, а также установление личных контактов ученых нашей страны.

Председателем Оргкомитета был академик В. И. Спицын (Москва), заместителями — доктор технических наук, профессор П. В. Гогоришвили и доктор химических наук, профессор Г. В. Цицадзе (Тбилиси), научным секретарем — кандидат химических наук, старший научный сотрудник М. В. Каркарашвили (Тбилиси).

В программу Совещания вошли 8 пленарных и 155 секционных докладов.

На Совещании работало три секции по следующим разделам:

I. Синтез новых типов координационных соединений кобальта, никеля и марганца и исследование реакций комплексообразования в растворах.

II. Применение физических методов исследования строения координационных соединений кобальта, никеля и марганца.

III. Применение координационных соединений кобальта, никеля и марганца в химической технологии, биологии и сельском хозяйстве.

Совещание вступительным словом открыл академик В. И. Спицын. С приветствием от имени Президиума АН ГССР, Отделения химии и химической технологии выступил академик — секретарь Отделения Г. В. Цицишвили.

На пленарных заседаниях были заслушаны следующие доклады: «Гидразинорганические и сульфаниламидные комплексы переходных металлов» проф. П. В. Гогоришвили (Тбилиси); «Масс-спектрометрия координационных соединений никеля и кобальта» акад АН Молд. ССР А. В. Аблова (Кишинев); «Проблемы комплексообразования ионов металлов с полимерными лигандами» доктора химических наук С. Л. Давыдовой (Москва); «Особенности магнетохимии координационных соединений марганца» профессора В. В. Зеленцова (Москва); «Синтез и некоторые аспекты кристаллохимии комплексных соединений никеля с циклообразующими аминами» канд. хим. наук А. Е. Швелашвили и проф. М. А. Порай-Кошица (Тбилиси); «Электрохимические исследования хелатных комплексов кобальта, содержащих связи металл-углерод» проф. М. Е. Вольпина и И. Я. Левитина (Москва); «Органичес-

кие лиганды в координационной химии» профессора А. Д. Гарновского, О. А. Осипова, В. И. Мишкина (Ростов-на-Дону).

Секционные доклады обзорного и обобщающего характера вызвали интересную и полезную дискуссию.

Работу Всесоюзного совещания подытожил академик В. И. Спичин.

В Совещании приняло участие свыше 250 специалистов из 31 города Советского Союза (Москва, Тбилиси, Ленинграда, Киева, Риги, Кишинева, Свердловска, Львова, Ташкента, Фрунзе, Иваново, Ростова-на-Дону, Минска и др.).

На 2 пленарных и 15 секционных заседаниях выступили с докладами 140 ученых от различных научных организаций страны. Прочитано 7 пленарных докладов.

Участники Совещания тепло поздравили зав. лабораторией комплексных соединений Института физической и органической химии им. П. Г. Меликишвили АН ГССР, доктора технических наук, профессора П. В. Гогоришвили в связи с 75-летием со дня рождения и 45-летием научно-педагогической и общественной деятельности.

На Совещании обсудили проект решения III Всесоюзного совещания по химии координационных соединений кобальта, никеля, марганца, который огласил проф. В. В. Зеленцов.

Совещание отметило:

I. Значительные успехи, достигнутые учеными-химиками в области координационных соединений кобальта, никеля и марганца за период, прошедший со времени II Всесоюзного совещания, из которых главными являются:

- а) Синтез большого числа новых координационных соединений кобальта, никеля и марганца.
- б) Широкое применение новейших физико-химических методов исследований для определения особенностей структуры синтезированных соединений.
- в) Расширение круга использованных лигандов — как простых, так и сложных. Развитие исследований в области изучения кинетики и механизма реакций образования комплексных соединений кобальта, никеля, марганца и др.

II. Практическую направленность многих проводимых исследовательских работ, все более широкое применение координационных соединений в различных областях промышленности и сельского хозяйства.

III. Совещание подчеркнуло успехи, которые достигнуты учеными Грузии в развитии новых направлений химии координационных соединений, в частности, кобальта, никеля и марганца. Совещание отметило, что для дальнейшего развития экспериментальных и теоретических исследований по химии координационных соединений кобальта, никеля и марганца целесообразно оснащение научно-исследовательских лабораторий новейшей физической измерительной аппаратурой.

Совещание рекомендует:

1. Всесторонне развивать исследования в области химии комплексных соединений кобальта, никеля, марганца и родственных им элементов, широко применяя новейшие физико-химические методы.
2. Обратить особое внимание на повышение эффективности работ в области:
 - а) синтеза комплексных соединений с новыми лигандами и выяснения новых областей их применения;
 - б) детального исследования механизма и термодинамики комплексообразования с целью поиска путей управления химическими процессами;
 - в) более глубокого изучения взаимного влияния и обмена лигандов в комплексных соединениях кобальта и марганца;
 - г) изучения реакционной способности активированных комплексов, в частности, в области металлокомплексного катализа.
3. Развивать наиболее перспективные работы в области квантовой химии координационных соединений кобальта, никеля и марганца.

4. Эффективнее использовать результаты теории для решения таких вопросов, как окислительно-восстановительные, кислотно-основные свойства, стабилизация необычных степеней окисления.

5. Развивать работы по синтезу и изучению биологически активных и других комплексных соединений, с целью использования их в медицине, сельском хозяйстве и других областях народного хозяйства.

6. Считать целесообразным установление более тесных контактов между научными учреждениями и промышленными предприятиями, с целью быстрого внедрения результатов научных исследований в практику.

7. Расширить публикацию обзоров и монографических изданий по различным разделам координационной химии кобальта, никеля, марганца.

Для ознакомления с важнейшими направлениями научно-исследовательских работ и научных учреждений Грузинской ССР Совещание рекомендует провести в г. Тбилиси в 1975—1976 гг. выездную сессию Научного Совета по неорганической химии АН СССР.

Совещание считает целесообразным проведение Всесоюзных совещаний по химии координационных соединений кобальта, никеля, марганца через каждые 3—4 года. IV Всесоюзное совещание рекомендуется провести в г. Тбилиси в 1977—1978 гг.

Решение принято единогласно на пленарном заседании 22 июня 1974 года.

ავტორთა საუბრალებოდ

ჟურნალში—საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია, იბეჭდება ორიგინალური წერილები, რომლებშიც ასახულია ექსპერიმენტული და თეორიული კვლევის შედეგები თანამედროვე ქიმიისა და ტექნოლოგიის ძირითადი მიმართულებების მიხედვით და მიმოხილვითი წერილები, დაწერილი სარედაქციო კოლეგიის დავალებით.

პერიოდულად თავსდება მოკლე ქრონიკა რესპუბლიკაში ჩატარებული კონფერენციების, სათბიროების, სემინარებისა და სხვა სამეცნიერო-საორგანიზაციო ღონისძიებების შესახებ.

2. წერილის მოცულობა ცხრილებით, ნახატებით (სამი ნახატი უტოლდება ერთ გვერდს), ნახატების ქვემო წარწერებით, დამოწმებული ლიტერატურის ნუსხით, რეზიუმეებით ქართულ, ინგლისურ ენებზე და რეფერატივით არ უნდა აღემატებოდეს არაორბატულ საბეჭდო მანქანაზე ორი ინტერვალით დაბეჭდილ 12 გვერდს, 3-5 სმ სივანის მინდორით მარცხენა კიდეზე.

3. მოკლე წერილის მოცულობა ლიტერატურის ნუსხით არ უნდა აღემატებოდეს საბეჭდო მანქანაზე დაბეჭდილ 4 გვერდს. წერილი შეიძლება ილუსტრირებული იყოს 1—2 ნახატით. მას თან უნდა ერთვოდეს მოკლე რეზიუმე.

რეზიუმეები ინგლისურ და ქართულ ენაზე, ლიტერატურის ნუსხა, დასათურებული ცხრილები და ნახატების ქვემო წარწერები სრულდება ცალკე ფურცლებზე.

4. სამუშაო წარმოდგენილი უნდა იქნეს ორ ცალად დაწესებულების ნებართვით და აგრეთვე სამეცნიერო საბჭოს (კთედრის, განყოფილების, ლაბორატორიის) გადაწყვეტილებით მის გამოქვეყნებაზე, საექსპერტო კომისიის დასკვნით და საავტორო ცნობებით.

პირველ გვერდზე ზემო მარცხენა კუთხეში დასმული უნდა იყოს უნივერსალური აბოზით კლასიფიკაციის ინდექსი, ხოლო ზემო მარჯვენა კუთხეში კი მივითითოს ჟურნალის განყოფილება, რომელშიც უნდა მოთავსდეს წერილი. ავტორების ინიციალები, გვარები და წერილის დასახელება მოთავსდეს ტექსტის წინ. სტატიის ბოლოს, მარცხნივ აღინიშნება დაწვებულდება, სადაც შესრულდა შრომა. წერილს ხელს უნდა აწერდნენ ყველა ავტორები. წერილის ბოლოს სრულად უნდა იყოს აღნიშნული ავტორების სახელი, მამის სახელი და გვარი, ბინისა და სამსახურის მისამართები და ტელეფონები.

5. ექსპერიმენტულ ხაწილს წინ უნდა ერთვოდეს მოკლე შესავალი, რომელშიც ასახული იქნება სამუშაოს მიზანი. შემდეგ მოყვანილი უნდა იყოს აღწერა და განხილვა მიღებული შედეგებისა და მოკლე დასკვნა. წერილში მოცემული ცხრილები უნდა დასათურდეს.

6. ფორმულები და ასოთი აღნიშვნები ჩაწერილი უნდა იყოს გარკვევით, ხელით. შავი მელნით ან ტუშით. განსაკუთრებული ყურადღება უნდა მიექცეს ინდექსებისა და ხარისხის მჩვენებლების გულდასმით გამოსახვას. შეცდომის თავიდან ასაცილებლად სავფიოდ უნდა იქნეს განსხვავებული ლათინური ალფაბეტის მთავრული და არამთავრული ასოები. მთავრულ ასოებს უნდა გავსვას ქვემოთ ორ-ორი პატარა ხაზი, ხოლო არამთავრულ ასოებს—ზემოთ ორ-ორი პატარა ხაზი; ბერძნული ასოები უნდა შემოიხაზოს წითელი ფანქრით.

7. ნახატები უნდა შესრულდეს თეთრ ქაღალდზე ან კალკზე შავი ტუშით. მინიმალური რაოდენობის აღნიშვნებით. ტექსტში აუცილებლად უნდა იყოს მითითებული ნახატის ადგილი, ხოლო ნახატის ნომერი კი — გამოტანილი მინდორზე. ყოველ ნახატს მეორე მხარეზე ფანქრით უნდა დაეწეროს ავტორების გვარები და იმ წერილის სათაური, რომელსაც მიეკუთვნება ნახატი. ნახატები და ცხრილები წარმოდგენილი უნდა იქნეს ორ ეგზემპლარად (წარწერილ კონვერტში).

8. დამოწმებული ლიტერატურა უნდა დაიბეჭდოს ცალკე ფურცელზე. დამოწმებული ავტორების გვარები წერილის ტექსტში მოცემული უნდა იყოს ძირითადი ტექსტის ტრანსკრიპციით, ხოლო ლიტერატურის ნუსხაში კი — ორიგინალური ტრანსკრიპციით.

საჭიროა დაცული იქნეს ასეთი თანმიმდევრობა: ავტორის ინიციალები, გვარი. თუ დამოწმებულია საერთაშორისო შრომა, ეუჩენეთ ჟურნალის სახელწოდება, ტომი, ნომერი, გამოცემის წელი (ფრჩხილებში) და გვერდები. თუ დამოწმებულია წიგნი, აუცილებლად ვუჩვენეთ მისი სრული სახელწოდება გამოცემლობა, წელი და გვერდები. დამოწმებული ლიტერატურა უნდა დალაგდეს არა ანბანური წესით, არამედ დამოწმების თანმიმდევრობით.

გამოუქვეყნებელი სტატიების ციტირება (გარდა დისტრაციებისა) დაუსვებელია.

9. ავტორმა წერილთან ერთად უნდა წარმოადგინოს მისი რეფერატი რუსულ ენაზე (ორ ცალად) რეფერატული ჟურნალისათვის.

10. ხელნაწერები, რომლებიც არ უპასუხებენ აღნიშნულ პირობებს, რედაქციის მიერ არ მიიღება.

11. ჟურნალში წერილები დაიბეჭდება რედაქციაში შემოსვლის რიგის მიხედვით. თუ წერილი შიოთხთვის გადაუშვებებს, მაშინ რიგი იკარგება და წერილი შესწორების შემდეგ ახალი რიგით დაიბეჭდება. ჟურნალის ერთ ნომერში შეიძლება დაიბეჭდოს ავტორის მხოლოდ ერთი წერილი.

12. რედაქცია ავტორს შესაძლებლად უზავანის წერილის ერთ კორექტურას. ავტორს უფლება აქვს შეასწოროს მხოლოდ სტამბის შეცდომები. დაუშვებელია დამატება ან რაიმე ცვლილების შეტანა დედნის საწინააღმდეგოდ.

ავტორს უფასოდ ეძლევა თავისი წერილის 25 ამონაბეჭდი.

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

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

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

2. Объем статьи, включая таблицы, рисунки (3 рисунка приравняются 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 страниц 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 подрисуночные подписи исполняются на отдельных листах.

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

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

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

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

7. Рисунки должны быть исполнены на белой бумаге или на кальке тушью, с минимальным количеством обозначений. В тексте следует обязательно указать место для рисунков, вынося номер рисунка на поля. На обороте каждого рисунка карандашом должны быть написаны фамилии авторов, заглавие статьи, к которой относится рисунок. Рисунки и таблицы должны быть представлены в двух экземплярах (в 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: инициалы и фамилии всех авторов, название журнала, том (подчеркнуть номер выпуска), страница, год (в скобках).

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

Ссылки на неопубликованные работы (кроме диссертаций) не допускаются.

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

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

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

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

12. Редакция 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 25 отдельных оттисков статьи.

6 60/100



Цена 70 коп.

Индекс 76203