

784

1976



საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИНСКОЙ ССР

PROCEEDINGS OF THE ACADEMY OF SCIENCES

OF THE GEORGIAN SSR

ქიმიკა

სერია

СЕРИЯ

ХИМИЧЕСКАЯ

1976 №4

თბილისი
ТБИЛИСИ
TBILISI

ჰმანი
TOM
VOL.

2

ქიმიის სერია СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ტომი
Том 2, № 4

ჟურნალი დაარსდა 1975 წელს
Журнал основан в 1975 году

გამომცემლობა „მეცნიერება“ თბილისი 1976
ИЗДАТЕЛЬСТВО „МЕЦНИЕРЕБА“ ТБИЛИСИ

ვ. შარვაშიძის სსრ სსრ
საბუნებისმეტყველო
მეცნიერებების
აკადემიის მაცნე

სარედაქციო კოლეგია

რ. აგლაძე, ა. ავალიანი, თ. ანდრონიკაშვილი (რედაქტორის მოადგილე), ქ. არე-
შიძე, ფ. ბროუჩეკი (სწავლული მდივანი), ი. გვერდწითელი, პ. გოგორიშვილი,
ფ. თავაძე, ნ. ლანდია, ლ. მელიქაძე, ნ. ფირცხალავა, ე. ქემერტელიძე, კ. ქუთა-
თელაძე, გ. ციციშვილი (რედაქტორი), პ. ცისკარიშვილი, კ. ჭაფარიძე (რედაქტო-
რის მოადგილე).

პასუხისმგებელი მდივანი ვ. შუბლაძე

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Р. И. Агладзе, А. Ш. Авалиани, Т. Г. Андроникашвили (зам. редактора),
Х. И. Арешидзе, Ф. И. Броучек (ученый секретарь), И. М. Гвердцители,
П. В. Гогоршвили, К. Г. Джапаридзе (зам. редактора), Э. П. Кемерте-
лидзе, К. С. Кутателадзе, Н. А. Ландия, Л. Д. Меликадзе, Н. И. Пирцха-
лава, 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 Edi-
tor), Kh. I. Areshidze, F. I. Brouchek (Scientific Secretary), I. M. Gverdtsi-
teli, P. V. Gogorishvili, K. G. Japaridze (Associate Editor), E. P. Kemer-
telidze, K. S. Kutateladze, N. A. Landia, L. D. Melikadze, N. I. Pirtskha-
lava, F. N. Tavadze, G. V. Tsitsishvili (Editor), P. D. Tsiskarishvili.

Executive Secretary V. V. Shubladze

ქურნალი გამოდის 3 თვეში ერთხელ
Журнал выходит раз в 3 месяца

შ ი ნ ა ა რ ს ი

არაორგანული და ანალიზური ქიმია

- ბ რ ო უ ჩ ე კ ი ფ. ლიგანდებით მოდიფიცირებულ ანიონიტებზე კომპლექსწარმოქმნელ-
სორბციული ქრომატოგრაფიის მეთოდის თეორიული საფუძვლები 303
- ო დ ი ლ ა ვ ა ძ ე ლ., შ ი შ ნ ი ა შ ვ ი ლ ი მ., კ ვ ა რ ა ც ხ ე ლ ი ა ლ., კ ა შ ი ა ლ.,
დ ე მ ე ტ რ ა შ ვ ი ლ ი ე. N-ალდონოილგლიცინის მეთილის ეთერებისა და შე-
საბამისი ალდონის მჟავების რკინასთან (III) კომპლექსწარმოქმნის უნარის
შესწავლა 311

ორგანული ქიმია

- კ ო რ შ ა კ ი ვ., პ ა ვ ლ ო ვ ა ს., გ რ ი ბ კ ო ვ ა ბ., მიქაძე ლ., რ უ ს ა ნ ო ვ ი ა.
ზოგიერთი პოლიგეტეროარილენების მამოდელირებელ ნაერთთა თერმული
დესტრუქცია 319
- ლ ო მ თ ა ძ ე ო., მ ა ჭ ა ვ ა რ ი ა ნ ი გ., ჩ ი ხ ლ ა ძ ე თ. ფოტოქრომულ ნივთიერება-
თა გამოყენების შესახებ ავტომატური მართვის სისტემების ფოტოოპტიკურ გადა-
მწოდებში 325

ფიზიკური ქიმია

- ც ი ც ი შ ვ ი ლ ი გ., ა ნ დ რ ო ნ ი კ ა შ ვ ი ლ ი თ., ს ა ბ ე ლ ა შ ვ ი ლ ი შ., ო ს ი ბ ო -
ვ ა ნ. ნატრიუმის, კალიუმის და ლითიუმის კათიონებით გამდიდრებული ერიო-
ნიტის ქრომატოგრაფიული თვისებები 331
- ნ ა დ ა რ ე ი შ ვ ი ლ ი ლ. პოლიმერების მექანიკური თვისებების ცვლილება აქტიური
სითხის პერიოდული ზემოქმედებისას 338
- ღ უ ლ უ ნ ი შ ვ ი ლ ი გ., ა ღ ნ ი ა შ ვ ი ლ ი ლ. ლითონმემცველი პასტების ზოგიერთ
თვისებათა ზეგავლენა დანაფართა ფორმირებისა და დამზადების პროცესებზე
თუ რ ქ ა ძ ე გ., მ დ ი ვ ნ ი შ ვ ი ლ ი ო. ხელშემშლელ ელემენტთა ვალენტობის გავლენა
სპილენძის რენტგენორადიომეტრული განსაზღვრის შედეგებზე 352
- ბ ა გ რ ა ტ ი შ ვ ი ლ ი გ., ბ ა ჯ ა ძ ე შ., დ ე მ ე ტ რ ა შ ვ ი ლ ი დ. წყლის ორთქლის
აღსორბციის გამოკვლევა ნატრიუმისა და ვერცხლის ფორმის ცეოლითებზე ელექ-
ტროფიზიკური მეთოდებით 359

ტექნოლოგია

- ა გ ლ ა ძ ე რ., მ ა მ ფ ო რ ი ა გ., გ ო გ ი ჩ ა ძ ე დ. რკინა-მანგანუმის სისტემის შენა-
დნობების ანოდური ქცევა ნეიტრალურ და ტუტე ხსნარებში 367
- ს ი ხ ა რ უ ლ ი ძ ე ნ., მ ე რ ა ბ ი შ ვ ი ლ ი მ., ფ ი ლ ი შ ვ ი ლ ი ნ., ჯ ი შ კ ა რ ი ა ნ ი ნ.,
ბ ა ხ ტ ა ძ ე ე., მ ჭ ე დ ლ ი შ ვ ი ლ ი გ. კაპროლაქტამის წარმოების გამდინარე
წყლების გაწმენდა ბუნებრივი სორბენტებით 374

მოკლე წერილები

- კ ო რ შ ა კ ი ვ., რ უ ს ა ნ ო ვ ი ა., ლ ე ო ნ ტ ი ე ვ ა ს., ჯ ა შ ი ა შ ვ ი ლ ი თ. 2-ფენილ-
[5 H-S-ტრიაზოლო-(5,1-a)-იზოინდოლ-5-ონ]-ის გახლეჩა ნუკლეოფილური აგენ-
ტების ზემოქმედებით 378

ნეკროლოგი

პრონება

СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Броучек Ф. И. Теоретические основы метода комплексообразовательно-сорбционной хроматографии на модифицированных лигандами аннонитах 295
- Одилавадзе Л. Н., Шишнияшвили М. Е., Кварацхелия Л. Д., Кашия Л. Д., Деметрашвили Е. Д., Изучение комплексообразования метиловых эфиров альдоноилглицина и соответствующих альдоновых кислот с железом (III) 305

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Коршак В. В., Павлова С. А., Грибкова П. Н., Микадзе Л. А., Русанов А. Л. Термическая деструкция соединений, моделирующих некоторые полигетероарилены 313
- Ломтадзе О. Д., Мачавариани Г. А., Чихладзе Т. М. О применении фотохромных веществ в фотооптических датчиках для систем автоматического вождения 321

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г., Сабелашвили Ш. Д., Осипова Н. А. Хроматографические свойства эрионита, обогащенного катионами натрия, калия и лития 327
- Надарейшвили Л. И. Изменение механических свойств полимеров при периодических воздействиях активной жидкости 334
- Гугунишвили Г. Г., Агниашвили Л. Д. Исследование влияния некоторых свойств металлосодержащих паст на процессы формования и изготовления покрытий 341
- Туркадзе Г. Г., Мдивнишвили О. М. Влияние валентного состояния атомов мешающих элементов на результаты рентгенорадиометрического определения меди 350
- Багратишвили Г. Д., Баджадзе Ж. И., Деметрашвили Д. М. Исследование адсорбции паров воды на натриевых и серебряных цеолитах электрофизическими методами 354

ТЕХНОЛОГИЯ

- Агладзе Р. И., Мампория Г. Ш., Гогичадзе Д. Л. Анодная поляризация сплавов системы железо-марганец в нейтральных и щелочных растворах 361
- Сихарулидзе Н. Г., Мерабишвили М. С., Пилишвили Н. В., Джишкариани Н. Г., Бахтадзе Э. И., Мchedlishvili Г. С. Очистка сточных вод производства капролактама природными сорбентами 370

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

- Коршак В. В., Русанов А. Л., Леонтьева С. Н., Джишкариани Т. К. Расщепление 2-фенил-[5H-S-триазоло-(5,1-A)-изоиндол-5-он]-а под действием нуклеофильных агентов 376

НЕКРОЛОГ ХРОНИКА

CONTENTS

INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

- Broucek F. I. Theoretical foundations of complexformation-sorption chromatography method on anionites modified by ligands 304
- Odilavadze L. N., Shishniashvili M. E., Kvaratskhelia L. D., Kashia L. D., Demetrashvili E. V. Studies of complex formation of methyl ethers of N-aldoilglycine with Iron (III) 311

ORGANIC CHEMISTRY

- Korshak V. V., Pavlova S. A., Gribkova P. N., Mikadze L. A., Rusanov A. L. Thermal degradation of the compounds simulating some polyheteroarylenes 319
- Lomtadze O. D., Machavariani G. A., Chikhladze T. M. On using photochromium substances in the photo-optical transmitters for the systems of automatic driving 325

PHYSICAL CHEMISTRY

- Tsitsishvili G. V., Andronikashvili T. G., Sabelashvili Sh. D., Osipova N. A. Chromatographic characteristics of erionite enriched by sodium, potassium and lithium cations 332
- Nadareishvili L. I. Changes of mechanical properties of polymers at periodical action of the active fluid 339
- Gugunishvili G. G., Agniashvili L. D. Studies of influence of some properties of metal containing pastes of processes of formation and production of coatings 348
- Turkadze G. G., Mdivnishvili O. M. Effect of the valent state of atoms of interfering elements on the results of roentgenoradiometric determination of copper 352
- Bagratishvili G. D., Bajadze Zh. I., Demetrashvili D. E. Study of water vapour adsorption on sodium and silver zeolites using the electro-physical method 360

TECHNOLOGY

- Agladze R. I., Mamporia G. Sh., Gogichadze D. L. The anode behaviour of the system iron-manganese alloys in neutral and alkaline solutions 368
- Sikharulidze N. G., Merabishvili M. S., Pilishvili N. V., Jishkariani N. V., Bakhtadze E. K., Mchedlishvili G. S. Purification of sewage at the caprolactam production by natural sorbents 374

SHORT COMMUNICATIONS

- Korshak V. V., Rusanov A. L., Leontieva S. N., Jashiashvili T. K. Splitting of 2-phenil-[5H-S-triazole-(5,1-a)-isoindole-5-ON] by acting of nucleophilic agent 378

NECROLOGY

CHRONICLE

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.54

Ф. И. БРОУЧЕК

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЬНО-СОРБЦИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЛИГАНДАМИ АНИОНИТАХ

Одним из новых и перспективных направлений развития хроматографических методов разделения редких и переходных металлов следует считать использование механизма межфазного распределения на стадии сорбции в гетерогенной системе «катион металла — анионит, модифицированный лигандом» (система $M^{z+} - RL$, где M^{z+} — катион металла в растворе, не содержащем комплексообразующий реагент; RL — анионит R , модифицированный лигандом L) [1, 2].

Сорбция металлов (формирование первичной хроматограммы) в этой системе должна осуществляться, в основном, за счет взаимодействия катионов этих металлов, находящихся в хроматографируемом растворе (не содержащем комплексообразующие реагенты), с модифицирующими лигандами в фазе анионитов с образованием анионных комплексов различной устойчивости, последующее разделение которых может быть осуществлено методами элютивной или вытеснительной хроматографии.

В соответствии с указанным выше механизмом сорбции этот вид колоночной жидкостной хроматографии назван нами методом комплексообразовательно-сорбционной хроматографии на модифицированных лигандами анионитах.

Ниже приводятся предлагаемые нами теоретические основы этого метода, включающие представления о механизме сорбции и элюирования в рассматриваемой хроматографической системе $M^{z+} - RL$ и об основных факторах, влияющих на динамику формирования первичных фронтальных хроматограмм и на порядок расположения и передвижения зон хроматографируемых веществ в соответствии с их сорбируемостью.

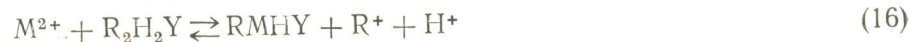
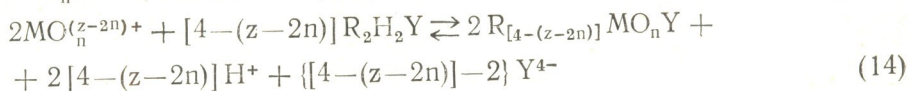
Механизм сорбции и элюирования в системе $M^{z+} - RL$

Механизм сорбции катионов металлов в системе $M^{z+} - RL$ на анионитах, модифицированных неорганическими или органически-

анионите, насыщенном модифицирующим лигандом, как о концентрированном квазирастворе комплексообразующего реагента (состава RL и R_2H_2Y соответственно), можно полагать, что доминирующим механизмом сорбции в рассмотренных системах является образование анионных комплексов в фазе модифицированных анионитов по уравнениям (6) и (12).

Такой механизм сорбции должен способствовать повышению степени разделения смеси катионов металлов уже на стадии формирования первичной фронтальной хроматограммы главным образом за счет различий в величинах эффективных констант устойчивости ($K_y^{эф}$), образующихся в системе $M^{z+} - RL$ комплексов, а также за счет различий в кинетике образования этих комплексов (особенно для систем с органическими лигандами-модификаторами). На кинетику образования и состав комплексов в фазе сорбентов существенное влияние должны оказывать также диффузионные и стерические факторы, емкость анионитов по лигандам-модификаторам и величина pH .

В рассматриваемой системе в зависимости от состояния сорбируемых металлов в хроматографируемом растворе при различных величинах pH могут также образовываться оксо-, двуядерные, протонированные или гидроксокомплексы по схемам:

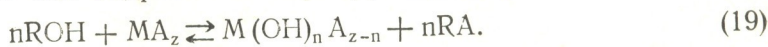


где $2n < z$ и n равно 1 или 2.

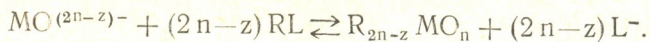
В случаях использования в качестве модифицированных сорбентов слабо- или среднеосновных анионитов, содержащих первичные, вторичные или третичные аминогруппы, сорбция ряда металлов (меди (II), кобальта (II), никеля (II) и др.) на этих анионитах, наряду с доминирующим механизмом (схемы (6), (12)–(17)), может происходить за счет образования аминоккомплексов в фазе сорбента по схеме:



Вследствие частичного гидролиза солевых форм слабо- или среднеосновных анионитов при соответствующих величинах pH может иметь место образование в фазе этих сорбентов труднорастворимых основных солей или гидроокисей сорбируемых металлов по схеме:



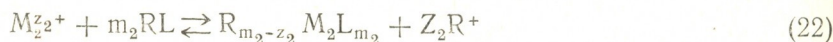
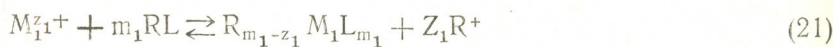
Сорбция металлов, образующих в водных растворах наряду с оксокатионами анионы соответствующих кислородных кислот (молибдат-, вольфрамат-, ванадат-ионы и др.), может происходить по механизму анионного обмена:



Вероятность протекания сорбции по схемам (18) и (19) в каждом конкретном случае определяется величинами констант устойчивости аминоккомплексов соответствующих металлов, констант гидролиза солевых форм анионитов, рН, растворимостью основных солей или гидроксидов и величиной $K_y^{\text{эфф}}$ комплекса металла с модифицирующим лигандом, а механизм сорбции по схеме (20) лимитируется величиной рН, с уменьшением которой равновесие «анион кислотной кислоты, оксоанион» сдвигается вправо, а также неравенством $K_y^{\text{эфф}} \neq K_{об}$, где $K_y^{\text{эфф}}$ — эффективные константы устойчивости комплексов, образующихся по уравнениям (13) или (14), а $K_{об}$ — константы обмена оксоанионов соответствующих сорбируемых металлов на анионы-модификаторы по схеме (20).

Возможность протекания процессов сорбции в системе $M^{z+} - RL$ по нескольким механизмам позволяет использовать различия в механизме сорбции для повышения эффективности хроматографического разделения сложных смесей редких и переходных металлов на модифицированных лигандами анионитах. Поэтому одной из важных задач экспериментального исследования системы $M^{z+} - RL$ следует считать выявление различий в механизме сорбции металлов в этой системе.

Механизм сорбции смеси двух катионов $M_1^{z_1+}$ и $M_2^{z_2+}$ в рассматриваемой системе в соответствии с уравнениями (6) и (12) может быть представлен в виде схем:



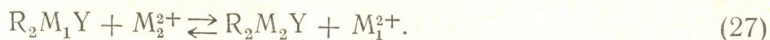
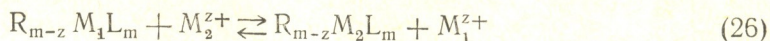
Как видно из уравнений (21) — (24), для образования первичной фронтальной хроматограммы смеси металлов $M_1^{z_1+}$ и $M_2^{z_2+}$ в системе $M^{z+} - RL$ должно соблюдаться необходимое условие:

$$K_{y_1}^{\text{эфф}} \neq K_{y_2}^{\text{эфф}}, \quad (25)$$

где $K_{y_1}^{\text{эфф}}$ и $K_{y_2}^{\text{эфф}}$ — эффективные константы устойчивости комплексов, образующихся в фазе анионитов металлами $M_1^{z_1+}$ и $M_2^{z_2+}$ по уравнениям (21), (22) или (23), (24) соответственно.

При соблюдении условий, удовлетворяющих неравенству (25), катион металла, образующий более устойчивый комплекс с лигандом-модификатором, будет на стадии формирования первичной фронтальной хроматограммы в колонке вытеснять катион другого металла из его менее устойчивого комплекса с тем же лигандом.

Так, например, для условий: $K_{y_1}^{\text{эфф}} < K_{y_2}^{\text{эфф}}$, $z_1 = z_2 = z$ и $m_1 = m_2 = m$ в хроматографических системах, описываемых соответственно уравнениями (21), (22) и (23), (24), одновременно будут идти процессы вытеснения катиона M_1^{z+} из его комплекса катионом M_2^{z+} по схемам:



Наличие этих реакций на стадии формирования первичной фронтальной хроматограммы в системе $M^{z+} - RL$ является ее отличительной особенностью по сравнению с общепринятой в жидкостной колоночной хроматографии системой «анионный комплекс металла в растворе — анионит, модифицированный лигандом». Реакции (26) и (27) способствуют обострению границ между зонами сорбируемых металлов уже на стадии формирования первичной хроматограммы и, следовательно, значительно повышают эффективность последующего разделения этих металлов.

При направлении движения потока хроматографируемого раствора, содержащего i катионов сорбируемых металлов ($M_1^{z+}, M_2^{z+} \dots M_i^{z+}$), по колонке сверху вниз и при условии:

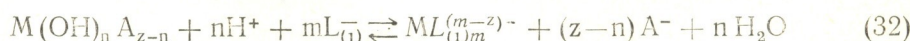
$$K_{y_1}^{эфф} > K_{y_{(i-1)}}^{эфф} > \dots > K_{y_2}^{эфф} > K_{y_1}^{эфф} \quad (28)$$

зоны сорбции указанных металлов располагаются в колонке в том же направлении в порядке, соответствующем ряду (28).

Таким образом, основным фактором, определяющим последовательность расположения зон сорбируемых по уравнениям (6) и (12) катионов металлов в первичной фронтальной хроматограмме на колонке с сорбентом в системе $M^{z+} - RL$ следует считать величину $K_{y_i}^{эфф}$ соответствующего комплекса в фазе сорбента.

Механизм элюирования анионных комплексов и оксоанионов разделяемых металлов в системе $M^{z+} - RL$ может быть представлен в виде схем, обратных соответствующим уравнениям анионного обмена (4), (10) и (20). Аналогично может быть представлен механизм вытеснительной десорбции указанных ионов анионами A^- , не образующими комплексы с вытесняемыми металлами.

Десорбция аминоккомплексов, основных солей или гидроокисей металлов, образованных в фазе сорбентов по схемам (18) и (19), может быть осуществлена растворами кислот или кислыми растворами, содержащими лиганды (например, типа $L_{(i)}^-$), образующие с сорбируемым металлами комплексы, более устойчивые, чем аминоккомплексы, или способствующие растворению основных солей или гидроокисей по схемам:



В случае образования двухядерных нейтральных растворимых комплексов по уравнению (15), сорбирующихся по распределительному механизму, их десорбция может быть осуществлена дистиллированной водой за счет создания градиента концентрации этих комплексов между внешним раствором десорбента и раствором в фазе анионита.

Из приведенных выше материалов видно, что знание механизма сорбции конкретного металла в системе $M^{z+}-RL$ позволяет обоснованно прогнозировать выбор рационального элюента для элюирования данного металла по одной из соответствующих схем.

О динамике формирования фронтальной хроматограммы в системе $M^{z+}-RL$

Как видно из представленных в предыдущем разделе материалов (см. уравнения (6) и (12)—(17)), основным фактором, влияющим на динамику формирования первичной (фронтальной) хроматограммы при сорбции в системе $M^{z+}-RL$, следует считать эффективную константу устойчивости ($K_y^{эфф}$) образующегося в данной системе комплекса.

В соответствии с основными положениями теории динамики сорбции и хроматографии [3—9] одним из главных факторов, влияющих на динамику формирования фронтальной хроматограммы в сорбционной колонке, является скорость движения сорбционной зоны данного компонента.

В системе $M^{z+}-RL$ фактором, определяющим скорость движения сорбционной зоны при прочих одинаковых условиях, следует считать величину $K_y^{эфф}$ сорбируемого комплекса.

Для установления математической зависимости между скоростью движения сорбционной зоны по колонке и величиной $K_y^{эфф}$ комплекса, образующегося в фазе модифицированного анионита, нами рассматривается равновесная динамика сорбции металла M^{z+} в системе $M^{z+}-RL$ в отсутствие действия кинетических и квазидиффузионных факторов размытия в предположении о мгновенном установлении сорбционного равновесия в сорбционной колонке, то есть для случая образования абсолютно резких границ между сорбционными зонами.

При этих упрощающих задачу условиях система уравнений, описывающая процесс равновесной фронтальной динамики сорбции одного вещества (M^{z+}), будет иметь вид [9]:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + u \frac{\partial n}{\partial x} + \frac{\partial N}{\partial t} = 0; \quad (33)$$

$$N = f(n), \quad (34)$$

где n — объемная концентрация вещества в составе подвижной фазы в расчете на единицу объема пористой среды;

t — время процесса;

u — линейная скорость потока внутри пористой среды;

x — координата смещения фронта сорбции вещества вдоль оси колонки;

N — объемная концентрация вещества в составе неподвижной фазы (сорбента) также в расчете на единицу объема пористой среды.

Для случая, когда в начальный момент колонка не содержит сорбируемого вещества, а на вход колонки подается сорбируемое вещество

во с концентрацией n_0 , в начальный момент устанавливается мгновенное равновесие с концентрацией вещества в сорбенте $N_0 = f(n_0)$, равновесной с концентрацией n_0 .

При начальных и граничных условиях для этого случая [9]:

$$t = 0, x > 0, n = 0, N = 0; \quad (35)$$

$$x = 0, t \geq 0, n = n_0, N = N_0 \text{ (мгновенное равновесие)} \quad (36)$$

$$x = \infty, 0 \leq t \leq \infty, n = 0, N = 0; \quad (37)$$

уравнение скорости движения стационарного обрывного фронта динамики сорбции может быть представлено в следующем виде:

$$V = u \frac{n_0}{n_0 + N_0}, \quad (38)$$

где V — скорость движения стационарного обрывного фронта сорбции (сорбционной зоны).

Формула (38) использована нами для установления зависимости $V = f(K_y^{\text{эфф.}})$ в системе $M^{z+} - RL$ с механизмом сорбции, описываемым уравнением (6), и в системе $M^{z+} - R_2H_2Y$, описываемой уравнением (12).

Константа равновесия реакции (6):

$$K_{\text{равн}} = \frac{[R_{m-z} ML_m] [R^+]^z}{[M^{z+}] [RL]^m}. \quad (39)$$

В уравнении (39) выражение $\frac{[R_{m-z} ML_m]}{[M^{z+}] [RL]^m}$ можно рассматривать как $K_y^{\text{эфф.}}$ комплекса $[R_{m-z} ML_m]$ в фазе модифицированного сорбента. В этом случае уравнение (39) принимает вид:

$$K_{\text{равн}} = K_y^{\text{эфф.}} \cdot [R^+]^z. \quad (40)$$

Для рассматриваемого случая равновесной сорбции можно принять условия: $n_0 = [M^{z+}]$ и $N_0 = [R_{m-z} ML_m]$. Подставив эти выражения в уравнение (38), получаем:

$$V = u \frac{[M^{z+}]}{[M^{z+}] + [R_{m-z} ML_m]}. \quad (41)$$

С учетом уравнения (39) уравнение (41) принимает вид:

$$V = u \frac{[M^{z+}]}{[M^{z+}] + K_{\text{равн}} \cdot \frac{[RL]^m}{[R^+]^z} \cdot [M^{z+}]}. \quad (42)$$

Откуда:

$$V = u \frac{1}{1 + K_{\text{равн}} \frac{[RL]^m}{[R^+]^z}}. \quad (43)$$

С учетом уравнения (40) уравнение (43) принимает вид:

$$V = u \frac{1}{1 + K_y^{\text{эфф.}} \cdot [RL]^m}. \quad (44)$$

При малых заполнениях хроматографической колонки величину $[RL]$ можно рассматривать как полную динамическую обменную емкость (ПДОЕ) данного анионита по лиганду-модификатору.

Для системы $M^{2+} - R_2H_2Y$, описываемой уравнением (12):

$$K_{равн} = \frac{[R_2MY][H^+]^2}{[M^{2+}][R_2H_2Y]} \quad (45)$$

Уравнение (45) может быть представлено в следующем виде:

$$K_{равн} = \frac{[R_2MY]}{[M^{2+}][Y^{4-}]} \cdot \frac{[H^+]^2[Y^{4-}]}{[R_2H_2Y]}, \quad (46)$$

где первый множитель представляет собой $K_y^{эфф}$ комплекса MY^{2-} в фазе модифицированного анионита, а второй множитель — константу диссоциации аниона H_2Y^{2-} в той же фазе ($K_{дисс} H_2Y^{2-}$). Тогда уравнение (46) принимает вид:

$$K_{равн} = K_y^{эфф} \cdot K_{дисс} H_2Y^{2-}. \quad (47)$$

Принимая для рассматриваемой системы условия: $p_0 = [M^{2+}]$, $N_0 = [R_2MY]$ и подставляя эти значения в уравнение (38), после соответствующих преобразований с учетом уравнений (45) — (47) получаем:

$$V = u \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_y^{эфф} \cdot K_{дисс} H_2Y^{2-} \cdot [R_2H_2Y]}. \quad (48)$$

Аналогично уравнению (44), величину $[R_2H_2Y]$ можно рассматривать как ПДОЕ данного анионита по модифицирующему лиганду H_2Y^{2-} .

Выведенные впервые нами уравнения (44) и (48) отражают главные закономерности динамики формирования первичных хроматограмм в процессе комплексобразовательной сорбции в системе $M^{2+} - RL$, связывая скорость перемещения сорбционной зоны металла (M^{2+}) с важнейшими факторами, характеризующими этот процесс, — эффективной константной устойчивости образующегося на стадии сорбции комплекса и с ПДОЕ анионита по модифицирующему лиганду.

Как видно из уравнения (48), в системе $M^{2+} - R_2H_2Y$ скорость перемещения сорбционной зоны зависит также от величины pH и связанной с ней константы диссоциации аниона-модификатора H_2Y^{2-} .

При сорбции двух металлов (M_1^{2+} и M_2^{2+}) при условии, например, $K_{y_1}^{эфф} < K_{y_2}^{эфф}$, будут иметь место неравенства $V_1 > V_2$ и $X_1 > X_2$ (где V_1 и V_2 — скорости движения, а X_1 и X_2 — координаты передних границ зон сорбции M_1^{2+} и M_2^{2+} соответственно).

Для рассмотренного нами случая (см. уравнения (33) и (34)) время (τ), необходимое для того, чтобы зоны металлов M_1^{2+} и M_2^{2+} разошлись на расстояние $X_1 - X_2 = \delta_x$ (где δ_x — ширина зоны сорбции M_1^{2+}) на стадии сорбции или элюирования, будет:

$$\tau = \frac{\delta_x}{V_1 - V_2}. \quad (49)$$

Соотношение между скоростями V_1 и V_2 для системы, описываемой уравнением (6), в соответствии с уравнением (44) может быть выражено:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{1 + K_{y_2}^{\text{эфф}} \cdot [\text{RL}]^m}{1 + K_{y_1}^{\text{эфф}} \cdot [\text{RL}]^m} \quad (50)$$

При очевидном условии $K_y^{\text{эфф}} \gg 1$ уравнение (50) примет вид:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{K_{y_2}^{\text{эфф}}}{K_{y_1}^{\text{эфф}}} \quad (51)$$

Аналогичное уравнение может быть получено и для системы, описываемой уравнением (12), при условии $K_y^{\text{эфф}} \cdot K_{\text{диссH}_2\text{Y}^{2-}} \cdot [\text{R}_2\text{H}_2\text{Y}] \gg [\text{H}^+]^2$.

Уравнение (51) в общем виде отражает действие основного фактора — эффективной константы устойчивости образующихся в системе $M^{z+} - \text{RL}$ комплексов на динамику формирования первичных хроматограмм и на процесс элюирования в комплексообразовательно-сорбционной хроматографии на модифицированных лигандами анионитах.

Развитые теоретические представления позволяют обоснованно прогнозировать возможности и условия хроматографического разделения конкретных смесей ионов редких и переходных металлов в системе $M^{z+} - \text{RL}$.

Грузинский политехнический
институт им. В. И. Ленина

Поступило 26.1.1976

ფ. ბროუჩავაძე

ლიგანდებით მოდიფიცირებულ ანიონიტებზე კომპლექს-
სორბციული ქრომატოგრაფიის მეთოდის თეორიული საფუძვლები

რ ე ბ ი მ ე

შემუშავებულია ლიგანდებით მოდიფიცირებულ ანიონიტებზე კომპლექს-სორბციული ქრომატოგრაფიის მეთოდის თეორიული საფუძვლები.

მოცემულია „ლითონი — ლიგანდით მოდიფიცირებული ანიონიტი“ ($M^{z+} - \text{RL}$) ქრომატოგრაფიულ სისტემაში სორბციის და ელუირების მექანიზმის სქემები, რომლებიც ადასტურებენ ამ სისტემის პრინციპულ განსხვავებას სხვა ქრომატოგრაფიული სისტემებისაგან.

გამოყვანილია განტოლებები, რომლებიც ასახავენ $M^{z+} - \text{RL}$ სისტემაში პირველადი ფორმალური ქრომატოგრამების ფორმირების დინამიკის მთავარ კანონზომიერებებს და ურთიერთდამოკიდებულებას სორბირებულ კომპლექსის მდგრადობის ეფექტური კონსტანტის და სორბციული ზონის გადაადგილების სიჩქარეს შორის სორბციის და ელუირების სტადიებზე.

განვითარებული თეორიული მოსაზრებები იძლევიან $M^{z+} - \text{RL}$ სისტემაში იშვიათი და გარდამავალი ლითონების იონების კონკრეტული ნარეგების ქრომატოგრაფიული გაყოფის დასაბუთებული პროგნოზირების საშუალებას.

THEORETICAL FOUNDATIONS OF COMPLEXFORMATION-SORPTION CHROMATOGRAPHY METHOD ON ANIONITES MODIFIED BY LIGANDS

Summary

The theoretical principals of complexformation-sorption chromatography method on anionites modified by ligands have been worked out.

The suggested diagrams describe the mechanism of sorption and elution in the chromatographic system "metal—anionite modified by ligand" ($M^{z+} - RL$) and confirm the principal difference of the mentioned system from the other chromatographic systems used in column liquid chromatography.

Some equations have been deduced. They show the main regularities of the dynamics of primary frontal chromatogram formations in the system $M^{z+} - RL$ and manifest the relation of the displacement rate of the sorption zone of metal and effective stability constant of sorbed complex in the mentioned system on the stages of sorption and eluation.

The developed theoretical representations permit to make valid prognosis on the possibility and conditions of chromatographic separation of ion mixtures of rare and transition metals in the system $M^{z+} - RL$.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Броучек Ф. И., Докторская диссертация. Тбилиси, 1975.
2. Броучек Ф. И., Автореферат докторской диссертации. Тбилиси, 1976.
3. Дубинин М. М., Физико-химические основы сорбционной техники. М.—Л., ОНТИ, 1935.
4. Сенявин М. М., В сб. Ионный обмен и его применение. Изд. АН СССР, 1959. стр. 127.
5. Чмутов К. В., Хроматография. Изд. АН СССР, 1962.
6. Салдадзе К. М., Пашков А. Б., Титов В. С., Ионообменные высокомолекулярные соединения. Госхимиздат, 1960.
7. Шемякин Ф. М., Степин В. В., Ионообменный хроматографический анализ металлов. Изд. «Металлургия», 1970.
8. Самсонов Г. В., Сорбция и хроматография антибиотиков. Изд. АН СССР, 1960.
9. Рачинский В. В., Введение в общую теорию динамики сорбции и хроматографии. Изд. «Наука», 1964.

УДК 541.49:547.454

Л. Н. ОДИЛАВАДЗЕ, М. Е. ШИШНИАШВИЛИ, Л. Д. КВАРАЦХელიя,
Л. Д. КАШИЯ, Е. В. ДЕМЕТРАШВИЛИ

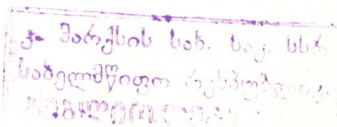
ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ *N*-АЛЬДОНОИЛГЛИЦИНА И СООТВЕТСТВУЮЩИХ АЛЬДОНОВЫХ КИСЛОТ С ЖЕЛЕЗОМ (III)

Хелаты продуктов окисления природных соединений — новые биологически активные препараты, которые находят все большее применение в сельском хозяйстве в борьбе с некоторыми функциональными, трахеомикозными и вирусными болезнями растений [1]. Они представляют собой сложную смесь комплексных соединений продуктов окисления природных углеводов с солями поливалентных металлов [2]. В связи с трудностями, возникшими при изучении этой сложной смеси комплексов, нами проводятся исследования модельных систем — комплексов металлов с индивидуальными полиоксикислотами [1 — стр. 45] и их производными.

В настоящей работе изучено комплексообразование железа (III) с продуктами конденсации альдоновых кислот с аминокислотами — метиловыми эфирами *N*-альдоноилглицина [3], и для сравнения, с исходными кислотами. Изучались состав и относительная устойчивость комплексных соединений железа с метиловыми эфирами *N*-арабоноилглицина, *N*-галактоноилглицина, *N*-глюкогептоноилглицина, а также с арабоновой, галактоновой и глюкогептоновой кислотами в слабодиссоциирующей (рН 6) и щелочной (рН 12) средах. Состав комплексов, образующихся в растворе, определялся на основании данных металл-индикаторного метода [4, 5], экспериментальные данные обрабатывались по методу сдвига равновесий [6]. Измерения оптической плотности растворов производились на регистрирующем спектрофотометре «Specord UV VIS», величину рН растворов измеряли на рН-метре типа ОР-204/1.

В качестве индикаторов для определения состава комплексов в области рН 6 применялся пирокатехиновый фиолетовый (ПКФ), в области рН 12 — тирон (Тир.) На рис. 1 представлены спектры поглощения растворов ПКФ и его комплекса с железом. Максимальная разница в светопоглощении этих растворов лежит при длине волны 580 нм, поэтому дальнейшие измерения оптических плотностей при добавлении к металл-индикаторной системе альдоновых кислот и их производных (Л) производились при этой длине волны.

Первую серию опытов по определению состава и относительной устойчивости комплексов при рН 6 готовили следующим образом: в мерные цилиндры на 10 мл помещали по 1 мл $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л раствора азотнокислого железа, 1 мл $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л раствора индикатора и различные количества лиганда (Л). рН растворов доводили до шести при общем объеме, равном 10 мл. Равновесие в системе устанавливалось примерно через 48 часов, после чего производилось измерение оптической плотности. Химическая серия, т. 2, № 4



ской плотности растворов. Изменение оптической плотности системы Fe—ПКФ от концентрации добавленного лиганда представлено на рис. 2а. Определение комплексообразующей способности производи-

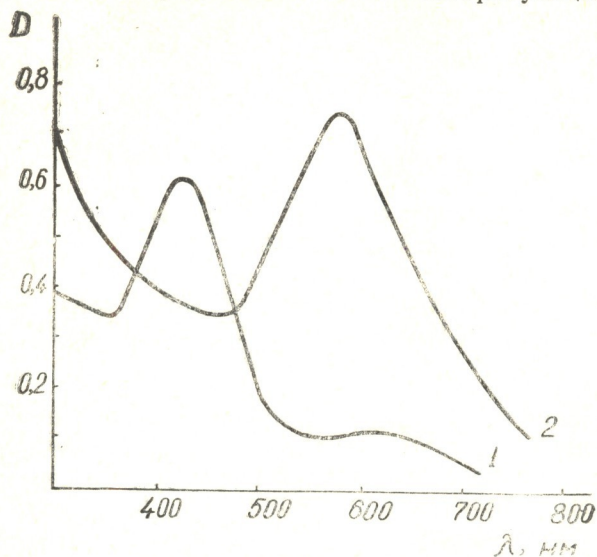


Рис. 1. Спектрофотометрическая характеристика ПКФ (1) и его комплекса с железом (2). рН=6; [Fe]=[ПКФ]= $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л

лось по методике, описанной в работе [7]. В области рН 6 изученные соединения по комплексообразующей способности по отношению к железу располагаются в следующий ряд: *D*-арабовая кислота > *D*-галактоновая кислота > *D*-глюкогептоновая кислота > метиловый эфир (м. э.)

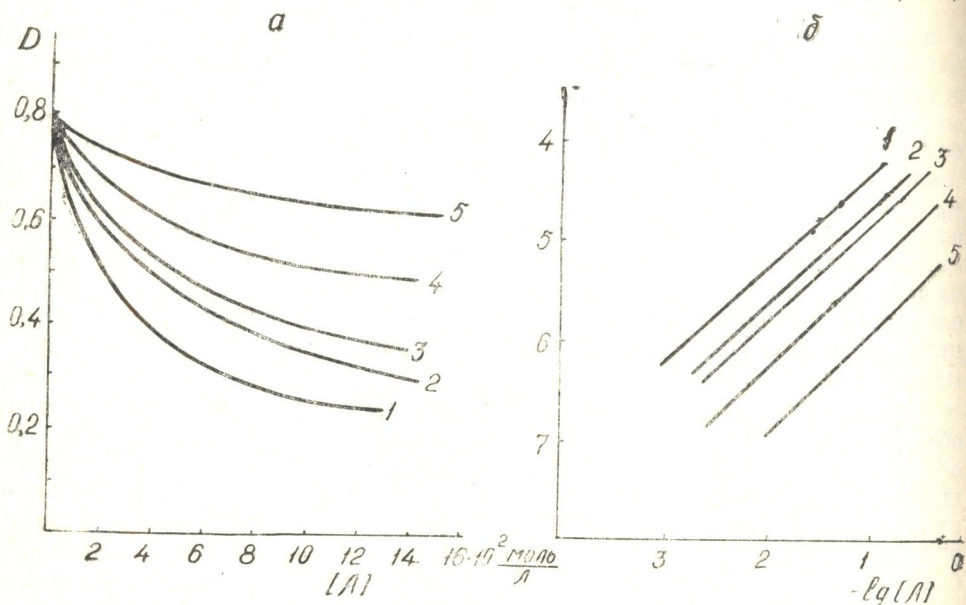


Рис. 2. а—Кривые изменения оптической плотности металл-индикаторной системы Fe—ПКФ от концентрации лиганда. рН=6; $\lambda=580$ нм; б—Графическая зависимость $-\lg \frac{[\text{Fe}(\text{L})_n] \cdot [\text{ПКФ}]}{[\text{Fe} \cdot \text{ПКФ}]}$ от $-\lg [\text{L}]$ для определения состава комплексов:

1—*D*-арабовая кислота, 2—*D*-галактоновая кислота, 3—*D*-глюкогептоновая кислота, 4—метиловый эфир *N*-арабоноилглицина, 5—метиловый эфир *N*-галактоноилглицина

N -арабоноилглицина $>$ м. э. N -галактоноилглицина. Метилловый эфир N -глюкогептоноилглицина при рН 6 не вызывает понижения оптической плотности металл-индикаторной системы. Очевидно, он образует с железом менее прочное соединение, чем индикатор.

Состав комплексов рассчитывали по методу сдвига равновесия. Равновесие между металл-индикатором и лигандом можно выразить уравнением:



Константа равновесия этой реакции равна:

$$K = \frac{[\text{Fe}(\text{Л})_n] [\text{ПКФ}]}{[\text{Fe} \cdot \text{ПКФ}] \cdot [\text{Л}]^n}$$

После логарифмирования и обычных преобразований получим:

$$\lg \frac{[\text{Fe}(\text{Л})_n] \cdot [\text{ПКФ}]}{[\text{Fe} \cdot \text{ПКФ}]} - \lg [\text{Л}] + \text{const} = 0.$$

Из графической зависимости $-\lg \frac{[\text{Fe}(\text{Л})_n] \cdot [\text{ПКФ}]}{[\text{Fe} \cdot \text{ПКФ}]}$ от $-\lg [\text{Л}]$ в одинаковом масштабе определили тангенс угла наклона прямой $tg\alpha = n$, т. е. число ионов Л, принимающих участие в равновесии.

Концентрацию металла, связанного в комплекс с индикатором, находили по предварительно построенному калибровочному графику зависимости оптической плотности металл-индикаторной системы от разбавления. Отсюда рассчитывали $[\text{Fe}(\text{Л})_n] = [\text{Fe}]_{\text{общ}} - [\text{Fe} \cdot \text{ПКФ}]$. Концентрацию индикатора, не связанного в комплекс, находили по разности общей концентрации индикатора и концентрации индикатора, связанного с металлом:

$$[\text{ПКФ}]_{\text{своб}} = [\text{ПКФ}]_{\text{общ}} - [\text{Fe} \cdot \text{ПКФ}].$$

Расчетные данные представлены в табл. 1. Графическая зависимость $-\lg \frac{[\text{Fe}(\text{Л})_n] \cdot [\text{ПКФ}]}{[\text{Fe} \cdot \text{ПКФ}]}$ от $-\lg [\text{Л}]$ представлена на рис. 2 б. Как следует из рис., угол наклона прямых равен 45° , а $tg\alpha = 1$, т. е. железо с изученными лигандами в указанных условиях образует комплексы с мольным соотношением компонентов, равным 1:1.

Для определения состава комплексов с изучаемыми лигандами в щелочной среде в качестве индикатора служил тирон. На рис. 3 представлена спектрофотометрическая характеристика его комплекса при рН 12 (железо с тироном в этих условиях образует комплекс с мольным соотношением $\text{Fe}:\text{Тир} = 1:3$). Максимум светопоглощения лежит в области 460 нм, индикатор в этой области не поглощает, поэтому дальнейшие измерения производились при $\lambda = 460$ нм. К 1 мл $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л раствора $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ прибавляли по 3 мл $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л раствора тирона и различные количества лиганда. рН устанавливали равным 12 при общем объеме всех растворов 10 мл, и после достижения равновесия в системе измеряли оптическую плотность. Кривые уменьшения оптической плотности металл-индикаторной системы от концентрации лиганда приведены на рис. 4а, из которого видно, что по комплексообразующей способности по отношению к железу изученные соединения при рН 12 располагаются в ряд: D -арабоновая кислота $>$ D -галактоновая кислота $>$ м. э. N -арабоноилглицина $>$ м. э. N -галактоноилглицина $>$ м. э. N -глюкогептоноилглицина.

Таблица 1

Результаты изучения системы Fe-ПКФ + Л при pH 6

D	[Fe·ПКФ]·10 ⁵ , моль/л	[Fe (Л) _n]·10 ⁵ , моль/л	[ПКФ] _{своб.} ·10 ⁵ , моль/л	$\frac{[\text{Fe}(\text{Л})_n] \cdot [\text{ПКФ}]}{[\text{Fe} \cdot \text{ПКФ}]}$ · 10 ⁵ , моль/л	$-\lg \frac{[\text{Fe}(\text{Л})_n] \cdot [\text{ПКФ}]}{[\text{Fe} \cdot \text{ПКФ}]}$	D-арабиновая к-та		D-галактоновая к-та		D-глюкогептоновая к-та		м. э. N-арабиноилглицина		м. э. N-галактоноилглицина	
						[Л] _{своб.} ·10 ² , моль/л	— lg [Л]	[Л] _{своб.} ·10 ² , моль/л	— lg [Л]	[Л] _{своб.} ·10 ² , моль/л	— lg [Л]	[Л] _{своб.} ·10 ² , моль/л	— lg [Л]	[Л] _{своб.} ·10 ² , моль/л	— lg [Л]
0,30	1,65	2,35	2,35	3,34	4,48	7,79	1,11	13,95	0,85	—	—	—	—	—	—
0,40	2,20	1,80	1,80	1,47	4,83	3,20	1,49	7,50	1,12	10,79	0,97	—	—	—	—
0,50	2,50	1,50	1,50	0,90	5,05	1,80	1,74	4,19	1,37	5,59	1,25	13,99	0,85	—	—
0,55	2,75	1,25	1,25	0,56	5,25	—	—	—	—	3,50	1,44	8,74	1,05	—	—
0,60	3,03	0,97	0,97	0,31	5,51	0,60	2,22	1,60	1,79	2,49	1,60	5,49	1,26	21,99	0,65
0,65	3,25	0,75	0,75	0,17	5,77	—	—	—	—	1,35	1,87	2,99	1,52	14,99	0,82
0,70	3,52	0,48	0,48	0,06	6,18	0,08	3,09	0,20	2,69	0,49	2,30	1,29	1,82	4,9	1,30
0,75	3,75	0,25	0,25	0,02	6,80	—	—	—	—	—	—	0,39	2,40	1,39	1,85

Условия опытов и промежуточные расчетные данные, необходимые для определения состава комплексов, приведены в табл. 2. На рис. 4б представлена графическая зависимость $-\lg \frac{[\text{Fe}(\text{Л})_n] \cdot [\text{Тир}]}{[\text{Fe} \cdot \text{Тир}]}$ от $-\lg [\text{Л}]$.

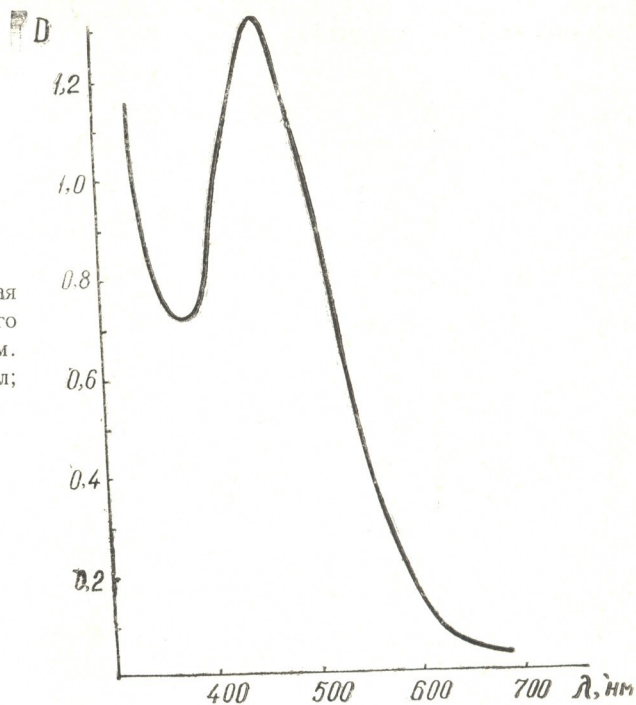


Рис. 3. Спектрофотометрическая характеристика комплексного соединения тирона с железом. рН=12; [Тир]= $7,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л; [Fe]= $2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л

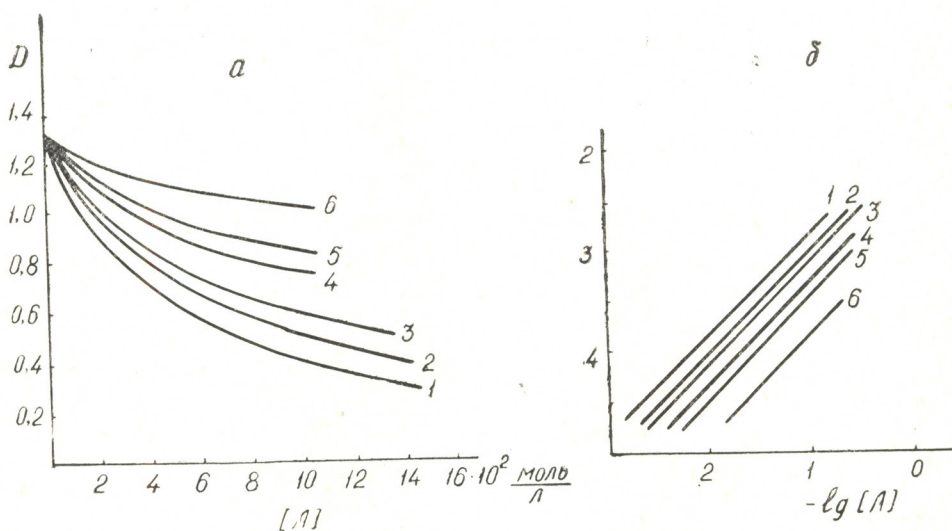


Рис. 4. а—Изменение оптической плотности металл-индикаторной системы Fe—Тир от концентрации лиганда. б—Графическая зависимость $-\lg \frac{[\text{Fe}(\text{Л})_n] \cdot [\text{Тир}]}{[\text{Fe} \cdot \text{Тир}]}$ от $-\lg [\text{Л}]$ для определения состава комплексов. рН=12, $\lambda=460$ нм: 1—*D*-арабионовая кислота, 2—*D*-галактоновая кислота, 3—*D*-глюкогептоновая кислота, 4—метиловый эфир *N*-арабионилглицина, 5—метиловый эфир *N*-галактоноилглицина, 6—метиловый эфир *N*-глюкогептоноилглицина

Таблица 2

Результаты изучения системы Fe·Тир + Л при pH 12

D	[Fe·Тир] · 10 ⁴ , моль/л	[Fe(Л) _n] · 10 ⁴ , моль/л	[Тир] _{своб.} · 10 ⁴ , моль/л	$\frac{[\text{Fe}(Л)_n] \cdot [\text{Тир}]}{[\text{Fe} \cdot \text{Тир}]}$ · 10 ⁴ , моль/л	$-\lg \frac{[\text{Fe}(Л)_n] \cdot [\text{Тир}]}{[\text{Fe} \cdot \text{Тир}]}$	D-арабиновая кислота		D-галактоно-вая кислота		D-глюкогеп-тоновая кислота		м. э. N-ара-бноилгли-цина		м. э. N-га-лактоноил-глицина		м. э. N-г-люкогепто-ноилглицина	
						[Л] _{своб.} · 10 ² , моль/л	$-\lg [Л]$	[Л] _{своб.} · 10 ² , моль/л	$-\lg [Л]$	[Л] _{своб.} · 10 ² , моль/л	$-\lg [Л]$	[Л] _{своб.} · 10 ² , моль/л	$-\lg [Л]$	[Л] _{своб.} · 10 ² , моль/л	$-\lg [Л]$	[Л] _{своб.} · 10 ² , моль/л	$-\lg [Л]$
0,40	0,80	1,70	6,70	14,23	2,85	9,58	1,02	12,98	0,89	—	—	—	—	—	—	—	—
0,50	0,98	1,52	6,52	10,11	2,99	6,98	1,16	10,48	0,98	12,98	0,88	—	—	—	—	—	—
0,60	1,15	1,35	6,35	7,45	3,13	5,38	1,27	7,38	1,13	9,18	1,04	—	—	—	—	—	—
0,70	1,35	1,15	6,15	5,23	3,28	3,98	1,40	5,68	1,24	6,79	1,17	—	—	—	—	—	—
0,75	1,50	1,00	6,00	4,00	3,40	—	—	—	—	—	—	9,99	1,01	—	—	—	—
0,80	1,60	0,90	5,90	3,32	3,48	2,79	1,55	3,79	1,42	4,69	1,33	7,99	1,10	10,24	0,99	—	—
0,90	1,80	0,70	5,70	2,22	3,65	1,69	1,77	2,39	1,62	3,19	1,50	4,99	1,30	6,49	1,19	—	—
1,00	2,00	0,50	5,50	1,33	3,86	1,19	1,92	1,49	1,83	1,89	1,72	2,99	1,52	3,99	1,40	10,99	0,96
1,10	2,20	0,30	5,30	0,72	4,14	0,49	2,31	0,69	2,16	0,89	2,05	1,49	1,83	1,99	1,70	4,99	1,30
1,20	2,40	0,10	5,10	0,21	4,68	0,14	2,85	0,23	2,63	0,25	2,60	0,39	2,45	0,54	2,26	1,44	1,84

Из рис. 4б видно, что угловой коэффициент для всех прямых равен 1, что свидетельствует об эквимоллярном составе комплексов.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно заключить, что по комплексообразующей способности по отношению к железу изученные лиганды как в слабокислой (pH 6), так и в щелочной (pH 12) средах располагаются в следующий ряд: *D*-арабиновая кислота > *D*-галактоновая кислота > *D*-глюкогептоновая кислота > м.э. *N*-арабиноилглицина > м.э. *N*-галактоноилглицина > м.э. *N*-глюкогептоноилглицина. Уменьшение комплексообразующей способности метиловых эфиров *N*-альдоноилглицина по сравнению с исходными кислотами связано, по всей вероятности, с отсутствием в молекуле производных свободной карбоксильной группы.

Установлено также, что эти лиганды образуют комплексы с железом (III) при соотношении компонентов, равном 1:1.

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

Поступило 19.II.1976.

ლ. ოდილავაძე, მ. შიშნიაშვილი, ლ. კვარაცხელია, ლ. კაშია, ე. დემეტრაშვილი

N-ალდონოილგლიცინის მეთილის ეთერებისა და შესაბამისი ალდონის მჟავების რკინასთან (III) კომპლექსწარმოქმნის უნარის შესწავლა

რეზიუმე

შესწავლილია ალდონის მჟავების ამინომჟავასთან კონდენსაციის პროდუქტების — *N*-ალდონოილგლიცინის მეთილის ეთერებისა და შესაბამისი ალდონის მჟავების რკინის (III) კომპლექსები, მათი შედგენილობა და ფარდობითი მდგრადობა სუსტ მჟავა (pH-6) და ტუტე (pH-12) არეში მეტალ-ინდიკატორული მეთოდის გამოყენებით. სუსტ მჟავა არეში ინდიკატორად გამოყენებული იყო პიროკატეჟინის იისფერი, ხოლო ტუტე არეში — ტირონი. ნაჩვენებია, რომ რკინასთან კომპლექსწარმოქმნის უნარის მიხედვით შესწავლილი ნაერთები ლაგდებიან შემდეგი თანრიგით:

D-არაბონის მჟავა > *D*-გალაქტონის მჟავა > *D*-გლუკოჰექტონის მჟავა > *N*-არაბონოილგლიცინის მეთილის ეთერი > *N*-გალაქტონოილგლიცინის მეთილის ეთერი > *N*-გლუკოჰექტონოილგლიცინის მეთილის ეთერი.


წონასწორობის ძვრის მეთოდის გამოყენებით დადგენილია წარმოქმნილი კომპლექსების შედგენილობა. ნაჩვენებია, რომ როგორც საწყისი ალდონის მჟავები, ასევე მათი კონდენსაციის პროდუქტები გლიცინთან — *N*-ალდონოილგლიცინის მეთილის ეთერები რკინასთან (III) იძლევიან ექვიმოლარული შედგენილობის (1:1) კომპლექსებს.

L. N. ODILAVADZE, M. E. SHISHNIASHVILI, L. D. KVARATSKHELIA,
L. D. KASHIA, E. V. DEMETRASHVILI

STUDIES OF COMPLEX FORMATION OF METHYL ETHERS OF
N-ALDONOILGLYCINE WITH IRON (III)

Summary

The relative stability of iron complex compounds with the products of condensation of aldonic acids with amino acids-methyl ethers of *N*-aldonoil-



glycine, and for the comparison with the initial aldonic acids, was studied by means of the metal-indicator method. Violet pyrocatechin was used as an indicator in the weakly acid medium and tyron in strongly alkaline medium. It was determined that by the complex forming ability the studied compounds, both in weakly acid (pH 6) and in alkaline (pH 12) media form the following row: D-arabonic acid > D-galactonic acid > D-glucoheptonic acid > methyl ether of N-arabonoilglycine > methyl ether of N-galactonoilglycine > methyl ether of N-glucoheptonoilglycine.

The composition of the forming complexes was calculated by the method of equilibrium shift. It was established that the initial aldonic acids, as the products of their condensation with glycine, form complexes with iron of equimolar composition 1:1, both in weakly acid and in alkaline media.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Сборник трудов «Хелаты металлов природных соединений и их применение», Изд. «Мецниереба», Тб., 1974.
 2. Шиш尼亚швили М. Е., Пирцхалава М. В., Одилавадзе Л. Н. Труды ин-та химии им. П. Г. Меликишвили, т. XVI, 111 (1962).
 3. Хорлин А. Я., Привалова И. М., Кварацхелия Л. Д., Шиш尼亚швили М. Е. Изв. АН СССР, сер. хими., 7, 1610 (1973).
 4. Бабко А. К. ЖНХ, 4, 1055 (1959).
 5. Бабко А. К., Штокало М. И. Укр. хим. ж., 27, 566 (1961).
 6. Бабко А. К., Штокало М. И. Укр. хим. ж., 28, 293 (1962).
 7. Бабко А. К., Штокало М. И. Укр. хим. ж., 30, 1204 (1964).
-

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.64:536.4

В. В. КОРШАК, С. А. ПАВЛОВА, П. Н. ГРИБКОВА,
 Л. А. МИКАДЗЕ, А. Л. РУСАНОВ

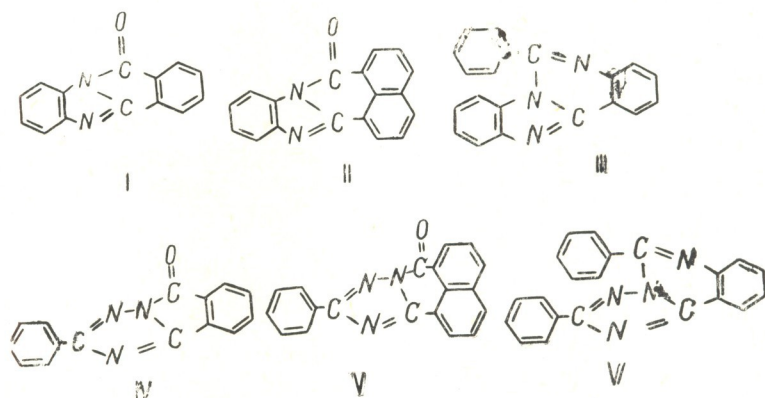
ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ СОЕДИНЕНИЙ, МОДЕЛИРУЮЩИХ НЕКОТОРЫЕ ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНУ

«Лестничные» полигетероарилены, полученные трехстадийным методом, характеризуются, в силу специфики синтеза, повышенной «разнозвенностью» [1], что отрицательно влияет на их термостойкость [2].

Для того, чтобы избежать влияния дефектности структуры, а также ряда других факторов, присущих полимерам, мы предприняли попытку установления корреляции между строением и термостойкостью (гидролитической стойкостью) индивидуальных соединений, моделирующих «лестничные» полигетероарилены типа: полибензоилбензимидазолов [3], полинафтоилбензимидазолов [3], полибензимидазолхинолинов [4] и полибензоил-*S*-триазолов [5], полинафтоил-*S*-триазолов [5] и политриазолохинолинов [6].

Термическую и гидролитическую устойчивость модельных соединений изучали в изотермических условиях в вакууме $10^{-3} \div 10^{-5}$ мм рт. ст. в диапазоне температур 250—550° в течение 1 часа нагревания при каждой температуре, с последующим анализом продуктов разложения на хроматографе.

В качестве простейших модельных соединений были выбраны соединения следующего строения:



Как видно, соединения I—III являются бензимидазольными циклами, в которых атомы водорода в положениях 1 и 2 замещены на различные ароматические двухвалентные остатки, а соединения IV—VI являются 1,5-дизамещенными 3-фенил-1,2,4-триазолами.

Сравнение термической и гидролитической стабильности этих соединений приводилось как в рядах I—III и IV—VI, так и попарно: I—IV, II—V и III—VI.

В таблице 1 приведены данные по составу газообразных продуктов деструкции соединений I—III.

Сравнение данных, приведенных в табл. 1, свидетельствует о значительных различиях в процессах деструкции соединений I и II, с одной стороны, и соединения III— с другой.

Таблица 1

Состав газообразных продуктов термической деструкции соединений I—III в вакууме в течение 1 часа нагрева при каждой температуре

Температура деструкции, °С	Условия проведения опытов	Газообразные продукты разложения, моль/моль структ. ед. вещества				
		CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₆ H ₆
Соединение I						
400	а	—	—	—	—	—
	б	0,183	—	—	—	—
450	а	0,115	0,213	следы	—	—
	б	0,962	0,019	следы	—	—
500	а	0,152	0,413	0,014	—	—
	б	0,710	0,212	0,015	—	—
550	а	0,123	0,542	0,180	следы	—
	б	0,295	0,512	0,191	следы	—
Соединение II						
450	а	—	—	следы	—	—
	б	—	—	следы	—	—
475	а	—	—	следы	—	—
	б	0,007	—	следы	—	—
500	а	—	—	следы	—	—
	б	0,008	—	следы	—	—
550	а	—	0,003	0,002	—	—
	б	—	0,05	0,12	0,01	—
Соединение III						
450	а	—	—	—	—	следы
500	а	—	—	следы	—	0,004
550	а	—	—	0,015	—	0,014

а—образцы высушены в вакууме при 120°

б—образцы содержали 100—120 вес. % воды.

В первую очередь, это относится к наличию в продуктах термической и гидролитической деструкции окислов углерода, которые являются первыми продуктами деструкции соединений I и II, но отсутствуют в продуктах деструкции III.

Выделение двуокси углерода связано, в первую очередь, с протеканием гидролитических процессов деструкции ароилбензимидазольных циклов, а выделение окиси углерода — с процессами гомолитического расщепления этих соединений [7, 8].

Как в присутствии воды, так и без нее, устойчивость соединения I значительно ниже устойчивости II.

О большей устойчивости соединения II свидетельствует тот факт, что выделению окислов углерода из него предшествует появление следов водорода.

Следует отметить наличие в продуктах деструкции обонх соединений при 550° метана, что свидетельствует о протекании глубоких деструктивных процессов карбоциклических фрагментов с образованием конденсированных систем [9—12].

В отличие от соединений I и II, продукт III лишен отчетливо выраженных термически и гидролитически «слабых» связей; как следствие, первым и основным продуктом его деструкции является бензол, образующийся в результате отрыва фенильного заместителя от бензимидазолхиназолинового цикла. Заметная термическая деструкция соединения III начинается в области 500°; влага не оказывает заметного влияния на процесс разложения.

Несколько более сложная картина наблюдается при рассмотрении сравнительной термической и гидролитической устойчивости соединений IV—VI (табл. 2), поскольку к продуктам деструкции, характерным для распада соединений I—III, прибавляется азот, наличие

Таблица 2

Состав газообразных продуктов термической деструкции соединений IV—VI в вакууме в течение 1 часа нагрева при каждой температуре*

Температура деструкции, °С	Условия проведения опытов	Газообразные продукты разложения, моль/моль структ. ед. вещества					
		CO ₂	CO	H ₂	N ₂	CH ₄	C ₆ H ₆
Соединение IV							
250	а	—	—	—	0,022	—	—
	б	0,100	—	—	0,053	—	—
300	а	0,065	—	—	0,043	—	—
	б	0,15	—	—	0,101	—	следы
350	а	0,110	—	—	0,070	—	0,036
	б	0,72	—	—	0,283	—	0,046
400	а	0,17	0,006	—	0,077	—	0,070
	б	0,78	0,050	0,003	0,500	—	0,100
450	а	0,26	0,320	0,003	0,280	—	0,182
	б	1,06	0,238	0,011	1,130	—	0,235
500	а	0,13	0,690	0,026	0,360	—	9,346
	б	0,84	0,440	0,128	1,280	0,020	0,449
550	а	0,09	1,000	0,205	0,673	0,018	0,571
	б	0,23	0,546	0,294	1,506	0,021	0,785
Соединение V							
350	а	—	—	—	следы	—	0,024
	б	—	—	—	0,007	—	0,039
400	а	—	0,001	—	0,032	—	0,048
	б	—	0,002	—	0,143	—	0,067
450	а	0,029	0,162	0,008	0,819	—	0,101
	б	0,079	0,500	0,007	1,200	—	0,142
500	а	0,049	0,420	0,164	1,070	0,017	0,157
	б	0,057	0,720	0,243	1,240	0,028	0,199
550	а	0,081	0,610	0,293	1,110	0,085	0,223
	б	0,053	1,04	0,305	1,250	0,055	0,264
Соединение VI							
350	а	—	—	—	0,005	—	следы
400	а	—	—	—	0,009	—	0,005
450	а	—	—	—	0,028	—	0,020
500	а	—	—	0,004	0,681	—	0,025
550	а	—	—	0,035	0,620	—	0,027

* Обозначения те же, что и в таблице 1.

которого обусловлено содержанием в рассматриваемых соединениях связи >N-N< в тех или иных комбинациях. Именно азот во всех случаях является первым, или одним из первых продуктов деструкции, что подтверждает отмеченную ранее [13] нецелесообразность построения термостойких систем, содержащих расположенные рядом атомы азота.

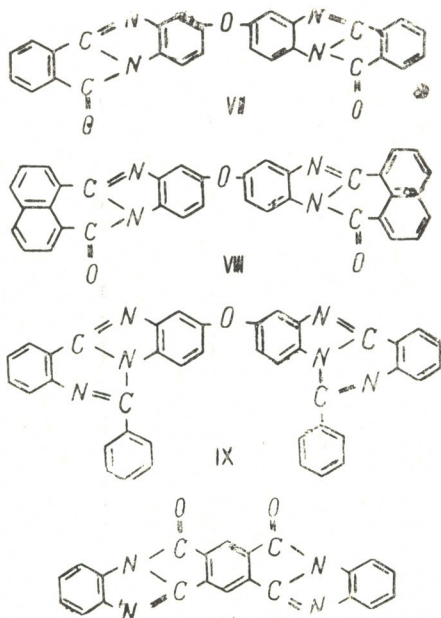
Следует отметить также выделение бензола в отличие от соответствующих соединений I и II. Это становится понятным, если учесть наличие в продуктах IV и V фенильных заместителей, отсутствующих в I и II, а также наличие в VI двух фенильных заместителей вместо одного в III.

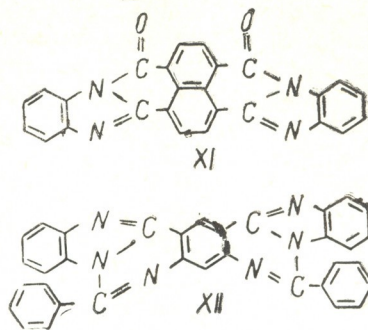
Ко всем остальным выделяющимся продуктам в данном случае вполне применимы соображения, высказанные ранее в отношении систем I—III; таким образом, соединения IV—VI могут быть расположены как по термической, так и по гидролитической устойчивости в ряд: $\text{VI} > \text{V} \gg \text{IV}$.

Анализ результатов деструкции двух рядов исследуемых соединений однозначно свидетельствует о наибольшей термической и гидролитической устойчивости азолахинозольных систем и наименьшей устойчивости бензоиленазольных систем. Сопоставление термической и гидролитической устойчивости систем I и IV, II и V, III и VI по данным таблиц 1 и 2 свидетельствует о большей устойчивости систем, содержащих замещенные бензимидазольные циклы, по сравнению с системами, содержащими замещенные S-триазольные циклы.

Как следствие, именно бензимидазолсодержащие системы были выбраны в качестве объектов исследования сравнительной термической и гидролитической устойчивости бис-модельных соединений. Целесообразность исследования бис-модельных соединений обуславливается тем, что они в значительно большей степени, нежели простейшие модельные соединения, копируют структуру макромолекул, будучи в то же время свободными от «дефектов», присущих полимерам.

В качестве объектов исследования были выбраны бис-модельные соединения, структурные строения которых представлены ниже:





Данные по термической и гидролитической деструкции соединений VII—IX приведены в табл. 3.

Таблица 3

Состав газообразных продуктов термической деструкции соединений VII—IX в вакууме в течение 1 часа нагрева при каждой температуре*

Температура деструкции, °С	Условия проведения опытов	Газообразные продукты разложения, моль/моль стр. ед. вещества				
		CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₆ H ₆
Соединение VII						
350	а	0,01	—	—	—	—
	б	0,16	—	—	—	—
400	а	0,06	—	—	—	—
	б	0,65	—	—	—	—
450	а	0,16	0,05	—	—	—
	б	1,40	0,05	0,01	—	—
500	а	0,54	0,19	0,005	—	—
	б	1,85	0,06	0,03	—	—
550	а	0,02	0,26	0,02	—	—
	б	1,52	0,51	0,27	0,06	—
Соединение VIII						
400	а	—	—	следы	—	—
	б	—	—	следы	—	—
450	а	следы	0,003	следы	—	—
	б	0,004	0,042	следы	—	—
500	а	0,027	0,051	0,047	—	—
	б	0,039	0,090	0,194	—	—
550	а	0,232	0,151	0,197	—	—
	б	0,195	0,294	0,346	0,014	—
Соединение IX						
400	а	—	—	—	—	0,009
450	а	—	—	следы	—	0,015
500	а	—	0,009	0,015	0,036	0,058
550	а	—	0,262	0,423	0,213	0,153

* Обозначения те же, что и в таблице 1.

Сравнение данных, приведенных в табл. 1—3, указывает на большее сходство в характерах продуктов, выделяющихся при деструкции соединений одного типа, идентичность последовательности и температурных интервалов появления продуктов деструкции.

Единственным существенным различием в данных таблиц 1 и 3 является наличие в продуктах термического разложения соединения IX окиси углерода (при 500°). Поскольку эта область температур является областью интенсивных деструктивных процессов рассматриваемой системы (наличие в продуктах деструкции H_2 и CH_4) и областью интенсивного разложения дифенилоксидных фрагментов, можно достаточно обоснованно утверждать, что образование CO является следствием распада дифенилоксидных фрагментов [14—16].

Данные по термической и гидролитической деструкции соединений X—XII приведены в таблице 4. Сравнение данных, приведенных

Таблица 4

Состав газообразных продуктов термической деструкции соединений X—XII в вакууме в течение 1 часа нагрева при каждой температуре*

Температура деструкции, °C	Условия проведения опытов	Газообразные продукты разложения, моль/моль стр. ед. вещества				
		CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₆ H ₆
Соединение X						
400	а	0,103	0,008	—	—	—
	б	0,363	0,022	—	—	—
450	а	0,47	0,072	—	—	—
	б	1,50	0,048	0,021	—	—
500	а	0,69	0,889	0,005	—	—
	б	2,24	0,077	0,134	0,015	—
550	а	0,71	1,670	0,180	0,014	—
	б	2,97	0,334	0,392	0,140	—
Соединение XI						
400	а	—	—	—	—	—
	б	0,001	—	—	—	—
450	а	0,002	следи	—	—	—
	б	0,011	0,013	следи	—	—
500	а	0,350	0,09	0,043	0,001	—
	б	0,530	0,10	0,036	0,002	—
550	а	1,350	0,66	0,160	0,022	—
	б	0,053	0,116	0,086	0,003	—
Соединение XII						
400	а	—	—	следи	—	0,006
450	а	—	—	0,0005	—	0,015
500	а	—	—	0,010	—	0,023
550	а	—	—	1,87	—	0,125

* Обозначения те же, что и в таблице 1.

в таблице 4, с данными, приведенными в таблицах 1 и 3, свидетельствует об идентичности продуктов деструкции однотипных соединений, идентичности последовательности и температурных интервалов появления продуктов деструкции. Совершенно очевидно, что на бис-моделльных соединениях проявляется та общая тенденция, которая была отмечена на мономодельных продуктах — наиболее устойчивыми к гидролитической и термической деструкции являются циклы бензими-

дазолохиназолинового типа, основным продуктом деструкции которых даже при самых высоких температурах является бензол, источником которого являются фенильные боковые группы. Наименее устойчивы соединения безоилбензимидазольного типа, а нафтиленбензимидазольные структуры занимают промежуточное положение.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступило 4.I.1976

3. კორშაკი, ს. პავლოვა, პ. გრიბკოვა, ლ. მიკაძე, ა. რუსანოვი

ზოგიერთი პოლიჰეტეროარილენების თერმული და ჰიდროლიზური დაშლის პროდუქტების შესახებ

რეზიუმე

შესწავლილია „საფეხურებრივი“ პოლიგეტეროარილენების — პოლიბენზოილენბენზიმიდაზოლების, პოლინაფთოილენბენზიმიდაზოლების, პოლიბენზიმიდაზოლბენზოლინების, პოლიბენზოილენ-S-ტრიაზოლების, პოლინაფთოილენ-S-ტრიაზოლების და პოლი-S-ტრიაზოლბენზოლინების — მამოღებელ ნაერთთა თერმული და ჰიდროლიზური დესტრუქციის პროცესები.

ნაჩვენებია, რომ ბენზოილენბენზიმიდაზოლური და ბენზოილენ-S-ტრიაზოლური ციკლების შემცველ ნაერთთა დაშლა წარმოებს როგორც ჰომოლიტური, ასევე ჰეტეროლიტური მექანიზმით; ნაფთოილენბენზიმიდაზოლური და ნაფთოილენ-S-ტრიაზოლური ციკლების შემცველ ნაერთთა მალატემპერატურული ჰიდროლიზი ჰეტეროციკლურ სისტემათა დაშლის ახლო ტემპერატურაზე მიმდინარეობს. დადგენილია, რომ ხინაზოლინური ციკლების შემცველი ნაერთები, გამოკვლეულ ტემპერატურათა ინტერვალში არ განიცდიან ნუკლეოფილურ გახლეჩას. მათი დაშლა ძირითადად რადიკალური მექანიზმით მიმდინარეობს.

იმიდაზოლური და S-ტრიაზოლური ციკლების შემცველ სისტემებზე ჩატარებული ცდების შედეგების შედარებამ გვიჩვენა, რომ ბენზოიმიდაზოლური ციკლების შემცველი სისტემები, S-ტრიაზოლური ციკლების შემცველ სისტემებთან შედარებით, მეტი თერმული მედეგობით ხასიათდებიან, რაც უწინარესად განხილულ ნაერთებში >N-N< ბმების სხვადასხვა მდგომარეობით გაპირობებულია.

V. V. KORSHAK, S. A. PAVLOVA, P. N. GRIBKOVA,
L. A. MIKADZE, A. L. RUSANOV

THERMAL DEGRADATION OF THE COMPOUNDS SIMULATING SOME POLYHETEROARYLENES

Summary

Processes of thermal and hydrolytic degradation of the compounds simulating «ladder» polyheteroarylenes: polybenzoylene-benzimidazoles, polynaphthoylenebenzimidazoles, polybenzimidazoloquinazolines, polybenzoylene-S-triazoles, polynaphthoylene-S-triazoles and poly-S-triazoloquinazolines were studied.

It was shown that the compounds containing benzoylenebenzimidazole and benzoylene-S-triazole cycles are degraded both by homolytic mechanism and by heterolytic one. The compounds containing naphthoylenebenzimidazole and naphthoylene-S-triazole-cycles undergo high temperature hydrolysis reactions at the temperatures close to those of degradation of the heterocycles. The compounds containing benzimidazoloquinazoline and S-triazoloquinazoline cycles do not experience nucleophilic splitting in the whole temperature range being under investigation and degrade generally by the radical mechanism.

The comparison of the experimental data on degradation of the compounds containing the substituted benzimidazole and S-triazole cycles has shown that the system including benzimidazole cycle is more thermally stable than those containing S-triazole cycle, this fact is caused by the presence of the $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \end{array} - \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \end{array}$ weak bonds in different combinations in the latter compounds.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Коршак В. В. Высокомолек. соед. А 15, 293 (1973).
2. Коршак В. В. Высокомол. соед. А15, 298 (1973).
3. Берлин А. А., Лиогонький Б. И., Шамраев Г. М. Успехи химии 40, 513 (1971).
4. Коршак В. В., Русанов А. Л. Авт. свид. СССР, № 275389 (1970) Бюлл. изобр. № 22 (1970).
5. Korshak V. V., Rusanov A. L., Leontieva S. N., Tashiashvili T. K. Macromolecules, 8, 582 (1975).
6. Коршак В. В., Русанов А. Л., Джашнашвили Т. К., Кереселидзе М. К. Изв. АН ГССР, сер. химич., т. 2, 2, 180 (1976).
7. Коршак В. В., Павлова С. А., Грибкова П. Н., Власова И. В., Русанов А. Л., Родэ В. В. ДАН СССР, 206, 359 (1972).
8. Коршак В. В., Русанов А. Л., Павлова С. А., Грибкова П. Н., Микадзе Л. А., Бочвар Д. А., Станкевич И. В., Томилин О. Б. ДАН СССР, 221, 1334 (1975).
9. Fitzer E., Kalka T. Ber. dtch. Keramischen Gesellschaft, 48, (4), 157 (1971).
10. Fitzer E., Kalka T. High Temp., High Press, 3, 53 (1971).
11. Fitzer E., Kalka T. Carbon, 10, 173 (1972).
12. Burger A., Fitzer E., Heum M., Terweisch V. Carbon, 13, 149 (1975).
13. Hergenrother P. M. T. Polymer Sci, A7, 945 (1969).
14. Родэ В. В., Бондаренко Е. М., Коршак В. В., Русанов А. Л., Кацарава Р. Д., Балькова Т. Н. Высокомол. соед. Б13, 732 (1971).
15. Wrasidlo W. T., Polymer Sci., A8, 1107 (1970).
16. Tsur J., Freilich V. L., Levy M. T. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed. 12, 1531 (1974).

УДК 541.14

О. Д. ЛОМТАДЗЕ, Г. А. МАЧАВАРИАНИ, Т. М. ЧИХЛАДЗЕ

О ПРИМЕНЕНИИ ФОТОХРОМНЫХ ВЕЩЕСТВ В ФОТООПТИЧЕСКИХ ДАТЧИКАХ ДЛЯ СИСТЕМ АВТОМАТИЧЕСКОГО ВОЖДЕНИЯ

Работа фотооптического датчика в системах автоматического вождения основана на использовании разности световых потоков. В течение дня освещенность меняется в широких пределах, поэтому обеспечение нормального функционирования фотооптического датчика в таких условиях приобретает весьма важное значение.

Настоящая работа посвящена вопросу стабилизации выходного сигнала путем воздействия на оптический канал датчика с помощью фотохромных систем.

Фотохромная пленка или кювета с фотохромной жидкостью устанавливаются перед оптической системой датчика. В случае больших освещенностей степень окрашивания фотохромной системы увеличивается, и количество света, проходящего через оптический канал датчика, уменьшается. Поскольку фотохромизм — обратимый процесс, то в случае уменьшения освещенности будет наблюдаться обратная картина. В результате влияние освещенности на величину выходного сигнала датчика уменьшится.

Одним из наиболее изученных классов фотохромных веществ являются органические соединения — спирохромы (спиропираны) [1]. Ход фотохимических реакций этого класса веществ может быть описан следующими уравнениями [2]:

$$n = n_0 \cdot \exp \left(- \frac{\Phi_1 \cdot \varepsilon_1 \cdot \varphi_1}{6 \cdot 10^2} t \right) \quad (1)$$

$$n = n_0^1 \left[1 - \exp \left(- \frac{\Phi_2 \cdot \varepsilon_2 \cdot \varphi_2}{6 \cdot 10^2} t \right) \right]. \quad (2)$$

Уравнение (1) описывает реакцию обесцвечивания, а уравнение (2) — реакцию окрашивания. В этих уравнениях n — число молекул в состоянии Б в момент времени t ; n_0 — число молекул в состоянии Б в начальный момент времени $t=0$; n_0^1 — число молекул в состоянии А в начальный момент времени $t=0$; Φ_1 — световой поток частоты ν_1 , вызывающий окрашивание; ε_1 и ε_2 — молярные коэффициенты экстинкции соответственно в первом и во втором случаях; и, аналогично, φ_1 и φ_2 — квантовые выходы реакции; состояние А соответствует обесцвеченным молекулам, а состояние Б — окрашенным.

Из выражений (1) и (2) можно сделать вывод, что степень обесцвечивания и окрашивания фотохромного вещества, определяемая количеством молекул в состоянии Б, через достаточно большой промежуток времени уже не зависит от световых потоков Φ_1 или Φ_2 и достигает максимально возможного значения, т. е. для окрашивания фотохромных веществ пропорционально падающему световому потоку необходимо наличие некоторого обесцвечивающего механизма.

Для фотохромных веществ характерны два, интересных в данном случае, механизма обесцвечивания: 1) обесцвечивание молекул в результате воздействия света с частотой ν_1 и 2) спонтанное обесцвечивание или темновая реакция.

Рассмотрим случай, когда на фотохромное вещество действуют два излучения с частотами ν_1 и ν_2 . Согласно уравнению (1), в единицу времени из состояния Б в состояние А под воздействием светового потока Φ_1 с частотой ν_1 переходит Δn молекул, которое равно:

$$\Delta n = \Phi_1 \cdot \epsilon_1 \cdot \varphi_1 \frac{n_0}{6 \cdot 10^2} \exp \left(- \frac{\Phi_1 \cdot \epsilon_1 \cdot \varphi_1}{6 \cdot 10^2} t \right). \quad (3)$$

Знак минус, который должен стоять перед правой частью полученного выражения, не учитывается, поскольку он означает, что при обесцвечивании величина n уменьшается.

С другой стороны, согласно уравнению (2), в единицу времени из состояния Б в состояние А под воздействием светового потока Φ_2 с частотой ν_2 переходит Δn^1 молекул, которое равно:

$$\Delta n^1 = \Phi_2 \cdot \epsilon_2 \cdot \varphi_2 \frac{n_0^1}{6 \cdot 10^2} \exp \left(- \frac{\Phi_2 \cdot \epsilon_2 \cdot \varphi_2}{6 \cdot 10^2} t \right). \quad (4)$$

Уровень окрашенности фотохромного вещества будет установившимся, если число молекул, переходящих из состояния Б в А и состояния А в Б, будет равно, т. е.

$$\Delta n = \Delta n^1. \quad (5)$$

Рассмотрим состояние динамического равновесия в некоторый начальный момент времени $t=0$ и положим, что при этом числе обесцвеченных молекул равно n_1 , а число окрашенных молекул — n_2 . Если общее число молекул обозначить через N , то на основании выражений (3), (4) и (5) можно написать:

$$\Phi_1 \cdot \epsilon_1 \cdot \varphi_1 \cdot n_1 = \Phi_2 \cdot \epsilon_2 \cdot \varphi_2 \cdot n_2 \quad (6)$$

$$N = n_1 + n_2. \quad (7)$$

Подставляя (7) в (6) и решая полученное выражение относительно n_1 , получаем:

$$n_1 = \frac{\Phi_2 \cdot \epsilon_2 \cdot \varphi_2 \cdot N}{\Phi_1 \cdot \epsilon_1 \cdot \varphi_1 + \Phi_2 \cdot \epsilon_2 \cdot \varphi_2}. \quad (8)$$

Так как значение n_1 определяет степень окрашенности фотохромного вещества, то, анализируя выражение (8), можно сделать вывод, что степень окрашенности зависит от составляющих Φ_1 и Φ_2 с частотой

тами v_1 и v_2 в падающем световом потоке. Абсолютное значение составляющих Φ_1 и Φ_2 не влияет на степень окрашенности фотохромного вещества. Поэтому, если при изменении освещенности соотношение между составляющими Φ_1 и Φ_2 не меняется, то окрашенность фотохромного вещества остается неизменной.

В течение дня с изменением освещенности меняется и спектральный состав света. Происходит это по следующей причине. Коэффициент пропускания атмосферы T равен

$$T = P^{\sec z},$$

где z — зенитное расстояние Солнца; P — коэффициент прозрачности атмосферы. Поскольку величина P различна для разных частот света, то, с изменением освещенности в результате изменения z , соотношение между различными составляющими дневного света будет изменяться нелинейно. Значение P для ультрафиолетового света, вызывающего окрашивание спирохроменов, меньше, чем для света, вызывающего обесцвечивание и имеющего более длинную волну. Поэтому с увеличением

освещенности отношение $\frac{\Phi_2}{\Phi_1}$ будет возрастать и, следовательно, окрашенность фотохромного вещества будет увеличиваться. И, наоборот, с уменьшением освещенности окрашенность фотохромного вещества будет уменьшаться.

Выражение (8) справедливо для таких фотохромных веществ, для которых реакция спонтанного обесцвечивания протекает значительно медленнее по сравнению с реакцией окрашивания и реакцией обесцвечивания под воздействием светового излучения, поскольку при выводе (8) реакция спонтанного обесцвечивания не учитывалась.

Реакция спонтанного обесцвечивания или темновая реакция описывается выражением [3]:

$$n = n_0 \cdot e^{-kt} = n_0 \cdot \exp(-kt), \quad (9)$$

где

$$k = A \cdot e^{-E/RT}. \quad (10)$$

Здесь A — предэкспоненциальный множитель; E — энергия активации; R — универсальная газовая постоянная; T — температура.

В единицу времени в результате темновой реакции обесцвечивается Δn_T молекул, которое равно:

$$\Delta n_T = n_0 \cdot k \cdot \exp(-kt). \quad (11)$$

В состоянии равновесия в этом случае имеем:

$$\Delta n + \Delta n_T = \Delta n^1. \quad (12)$$

Число окрашенных молекул в результате темновой реакции или спонтанного обесцвечивания равно:

$$n_1 = \frac{\Phi_2 \cdot \epsilon_2 \cdot \varphi_2 \cdot N}{\Phi_1 \cdot \epsilon_1 \cdot \varphi_1 + \Phi_2 \cdot \epsilon_2 \cdot \varphi_2 + A \cdot e^{-E/RT}}. \quad (13)$$

Из анализа полученного выражения следует, что при выполнении условия

$$\Phi_1 \cdot \varepsilon_2 \cdot \varphi_1 + \Phi_2 \cdot \varepsilon_2 \cdot \varphi_2 \ll A \cdot e^{-E/RT}$$

величина p_1 линейно пропорциональна изменению светового потока Φ_2 . Действительно, в этом случае (13) можно записать в виде:

$$p_1 = \frac{\Phi_2 \cdot \varepsilon_2 \cdot \varphi_2 \cdot N}{A \cdot e^{-E/RT}} \quad (15)$$

Из условия (14) следует, что отношение

$$\frac{\Phi_2 \cdot \varepsilon_2 \cdot \varphi_2}{A \cdot e^{-E/RT}}$$

является малой величиной. Это означает, что и величина p_1 мала, т. е. мало количество окрашенных молекул. В результате может оказаться, что при выполнении условия (14) степень окрашенности фотохромного вещества не будет удовлетворять требуемому значению. В этом случае величина p_1 может быть увеличена за счет увеличения общего количества молекул фотохромного вещества в фотохромной системе.

Физический смысл условия (14) означает, что скорость темновой реакции значительно превышает скорость окрашивания и скорость обесцвечивания под воздействием светового излучения. Поэтому, когда требуется обеспечение близкой к линейной зависимости степени окрашивания от светового потока Φ_2 необходимо использование фотохромных веществ с большой скоростью темновой реакции.

В дневных условиях, при которых работают фотооптические датчики, с изменением освещенности изменяются как значения Φ_1 и Φ_2 , так и соотношение $\frac{\Phi_2}{\Phi_1}$. Поэтому, условие (14) может быть ослаблено, а оптимальное значение этого условия можно подбирать за счет изменения светового потока Φ_1 с помощью соответствующего светофильтра.

Полученные выше соотношения для количества окрашенных молекул p_1 вполне справедливы и для концентрации окрашенных молекул — C . Для определения C в выражениях (8), (13) и (15) вместо p_1 пишем C . При этом величина N должна быть заменена концентрацией фотохромного вещества — C_0 .

Количество светового потока, прошедшего через фотохромную систему, описывается выражением:

$$\Phi = \Phi_0 \cdot l^{-\varepsilon C l}, \quad (16)$$

где Φ_0 — световой поток, падающий на фотохромную систему; ε — коэффициент экстинкции; C — концентрация окрашенных молекул; l — толщина фотохромной системы.

Это выражение указывает на то, что количество света, проходящего через фотохромную систему, связано экспоненциальной зависимостью с концентрацией окрашенных молекул, поэтому оно должно быть учтено при выборе параметров фотохромной системы.

Использование фотохромных веществ для уменьшения влияния освещенности на величину выходного сигнала датчика отличается про-

стотой и не связано с какими-либо существенными усложнениями конструкции фотооптического датчика и системы в целом.

Институт кибернетики АН ГССР

Поступило 17.II.1976



ო. ლომთაძე, გ. მაჭავარიანი, თ. ჩიხლაძე

ფოტოქრომულ ნივთიერებათა გამოყენების შესახებ ავტომატური მართვის სისტემების ფოტოოპტიკურ გადაწყობებში

რეზიუმე

სტატიაში განხილულია ავტომატური მართვის სისტემების ფოტოოპტიკური გამომწოდის გამოსავალი სიგნალის სტაბილიზაციის შესაძლებლობის საკითხი გამომწოდის ოპტიკურ არხზე ფოტოქრომული სისტემებით შემოქმედების მეშვეობით.

ამ მიზნით სამუშაოში იკვლევა ფოტოქრომულ ორგანულ ნაერთთა ერთ-ერთი ყველაზე უფრო მეტად შესწავლილი კლასი — სპირქრომენები (სპიროპირანები). განხილულია გაუფერულების ორი მექანიზმი: მოლეკულათა გაუფერულება სინათლის მოქმედების შედეგად და სპონტანული გაუფერულება.

ამ გამოკვლევათა შედეგად ფოტოქრომულ ნივთიერებათა გამოყენება განათებულობის გავლენის შესამცირებლად გამოსავალი სიგნალის სიდიდეზე მიიჩნევა მიზანშეწონილად, გამოირჩევა სიმარტივით და არ ართულებს როგორც ფოტოოპტიკურ გამომწოდის კონსტრუქციას, ასევე სისტემას მთლიანად.

O. D. LOMTADZE, G. A. MACHAVARIANI, T. M. CHIKHLADZE

ON USING PHOTOCROMIUM SUBSTANCES IN THE PHOTO-OPTICAL TRANSMITTERS FOR THE SYSTEMS OF AUTOMATIC DRIVING

Summary

The problem of signal output stabilization for a photo-optical transmitter, at the changing of the illumination intensity in the wide range during the day, is studied by means of the action of the photochromium systems on the optical channel of the transmitter.

With this purpose, a possibility of using one of the most studied classes of photochromium organic compounds-spirochromenes (spiropyran) is considered.

Two mechanisms of discoloration of such systems, which are interesting in the considered case, are studied in a given work: discoloration of molecules as a result of light action and the spontaneous discoloration or dark reaction.



At the studies of these two mechanisms of discolouration, it was found that the dark reaction rate considerably exceeds the colouring rate and that of discolouration under the action of light radiation. Therefore, when it is required to provide the degree of colouring close to the linear dependence on the light flux, it is necessary to use the photochromium substances with the high rate of the dark reaction. In addition, the equation obtained in the work indicates that the quantity of light passing through the photochromium system is connected with the concentration of the coloured molecules by means of the exponential dependence, that is why it must be taken into account at the selection of photochromium system parameters.

The using of photochromium substances to reduce the influence of illumination on the signal output value is expedient, it is simple and does not make the photo-optical transmitter construction and the system as a whole more complicated.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Джапаридзе К. Г. Физико-химическое исследование спирохромонов. Докторская диссертация, Тб., 1972.
 2. Савостьянова М. В. Оптико-механическая промышленность, 5, 31 (1966).
 3. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. Изд. «Наука», М., 1969.
-

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 661.183.6:543.544

Г. В. ЦИЦИШВИЛИ, Т. Г. АНДРОНИКАШВИЛИ,
Ш. Д. САБЕЛАШВИЛИ, Н. А. ОСИПОВА

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭРИОНИТА, ОБОГАЩЕННОГО КАТИОНАМИ НАТРИЯ, КАЛИЯ И ЛИТИЯ

Цеолиты типа А и фожазита в настоящее время находят широкое применение в практике газовой хроматографии [1]. Другие типы цеолитов сравнительно мало изучены с точки зрения их хроматографических свойств [2, 3]. Принимая во внимание многие интересные свойства этих адсорбентов, в частности, значительную кислотоустойчивость высококремнистых цеолитов, представляет определенный интерес изучить возможность их использования в процессах хроматографического разделения. Это, по-видимому, может дать положительные результаты при анализе смесей, содержащих кислые газы, которые могут со временем разрушить кристаллическую структуру таких цеолитов, как А или Х.

С другой стороны, как видно из ряда работ [4—6], природа и плотность катионов в цеолите оказывают большое влияние на его хроматографические свойства. Высококремнистые цеолиты отличаются от цеолитов типа А и Х не только характером структуры (размером входных окон полостей и каналов), но и значительно более низкой заселенностью элементарной ячейки.

Нами были исследованы высококремнистые цеолиты типа эрионита, в которых отношение SiO_2 к Al_2O_3 колеблется в пределах 6,3—7,8. Кристаллическая структура эрионита состоит из канкренитовых единиц, которые соединены друг с другом таким образом, что образуют цилиндрические полости диаметром $6,3\text{Å}$. Каждая такая полость соединена с шестью подобными полостями эллипсоидными окнами, малая ось которых равна $3,5\text{Å}$, а большая — $4,7—5,2\text{Å}$ [7]. Таким образом, по размерам входных окон эрионит близок цеолиту типа А, но отличается значительно более низкой катионной плотностью, в одной элементарной ячейке этого цеолита локализовано около шести-семи катионов [8]. В качестве модельной смеси нами была выбрана смесь углеводородных газов, окиси углерода, кислород и азот, т. е. таких соединений, с помощью которых были широко изучены хроматографические свойства цеолитов типа А, Х и Y [4—6,9].

Основной целью нашего исследования было выяснение влияния не только структуры цеолита, но и сравнительно малого содержания катионов в эрионите на его селективно-разделительные свойства. С этой целью производилась модификация эрионита катионами натрия, калия и лития. Для этого исходная форма эрионита обрабатывалась растворами соответствующих хлоридов. Была использована методика многократной обработки [10]. Из цеолитов без связующего были при-

готовлены гранулы зернением до 0,5—1 мм, которые подвергались термической активации нагреванием при 450—500° в течение 4—5 часов. Затем после загрузки в хроматографические колонки, гранулы эрионита вновь активировались в потоке газа-носителя гелия. Длина хроматографической колонки 100 см, диаметр 0,3 см. Модельная смесь подвергалась разделению в температурном диапазоне нагрева колонки от 25 до 300°. Был избран изотермический режим колонки. Детектор работал по принципу измерения теплопроводности. Хроматограф марки «Цвет-3». Скорость газа-носителя была 50 мл/мин.

Разберем несколько характерных примеров разделения модельных смесей на исходном эрионите NaКЭ и на образцах, обогащенных натрием (NaЭ), литием (LiЭ) и калием (КЭ).

При температуре 25°, скорости газа-носителя 50 мл/мин, на четырех образцах была разделена четырехкомпонентная смесь: кислород — азот — окись углерода — метан (рис. 1). На всех четырех об-

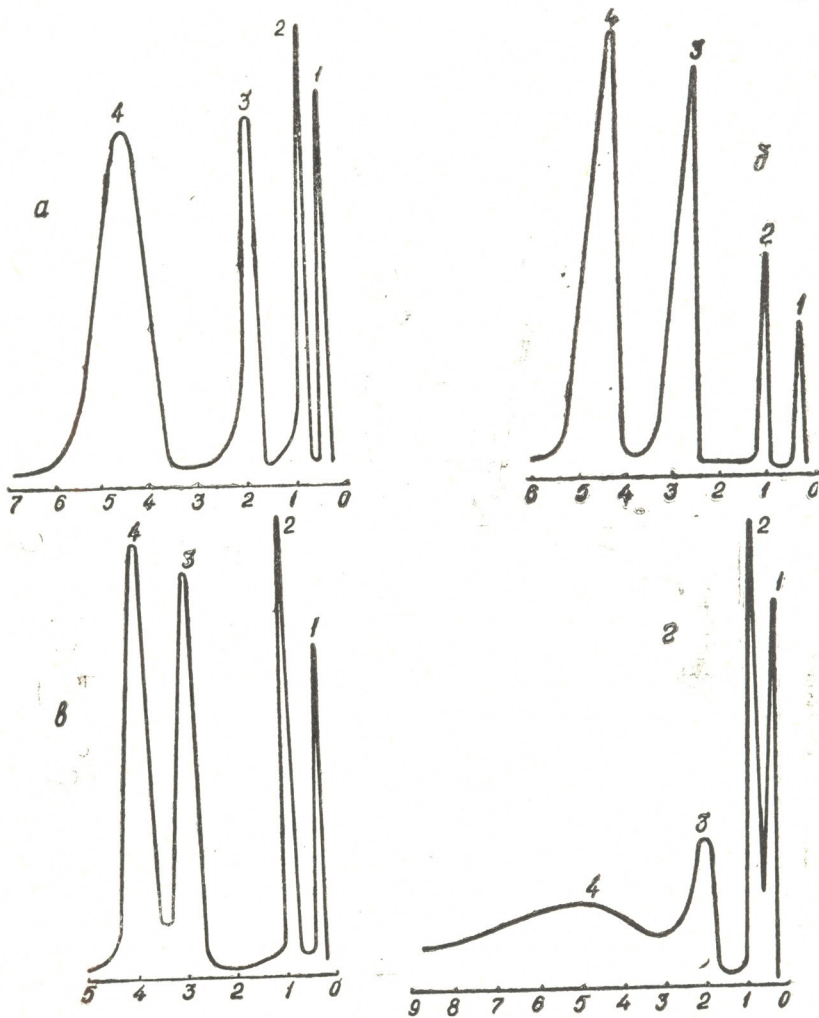


Рис. 1. Хроматограммы разделения смеси O_2 (1), N_2 (2), CO (3) и CH_4 (4) на исходном (а), натрий—(б), литий—(в) и калий—(г) обогащенных образцах эрионита. Температура колонки 25°, скорость газа-носителя 50 мл/мин

разцах имеет место разделение кислород — азот, но не в такой мере, как на цеолитах типа X и A. Обогащение эрионита катионами натрия или лития вызывает некоторый рост критерия разделения этой пары, а обогащение калием — наоборот (табл. 1).

Смесь окись углерода-метан разделяется на всех изученных образцах с указанной последовательностью элюирования. Переход от исходной формы к форме, обогащенной натрием, вызывает, как и следовало ожидать, возрастание удерживаемого объема окиси углерода, а также незначительный рост удерживаемого объема метана. Пики этих соединений сближаются, но их инверсия не происходит, следовательно, имеет место ухудшение разделения этой смеси (табл. 2). Обогащение образцов катионами лития способствует росту удерживаемых объемов окиси углерода и уменьшению удерживаемого объема метана, но не в такой степени, чтобы имела место их инверсия. Поэтому и происходит ухудшение разделения этой бинарной смеси (табл. 2). Это,

Таблица 1
Величины критерия разделения K [12] кислород—азот
на различных катионообменных формах эрионита

Образцы	25°C	40°C	60°C
NaKЭ	3,3	2,5	1,0
NaЭ	4,7	3,7	3,1
LiЭ	4,3	3,2	2,9
KЭ	1,1	—	—

по-видимому, можно связать с тем, что в отличие от цеолитов NaX, NaY, LiX, LiY, а также цеолитов типа A, которым свойственна большая концентрация катионов, в эрионите же роль этих катионов из-за низкой их заселенности в элементарной ячейке не может так ярко проявляться. Замещение в исходной форме эрионита натрия катионами калия вызывает сильное размытие пика метана (рис. 1), что, по всей вероятности, связано с размерами этого катиона, который экранирует входные окна эрионита и затрудняет диффузию метана.

Таблица 2
Величина коэффициента селективности K_c [12] окиси углерода
на различных катионообменных формах эрионита

Образцы	25°C	40°C	60°C	80°C
NaKЭ	0,43	0,46	0,46	0,40
NaЭ	0,24	0,26	0,30	0,33
LiЭ	0,17	0,25	0,25	0,40
KЭ	0,39	—	0,35	0,43

Рассмотрим разделение смеси метан — этан — этилен, — пропан на эрионите в зависимости от природы катиона и степени его обогащения при температуре хроматографической колонки 140° и скорости газа-носителя 50 мл/мин. На исходной форме эрионита (рис. 2а) из-за сильного размытия пика пропана бинарная смесь: пропан-этилен не может быть разделена. На образце, обогащенном катионами натрия (рис. 2б), в отличие от исходной формы, смесь пропан—этилен разделяется, при этом этилен элюируется до пропана. При переходе от ис-

ходной формы к литиевой имеет место сильное размывание пика пропана (рис. 2в). Такое же явление замечено Вульфом [13] при переходе от натриевой формы цеолита типа А к литиевой для окиси углерода. Авторы это объясняют тем, что катионы лития располагаются в таких позициях, которые сужают входные окна цеолитов. По-видимому, и в нашем случае введение катионов лития вызывает сужение входных окон эрионита. Резкое отличие в хроматографических свойствах свойственно образцу, обогащенному катионами калия (рис. 2с). Пропан при хроматографировании вымывается ранее этана, а на хроматограмме компоненты расположены в следующей последовательности элюирования: метан — пропан — этан — этилен, что не свойственно ни одной из катионообменных форм эрионитов. Этот факт можно, по-видимому, связать со сравнительно большими размерами катиона калия, которые экранируют входные окна эрионита в такой степени, что пропан вынужден диффундировать по «внешней» поверхности эрионита, так как не может проникнуть в полости цеолитов, т. е. сказывается стерический эффект катионов калия.

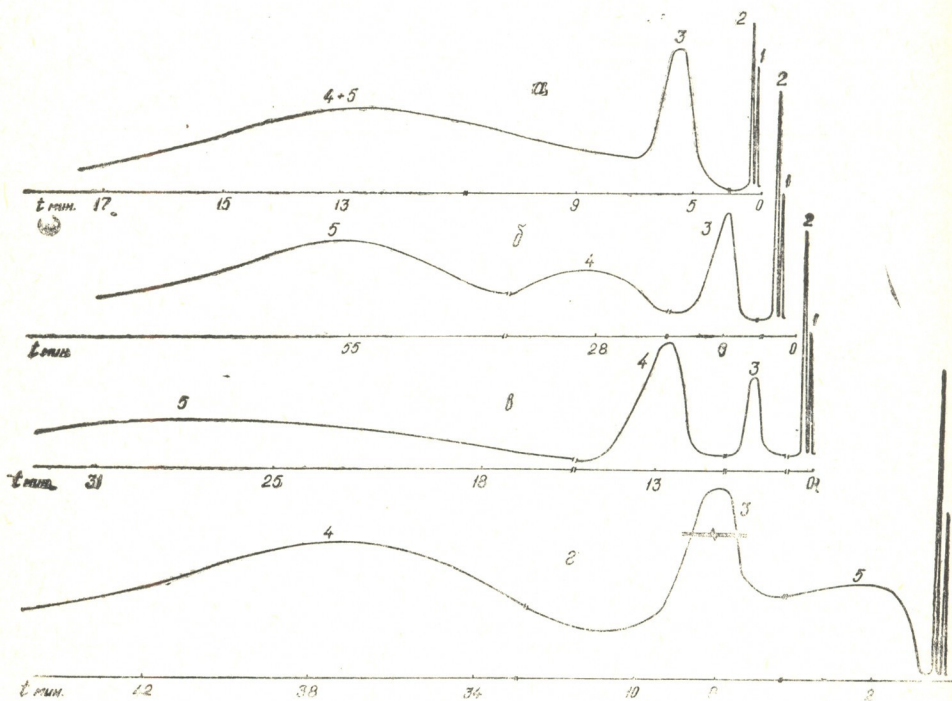


Рис. 2. Хроматограммы разделения смеси воздуха (1), метана (2), этана (3), этилена (4) и пропана (5) на исходном (а), натрий—(б), литий—(в) и калий—(г) обогащенных образцах эрионита. Температура колонки 140°, скорость газа-носителя 50 мл/мин

Проведенные исследования позволили обобщить некоторые особенности, отражающие селективно-разделительную способность цеолитов различных типов, обогащенных катионами натрия. Так, на цеолитах NaX, NaY, NaL при всех температурах нагрева колонки имеет место следующая последовательность элюирования: метан — окись углерода. При этом разность удерживаемых объемов уменьшается в следующей последовательности: NaX > NaY > NaL, на NaЭ во всех случаях имеет место обратная последовательность элюирования: окись углерода — метан.

В таблице 3 приведены данные, показывающие на примере бинарных смесей $C_3H_8-C_2H_4$ и $C_3H_6-C_4H_{10}$ характер их разделения и последовательность вымывания отдельных компонентов в зависимости от температуры нагрева колонки на цеолитах типа NaX, NaY, NaL и NaЭ.

Следует отметить, что этому явлению способствует также наличие в цеолите катионов калия, которые полностью не могут быть заменены катионами натрия. Но основным фактором, по-видимому, является низкая катионная плотность этого типа цеолита.

Уменьшение плотности катионов в элементарной ячейке цеолита также вызывает перемещение начала инверсии порядка элюирования пропан-этилена и бутан-пропилена в области низких температур. Для эрионита из-за ничтожной концентрации катионов натрия в элементарной ячейке не наблюдается инверсия порядка вымывания, так как электрические взаимодействия этилена и пропилена с катионами ослаблены, и они при всех температурах нагрева колонки вымываются

Таблица 3

Последовательность элюирования компонентов смеси и температуры, соответствующие началу их инверсионного порядка вымывания на цеолитах NaX, NaY, NaL, NaЭ

NaX	NaY	NaL	NaЭ
$C_3H_8-C_2H_4$ 160°C	$C_3H_8-C_2H_4$ 140°C	$C_3H_8-C_2H_4$ 80°C	$C_2H_4-C_3H_8$
$C_4H_{10}-C_3H_6$ 240°C	$C_4H_{10}-C_3H_6$ 220°C	$C_4H_{10}-C_3H_6$ 120°C	$C_3H_6-C_4H_{10}$

соответственно ранее пропана и бутана. По этим свойствам эрионит, обогащенный катионами натрия, более близок к силикагелю [14], чем к цеолитам типа А.

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

Поступило 20.III.1975

ბ. ციციშვილი, თ. ანდრონიკაშვილი, ზ. საბაღაშვილი, ნ. ოსიპოვა

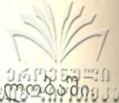
ნატრიუმის, კალიუმისა და ლითიუმის კათიონებით გაფორმებული
ერიონიტის ქრომატოგრაფიული თვისებები

რეზიუმე

შესწავლილია სილიციუმის მაღალი შემცველი ცეოლიტის — ერიონიტის ქრომატოგრაფიული თვისებები; მოდელურ ნარევედ გამოყენებული იყო C_1-C_4 ნახშირწყალბადების ნარევი, CO , N_2 , O_2 .

კვლევის მიზანს შეადგენდა შეგვესწავლა ერიონიტის სტრუქტურისა და მასში არსებული კათიონების ბუნების გავლენა მის სელექტურ-დაყოფით თვისებებზე.

ცეოლიტის საწყისი ფორმისაგან მოვამზადეთ ნატრიუმის, კალიუმისა და ლითიუმის კათიონების შემცველი იონმიმოცვლითი ფორმები. ნიმუშებს, გა-



აქტივების მიზნით, ვახურებლით 450—500⁰-ზე 4—5 საათის განმავლობაში ქრომატოგრაფიული სვეტის სიგრძე — 100 სმ, დიამეტრი — 0,3 სმ, ცეოლითის გრანულების ზომა — 0,5—1 მმ. სვეტის ტემპერატურა იცვლებოდა 25—300⁰-ის ფარგლებში. გამოყენებული იყო სითბოგამტარობის დეტექტორი. აირ-მატარებლის (ჰელიუმის) სიჩქარე იყო 50 მლ/წთ.

ნახვენებია, რომ ნატრიუმისა და ლითიუმის კათიონებით გამდიდრებული ფორმები იწვევენ უნაგბად-აზოტის დაყოფის კრიტერიუმის რამდენადმე გაზრდას, კალიუმის კათიონებით გამდიდრებული ფორმა კი — პირიქით. ნახშირქანგი — მეთანი ყველა შესწავლილ ნიმუშზე იყოფა ელუირების აღნიშნული მიმდევრობით.

ერიონიტის საწყის ფორმაზე ნარევი პროპანი — ეთილენი არ იყოფა. ნატრიუმით მოდიფიცირებულ ფორმაზე სვეტის ყველა ტემპერატურაზე ეთილენი ელუირდება ქრომატოგრაფიული სვეტიდან პროპანზე ადრე, კალიუმის კათიონებით გამდიდრებულ ფორმაზე კი პროპანი ელუირდება ეთილენზე და ეთანზეც ადრე. ვლებულობთ ქრომატოგრაფიას, რომელზედაც კომპონენტები განლაგებულია შემდეგი თანმიმდევრობით: მეთანი — პროპანი — ეთანი — ეთილენი. ეს მოვლენა, ალბათ, გამოწვეულია კალიუმის კათიონის სტერიული ფაქტორით, რომელიც იწვევს ერიონიტის შესასვლელ ფანჯრების ეკრანირებას, რის გამოც პროპანის მოლეკულები დიფუნდირებენ ცეოლითის „გარე“ ზედაპირზე.

G. V. TSITSISHVILI, T.G. ANDRONIKASHVILI, SH. D.SABELASHVILI,
N. A. OSIPOVA

CHROMATOGRAPHIC CHARACTERISTICS OF ERIONITE ENRICHED BY SODIUM, POTASSIUM AND LITHIUM CATIONS

Summary

Chromatographic characteristics of high silicious zeolites of erionite type were studied. The mixture of hydrocarbon gases C₁—C₄, nitrogen, oxygen and carbon monoxide were used as a mixture model.

The determination of the influence of the zeolite structure and erionite cation nature on its selective-separating properties was the main purpose of the investigations. Zeolite initial forms were enriched by sodium, potassium and lithium cations, respectively. Zeolites were activated by heating at the temperature of 450—500⁰C for 4—5 hours.

The length of the chromatographic column was 100 cm, the diameter was 0,3 cm. Granulation of the zeolite granules was 0,5—1 mm. The column heating temperature was changed in the range from 250 to 300⁰C. The detector worked on the principle of the heat conduction measurements. The gas-carrier (helium) velocity was 50 ml/min.

It was shown that the enrichment of erionite by sodium and lithium cations caused some increase of the separation criterion of the mixture: oxygen-nitrogen, while enrichment by potassium gave the opposite results. The mixture of carbon monoxide-methane was separated in the mentioned sequence on all studied samples. The erionite cation modification makes the above mentioned binary mixture separation worse.

On the erionite original form no separation of the mixture propane-ethylene occurs. In the sodium modified sample ethylene was eluated before propane at all heating temperatures of the column, while in the sample enriched by the potassium cations propane was eluated before ethylene. On the chromatogram the components were in the following sequence: methane—propane—ethane—ethylene. Apparently, this fact was connected with the steric effect of potassium cations, which screens [the erionite entry windows and makes propane diffuse along the “external” surface of the zeolite.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г., Успехи хроматографии, 1972, Изд. «Наука», 226.
 2. Цицишвили Г. В., Николина В. Я., Осипова Н. А., Сабелашвили Ш. Д., Андроникашвили Т. Г., Кванталиани Е. К. ДАН АН СССР, т. 209, 6, 157. (1973).
 3. Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г., Сабелашвили Ш. Д., Осипова Н. А., Николина В. Я. ДАН АН СССР, 1973, т. 213, № 6, 1371.
 4. Neddenriep R. J. J. Colloid and Interface Science 1968, 28, 2, 293.
 5. Andronikashvili T. G., Tsitsishvili G. V., Sabelashvili Sh. G. J. Chromatogr. 1971, 58, 47.
 6. Tsitsishvili G. V., Andronikashvili T. G. Molecular Sieves Zeolites, II Amer. Chem. Soc. Washington, 1971, 217.
 7. Николина В. Я., Книш Л. Н., Соколова Н. А. Известия АН БССР, 1966, 1, 65.
 8. Barrer R. M., Calabova J. M. Molecular Sieves. Advances in Chemistry series 121. Amer. Chem. Soc. Washington, D. C. 1973, 356—373.
 9. Tsitsishvili G. V., Andronikashvili T. G., Chumburidze T. A. Chromatographia 1973. vol. 6, 819, 366.
 10. Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г., Синтетические цеолиты, Изд. АН СССР, 1962, 117.
 11. Руководство по газовой хроматографии, Изд. «Мир», 1969, 48.
 12. Жуховицкий А. А. Газовая хроматография. Труды Второй Всесоюзной конференции. Изд. АН СССР, 1964, 5.
 13. Furtig H., Wolf F. Berichte Der Bunsen Gesellschaft, Fur. Phys. Chem. 1965, 69, 842—848.
 14. Лу Пей-чжан. Газовая хроматография. Труды Первой Всесоюзной конференции, Изд. АН СССР, 1960, 179.
-

УДК 541.123.7:539.382.678.01

Л. И. НАДАРЕИШВИЛИ

ИЗМЕНЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ ПРИ ПЕРИОДИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ АКТИВНОЙ ЖИДКОСТИ

Механические свойства твердых тел, в том числе и полимеров, существенно меняются при одновременном воздействии активных жидких сред [1]. В общем случае влияние активной жидкости носит комплексный характер и может проявляться в различных формах, например, в понижении прочности и сопротивления материалов деформированию, ускорении протекания релаксационных процессов и т. д. Особенности этих изменений зависят от ряда факторов, определяющих также термодинамический характер процесса, т. е. возможные пути уменьшения свободной энергии системы

$$dF = dU - TdS, \quad (1)$$

где dF — изменение свободной энергии, dU — изменение внутренней энергии, dS — изменение энтропии, T — абсолютная температура.

Как следует из формулы (1), возможны два крайних случая уменьшения свободной энергии. При преимущественном уменьшении dU это явление, известное под названием эффекта Ребиндера [2], связано с уменьшением свободной поверхностной энергии (межмолекулярного взаимодействия) твердого тела. Во втором случае влияние активной жидкости сводится к преимущественному увеличению члена dS в уравнении (1), что происходит тогда, когда оба компонента системы «полимер—активная жидкость» имеют сходный химический состав и строение, например, полиэтилен или изотактический полипропилен — углеводороды нормального строения [3, 4]. Было показано, что в этом случае величина уменьшения напряжения не зависит от молекулярных размеров жидкости и в каждый момент времени пропорциональна объему жидкости, поглощенной полимером к этому моменту [3, 4].

Влияние активной жидкости носит обратимый характер [5], так что ее удаление приводит к восстановлению исходных механических свойств полимера. В частности, для процессов, протекающих с изменением энтропии, эта обратимость следует из уравнения, связывающего величину растягивающего напряжения с объемом сорбированной активной жидкости [4]:

$$\sigma(t) = \sigma_{\min} + (\sigma_{\max} - \sigma_{\min}) \left(1 - \frac{v(t)}{v_{\max}}\right), \quad (2)$$

где $\sigma(t)$ — величина растягивающего напряжения к моменту времени t ; σ_{\min} — величина растягивающего напряжения в активной жидкости; σ_{\max} — величина растягивающего напряжения на воздухе, т. е. сухого образца; $v(t)$ — объем сорбированной активной жидкости к моменту времени t ; v_{\max} — максимальный объем сорбированной жидкости.

Для некоторых полимеров показана также возможность обратимого изменения удлинения [6, 7].

В настоящей работе дается описание процессов обратимого изменения механических свойств (напряжения и удлинения) полимеров при периодических воздействиях активной среды. Эти результаты получены путем теоретического обобщения данных ранее опубликованной работы [4] и вытекающих из них соображений. Рассматриваемая система «полимер—активная жидкость» удовлетворяет следующим требованиям: влияние жидкости носит энтропийный характер; активная жидкость обладает достаточной упругостью пара и при высушивании ее можно практически полностью удалить из полимера; условия механического воздействия исключают течение полимера. Поскольку активность жидкости проявляется при одновременном механическом воздействии, рассматривается предварительно деформированный полимер, при этом в одном случае (полимер-1) деформированный образец (в виде пленки, пластинки, волокна или бруска) заключен в жесткие зажимы с целью фиксации длины, а во втором случае (полимер-2) к свободному концу образца прикреплен груз, вызывающий данное удлинение.

Кинетика изменения основных параметров процесса при периодических воздействиях активной жидкости (напряжения, удлинения и объема активной жидкости, поглощенной полимером) графически выражается кривыми, представленными на рис. 1.

Если полимер-1 погрузить в активную жидкость, то начнется интенсивное проникновение молекул среды в объем напряженного полимера, что приведет к релаксации напряжения — к снижению σ_{\max} (напряжение в сухом образце) до σ_{\min} (напряжение в активной жидкости). При удалении жидкости произойдет обратное возрастание напряжения от σ_{\min} до σ_{\max} . Эти изменения напряжения выражаются кривой на рис. 1а. После нанесения жидкости (этому моменту на абсциссе соответствует точка $t_{\text{ж}}$) напряжение падает экспоненциально и достигает равновесного значения к моменту времени t_1 . Началу сушки соответствует точка τ . В процессе сушки напряжение возрастает экспоненциально и достигает равновесного значения к моменту времени T . Следовательно, за период времени T напряжение в полимере претерпевает полный цикл изменений $\sigma_{\max} \rightarrow \sigma_{\min} \rightarrow \sigma_{\max}$.

Кинетика проникновения активной жидкости в объем полимера-1 графически показана на рис. 1с. Сорбция жидкости начинается с момента времени $t_{\text{ж}}$. Ее объем возрастает экспоненциально и достигает равновесного значения к моменту времени t_1 . Удаление сорбированной жидкости, начинающееся с момента времени τ , происходит экспоненциально и заканчивается к моменту времени T . Следовательно, за

период времени T объем сорбированной жидкости претерпевает полный цикл изменений $V_0 \rightarrow V_{\max} \rightarrow V_0$.

Аналогичные манипуляции с полимером-2 приведут к изменению длины образца (рис. 1в). При погружении полимера-2 в активную

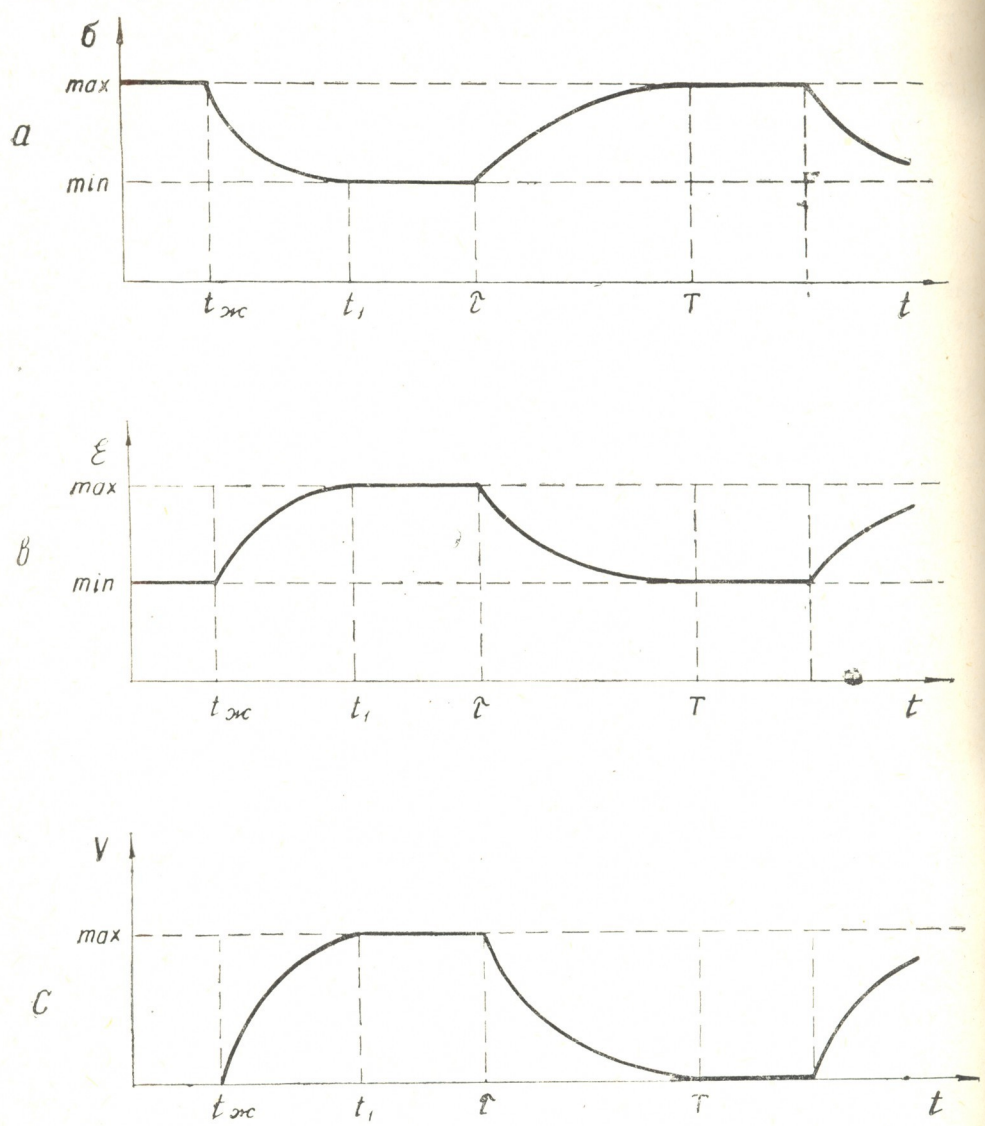


Рис. 1. Кинетика изменения напряжения (а), удлинения (б) и объема сорбированной жидкости (в) при периодических воздействиях активной среды; $t_{жк}$ —момент нанесения жидкости, τ —момент начала сушки

среду, что на временной оси соответствует точке $t_{жк}$, длина образца начнет экспоненциально увеличиваться и достигнет равновесного значения ко времени t_1 . С началом сушки (точка τ на временной оси) длина полимера-2 будет экспоненциально уменьшаться и примет равновесное значение ко времени T . Следовательно, за период времени T длина полимера претерпевает полный цикл изменений $\epsilon_{min} \rightarrow \epsilon_{max} \rightarrow \epsilon_{min}$.

Для полимера-2 можно осуществить иной режим превращений, когда одновременно изменяется σ и ϵ . Практически этого можно достичь уменьшением нагрузки в момент погружения образца в жидкость. В этом случае кинетика изменения σ , ϵ и v графически также будет выражаться кривыми на рис. 1, однако абсолютные значения σ_{\min} , ϵ_{\max} и v_{\max} , понятно, будут другими.

Таким образом, в зависимости от режима эксперимента можно осуществить как два крайних случая воздействия активной жидкости, когда изменяется только напряжение (полимер-1) или удлинение (полимер-2), так и промежуточные превращения с одновременным изменением обеих характеристик (полимер-2). Эти превращения схематически изображены на рис. 2, где на оси абсцисс отложено удлинение,

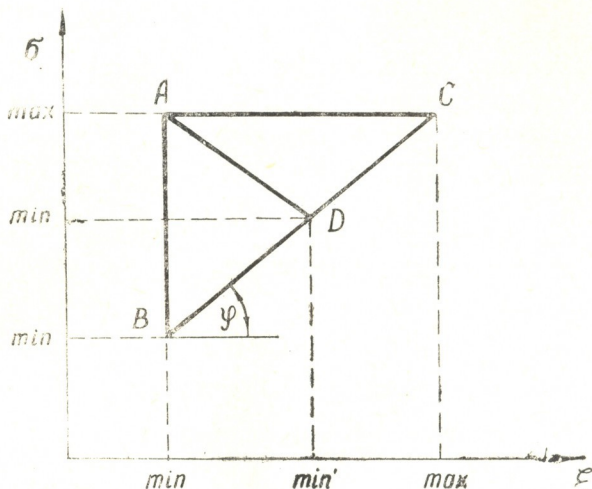


Рис. 2. Изменение напряжения (σ) и удлинения (ϵ) при воздействии активной жидкости

а на оси ординат — напряжение. Точка А выражает исходное напряженное состояние полимера на воздухе, когда под действием σ_{\max} полимер удлиняется до ϵ_{\min} . Из точки А полимер можно перевести в два крайних состояния В или С. Переход А→В, когда в условиях $\epsilon = \text{const}$ σ_{\max} уменьшается до σ_{\min} , осуществляется при погружении полимера-1 в активную жидкость. При высушивании полимера-1 произойдет переход В→А. Когда длина образца не фиксирована (полимер-2), его можно подвергнуть превращениям типа $A \rightleftharpoons C$ и $A \rightleftharpoons D$. Здесь в первом случае $\sigma = \text{const}$, а во втором изменяется и σ и ϵ . Положение точки Д на отрезке ВС определяется равенством

$$(\sigma_{\max} - \sigma_{\min}) + \text{tg } \varphi (\epsilon_{\max} - \epsilon_{\min}) = \text{const.} \quad (3)$$

По площади треугольника АВС можно судить об эффективности ситсемы «полимер — активная жидкость». Чем сильнее влияние активной жидкости на механические свойства полимеров, тем больше площадь треугольника. Понятно, что при прочих равных условиях величина площади треугольника зависит также от исходного напряженного состояния полимера (от координат А).

Количественно поведение системы «полимер—активная жидкость» можно описать аналогично [4] в фазовом пространстве с обобщенными координатами $(\sigma, \varepsilon, \nu)$, параметризованными по времени

$$\sigma = \sigma(t), \quad \varepsilon = \varepsilon(t), \quad \nu = \nu(t). \quad (4)$$

Эти функции имеют следующий вид:

$$\sigma(t) = [1 - \Theta(t)] [\sigma_{\min} + (\sigma_{\max} - \sigma_{\min}) e^{-\alpha(t-t_{ж})}] + \Theta(t) [\sigma_{\max} + (\sigma_{\min} - \sigma_{\max}) e^{-\delta(t-\tau)}], \quad (5)$$

$$\varepsilon(t) = [1 - \Theta(t)] [\varepsilon_{\max} + (\varepsilon_{\max} - \varepsilon_{\min}) e^{-\alpha(t-t_{ж})}] + \Theta(t) [\varepsilon_{\min} + (\varepsilon_{\max} - \varepsilon_{\min}) e^{-\delta(t-\tau)}], \quad (6)$$

$$\nu(t) = [1 - \Theta(t)] \cdot \nu_{\max} [1 - e^{-\alpha(t-t_{ж})}] + \Theta(t) \cdot \nu_{\max} \cdot e^{-\delta(t-\tau)}. \quad (7)$$

Здесь α —параметр, характеризующий скорость диффузии активной жидкости в объем напряженного полимера. Значение α связано с коэффициентом диффузии и режимом деформации и в гомологическом ряду уменьшается с увеличением молекулярного веса жидкости [4]. δ характеризуют скорость удаления активной жидкости из объема полимера и зависит от таких факторов, как упругость пара активной жидкости, температура, толщина образца и т. д. $\Theta(t)$ — единичная ступенчатая функция вида

$$\Theta_+(t) = \begin{cases} 0 & \text{при } t < \tau \\ 1 & \text{при } t \geq \tau \end{cases}. \quad (8)$$

Функции (4) меняются периодически, с периодом T , т. е.

$$\begin{aligned} \sigma(t) &= \sigma(t + T) \\ \varepsilon(t) &= \varepsilon(t + T) \\ \nu(t) &= \nu(t + T). \end{aligned} \quad (9)$$

Эти результаты, дополняя общую картину особенностей проявления эффекта одновременного воздействия активной среды и механического силового поля, вместе с тем указывают на то, что на основе рассмотренного явления можно сконструировать искусственную систему, принцип действия которой будет отличаться от ранее описанных [8], но которая аналогично мускульным системам живых организмов будет производить механическую энергию.

Институт кибернетики АН ГССР.

Поступило 29.I.1976.

ლ. ნაღარეიშვილი

პოლიმერების მექანიკური თვისებების ცვლილება აქტიური სითხის პერიოდული ზემოქმედებისას

რეზიუმე

მყარი სხეულების, მათ შორის პოლიმერების მექანიკური თვისებები არსებითად იცვლება აქტიურ არეში მექანიკური ზემოქმედებისას (რეზინდერის

ეფექტი). აქტიური სითხის გავლენა გამოწვეულია სორბციული პროცესების შედეგად სისტემის შინაგანი ენერჯისა და ენტროპიის ცვლილებით და ვლინდება სხვადასხვა ფორმით (სიმტკიცის შემცირება, რელაქსაციური პროცესების დაჩქარება და სხვ.).

ნაშრომში, რომელიც წარმოადგენს ადრე გამოქვეყნებული ორიგინალური და სხვა ავტორების მიერ მიღებული შედეგების თეორიულ განზოგადობას, განხილულია თვისებების ცვლილების ხასიათი მოდელურ სისტემებზე აქტიური სითხის პერიოდული ზემოქმედებისას. სითხის გავლენის შექცევადი ხასიათის გამო, მისი პერიოდული ზემოქმედება იწვევს პოლიმერის თვისებების პერიოდულ ცვლილებას. ნაჩვენებია, რომ შეიძლება განხორციელდეს როგორც სითხის ზემოქმედების ორი უკიდურესი შემთხვევა, როცა იცვლება მხოლოდ პოლიმერის დაძაბულობა ან წაგრძელება, ასევე შუალედური გარდაქმნები ორივე მახასიათებლის ერთდროული შეცვლით. მოცემულია პროცესის რაოდენობრივი აღწერა.

გამოთქმულია მოსაზრება, რომ განხილული მოვლენის საფუძველზე შეიძლება ხელოვნური სისტემის კონსტრუირება, რომელიც ცოცხალი ორგანიზმების კუნთოვანი სისტემის მსგავსად შეძლებს მექანიკური ენერჯის წარმოებას.

L. I. NADAREISHVILI

CHANGES OF MECHANICAL PROPERTIES OF POLYMERS AT PERIODICAL ACTION OF THE ACTIVE FLUID

Summary

A theoretical generalization of the previously published original results and also of the results obtained by some other authors is given in this paper. The properties of model systems changing at the periodical action of the active fluid are considered. Because of the reversible character of the active fluid influence, its periodical action leads to periodical changes of the polymer properties. A possibility of realization of both two extreme cases, when only stress, or extension changes and the intermediate transformations with the simultaneous change of the both characteristics is shown. The quantitative description of the process is given. On the basis of the considered phenomenon one may judge on a possibility of designing an artificial system, producing mechanical energy like muscular systems of living organisms.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Тынный А. Н. Прочность и разрушение полимеров при воздействиях жидких сред. «Наукова думка», Киев, 1975.
2. Ребиндер А. П. Материалы VI съезда русских физиков, М., 1928.
3. Надарейшвили Л. И., Лобжанидзе В. В. Физико-химическая механика материалов (ФХММ) 10, 2, 67 (1974).
4. Надарейшвили Л. И., Лобжанидзе В. В. ФХММ, 10, 6, 75 (1974).



5. Перцов И. В., Шукин Е. Д. Физика и химия обработки материалов (1970).
 6. Волюнский А. Л., Хецуриани Т. И., Бакеев Н. Ф. Высокомолекулярные соединения, XVI (серия Б), 8, 564 (1974).
 7. Волюнский А. Л., Бакеев Н. Ф. Высокомолекулярные соединения, XVII (серия А), 7, 1610 (1975).
 8. Кун У., Рэмель А., Вальтерс Д., Эбнер Г., Кун Г. И. Химия и технология полимеров, 8 3 (1961).
-

УДК 541.1:536.421.5

Г. Г. ГУГУНИШВИЛИ, Л. Д. АГНИАШВИЛИ

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ ПАСТ НА ПРОЦЕССЫ ФОРМОВАНИЯ И ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПОКРЫТИЙ

В конструкциях различных типов источников питания наряду с фольговыми металлическими основаниями электродов широко применяются металлические решетчатые и сетчатые основы, обладающие достаточной прочностью и хорошей электропроводностью.

В ячейки таких основ электродов вносятся и закрепляются активные массы в виде паст из никелевых, медных, серебряных, свинцовых и других металлических порошков, смешанных с различными функциональными добавками, в которых в дальнейшем протекают токообразующие процессы.

Технология изготовления электродов сводится к обезжириванию поверхности подложки, нанесению металлосодержащих паст окунанием, втиранием, вальцеванием, распылением или другими способами, отверждению и спеканию нанесенного слоя с подложкой. В результате осуществления последнего процесса окончательно формируются свойства электродов и обеспечивается необходимая эксплуатационная прочность [1, 2].

На основании проведенных экспериментов в настоящей работе излагаются результаты исследований некоторых физико-химических и механических свойств медных и никелевых паст, содержащих увеличенное количество твердой фазы по сравнению с ранее разработанными суспензиями [3].

Медная паста готовилась из порошка меди марки ПМС-1 с гранулометрическим составом частиц 50 мкм и ниже, нитрата меди (ч.д.а. $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$) и этилового спирта, содержащего 90% C_2H_5OH и 10% воды. Никелевая паста содержала порошок никеля марки ПНК-1, нитрат никеля (ч. д. а. $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) и этиловый спирт с содержанием 90% C_2H_5OH и 10% воды.

Пасты готовились при комнатной температуре путем перемешивания порошков меди и никеля в соответствующих солях, предварительно растворенных в этиловом спирте.

Вначале было исследовано влияние содержания компонентов паст на процесс образования макротрещин во время естественной сушки образцов путем варьирования их составов.

Для этих целей образцы готовились заливкой паст в специальные керамические формы с размерами $70 \times 70 \times 2,5$ мм.

Продолжительность сушки была установлена 24 часа, после которой производилась визуальная оценка состояния поверхности образцов. Пасты для медных образцов готовились с соотношением порошка меди, нитрата меди и спирта соответственно 10:1:2—8; 5—15:1:4 и

20:1—6:8, а для никелевых образцов — с соотношением порошка никеля, нитрата никеля и спирта 20:0—6,6:8 и 6—11:1:4.

В пределах рассмотренных соотношений как для медных, так и для никелевых образцов, увеличение содержания этилового спирта приводит к образованию весьма жидких, легко растекаемых паст. Увеличение содержания порошка меди, а также никеля в пастах вызывает уменьшение влажности паст, и во время сушки образцов на их поверхности образуются трещины. Увеличение содержания нитрата меди и нитрата никеля приводит к образованию жидких паст.

После сушки таких паст на их поверхностях наблюдаются частицы выкристаллизованной соли.

Для медных паст оптимальным оказалось соотношение компонентов 10:1:4, что соответственно при наших экспериментах составляло 200 г медного порошка, 20 г нитрата меди и 80 г этилового спирта.

Медная паста такого содержания характеризуется умеренной вязкостью и отсутствием признаков трещин после ее сушки.

Увеличение содержания нитрата никеля, порошка никеля и этилового спирта в никелевых пастах вызывает такие же качественные изменения состояния паст, как и увеличение соответствующих компонентов в медных пастах. Однако никелевые пасты, в отличие от медных, после их естественной сушки характеризуются наличием макротрещин.

Для устранения образования макротрещин нами был применен метод прессования жидких никелевых паст с последующей сушкой под давлением при комнатной температуре. Устранение трещинообразования наблюдается при приложении усилия прессования в пределах $50 \div 200$ кг/см².

При приложении давления более 200 кг/см² происходит (особенно в толстых слоях) деформирование — смятие основного компонента никелевых паст высокодисперсного металлического порошкообразного никеля, а также нежелательное быстрое вытеснение жидкой фазы (раствор нитрата никеля в спирте), что в дальнейшем после спекания сказывается на неоднородности распределения пор в пористой структуре.

Прессованию подвергались образцы с соотношением входящих в пасту компонентов (никелевый порошок, нитрат никеля, спирт этиловый) 10:1:4.

Были исследованы пасты с содержанием 300 г порошка никеля, 30 г нитрата никеля и 120 г спирта.

Эти пасты хорошо поддаются формованию и на их поверхности не наблюдаются трещины после сушки под давлением.

Сцепляемость медных и никелевых паст с одноименными металлическими пластинами-основаниями проверялась качественным методом. Внешним осмотром образцов, имеющих разную толщину, при комнатной температуре определялся момент начала появления трещин, отслаивания или других дефектов.

Медные и никелевые пасты оптимальных составов 10:1:4 наносились в специальных, калиброванных по высоте, формах на пластины-основания, имеющие размеры $140 \times 140 \times 1$ мм, с толщиной слоя паст 0,5; 1,0; $1,5 \div 5$ мм. Свеженамазанные образцы подвешивались в строго вертикальном положении. Наблюдение велось в течение 5 часов. Оценка образцов производилась через каждые 5 минут.

Как показали эксперименты, медные пасты в интервале исследованных толщин имеют достаточную сцепляемость с медными подложками.

Во время испытания образцов, сопровождаемого их сушкой, не наблюдалось появления трещин, осыпания пасты или других макродефектов.

Это обстоятельство можно объяснить тем, что из медной пасты при комнатной температуре постепенно улетучивается этанол и одновременно в предварительно гомогенизированной пасте осуществляется процесс кристаллизации соли $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, и образовавшиеся кристаллы нитрата меди способствуют прилипанию между собой отдельных частичек порошкообразной меди.

На процесс образования трещин, в отличие от медных паст, на никелевые пасты значительное влияние оказывает толщина слоя покрытия. Так, если у образцов, имеющих толщину слоя пасты 0,5 мм, сцепление с подложкой нормальное в течение установленного времени испытания, образцы с толщиной слоя в 1,0 мм и выше после 30 мин имеют недостаточную сцепляемость с основанием.

Эти образцы характеризуются трещинами, приводящими в конечном счете, к отслаиванию слоя никелевой пасты от подложки.

Указанное обстоятельство, как и в случае медных паст, связано с сушкой никелевой пасты, сопровождающейся процессом кристаллизации соли никеля — $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.

Можно считать, что наличие нитрата меди в пасте вызывает более заметное «слипание» частиц системы, чем наличие нитрата никеля, что естественно, особо сказывается на уменьшении адгезии (свыше 0,5 мм) никелевых паст с поверхностью подложки.

Для определения изменения удельного веса паст во время естественной сушки из медных и никелевых фольг, имеющих толщины 100 мкм, вырезались образцы размером 70×70 мм, на которые наносились медные и никелевые пасты толщиной 0,5, 1, 2 и 3 мм, приготовленные с соотношением входящих в них компонентов 10:1:4.

Удельный вес образцов вычисляли соотношением веса образцов к их объему после каждого десятиминутного интервала времени естественной сушки.

Таблица 1

Образцы медных паст				Образцы никелевых паст			
Толщина слоя, мм	Среднее значение удельного веса, г/см ³	Продолжительность сушки, мин	Среднее установившееся значение удельного веса, г/см ³	Толщина слоя, мм	Среднее значение удельного веса, г/см ³	Продолжительность сушки, мин	Среднее установившееся значение удельного веса, г/см ³
0,5	2,68	70	2,16	0,5	2,87	90	2,32
1,0	2,68	90	2,16	1,0	2,87	120	2,32
2,0	2,68	130	2,16	2,0	2,87	150	2,32
3,0	2,68	150	2,16	3,0	2,87	180	2,32

Как видно из таблицы 1, удельный вес паст во время естественной сушки уменьшается и после определенного времени достигает постоянного значения.

Определение интервала времени сушки связано с необходимостью предотвращения термоударов, возникающих и разрушающих структуру покрытий при высокочастотном спекании влажных образцов.

Кроме этого, при высокочастотном спекании для вычисления удельной мощности, подводимой на 1 см² спекаемого слоя, наряду с такими значениями как коэффициент теплопроводности и теплоемкости, необходимо знание истинного значения удельного веса спекаемого слоя [4].

Так как рассматриваемые пасты являются малоизученными (в литературе отсутствуют данные по физико-химическим, электрическим и др. свойствам), нами также было экспериментально исследовано электрическое сопротивление указанных паст в зависимости от толщины, состава и времени естественной сушки.

Определение удельного электрического сопротивления медных и никелевых паст производилось с помощью омметра М-218М.

Результаты измерений приведены на рис. 1 и 2.

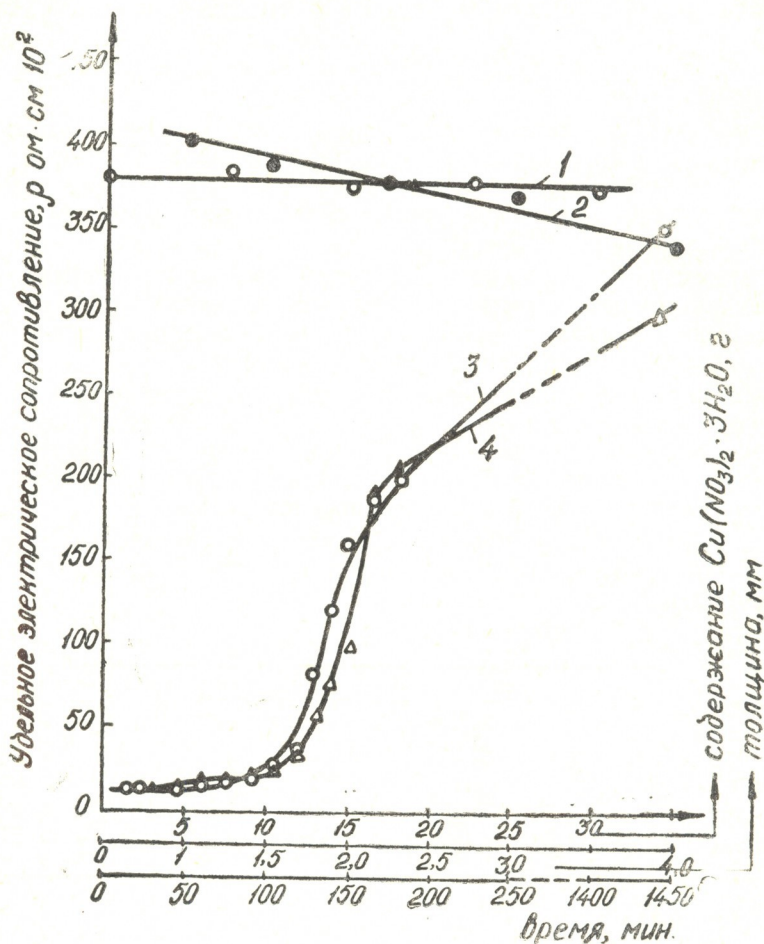


Рис. 1. Зависимость удельного электрического сопротивления медных паст от содержания $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, толщины слоя и времени сушки (влияние содержания $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ при 150 г этилового спирта и средней толщине образцов 3 мм—кривая 1; влияние толщины слоя при содержании в пасте 200 г порошка меди, 20 г $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и 80 г этилового спирта после 24 час сушки образцов—кривая 2; влияние времени сушки при содержании в пасте 200 г порошка меди, 20 г $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и 80 г этилового спирта при средней толщине образцов 2,2 мм—кривая 3 и 4,0 мм—кривая 4)

Удельное электрическое сопротивление медных паст (рис. 1) изменяется в сторону незначительного уменьшения при увеличении толщины паст (кривая 2), не меняется при изменении содержания нитрата меди (кривая 1), возрастает от увеличения времени сушки (кривые 3 и 4), достигая определенной величины при полном высыхании паст.

Удельное электрическое сопротивление никелевых паст (рис. 2) подчинено, аналогично медным пастам, вышеуказанным закономерностям, но сам диапазон изменений весьма мал, что можно объяснить свойствами основных металлосодержащих компонентов никелевых паст.

Зная значения удельных электрических сопротивлений медных и никелевых паст (рис. 1 и 2; кривые 3 и 4), можно рассчитать глубину проникновения тока в спекаемый слой медных и никелевых металло-керамических изделий и установить, тем самым, практически необходимые оптимальные режимы высокочастотного спекания [4].

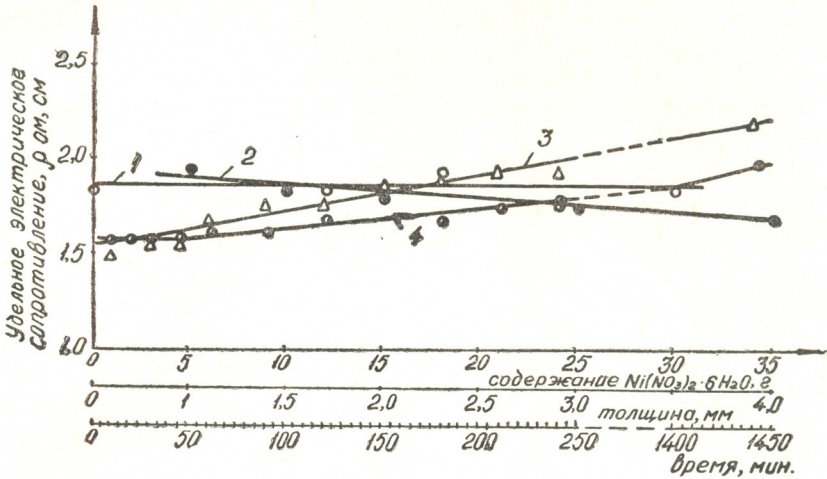


Рис. 2. Зависимость удельного электрического сопротивления никелевых паст от содержания $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, толщины слоя и времени сушки (влияние содержания $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ при 120 г порошка никеля и 50 г этилового спирта и средней толщине образцов 2 мм—кривая 1; влияние толщины слоя при содержании в пасте 150 г порошка никеля, 15 г $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и 60 г этилового спирта после 24 час сушки образцов—кривая 2; влияние времени сушки при содержании в пасте 150 г порошка никеля, 15 г $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и 50 г этилового спирта при средней толщине образцов 2 мм—кривая 3 и 3 мм—кривая 4)

Изучение прочностных свойств «сырых» паст является одним из наиболее существенных моментов для оценки возможности применения того или иного метода последующей обработки (в данном случае спекания), выбора условий проведения процесса и других технологических приемов.

Известно, что абсолютные значения основных показателей, характеризующих прочность материала, а именно: «предела пропорциональности, упругости и текучести мало отличаются друг от друга и во многих случаях при проектировании конструкций деталей машин расчет допускаемых напряжений производят, исходя из значения «предела текучести» [8].

Имея в виду вышесказанное, при исследовании медных и никелевых паст на механическую прочность при статическом приложении нагрузки были определены значения предельных напряжений сдвига — предела текучести.

Для определения предельного напряжения сдвига (предела текучести) был применен конический пластометр типа КП-3 [5—7]. Отсчет глубины погружения конуса осуществлялся индикатором с точностью 0,01 мм.

После определения среднего значения глубины погружения конуса для одной и той же пасты, а также константы конуса, предельное напряжение сдвига вычисляли по формуле, предложенной академиком П. А. Ребиндером для вязко-пластичных тел:

$$Q = k \frac{P}{h^2}$$

где P — вес конуса со штангой и добавочным грузом, г;

h — глубина погружения конуса, см;

k — константа конуса.

Угол у вершины конуса был принят 45° , т. е. $K_{45^\circ} = 0,416$ [4, 5], а вес конуса со штангой и грузом составлял 450 г.

Образцы для испытания были изготовлены из медных и никелевых паст оптимальных составов с соотношением 10:1:4 и имели толщину слоя 1, 2, 3, 4 и 5 мм.

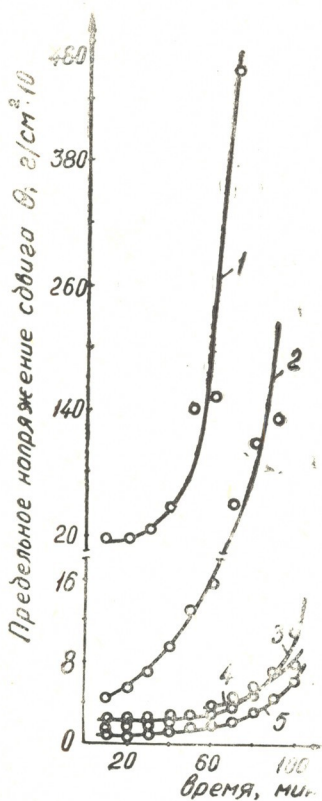


Рис. 3. Зависимость предельного напряжения сдвига медных паст состава 10:1:4 (порошок меди—нитрат никеля—этиловый спирт) от времени сушки (при толщине образца 1 мм—кривая 1; 2 мм—кривая 2; 3 мм—кривая 3; 4 мм—кривая 4; 5 мм—кривая 5)

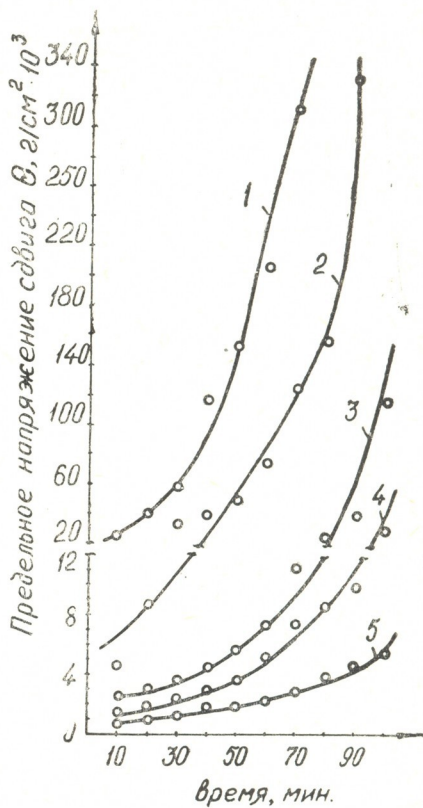


Рис. 4. Зависимость предельного напряжения сдвига никелевых паст состава 10:1:4 (порошок никеля—нитрат никеля—этиловый спирт) от времени сушки (при толщине образцов 1 мм—кривая 1; 2 мм—кривая 2; 3 мм—кривая 3; 4 мм—кривая 4; 5 мм—кривая 5)

Как показали экспериментальные данные, при высыхании паст, предельное напряжение сдвига возрастает, достигая (в зависимости от толщины) через определенное время, максимального значения. Как

видно из графиков (рис. 3 и 4), отмеченные закономерности хорошо проявляются для паст толщиной 1—2 мм.

При возрастании толщин медных и никелевых образцов предельное напряжение сдвига уменьшается. Эта закономерность более наглядно проявляется у никелевых паст.

Таким образом, исследованы физико-химические и механические свойства вышерассмотренных металлосодержащих паст, позволяющие определить оптимальные составы и соответствующие эффективные режимы процессов формования для получения металлопокрытий различного функционального назначения, в частности, для изготовления электродов химических источников тока.

Научно-исследовательский институт
электронно-ионной технологии

Поступило 17.II.1976

გ. ლუღუნუშვილი, ლ. აღნიაშვილი

ლითონფაბრიკული პასტების ფორმირებაში თვისებათა უზრუნველყოფის და დამზადების პროცესების კონტროლის შესახებ

რეზიუმე

შესწავლილია სპილენძისა და ნიკელის შემცველი პასტების მექანიკური თვისებების ელექტრული წინაღობის, მათი სისქისა და შრობის ხანგრძლიობის ზეგავლენა სათანადო ლითონურ დანაფართო ფორმირებისა და დამზადების პროცესებზე. გამოკვლეული პასტები ზემოთ აღნიშნულ ლითონურ ფხვნილებთან ერთად შეიცავენ თანამოსახელე ნიტრატს და ეთილის სპირტს.

ეთილის სპირტის და აგრეთვე სპილენძისა და ნიკელის ნიტრატთა შემცველობის გადიდებას მივყავართ თხევადი პასტების წარმოქმნასთან. აღნიშნულ პასტებში სპილენძისა და ნიკელის ფხვნილთა შემცველობის გადიდება იწვევს ამ პასტების ტენიანობის შემცირებას.

სპილენძის პასტები ხასიათდებიან ზომიერი სიბლანტიით და მათში გაშრობის შემდეგ მაკრობზარების წარმოქმნის ნიშნები არ შეიმჩნევა.

ნიკელის პასტებში მაკრობზარების გაჩენის აცილება განხორციელებულია თხევადი პასტების დაწნეხვით, $50 \div 200$ კგ/სმ² წნევის გამოყენებით ოთახის ტემპერატურაზე.

სპილენძის პასტების სისქის ცვლილება $0,5 \div 5$ მმ შუალედში ვერ ახდენს გავლენას სპილენძის ფირფიტებთან პასტის შეჭიდულობაზე მაშინ, როცა ნიკელის პასტების სისქის ზრდა $0,5$ მმ-ის ზევით შესამჩნევად აუარესებს შეჭიდულობას ქვესაფენის დასაფარ ზედაპირთან.

პასტების ხვედრითი წონა ჩვეულებრივი შრობის დროს მცირდება და გარკვეული დროის შემდეგ აღწევს მუდმივ მნიშვნელობას.

სპილენძისა და ნიკელის პასტების ხვედრითი ელექტროწინაღობა მცირდება პასტების სისქის ზრდისას, მისი მნიშვნელობა არ იცვლება სპილენძის ნიტრატის შემცველობის ცვლილებებით და იგი იზრდება შრობის დროის ზრდით. პასტების შრობისას ძვრის ზღვრული ძაბვა იზრდება, ხოლო სპილენძისა და ნიკელის ნიმუშების სისქის ზრდისას კი ეს მახასიათებელი მცირდება.

სპილენძისა და ნიკელის პასტების ოპტიმალურ შედგენილობას შეესაბამება პასტებში შემადგენელი კომპონენტების შეფარდება (სპილენძის ფხვნილი,

სპილენძის ნიტრატი, ეთილის სპირტი, ნიკელის ფხვნილი, ეთილის სპირტი 10:1:1:4, რაც გვაძლევს შესაძლებლობას დავამზადოთ სხვადასხვა ფუნქციონალური დანიშნულების დანაფარები, რომლებიც ძირითადად გამოიყენებიან დენის წყაროების წარმოებაში ელექტროდთა დასამზადებლად.

G. G. GUGUNISHVILI, L. D. AGNIASHVILI

STUDIES OF INFLUENCE OF SOME PROPERTIES OF METAL CONTAINING PASTES OF PROCESSES OF FORMATION AND PRODUCTION OF COATINGS

Summary

Some mechanical properties of copper and nickel pastes have been studied as well as the effect of their thickness and drying time on the processes of the moulding and coating.

The investigated pastes contained metal powders, nitrates of salts of the same name as metal powders and ethyl alcohol.

The increase in the alcohol content leads to the formation of easily spreading liquid pastes. The decrease of the humidity of the pastes at the increase of the amount of the copper and nickel powders has been observed. The rise of the copper nitrate and nickel nitrate causes the formation of liquid pastes. Copper pastes are characterized by a moderate viscosity and absence of cracks after drying.

Elimination of macrocracks of nickel pastes has been carried out by the method of compressing liquid pastes by force in the range of 50 — 200 kg/cm² followed by drying under pressure at the room temperature.

The effect of the thickness of the copper pastes in the range of 0,5 — 5 mm on the change of the coupling with the copper plate-bases was not appreciable unlike nickel pastes of analogous thickness coated on the nickel base which deteriorate the coupling with the base.

The specific weight of the pastes during natural drying decreases and after a certain time reaches constant value.

The specific electric resistance of copper and nickel pastes diminishes with the increase of thickness of the pastes, though does not change with the alteration of copper nitrate content and increases with the increase of drying time.

At the drying of pastes ultimate tension of shift raises. At the increase of the thickness of copper and nickel samples diminishes the ultimate tension of shift.

The optimal composition of copper and nickel pastes corresponds with the ratio of their components (copper powder, copper nitrate, ethyl alcohol, nickel powder, nickel nitrate, ethyl alcohol) 10:1:4, which allows manufacturing of coatings of different functional purposes, in particular—electrodes of chemical sources of current.

1. Гугунишвили Г. Г., Мхеидзе В. Н., Саралидзе А. Л., Катанджян М. Б., Такаишвили О. Г., Агладзе Г. А., Лежава Т. И. Гвелесиани Д. Ф., Демуришвили М. И., Гинзбург В. А., Гаспаров Л. А., Агниашвили Л. Д. Авторское свидетельство № 410495, Способ изготовления подложки для металлокерамического электрода химического источника тока. Бюллетень изобретений № 1, 1974.
 2. Гугунишвили Г. Г., Бичинашвили А. И. Труды НИИЭТ, IX, Тбилиси (1975).
 3. Гвелесиани Д. Ф., Лежава Т. И., Гугунишвили Г. Г., Такаишвили О. Г., Мдинарадзе А. Г., Замбахидзе Р. Т., Кохреидзе Р. К., Агниашвили Л. Д. Авторское свидетельство № 450262, Суспензия для металлокерамической основы безламельного электрода щелочного аккумулятора. Бюллетень изобретений № 42, 1974.
 4. Катанджян М. Б., Гугунишвили Г. Г., Гинзбург В. А., Гаспаров Л. А. Труды НИИЭТ, VIII, Тбилиси, (1974).
 5. Ребиндер П. А., Ямпольский Б. Я. Коллоидный журнал, 10, 6, 466 (1948).
 6. Агранат Н. Н., Волярович М. П. Коллоидный журнал, XIX, 1, 1. (1951).
 7. Агранат Н. Н., Широков М. Ф. Коллоидный журнал, XIX, 1, 9 (1957).
 8. Погодин-Алексеев Г. И., Геллер Ю. А., Рахштадт А. Г. Металловедение. Методы анализа, лабораторные работы и задачи. Оборонгиз, М., 109, 1950.
-

УДК 543.422

Г. Г. ТУРКАДЗЕ, О. М. МДИВНИШВИЛИ

ВЛИЯНИЕ ВАЛЕНТНОГО СОСТОЯНИЯ АТОМОВ МЕШАЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА РЕЗУЛЬТАТЫ РЕНТГЕНРАДИОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ

Влияние вещественного состава проб на правильность определения в них анализируемых элементов продолжает оставаться одной из самых сложных и актуальных проблем аналитической практики. Эти трудности встречаются и при рентгенорадиометрическом анализе минерального сырья, так как в этом случае анализ производится непосредственно в порошковых пробах и аналитик лишен возможности устранить влияние мешающих элементов путем связывания их в нерастворимые соединения или комплексы, как это делается при переводе анализируемых проб в раствор. В простейших случаях учет влияния мешающих элементов при рентгенорадиометрическом анализе (р.р.а) осуществляется путем использования эталонов, близких по вещественному составу к анализируемым пробам. Соответствие эталонов и анализируемых проб оценивается с помощью приведенного массового коэффициента $\mu_{пр}$, который позволяет учитывать селективное поглощение характеристического излучения анализируемого элемента мешающим элементом. Однако не всегда удается достичь строгого соответствия приведенных массовых коэффициентов эталонов и анализируемых проб. В этих случаях пользуются поправочными коэффициентами или другими дополнительными способами р.р.а (номограммы, палетки), позволяющими скомпенсировать расхождения в приведенных массовых коэффициентах [1—4]. Обычно при анализе руд, сравнительно простых по составу и взаимному влиянию элементов, такие способы учета позволяют добиться требуемой правильности анализа, однако, в более сложных комплексах (полиметаллы), эти способы, как показывает наш опыт, недостаточны. Последнее обусловлено, по-видимому, тем, что селективное поглощение характеристического излучения анализируемого элемента зависит не только от концентрации мешающего элемента, но и от характера химического взаимодействия поглощающего атома с его ближайшими соседями в кристаллической решетке минерала. Как показывает обзор отечественной и зарубежной литературы [1—7], этот фактор влияния на правильность определения при р.р.а в настоящее время еще практически не изучен.

Основной задачей проведенной работы было изучение влияния валентного состояния мешающего элемента на поглощение характеристического излучения меди и, следовательно, на правильность результатов ее определения при рентгенорадиометрическом анализе проб. Опыты проводились на модельных смесях с определенным содержанием меди (25—30%) и различными мешающими элементами (железо, кобальт, марганец), которые вводились в смеси в виде кислородных соединений. Для сравнения использовались также тонкодисперс-

ные порошки перечисленных выше чистых металлов. Измерения проводились на анализаторе «Феррит» с радиоактивным источником $Ti-170$. При рентгенорадиометрическом анализе меди в медноколчеданных рудах и продуктах их обогащения наиболее часто встречающимся мешающим элементом является железо, которое селективно поглощает характеристическое излучение меди ($Cu K_{\alpha_{1;2}}$) и вызывает занижение результатов анализа. Это явление может быть связано не только с изменением концентрации железа, но и с его различным валентным состоянием в природных соединениях. Для изучения этого вопроса были приготовлены модельные смеси, в которые железо вводилось в виде металлического порошка и в виде закиси и окиси. Медь вводилась в виде сульфида меди (CuS) и в каждой серии опытов ее содержание было постоянным, так же как и содержание мешающего элемента, в качестве которого помимо железа были изучены кобальт и марганец. Наполнитель в пробах подбирали таким образом, чтобы расчетный $\bar{\mu}m_{пр}$ по $Cu K_{\alpha_{1;2}}$ для каждой серии проб оставался постоянным. Результаты анализов приведены в таблице 1.

Таблица 1
Влияние валентного состояния мешающих элементов на результаты рентгенорадиометрического определения меди

Номер пробы	Мешающие элементы		Приведенный массовый коэффициент поглощения пробы по $Cu K_{\alpha_1; \alpha_2}$	Средний атомный номер пробы, \bar{Z}	Заданное содержание меди в пробах, %	Содержание меди в пробах по данным анализа, %
	наименование элементов	содержание, %				
1	$Fe_{мет}$	30,0	135,0	20,7	27,2	25,3
2	Fe^{++}	30,0	135,0	20,7	27,2	23,2
3	Fe^{+++}	30,0	135,0	20,5	27,2	14,1
4	$Co_{мет}$	30,0	155,5	21,45	27,2	23,0
5	Co^{++}	30,0	155,1	19,95	27,2	16,7
6	Co^{+++}	30,0	155,0	21,45	27,2	15,2
7	$Mn_{мет}$	24,7	127,0	19,7	23,0	19,0
8	Mn^{++}	24,7	126,5	18,5	23,0	16,9
9	Mn^{+++}	24,7	127,0	19,0	23,0	15,0

Из таблицы видно, что в каждой серии проб приведенный массовый коэффициент поглощения пробы и средний атомный номер пробы практически остаются постоянными, поэтому использование обратного β -рассеяния для учета влияния вещественного состава в этом случае не может дать нужного эффекта.

Полученные данные показывают, что при определении меди в «насыщенных слоях» результаты анализа при неизменной концентрации мешающих элементов зависят от их валентного состояния в соединениях. Это может служить основанием для допущения, что различная природа химической связи атомов в соединениях и, как следствие, различная степень ионизации влияют на смещения их K -края поглощения в сторону больших или меньших энергий, вследствие чего истинные массовые коэффициенты различных элементов существенно отличаются от массовых коэффициентов поглощения, обычно приводимых в таблицах. Такое предположение подтверждается исследованиями тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения в области основного K -края поглощения атомов в молекулах, приведенными в работе [8].

ries of the model samples, containing different interfering elements, remained constant. It was established that an increase of the valency of the interfering elements, at the conservation of the chemical form of the compound, leads to an increase of the selective absorption of the characteristic radiation of copper by the interfering element and as a result to understating of the analysis results. An assumption is made that the mentioned phenomenon is caused by the shift of the K-edges of the absorption of the interfering elements at the change of the degree of ionization of the absorbing atoms.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Я кубович А. Л., Зайцев Е. И., Пржиалговский С. М. Ядерно-физические методы анализа минерального сырья, Атомиздат, М., 233—306, 1969.
2. Лосев Н. Ф. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ, Изд. «Наука», М., 977—1276, 1969.
3. Плотников Р. И., Пшеничный Г. А. Флуоресцентный рентгенорадиометрический анализ. Атомиздат, М., 106—214, 1973.
4. Туркадзе Г. Г., Мдивнишвили О. М. Методика рентгенорадиометрического определения стронция в целестиновых рудах и продуктах их обогащения. Изд. «Мецниереба», Тб., т. 1, 3—5, 1974.
5. Dagnley A. G., Leami C. Radioisotop. Instrum. in Industry and Geophysic, IAEA, Vienna, 191, 1966.
6. Rhodes I. R. UKAEA Rep. AERE-R, 4474, 1964.
7. Niewodniczanski I. Radioisotop. Instrum. in Industry and Geophysic, IAEA, Vienna, 173, 1966.
8. Вайнштейн Э. Е. Рентгеновские спектры атомов в молекулах химических соединений и в сплавах. Изд. АН СССР, М.-Л., 129—172, 1950.

УДК 537.311.3:549.67

Г. Д. БАГРАТИШВИЛИ, Ж. И. БАДЖАДЗЕ, Д. Е. ДЕМЕТРАШВИЛИ

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ПАРОВ ВОДЫ НА НАТРИЕВЫХ И СЕРЕБРЯНЫХ ЦЕОЛИТАХ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Среди многообразных форм цеолитов значительный интерес заслуживают цеолиты, содержащие в качестве ионообменного катиона элементы подгруппы меди. В металлах меди, серебра, золота уровни d и s перекрываются. Поэтому, при потере части электронов в положительных ионах этих металлов возникает электронная структура, аналогичная предшествующим им переходным металлам. Вследствие наличия «свободных» d -состояний, т. е. уровней, которые в одно и то же время являются донорными и акцепторными, ионы подгруппы меди обнаруживают способность специфического взаимодействия со многими молекулами, содержащими π -электроны кратных связей или неподеленные электронные пары, как O , S или N .

В настоящей статье с помощью электрофизических свойств — работы выхода электрона и электропроводности исследована адсорбция паров воды на натриевых и серебряных формах цеолитов типа A , X и Y .

Работа выхода электрона и электропроводность в цеолитах взаимосвязаны и в известном смысле определяют друг друга. Как ранее предложено нами [1], электропроводность в цеолитах обусловлена подвижностью катионов в решетке цеолита, а за работу выхода электрона главным образом ответственны т. н. «квазисвободные» электроны, принадлежащие четырехкоординированному иону алюминия, вернее говоря, сложному комплексу $[AlO_4]^-$. Совместное исследование работы выхода и электропроводности может дать информацию о строении и реакционной способности адсорбционных центров в цеолитах; при изучении адсорбционного взаимодействия можно получить информацию о степени и направлении поляризации адсорбата под действием сил поля решетки цеолита.

Работу выхода электрона измеряли методом вибрирующего конденсатора по контактной разности потенциалов (КРП) между цеолитом и пассивированным в сухом кислороде золотым электродом сравнения. Чувствительность метода измерения КРП составляла ± 5 мВ. Ячейка и блок-схема для измерения КРП приведены на рис. 1.

Электропроводность измерялась на установке (рис. 2), собранной по схеме моста Уитстона. Мост, рассчитанный на измерение сопротивления в пределах $10-10^9$ Ом, питался от звукового генератора переменным током с частотой 200 гц. Точность измерения сопротивления составляла 5—10%. Держатель образца изготовлялся из нержавеющей стали, а электроды и токоподводящие провода — из серебра.

Все измерения проводились в вакууме $5 \cdot 10^{-6}$ тор или в атмосфере паров воды, давление которых задавалось термостатируемым источником.

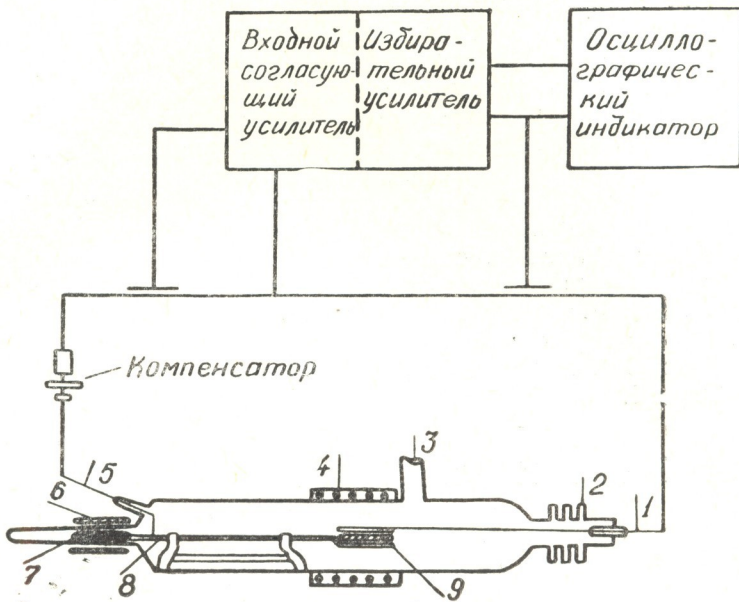


Рис. 1. Блок-схема установки и ячейка для измерения КРП: 1 — вибрирующий электрод; 2 — стеклянный сильфон; 3 — отвод для откачки; 4 — нагреватель; 5 — электрод; 6 — электромагнит; 7 — железный сердечник; 8 — кварцевая салазка; 9 — измеряемый образец

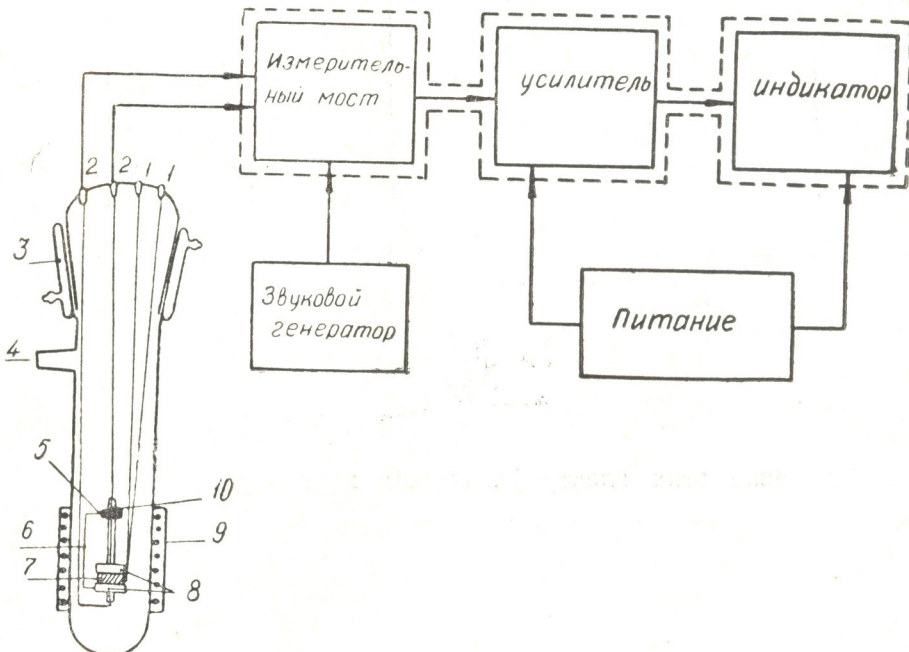


Рис. 2. Блок-схема установки и ячейка для измерения электропроводности: 1 — вводы для термопары; 2 — токоподводящие контакты; 3 — водоохлаждаемый шлиф; 4 — отвод для откачки; 5 — прижимной контакт; 6 — кристаллодержатель; 7 — измеряемый образец; 8 — электроды; 9 — нагреватель; 10 — прижимная гайка

Исследование электрофизических свойств поликристаллических прессованных таблеток сопряжено, как известно, с трудностями учета размера границ зерна [2]. Для постоянства этих факторов перед прессованием таблеток прибегали к воздушной седиментации порошка цеолитов (собиралась фракция со средним размером зерна порядка нескольких микрон). Прессование проводили при давлении около 2000 кг/см². Роль межзеренного барьера в общем сопротивлении таблетки цеолита при этом давлении весьма мала.

Обработка цеолитов перед исследованием электрофизических свойств состояла в прогреве образцов при температуре 350—400° в вакууме 10⁻⁶тор в течение 24 часов.

Серебряные формы цеолитов готовили из их натриевых форм методом ионного обмена. Стабильность цеолитовой структуры образцов при ионном обмене контролировали рентгенографическим методом. Состав и электрофизические свойства исследованных цеолитов приведены в таблице 1.

Таблица 1
Состав и электрофизические свойства исследованных дегидратированных цеолитов

Обозначение образца	Состав элементарной ячейки дегидратированного цеолита	Удельная электропроводность, σ , Ом ⁻¹ см ⁻¹		Е, ккал/моль	КРП, В.
		при 150°С	при 300°С		
NaA	Na ₁₂ ·6[(AlO ₂) ₁₂ ·6(SiO ₂) ₁₁ ·3]	0,75·10 ⁻⁷	0,20·10 ⁻⁵	10,0	1,2
NaAg ₂ A	Na ₁₁ ·4Ag ₁ ·2[(AlO ₂) ₁₂ ·6(SiO ₂) ₁₁ ·3]	0,24·10 ⁻⁷	0,36·10 ⁻⁶	8,7	—
NaAg ₄ A	Na ₉ ·2Ag ₃ ·4[(AlO ₂) ₁₂ ·6(SiO ₂) ₁₁ ·3]	0,18·10 ⁻⁷	0,18·10 ⁻⁶	7,0	—
NaAg ₆ A	Na ₇ ·5Ag ₅ ·1[(AlO ₂) ₁₂ ·6(SiO ₂) ₁₁ ·3]	0,14·10 ⁻⁷	0,62·10 ⁻⁷	5,2	—
NaX		0,50·10 ⁻⁶	0,23·10 ⁻⁴	11,5	1,8
NaAg ₁ X	Na ₇₆ ·1Ag ₉ ·3[(AlO ₂) ₈₅ ·4(SiO ₂) ₁₀₆ ·7]	0,12·10 ⁻⁶	0,35·10 ⁻⁵	10,3	1,7
NaAg ₃ X	Na ₄₆ ·9Ag ₃₈ ·5[(AlO ₂) ₈₅ ·4(SiO ₂) ₁₀₆ ·7]	0,45·10 ⁻⁷	0,80·10 ⁻⁶	9,2	1,6
NaAg ₆ X	Na ₃₆ ·1Ag ₄₉ ·3[(AlO ₂) ₈₅ ·4(SiO ₂) ₁₀₆ ·7]	0,32·10 ⁻⁷	0,47·10 ⁻⁶	7,8	0,5
NaAg ₈ X	Na ₁₆ ·7Ag ₆₈ ·7[(AlO ₂) ₈₅ ·4(SiO ₂) ₁₀₆ ·7]	0,25·10 ⁻⁷	0,25·10 ⁻⁶	6,8	0,2
NaY	Na ₅₄ ·8[(AlO ₂) ₅₄ ·8(SiO ₂) ₁₃₇]	0,82·10 ⁻⁷	0,45·10 ⁻⁶	12,7	2,0
NaAg ₁ Y	Na ₄₆ ·3Ag ₈ ·5[(AlO ₂) ₅₄ ·8(SiO ₂) ₁₃₇]	0,30·10 ⁻⁷	0,15·10 ⁻⁶	11,0	—
NaAg ₃ Y	Na ₄₂ ·9Ag ₁₁ ·8[(AlO ₂) ₅₄ ·8(SiO ₂) ₁₃₇]	0,20·10 ⁻⁷	0,27·10 ⁻⁷	9,6	—
NaAg ₆ Y	Na ₂₉ ·5Ag ₂₅ ·3[(AlO ₂) ₅₄ ·8(SiO ₂) ₁₃₇]	0,10·10 ⁻⁷	0,10·10 ⁻⁷	6,8	—

Кривые температурной зависимости удельной электропроводности для исследованных натриевых и серебряных цеолитов имеют линейный характер в широкой температурной области (50—400°С) и подчиняются уравнению Аррениуса. При замещении в исходных натриевых цеолитах ионов натрия на ионы серебра с увеличением концентрации Ag⁺ наблюдается постепенное понижение энергии активации электропроводности, удельной электропроводности и работы выхода электрона (табл. 1).

Изменение этих электрофизических параметров становится понятным, если учесть, что ионный радиус серебра (1,26 Å) существенно превосходит радиус иона натрия (0,95 Å). Ион серебра, в отличие от иона натрия, не помещается в плоскости шестичленного кольца, образованного шестью кремне-алюминий-кислородными тетраэдрами, и выступает в сторону большой полости. Ослабление связи катиона с комплексным анионом цеолита вызывает перераспределение электронной плотности в системе [AlO_{4/2}]⁻ Me⁺, в результате чего уменьшается энергия активации электропроводности (вследствие уменьше-

ния энергии диссоциации катиона) и растет «свобода» электрона на комплексном анионе $[AlO_{4/2}]^-$, приводящая к уменьшению КРП.

Адсорбция молекул на цеолитах приводит к изменению их электрофизических свойств. Избирательное изменение КРП и электропроводности при адсорбции позволяет определить природу центров адсорбции, а степень и направление изменения этих свойств указывают на энергию и природу адсорбционного взаимодействия.

Пары воды до давления $1 \cdot 10^{-3}$ тор не изменяют электропроводность исследованных дегидратированных цеолитов. Однако выше этой границы удельная электропроводность натриевых и серебряных цеолитов увеличивается на несколько порядков, приближаясь в области предельного насыщения к величине, характерной для воды (рис. 3).

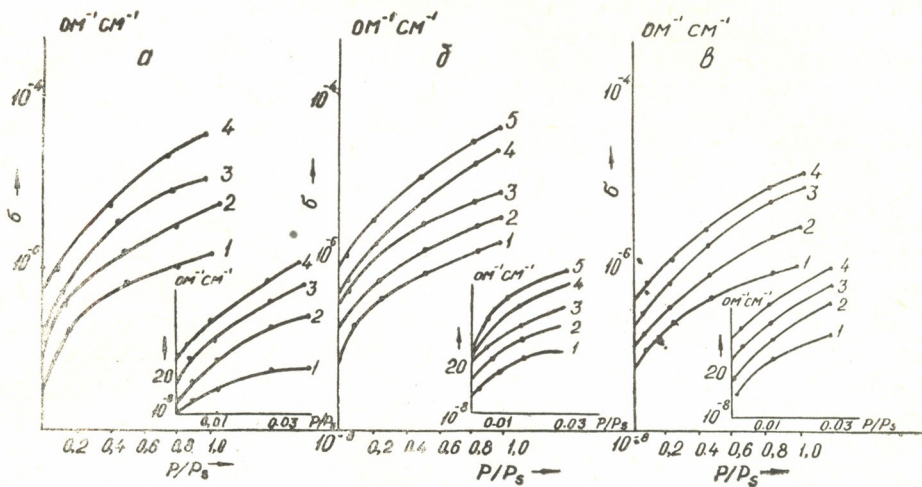


Рис. 3. Зависимость удельной электропроводности от давления паров воды для цеолитов: Типа А(а) 1—NaA; 2—NaAg₂A; 3—NaAg₄A; 4—NaAg₆A; Типа X(б) 1—NaX; 2—NaAg₁X; 3—NaAg₃X; 4—NaAg₆X; 5—NaAg₈X; Типа Y(в) 1—NaY; 2—NaAg₁Y; 3—NaAg₃Y; 4—NaAg₆Y; (Исходному значению электропроводности соответствует $P/P_s = 1 \cdot 10^{-4}$)

Кривые $\lg \sigma - P/P_s$ имеют параболический характер и хорошо описываются эмпирическим уравнением:

$$\lg \sigma = \frac{A + Bx + Cx^2}{1 + Dx}, \quad (1)$$

где $x = P/P_s$, а коэффициенты А, В, С и D для цеолита NaX принимают значения: $4 \cdot 10^{-8}$, $1,35 \cdot 10^{-6}$, $1,14 \cdot 10^{-6}$ и 0,94 соответственно.

Характер изменения кривых, представленных на рис. 3, свидетельствует о том, что первые молекулы сорбированной воды жестко фиксированы около ионообменных катионов, ослабляя при этом связь с анионным каркасом цеолита, а при более высоких заполнениях ($P/P_s > 0,1$) гидратированные катионы, как ранее предположено [3], находятся в виде аквакомплексов, свободно мигрирующих в полостях цеолита. В соответствии с этим было найдено, что энергия активации электропроводности гидратированного цеолита понижена по сравнению с дегидратированным образцом на несколько ккал/моль.

Работа выхода электрона, так же как и электропроводность, чувствительна к влиянию адсорбата. Результаты изменения КРП натри-

евого и серебряных цеолитов в зависимости от давления паров воды представлены на рис. 4. Все кривые КРП- P/P_s подчиняются уравнению (1) с коэффициентами А, В, С и D, равными для цеолита NaX 1,9, 4,75, 1,7 и 7,24 соответственно.

Изменение КРП при адсорбции указывает на направление изменения потенциала поверхности и характеризует природу сорбционной связи. Снижение КРП цеолита с увеличением степени заполнения адсорбционного пространства (рис. 4) показывает, что молекулы воды направлены отрицательным концом диполя к поверхности, образуя как бы «двойной электрический слой», состоящий из положительно заряженных молекул адсорбата и отрицательно заряженной поверхности. Положительно заряженный поверхностный слой адсорбата уменьшает потенциальный барьер над поверхностью и облегчает выход электрона из цеолита.

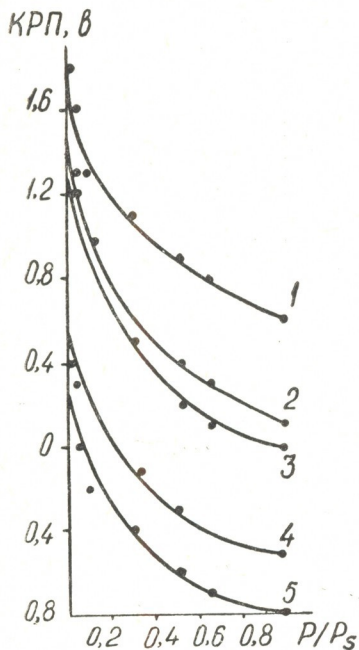


Рис. 4. Зависимость КРП от давления паров воды для цеолитов: 1—NaX; 2—NaAg₁X; 3—NaAg₃X; 4—NaAg₆X; 5—NaAg₈X

Наблюдаемое на кривых КРП— P/P_s уменьшение работы выхода электрона, в процессе адсорбции воды, сопровождаемое увеличением удельной электропроводности, можно объяснить двумя одновременно действующими факторами: влиянием на алюминий-кислородные тетраэдры сорбированных молекул воды, выступающих в качестве донора за счет неподеленной пары электронов кислорода и уменьшения кулоновского взаимодействия комплексного аниона с катионом вследствие гидратации последнего. Основной вклад в изменение КРП цеолитов при адсорбции воды вносит, очевидно, первый фактор, так как донорные адсорбаты, не взаимодействующие с катионом (например, нитробензол), снижают КРП цеолита почти на ту же величину, что и молекулы воды [1].

Одновременное изменение электропроводности и КРП, наблюдаемое при адсорбции первых молекул воды на цеолитах, показывает, что на молекулу воды действует электрическое поле, обусловленное ионообменными катионами, а также отрицательными зарядами, распределенными на всех атомах кислорода $[AlO_{4/2}]^-$ групп. Гидроксильные

წყლის ორთქლის ცეოლითებზე ადსორბციისას შეიმჩნევა ხვედრითი ელექტროგამტარობის ზრდა და ელექტროგამტარობის აქტივაციის ენერჯისა და პკს-ის შემცირება. მიღებული მონაცემები გვიჩვენებს, რომ წყლის მოლეკულები დიპოლის უარყოფითი ბოლოთი მიმართულია ცეოლითის „ზედაპირისკენ“ და ქმნიან ადსორბატის დადებითად დამუხტულ ფენას, რომელიც ამცირებს ცეოლითიდან ელექტრონის გამოსვლის მუშაობას. ადსორბირებულ წყლის მოლეკულებზე მოქმედებს ელექტრული ველი, რომელიც განპირობებულია იონმიმოცვლითი კათიონებით და $[AlO_4/2]^-$ ჯგუფების შემდგენელ ქანგბადის ატომებზე განაწილებული უარყოფითი მუხტებით.

G. D. BAGRATISHVILI, ZH. I. BAJADZE, D. E. DEMETRASHVILI

STUDY OF WATER VAPOUR ADSORPTION ON SODIUM AND SILVER ZEOLITES USING THE ELECTROPHYSICAL METHOD

Summary

The method of the contact potential difference (CPD) and the method of electric conductivity (B) were used to study water adsorption on sodium and silver forms of zeolites of Types A, X, Y. The water content corresponding to the pressure of $1 \cdot 10^{-3}$ tor does not change the electric conductivity of the studied zeolites. Above this limit the specific electric conductivity is increased by several orders of the magnitude. A decrease of the activation energy of electric conductivity and of CPD of dehydrated zeolites is observed with an increase of the degree of the filling of the adsorption space. The curves $\lg B-P/P_s$ and CPD-P/Ps are of a parabolic character.

The obtained data show that water molecules are directed by the negative end of the dipole towards the zeolite «surface» and form a positively charged layer of the adsorbate decreasing the electron work function from the zeolite. The simultaneous change of electric conductivity and of CPD observed at the adsorption of the first water molecules on zeolites shown that an electric field, caused by the ion exchange cations and by the negative charges of $[AlO_4/2]^-$ groups distributed over all the oxygen atoms acts on the adsorbed water molecules.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Багратишвили Г. Д., Баджадзе Ж. И., Деметрашвили Д. Е. ДАН СССР, 212, 1350 (1973).
2. Киселев В. Ф. Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках, «Наука», М., 1970.
3. Михайкин И. Д., Жидомиров Г. М., Казанский В. Б. Успехи химии, 41, 909, (1972).
4. Киселев А. В., Лыгин В. И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений, «Наука», М., 1972.
5. Дубинин М. М., Исирикян А. А., Рахматкариев Г. У., Серпинский В. В. Изв. АН СССР, серия хим., вып. 6, 1269 (1972).

ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 621.357.2+538.22

Р. И. АГЛАДЗЕ, Г. Ш. МАМПОРИЯ, Д. Л. ГОГИЧАДЗЕ

АНОДНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ ЖЕЛЕЗО-МАРГАНЕЦ В НЕЙТРАЛЬНЫХ И ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

Для синтеза марганцевых ферритов успешно может применяться окисное сырье, полученное анодным растворением сплавов на основе железа и марганца в растворах хлористого натрия [1—3].

Наличие ряда полиморфных превращений в твердом состоянии у обоих компонентов системы марганец — железо обуславливает сложность структуры железо-марганцевых сплавов [4, 5]. Это обстоятельство, в свою очередь, должно определять сложный характер химического и электрохимического поведения указанных сплавов.

Данных об электрохимическом поведении сплавов системы марганец — железо в разбавленных растворах хлористого натрия и едкого натра в литературе почти нет.

Для выяснения влияния отдельных компонентов на электрохимическое поведение сплавов системы марганец — железо была изучена их поляризация.

Выплавку двойных сплавов системы марганец-железо (табл. 1) и изучение их электрохимического поведения проводили по ранее описанной методике [3, 6].

Кривые поляризации марганца, железа и их сплавов, полученные потенциодинамическим методом, представлены на рис. 1—7.

Таблица 1

Характеристика образцов, взятых для исследования

Сплавы	Состав сплавов, %			
	Расчетный состав		По химическому анализу	
	Mn	Fe	Mn	Fe
1	90	10	86,07	13,93
2	80	20	77,20	22,80
3	70	30	67,43	32,57
4	60	40	57,80	42,20
5	50	50	49,66	50,34
6	40	60	38,45	61,55
7	30	70	28,88	71,12
8	20	80	18,15	81,85
9	10	90	9,62	90,38

Электролитический марганец при погружении в 1N раствор хлористого натрия характеризуется высоким отрицательным значением элект-

родного потенциала (-1100 мВ). При включении анодного тока плотностью до $0,05$ мА/см² происходит скачкообразное смещение потенциала в сторону более положительных значений (до -1000 мВ).

Начиная с потенциала -1000 мВ наблюдается прямолинейный ход поляризационных кривых, с небольшим коэффициентом наклона, указывающим на то, что электродный процесс протекает без заметного торможения.

Опыты показали, что характер поляризационных кривых в 1н растворе хлористого натрия для всех исследуемых сплавов системы марганец — железо одинаков (см. рис. 1). Вначале, при малых плотностях

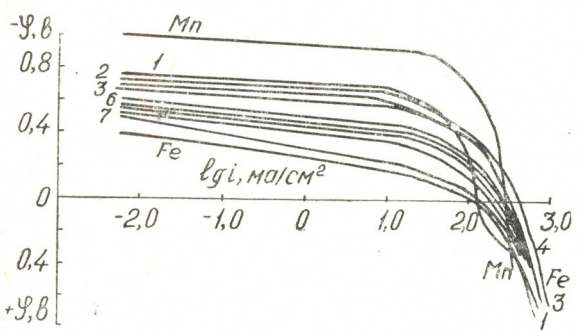


Рис. 1. Поляризация марганца, железа и сплавов марганца с железом в 1н растворе хлористого натрия. 1—сплав 1; 2—сплав 2; 3—сплав 3; 4—сплав 4; 5—сплав 5; 6—сплав 6; 7—сплав 7; 8—сплав 8; 9—сплав 9

анодного тока (до $0,03$ мА/см²) наблюдается незначительная поляризация сплавов. При дальнейшем увеличении плотности тока на поляризационных кривых наблюдаются горизонтальные участки, отвечающие процессу анодного растворения сплавов с переходом в раствор двухвалентных ионов марганца и железа.

Следует подчеркнуть, что в 1н растворе хлористого натрия при плотностях тока 250 мА/см² и потенциале до 1000 мВ не замечалось выделение кислорода и растворение исследуемых сплавов с переходом в раствор ионов марганца и железа высшей валентности.

Таким образом, анодное растворение сплавов системы марганец — железо в 1н растворе хлористого натрия протекает без особых затруднений в широком интервале плотностей анодного тока.

Результаты поляризационных исследований в 1н растворе хлористого натрия позволяют выделить две группы железо-марганцевых сплавов.

К первой группе относятся богатые марганцем сплавы 1—4, содержащие до 42% железа (таблица 1). Согласно диаграмме состояния системы железо—марганец [4, 5], указанные сплавы характеризуются наличием сравнительно широких областей твердых растворов на основе β -марганца и α -марганца.

Активное растворение этих сплавов с переходом в раствор двухвалентных ионов наблюдается в интервале потенциалов от -750 мВ до -60 мВ.

Ко второй группе относятся сплавы, содержащие более 42% железа.

Согласно диаграмме состояния системы железо—марганец, в указанных сплавах, помимо твердых растворов на основе γ -железа и α -железа, присутствует также и новая промежуточная ϵ -фаза, имеющая гексагональную структуру. Согласно данным [4, 5], ϵ -фаза является твердым раствором на основе химического соединения Fe_5Mn (16,4% Mn). Активное растворение этих сплавов с переходом в раствор двухвалентных ионов наблюдается в интервале потенциалов от -580 до -200 мВ.

Характер поляризационных кривых показывает, что появление новой фазы в сплаве или исчезновение одной из них не сопровождается резким скачком на поляризационных кривых.

Результаты проведенных опытов позволяют заключить, что в интервале потенциалов и плотностей анодного тока, в котором наблюдается активное растворение сплавов с переходом в раствор двухвалентных ионов железа и марганца (рис. 1), можно получать смеси гидроксидной заданного состава.

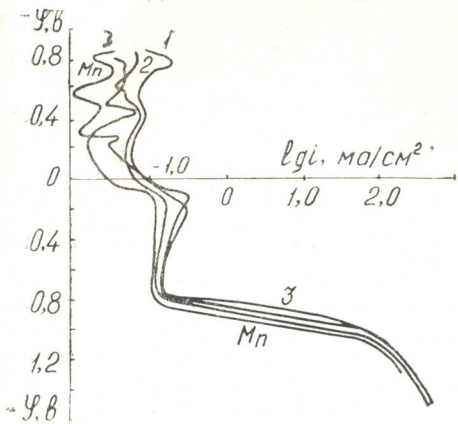


Рис. 2. Поляризация марганца и сплавов марганца с железом в 1н растворе едкого натра. Обозначения те же, что на рис. 1

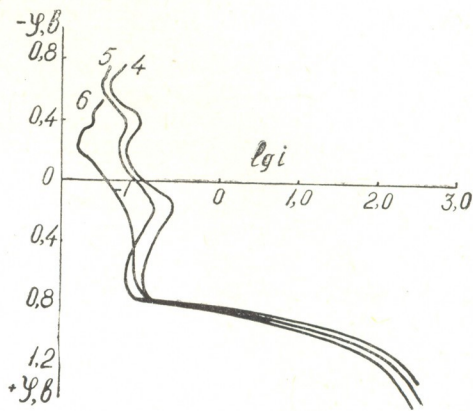
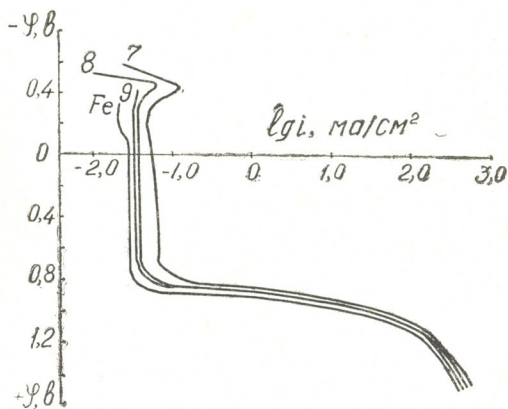


Рис. 3. Поляризация сплавов марганца с железом в 1н растворе едкого натра. Обозначения те же, что на рис. 1

При анодном растворении металлов в растворах хлористого натрия щелочность электролита возрастает примерно до рН 12. Для выяснения влияния гидроксильных ионов на анодный процесс небезынтересно изучение электрохимического поведения исследуемых металлов и сплавов в щелочном растворе.

Рис. 4. Поляризация железа и сплавов железа с марганцем в 1н растворе едкого натра. Обозначения те же, что на рис. 1



Результаты изучения поляризации сплавов системы железо—марганец в 1н растворе едкого натра представлены на рис. 2—4 (поляризационные кривые снимались непосредственно после катодной активации).

Из вышеприведенных данных видно, что по мере смещения потенциала в сторону положительных значений на поляризационных кривых наблюдается ряд максимумов тока, соответствующих образованию фазовых окислов. Количество их зависит от потенциала, достигав-

шегося при анодной поляризации. Для марганца наблюдается три максимума при потенциалах: -770 мВ, -430 мВ и $+130$ мВ. Участок кривой до первого максимума, т. е. до потенциала -770 мВ, отвечает процессу активного окисления марганца с переходом в раствор двухвалентных ионов. При потенциале -770 мВ скорость растворения достигает максимального значения, после чего дальнейший рост потенциала приводит к уменьшению скорости процесса. При потенциале -600 мВ скорость растворения марганца минимальна (потенциал наилучшей за-пассивированности). На участке потенциалов от -750 мВ до -600 мВ, по-видимому, уже происходит образование кислородного барьера, состояние поверхности электрода изменяется, что находит выражение в уменьшении скорости растворения. При потенциале -600 мВ марганец пассивен. Дальнейшее увеличение потенциала до -460 мВ сопровождается медленным увеличением скорости анодного процесса. При достижении потенциала -430 мВ наблюдается второй максимум анодного тока, после чего дальнейший рост потенциала опять приводит к уменьшению скорости анодного процесса. В интервале потенциалов от -380 до -100 мВ участок кривой соответствует пассивному состоянию марганца. При потенциале $+130$ мВ наблюдается третий максимум анодного тока. При дальнейшем росте потенциала уменьшение скорости процесса по сравнению с первым и вторым максимумом тока незначительно. Вертикальный ход поляризационной кривой в интервале потенциалов от $+200$ мВ до $+730$ мВ указывает на независимость химического процесса удаления продуктов растворения от потенциала. Такой ход кривой продолжается до потенциала начала анодного выделения кислорода и перехода в раствор марганца в виде семивалентных ионов.

Анализируя ход поляризационной кривой марганца, можно заключить, что интервал потенциалов от -600 до $+730$ мВ отвечает пассивному состоянию, но с несколько различной скоростью растворения.

Известно, что в пассивном состоянии окисление самого металла протекает с очень малой скоростью, но не прекращается совсем [7]. Ни фазовый окисел, ни адсорбционный слой кислорода не «изолируют» полностью поверхность металла от раствора. Наличие на поляризационной кривой ряда максимумов анодного тока указывает, по-видимому, на рыхлость и неустойчивость фазовых окислов. Со сдвигом потенциала в сторону положительных значений защитные свойства кислородного барьера постепенно ухудшаются и, как было указано выше, с потенциала $+730$ мВ наблюдается перепассивация марганца.

Электрохимическое исследование в 1*n* растворе едкого натра позволяет выделить две группы железо-марганцевых сплавов.

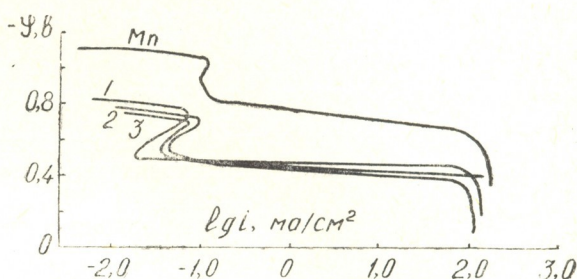
К первой группе относятся богатые марганцем сплавы 1—5 (таблица 1), содержащие до 50% железа.

По характеру поляризационных кривых эти сплавы близки к марганцу. Как и в случае марганца, на поляризационных кривых указанных сплавов наблюдаются три максимума анодного тока и три области пассивного состояния. Интервал потенциалов от $+780$ мВ до $+850$ мВ соответствует области перепассивации, при которой марганец переходит в раствор в виде ионов высшей валентности. В указанных сплавах потенциалопределяющим компонентом является марганец.

Ко второй группе относятся сплавы, содержащие выше 50% железа. В этих сплавах, потенциалопределяющим является железо. Следует подчеркнуть, что значения стационарных потенциалов сплавов системы марганец—железо с увеличением процентного содержания железа в сплаве смещаются в сторону положительных значений. На поляризационных кривых указанных сплавов в интервале потенциалов от -620 мВ до -500 мВ наблюдается один максимум анодного тока.

Начиная от потенциала -500 мВ. вертикальный ход поляризационных кривых указывает на независимость химического процесса растворения фазовых окислов от потенциала. Горизонтальный ход поляризационной кривой в интервале потенциалов от $+800$ мВ до $+1000$ мВ соответствует процессу анодного растворения сплавов с переходом в раствор ионов марганца высшей валентности.

Рис. 5. Поляризация марганца и сплавов марганца с железом в смеси растворов хлористого натрия и едкого натра при pH 12. Обозначения те же, что на рис. 1



На рис. 5—7 представлены результаты поляризационных исследований металлов и сплавов системы марганец—железо в смеси 1н растворов хлористого натрия и едкого натра при pH 12.

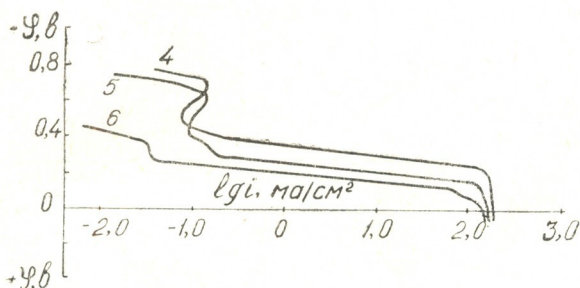
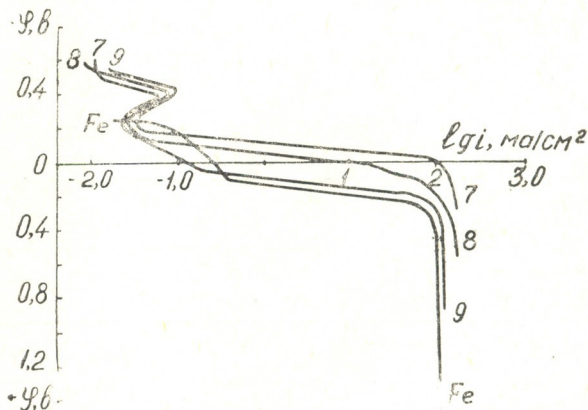


Рис. 6. Поляризация сплавов марганца с железом в смеси растворов хлористого натрия и едкого натра при pH 12. Обозначения те же, что на рис. 1

Из сопоставления полученных данных с поляризационными кривыми, снятыми в 1н растворе хлористого натрия и в 1н растворе едкого натра, можно заключить, что ионы хлора вызывают облегчение

Рис. 7. Поляризация железа и сплава железа с марганцем в смеси растворов хлористого натрия и едкого натра при pH 12. Обозначения те же, что на рис. 1



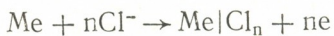
процесса анодного растворения даже в присутствии едкого натра. В присутствии ионов хлора на поляризационных кривых наблюдается только один максимум анодного тока и одна область активного растворения.

Неустойчивое пассивное состояние, наблюдаемое на поляризационных кривых, можно объяснить следующим образом. Вследствие наличия в растворе анионов хлора могут происходить процессы:



с образованием фазового соединения

или



с образованием адсорбционного слоя

Оба эти процесса приводят к созданию «хлорного барьера», вследствие чего ионы хлора препятствуют образованию кислородного барьера [7].

Но хлорный барьер не обладает защитными свойствами, так как хлориды марганца и железа хорошо растворимы в воде и не могут удерживаться на поверхности электрода.

Таким образом, в присутствии ионов хлора металл труднее переходит в пассивное состояние и легче депассивируется.

На основании результатов изучения поляризации был подобран оптимальный режим электролиза.

Результаты опытов по получению окисного сырья для синтеза феррита марганца — $\text{MnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ представлены в таблице 2.

Таблица 2
Анодное растворение железо-марганцевого сплава в 1н растворе хлористого натрия

Состав сплава, %		Продолжит. электролиза, час	Сила тока, А	Анодн. плотн. тока, А/дм ²	Объемная плотн. тока, А/л	Напряжение на ванне, В		Температура электролита, °С		Выход по току
Mn	Fe					нач.	конеч.	нач.	конеч.	
32,9	67,0	8,0	20	24,0	1,0	7,0	6,5	30	52	96,0
32,9	67,0	6,0	10	25,0	0,33	5,0	4,7	25	37	95,0

Рентгенографическое исследование показало, что продукт анодного растворения железо-марганцевых сплавов представляет собой твердый раствор со структурой биксбиита (таблица 3).

Таблица 3
Фазовый состав продуктов анодного растворения железо-марганцевых сплавов

Содержание компонентов в сплаве, %		Фазовый состав продуктов анодного растворения
Mn	Fe	
33,0	67,0	Биксбиит $(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{O}_3 + \alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$
65,0	34,8	Биксбиит $(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{O}_3 + \alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$
49,0	50,9	Биксбиит $(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{O}_3 +$ примесь Якобсит $\text{MnFe}_2\text{O}_3 +$ примесь $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$

Результаты измерения электромагнитных параметров марганцевого феррита $\text{MnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, полученного из окисного сырья, приготовленного анодным растворением железо-марганцевого сплава, пред-

Таблица 4

Изменение удельной намагниченности насыщения (σ_s , гс·см³/г) марганцевого феррита в зависимости от температуры и времени прокаливания

t обжига, °C	Время, мин.				
	15	30	60	120	240
800	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
900	0,7	0,6	0,7	0,7	1,3
1000	4,3	6,1	6,1	6,3	6,9
1100	41,1	47,3	46,9	50,1	65
1120	66,4	66,5	66,8	66,7	69,7
1300	69,8	68,9	68,5	68,4	69,2

ставлены в таблице 4. Из этих данных видно, что для марганцевого феррита наибольшее значение удельной намагниченности насыщения $\sigma_s = 69,7$ гс·см³/г достигается прокаливанием образцов при 1200° в течение 4 часов.

Институт неорганической химии
и электрохимии АН ГССР.

Поступило 2.II.1976

რ. ავლაძე, ბ. მამფორია, დ. გოგიჩაძე

რკინა — მანგანუმის სისტემის შენადნობების ანოდური ქცევა ნეიტრალურ და ტუბე ხსნარებში

რეზიუმე

ნატრიუმის ქლორიდისა და მწვავე ნატრიუმის 1 ნ ხსნარებში, აგრეთვე ამ ხსნარების ნარევიში, რომლის pH=12, პოლარიზაციული გამოკვლევების შედეგების მიხედვით რკინა-მანგანუმის შენადნობები შეიძლება დავეოთ ორ ჯგუფად:

1. მანგანუმით მდიდარი შენადნობები. ეს კომპოზიციები ხასიათდებიან β- და α- მანგანუმის საფუძველზე წარმოქმნილი მყარი ხსნარების ფართო უბნებით.

აღნიშნული შენადნობების აქტიური გახსნის უბნები ნატრიუმის ქლორიდის ნეიტრალურ ხსნარში შეიმჩნევა 750 მვ—600 მვ პოტენციალთა ინტერვალში, ხოლო 1,0 ნ მწვავე ნატრიუმის ხსნარში შენადნობები პოლარიზაციული მრუდების ხასიათით მანგანუმის მსგავსია.

2. შენადნობები, რომლებშიც რკინის მოცულობა 42%-ზე მეტია. ეს შენადნობები γ- და α- რკინის საფუძველზე წარმოქმნილი მყარი ხსნარის გარდა შეიცავენ ახალ შუალედურ ε- ფაზას. ნატრიუმის ქლორიდის ნეიტრალურ ხსნარებში აღნიშნული შენადნობების აქტიური გახსნის უბანი მდებარეობს —580 მვ-დან—200 მვ ფარგლებში, ხოლო 1,06 ნ მწვავე ნატრიუმის ხსნარში ამ შენადნობთა პოლარიზაციული მრუდების ხასიათი რკინის პოლარიზაციული მრუდის მსგავსია.

დადგენილია პოტენციალებისა და ანოდური დენის სიმკვრივის ზღვრები, რომლებშიც მანგანუმ-რკინის შენადნობთა ანოდური გახსნისას მეტალები



ხსნარში გადადიან ორვალენტიანი იონების სახით და შესაძლებელია წარ განსაზღვრული შედგენილობის საფერიტე ნედლეულის მიღება.

რკინა-მანგანუმის შენადნობის ანოდური გახსნის შედეგად მანგანუმის ფერიტისათვის — $MnO \cdot Fe_2O_3$ — მიღებული ჟანგური ნედლეული წარმოადგენს ბიქსიბიტიის სტრუქტურის მქონე მყარ ხსნარს.

ნაჩვენებია, რომ ხვედრითი მაგნიტური გაჭერების უდიდესი მნიშვნელობით — $\sigma_s = 69,7$ გაუსი სმ³/გ — ხასიათდებიან 1200⁰-ზე (4 საათის ხანგრძლივობით) გამომწვარი ფერიტის ნიმუშები.

R. I. AGLADZE, G. SH. MAMPORIA, D. L. GOGICHADZE

THE ANODE BEHAVIOUR OF THE SYSTEM IRON-MANGANESE ALLOYS IN NEUTRAL AND ALKALINE SOLUTIONS

Summary

On the basis of the results of polarization investigations in solution of sodium chloride, sodium hydroxide and in the mixture of the solutions of these reagents, iron-manganese alloys can be divided into two groups.

The alloys rich in manganese, containing up to 42% of iron belong to the first group. These alloys are characterized by the presence of relatively wide regions of solid solutions on the basis of β - and α -manganese. The active dissolution of the mentioned alloys is observed in the potential interval from 750 to 600 mv in the neutral solution of sodium chloride, and in the 1,0 n solution of sodium hydroxide, according to the character of the polarization curves, they are close to manganese.

The alloys containing more than 42% of iron belong to the second group. A new intermediate ϵ -phase in these alloys, in addition to the solid solutions on the basis of γ - and α -iron. The active dissolution of the mentioned alloys is observed in the potential interval from 580 to 200 mv and in the 1,06 n solution of the sodium hydroxide the character of the polarization curves is close to that of the iron polarization curves.

The ranges of the anode current potentials and densities in which at dissolution of the system iron-manganese alloys the metals pass to the solution in the form of bivalent ions are determined and it is possible to get ferrite raw material of a given composition.

The oxide raw material obtained by means of the anode dissolution of the iron-manganese alloy is a solid solution with the structure of bixbyite.

It is shown that for the manganese ferrite the maximum of the specific magnetization $\sigma_s = 69.7$ gauss. cm³/g is obtained by calcinating the samples, at 1200°C for 4 hours.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Рабкин Л. И., Соскин С. А., Эпштейн Б. Ш. Ферриты. «Энергия», 1962.
2. Агладзе Р. И., Джалишвили М. Н. Сообщ. АН ГССР, XI, 3 (1966)

3. Агладзе Г. И., Мампория Г. Ш. Сб. Электрохимия марганца, 5, «Мецни-реба», Тб., 1975.
 4. Хансен М., Андерко К. Структура двойных сплавов. Metallurgizdat, М., 2, 1962.
 5. Вол А. Е. Строение и свойства двойных металлических систем. Физматгиз, М., 2, 1962.
 6. Мампория Г. Ш. Тр. Ин-та прикладной химии и электрохимии АН ГССР, 4, 37—44, (1963).
 7. Скорчеллетти В. В. Теоретическая электрохимия. Госхимиздат, М., 1963.
 8. Томашов Н. Д. Теория коррозии и защиты металлов. Изд. АН СССР, М., 1960.
-

УДК 628.34:553.611.6

Н. Г. СИХАРУЛИДZE, М. С. МЕРАБИШВИЛИ, Н. В. ПИЛИШВИЛИ,
Н. Л. ДЖИШҚАРИАНИ, Э. И. БАХТАДZE, Г. С. МЧЕДЛИШВИЛИ

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВА КАПРОЛАКТАМА ПРИРОДНЫМИ СОРБЕНТАМИ

Одним из основных источников попадания органических примесей в сточные воды производства капролактама по фенольной схеме является цех сульфата аммония, перерабатывающий растворы последнего, образующиеся на стадиях оксимирования и нейтрализации лактама-сырца. При упаривании этих растворов с целью получения кристаллического сульфата аммония значительная часть органических примесей (циклогексанол, циклогексанон, циклогексаноноксим) отгоняется с водяным паром и после конденсации в конденсаторах смешения попадает в сточные воды производства. Вторая часть органических примесей (указанные соединения, капролактамы и продукты осмоления) выводится на стадии кристаллизации в готовый продукт — сульфат аммония, снижая его качество.

Известен ряд способов очистки производственных сточных вод [1—5], в том числе и сточных вод производства капролактама, однако, они либо практически неосуществимы (как способ каталитической очистки паров от органических примесей при упаривании растворов сульфата аммония), либо требуют значительных капитальных вложений (как биохимический способ очистки производственных сточных вод).

Из известных способов очистки производственных сточных вод от органических примесей, образующихся в процессе переработки растворов сульфата аммония, наиболее перспективными следует считать способы, обеспечивающие очистку от органических примесей исходных растворов сульфата аммония. Такая схема очистки выгодна тем, что требует небольшие капитальные вложения, и что особенно важно, наряду с исключением попадания вредных примесей в промышленные стоки обеспечивает повышение качества сульфата аммония.

Одним из способов очистки исходных растворов сульфата аммония, образующихся в процессе производства капролактама, является извлечение вышеуказанных примесей органическими растворителями, как, например, трихлорэтиленом, который частично утилизирует теряемый со стоками капролактамы, но загрязняет при этом сульфатные растворы более ядовитой примесью — трихлорэтиленом.

Представляет интерес известный способ очистки промышленных стоков производства капролактама активированным углем [6]. Адсорбционная очистка растворов выгодна тем, что, наряду с простотой технологической схемы, позволяет более глубоко извлекать вредные примеси. Недостатком этого способа является необходимость применения дорогостоящего сорбента — активированного угля и его повышенный расход (10 г/л).

Между тем, известно [7, 8], что природные сорбенты с успехом применяются для извлечения ряда органических соединений из жидких фаз. Исходя из вышеизложенного, нами было проведено исследование возможности очистки растворов сульфата аммония, образующихся в процессе производства капролактама, от органических примесей природными сорбентами. В качестве последних применялись бентонит Гумбрийского и природный цеолит — клиноптилолит Дзегвского месторождений ГССР, а также японская инфузорная земля. Адсорбционной очистке подвергалась смесь растворов сульфата аммония, образующаяся на стадии оксимирования и нейтрализации лактама-сырца производства капролактама Руставского химкомбината.

В процессе исследования изучалось влияние соотношения Т:Ж, времени контактирования сорбента с жидкой фазой, кислотности и щелочности последней, а также ступенчатость очистки. Ввиду многокомпонентности органических примесей и сложности аналитического контроля, для упрощения последнего производили определение химического потребления кислорода, прямо пропорционально зависящего от количества органических веществ в исследуемой пробе [9].

На рис. 1 представлено влияние соотношения Т:Ж на степень извлечения органических веществ из растворов сульфата аммония бентонитом, японской инфузорной землей и клиноптилолитом. Процесс адсорбции осуществляли, как и во всех последующих экспериментах, при температуре 60° во избежание кристаллизации сульфата аммония из концентрированных растворов. Из рис. 1 можно заключить, что для исследуемой системы применение в качестве адсорбентов инфузорной земли и клиноптилолита практического интереса не представляет. Поэтому дальнейшему исследованию был подвергнут бентонит, обладающий вполне удовлетворительной адсорбционной способностью в отношении указанных примесей.

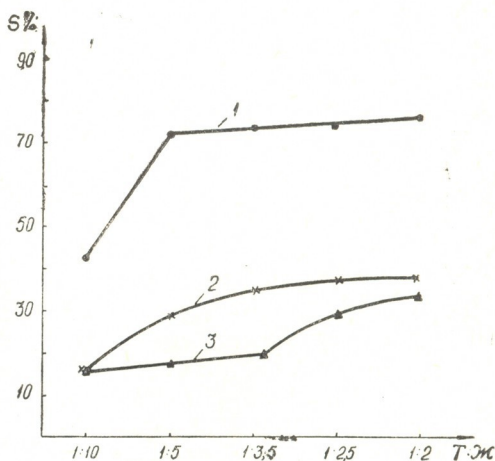


Рис. 1. Влияние соотношения Т:Ж на степень извлечения органических веществ (ХПК) из сульфатных растворов. Время контактирования — 5 минут. 1—бентонит. 2—инфузорная земля. 3—природный цеолит—клиноптилолит

На рис. 2 представлена зависимость степени извлечения органических примесей из растворов сульфата аммония от времени контактирования. Опыты проводились с растворами, содержащими различные исходные количества органических примесей. Как видно из рисунка, основное количество органических веществ извлекается за первые пять минут контактирования, причем исходные количества органических веществ в исследуемых пределах концентрации (ХПК 22—30 г/л) практически влияния не оказывает. С учетом вышеизложенного дальнейшие исследования проводились при времени контактирования — 5 минут.

В связи с тем, что в процессе производства растворы сульфата аммония могут иметь как кислую, так и щелочную среду, необходимо было установить влияние кислотности и щелочности среды на степень извлечения органических примесей из сульфатных растворов, так как во многих процессах при адсорбции из жидкой фазы указанный фактор играет значительную роль [2]. Нами были проведены исследо-

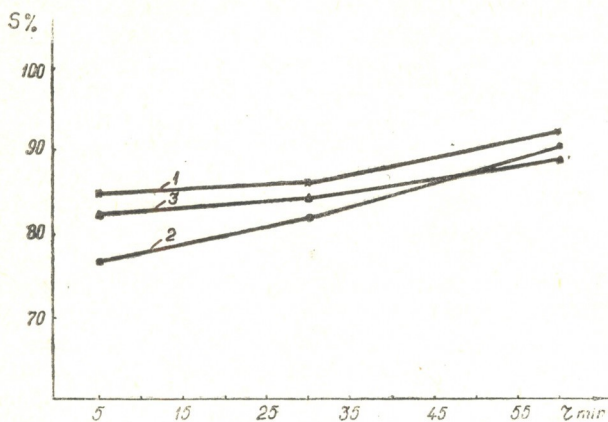
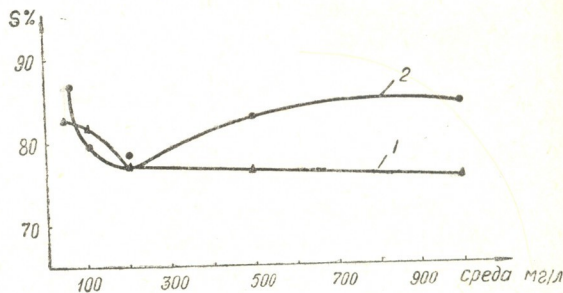


Рис. 2. Зависимость степени извлечения органических примесей из растворов бентонитом от времени контактирования. Содержание органических веществ (ХПК): 1. — 26,3 г/л; 2.—22,6 г/л; 3.—29,8 г/л; Т:Ж=1 : 2,5

вания влияния щелочности и кислотности в пределах 50—1000 мг/л, в пересчете на аммиак или серную кислоту соответственно, то есть были исследованы пределы, в которых технологическими нормами допустимы колебания щелочности или кислотности сульфатных растворов производства капролактама. Результаты исследований, представленные

Рис. 3. Влияние кислотности и щелочности среды на степень извлечения органических примесей из растворов сульфата аммония. 1. Кислая среда (мг/л H_2SO_4). 2. Щелочная среда (мг/л NH_3)



ные на рис. 3, показывают, что оптимальными являются среды с 50 мг/л щелочности или кислотности. Однако, если с дальнейшим ростом кислотности степень извлечения постепенно уменьшается, то увеличение щелочности до 200 мг/л приводит к уменьшению степени извлечения органических примесей. Дальнейшее же увеличение щелочности ведет к увеличению степени извлечения. Если учесть, что в щелочных средах улучшается и рост кристаллов сульфата аммония, то оптимальным условием для процесса очистки растворов сульфата аммония от органических примесей следует принять 800—1000 мг/л щелочности (в пересчете на NH_3).

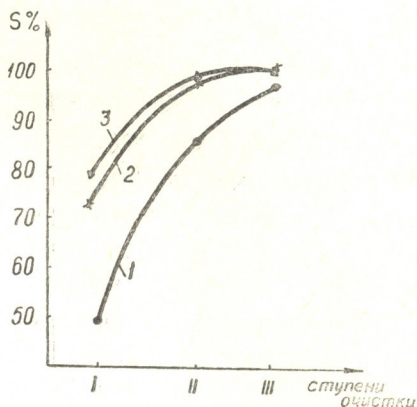
Как видно из рис. 3, приемлемой для промышленности, степени (90%) извлечения органических примесей из растворов сульфата аммония можно добиться при Т:Ж=1:2,5. Однако осуществление такого процесса невыгодно из-за густоты пульпы и большого расхода сорбента.

С целью устранения указанных недостатков была изучена целесообразность многоступенчатой очистки растворов сульфата аммо-

ния. Как видно из рис. 4, уже на третьей ступени очистки можно добиться полного извлечения органических примесей из растворов сульфата аммония даже при незначительном времени контактирования и соотношении Т:Ж=1:10.

На основании данных, представленных на рис. 4, предлагается принципиальная технологическая схема непрерывной трехступенчатой очистки растворов сульфата аммония от органических примесей (рис. 5).

Рис. 4. Влияние ступенчатости очистки растворов сульфата аммония от органических примесей на степень извлечения: 1. Т:Ж=1:10; 2. Т:Ж=1:3,5; 3. Т:Ж=1:2,5



Растворы сульфата аммония, образующиеся на стадии окислирования и нейтрализации лактамного масла, поступают в смеситель (2¹). Сюда же поступает отработанный на II ступени очистки бентонит и добавляется свежий бентонит из расчета создания соотношения Т:Ж=1:5. Из смесителя суспензия насосом (5¹) подается на барабанный вакуум-фильтр (1¹). Отработанный бентонит поступает в емкость (3) и оттуда вагонеткой (4) вывозится на шламонакопитель. Фильтр с I

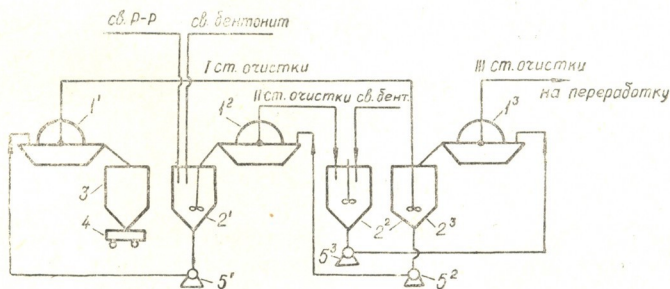


Рис. 5. Принципиальная технологическая схема очистки растворов сульфата аммония от органических примесей бентонитом. 1¹-1³—барабанные вакуум-фильтры; 2¹-2³—смесители; I, II, III—ступени очистки; 3—сборник отработанного бентонита; 4—вагонетка; 5¹-5³—шламовые насосы.

ступени очистки поступает в смеситель (2³), где к нему добавляется бентонит с III ступени очистки и насосом (5²) подается на барабанный вакуум-фильтр (1²). Фильтрат со II ступени очистки поступает в смеситель (2²), сюда же добавляется свежий бентонит из расчета создания Т:Ж=1:10, а полученная суспензия насосом (5³) подается на фильтр (1³), откуда очищенный от органических примесей раствор сульфата аммония поступает на переработку для получения кристаллического сульфата аммония.

კაპროლაკტამის წარმოების გამდინარე წყლების გაწმენდა
ბუნებრივი სორბენტებით

რეზიუმე

ჩატარებულია ცდები გუმბრის ბენტონიტის, ძეგვის ბუნებრივი ცეოლითის — კლინოპტილოლითის და იაპონური ინფუზორული მიწის გამოყენებით კაპროლაკტამის გამდინარე წყლების ორგანული მინარევებისაგან გაწმენდის შესაძლებლობის დასადგენად.

ნაჩვენებია ამონიუმის სულფატის ხსნარების გუმბრინის საბადოს ბენტონიტური თიხის გამოყენებით გაწმენდის მაღალი ეფექტიანობა. აღნიშნული ხსნარები წარმოიქმნება ნედლი ლაკტამის ოქსიმირებისა და ნეიტრალიზაციის სტადიებზე რუსთავის ქიმიკომბინატის კაპროლაკტამის წარმოებაში.

შემუშავებულია და მოწოდებულია აღნიშნული ხსნარების ბენტონიტური თიხებით აღსორბციული გაწმენდის უწყვეტი ტექნოლოგიური სქემა, რომლის საშუალებითაც უკვე მესამე საფეხურის ბოლოს მივადწიეთ ხსნარებიდან ორგანული მინარევების მთლიან ამოწმობას.

ამ მეთოდის გამოყენებით, გარდა გამდინარე წყლების გაწმენდისა, ერთდროულად ხდება მიღებული ამონიუმის სულფატის ხარისხის ამაღლებაც.

N. G. SIKHARULIDZE, M. S. MERABISHVILI, N. V. PILISHVILI,
N. V. JISHKARIANI, E. K. BAKHTADZE, G. S. MCHEDLISHVILI

PURIFICATION OF SEWAGE AT THE CAPROLACTAM
PRODUCTION BY NATURAL SORBENTS

Summary

A comparative study of the possibility of adsorption purification of sewage at the caprolactam production from organic admixtures by Gumbriyski bentonite, Dzegvi natural zeolite-clinoptilolite and Japanese infusorial earth was carried out and advantages of bentonites use for purification are shown.

High efficiency of ammonia sulphate purification, produced at the stage of oximation and neutralization of lactam — the raw material for caprolactam production at the Rustavi Chemical Works by bentonite of Gumbriyski deposit of the Georgian SSR, is shown.

The technological scheme of the continuous ladder adsorption purification of the mentioned solution by bentonite is recommended, which permits (at T:G=1:10) to reach the complete extraction of the organic admixtures already after the third stage of purification.

This method, in addition to sewage purification, gives an increase of the quality of the ammonia sulphate produced at this manufacturing.

1. Бехер Р. М., Федорова Л. Ф., Мостославский М. А., Захарова Э. К., Лаврикова Л. П., Мельниченко Г. Д. Сб. Охрана труда и техника безопасности, очистка сточных вод и отходящих газов в химической промышленности. Изд. НИИТЭХИМ, 2, 5, 1969.
 2. Лобашов К. А., Аланова Т. Г., Соколов В. П., Казаметкин Е. П., Литвинов Н. Р., Мейман С. Б. Журнал всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева, VI, 2, 173 (1961).
 3. Киселева Р. А., Дудкин М. С. Химическая промышленность, 1, 10, 743 (1966).
 4. Липицкий В. А. Сб. Охрана труда и техника безопасности, очистка сточных вод и отходящих газов в химической промышленности. Изд. НИИТЭХИМ, 2, 6, 1969.
 5. Уварова Э. И., Салькова А. А., Шатова Л. А., Голованова Э. В., Белобородова Л. Ф. Сб.: Охрана труда и техника безопасности, очистка сточных вод и отходящих газов в химической промышленности. Изд. НИИТЭХИМ, 2, 3, 1969.
 6. Волков Б. В., Ковпакова Р. Ф., Аленчикова В. Е., Мартыненко Л. А. Сб.: Исследования в области промышленного применения сорбентов. Изд. АН СССР, 140, М., 1961.
 7. Комаров В. С. Асорбционно-структурные, физико-химические и каталитические свойства глин Белоруссии. Изд. «Наука и Техника», Минск, 1970.
 8. Мерабишвили М. С. Bentonитовые глины. Госгеолтехиздат, М., 1962.
 9. Лурье Ю. Ю., Рыбникова А. И. Химический анализ производственных сточных вод, М., Изд. «Химия», 1974.
-

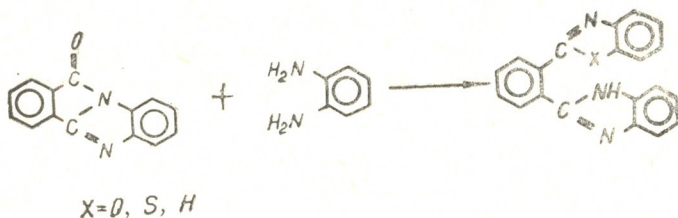
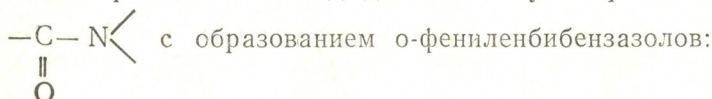
КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64:542.954

В. В. ҚОРШАК, А. Л. РУСАНОВ, С. Н. ЛЕОНТЬЕВА
 Т. К. ДЖАШИАШВИЛИ

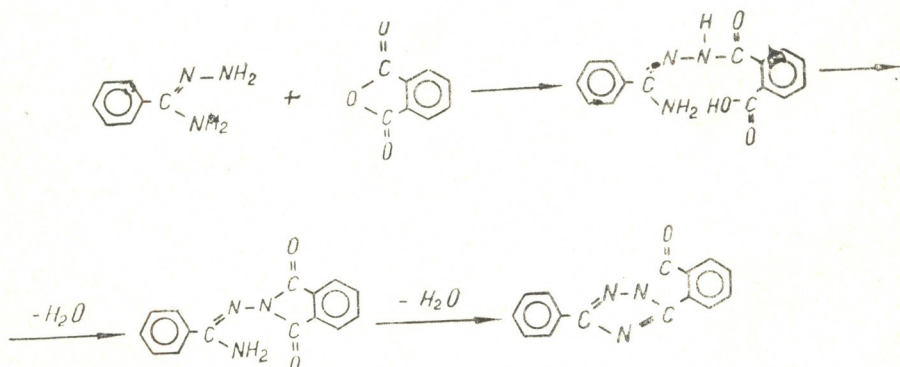
РАСЩЕПЛЕНИЕ 2-ФЕНИЛ-[5Н-S-ТРИАЗОЛО-(5,1-А)-ИЗОИНДОЛ-5-ОН]-А ПОД ДЕЙСТВИЕМ НУКЛЕОФИЛЬНЫХ АГЕНТОВ

Ранее было показано [1], что 1,2-бензоилен-бензимидазол претерпевает расщепление под действием нуклеофильных агентов по связи



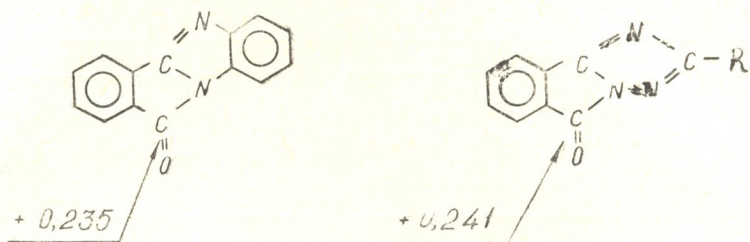
Эта реакция, обусловленная высоким положительным зарядом на атоме углерода карбонильной группы 1,2-бензоиленбензимидазола, особенно легко протекает в среде полифосфорной кислоты (ПФК).

В ходе данного исследования мы поставили своей целью определить, подвергается ли аналогичному расщеплению 2-фенил-[5Н-S-триазоло-(5,1-а)-изоиндол-5-он] (1) — новая гетероциклическая система, синтезированная нами путем взаимодействия бензамидраза со фталевым ангидридом:



Сравнение молекулярных диаграмм 1,2-бензоиленбензимидазола и (1), рассчитанных по методу ЛКАО МО в π-электронном приближении Хюккеля в лаборатории квантовой химии ИНЭОС АН СССР, показало,

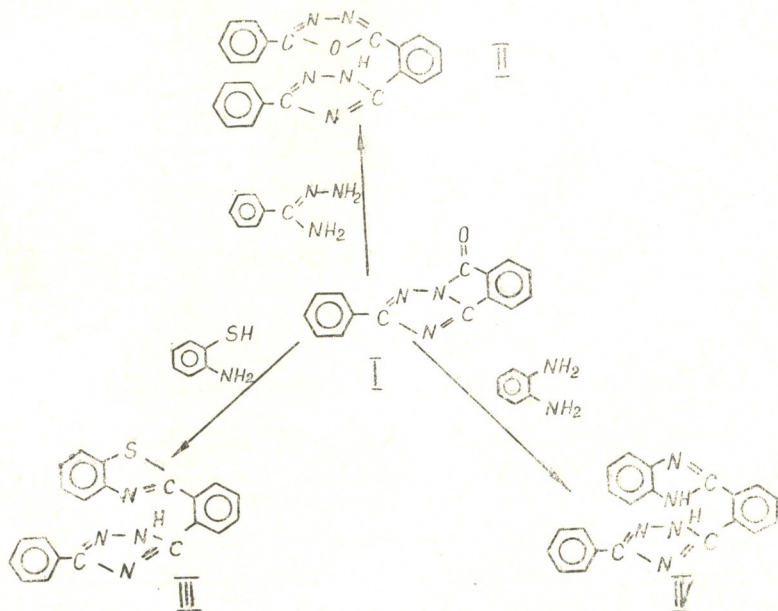
что положительный заряд на атоме углерода карбонильной группы (1) выше соответствующего заряда в 1,2-бензоилбензимидазола, что существенно облегчает протекание реакции расщепления гетероцикла.



В соответствии с ранее найденными условиями реакции [1], взаимодействие (1) с о-фенилендиамином, о-аминотиофенолом и бензамидразоном было осуществлено в среде ПФК в соответствии со следующей методикой: в трехгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную мешалкой и вводом аргона, помещали 0,01 моля (1), 0,01 моля нуклеофильного соединения и 30 мл 116%-ной ПФК. Реакционную смесь перемешивали при нагревании в инертной среде до 170—180° в течение 5—6 часов, после чего выдерживали при этой температуре в течение 10—12 часов. Реакционную смесь выливали в воду, нейтрализовали водным раствором бикарбоната натрия и подвергали очистке.

ИК-спектральный анализ продуктов реакции показал, что обработка (1) нуклеофилами сопровождается исчезновением дуплета максимумов поглощения, характерного для группы С=О (1) (1765—1795 см⁻¹) и появлением широкого максимума поглощения в области 2400—3200 см⁻¹, характерного для NH-группы S-триазольного цикла.

ИК-спектральные данные и данные элементного анализа (таблица) свидетельствуют о протекании реакции размыкания (1) и образовании не описанных ранее соединений — [1-(S-фенил-1,3,4-оксадиазол-2-ил)-2-(5-фенил-S-триазол-3-ил)-] бензола (II), [1-(бензтиазол-2-ил)-2-(5-фенил-S-триазол-3-ил)] бензола (III) и [1-бензимидазол-2-ил)-2-(5-фенил-S-триазол-3-ил)-] бензола (IV):



Некоторые характеристики продуктов расщепления (1) нуклеофильными реагентами

Соединение	Элементный анализ						Т. пл. °C	УФ-спектры*		Выход, %
	Вычислено, %			Найдено, %				λ_{\max} , нм	lg Σ	
	C	H	N	C	H	N				
II	72,32	4,13	19,17	73,22	4,91	18,80	185	278	4,7634	75
III	71,16	3,98	15,81	69,93	3,98	14,92	210	275	4,3222	85
IV	74,76	4,48	20,76	74,82	4,73	20,75	278	275	4,6628	87

* УФ-спектры сняты в 10^{-5} М H_2SO_4 .

Институт элементоорганических соединений АН СССР
Институт неорганической химии и
электрохимии АН СССР

Поступило 9.X.1975

3. კორშაკი, ა. რუსანოვი, ს. ლეონტიევა, თ. ჯაშიაშვილი

2-ფენილ-[5H-S-ტრიაზოლ-(5,1a)-იზოინდოლ-5-ონ]-ის გახლეჩის
ნუკლეოფილური აგენტების ზემოქმედებით

რეზიუმე

შესწავლილია სინთეზირებული ახალი ჰეტეროციკლური სისტემის 2-ფენილ. [5H-S-ტრიაზოლ — (5,1 a) — იზოინდოლ-5-ონ]-ის გახლეჩის რეაქციები.

ნუკლეოფილურ ნაერთებად გამოყენებულია ბენზამიდრაზონი, ო-ფენილენდამინი და ო-ამინოთიოფენოლი.

რეაქციის შედეგად მიღებულია:

[1—(5-ფენილ—1, 3, 4-ოქსადაზოლ—2-ილ)—2—(5-ფენილ,S-ტრიაზოლ—3-ილ)—]ბენზოლი, [1—(ბენზიმიდაზოლ—2-ილ)—2 (S-ტრიაზოლ—3-ილ)—] ბენზოლი და [1—(ბენზთიაზოლ—2-ილ)—2—(5-ფენილ—S-ტრიაზოლ—3-ილ)—] ბენზოლი.

მიღებული ნაერთები დახასიათებულია ელემენტური, იწ- და უფ- სპექტრალური ანალიზის მონაცემებით.

V. V. KORSHAK, A. L. RUSANOV, S. N. LEONTIEVA, T. K. JASHIASHVILI

SPLITTING OF 2-PHENYL-[5H-S-TRIAZOLE-(5,1-a)-
-ISOINDOLE-5-ON) BY ACTING OF NUCLEOPHILIC AGENT

Summary

The reactions of splitting of a new synthesized heterocyclic system—
—2-phenyl-[5H-S-triazole-(5,1-a)-isoindole-5-ON] were studied.

Benzamidrazon O—phenylendiamin and O—aminotiophenol were taken as a nucleophilic combination.

As a result of the reaction there were obtained:

[1—(5—phenil—1, 3, 4—oxadiazole—2—IL)—2—(5—phenil—S—triazole—3—IL)—] benzene

[1—(benzimidazol—2—IL)—2—(S—triazole—3—IL)—] benzene
and

[1—(benztiazol—2—IL)—2—(5—phenyl—S—triazole—3—IL)—] benzene.

The obtained products of the reactions were characterized by the data of element, IR—and UV—spectral analyses.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Коршак В. В., Кронгауз Е. С., Травникова А. П., Русанов, ХГС, 247 (1972).
-



ნ. ი. მუსხელიშვილის ნათელ ხსოვნას

ა. წ. 15 ივლისს უცრად გარდაიცვალა 86-ე წელში მყოფი, გამოჩენილი მეცნიერი, ჩვენი დროის ერთ-ერთი უდიდესი მათემატიკოსი და მექანიკოსი, საბჭოთა მექანიკოსთა ნაციონალური კომიტეტის თავმჯდომარე, მსოფლიოში აღიარებული ქართული მათემატიკური სკოლის მეთაური, საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის პირველი პრეზიდენტი, რომელიც ოცდაათ წელზე მეტ ხანს უცვლელად იმყოფებოდა ამ პოსტზე, სოციალისტური შრომის გმირი, სსრკ-ის სახელმწიფო პრემიათა ლაურეატი, საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის საპატიო პრეზიდენტი, აკადემიკოსი ნიკოლოზ ივანეს-ძე მუსხელიშვილი.

მათემატიკური მეცნიერებისათვის მძიმე დანაკლისი იყო ნ. მუსხელშვილის სახით ისეთი აღამიანის დაკარგვა, რომელმაც ფასდაუდებელი წვლილი შეიტანა თანამედროვე მათემატიკისა და მექანიკის თეორიულ და გამოყენებით პრობლემების კვლევათა განვითარებაში.

1914 წელს, პეტერბურგის უნივერსიტეტის დამთავრების შემდეგ, ნ. მუსხელიშვილი დატოვებულ იქნა კათედრაზე სამეცნიერო-პედაგოგიურ მოღვაწეობისათვის. რამდენიმე წლის შემდეგ იგი ჩამოდის თბილისში, სადაც 1920 წლიდან ასწავლის და ეწევა სამეცნიერო და

სამეცნიერო-ორგანიზაციულ მუშაობას თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტში და პოლიტექნიკურ ინსტიტუტში. შემდეგ მთელი მისი შემოქმედებითი მოღვაწეობა დაკავშირებული იყო სსრკ-ის და საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიებთან.

შესანიშნავი სამეცნიერო მოღვაწეობისათვის მათემატიკისა და მექანიკის დარგში, 1933 წელს ნ. მუსხელიშვილი არჩეული იყო სსრკ-ის მეცნიერებათა აკადემიის წევრ-კორესპონდენტად, ხოლო 1939 წელს ამავე აკადემიის ნამდვილ წევრად. მისმა უდიდესი მნიშვნელობის შრომებმა დრეკადობის თეორიაში, ინტეგრალურ განტოლებათა თეორიაში და მათემატიკისა და მექანიკის სხვა დარგებში, ფართო აღიარება ჰპოვეს როგორც სსრკ-ში, ისე საზღვარგარეთ. იგი იყო არჩეული მთელი რიგი უცხოეთის აკადემიებისა და სამეცნიერო საზოგადოებათა წევრად.

სამეცნიერო მოღვაწეობას ნ. მუსხელიშვილი ათავსებდა აქტიურ მონაწილეობასთან ჩვენი ქვეყნის სახელმწიფო და საზოგადოებრივ ცხოვრებაში. მას ირჩევდნენ სსრკ-ის და საქართველოს სსრ უმაღლესი საბჭოს დეპუტატად, საქართველოს კომპარტიის ცკ-ის წევრად. კომუნისტურმა პარტიამ და საბჭოთა მთავრობამ ღირსეულად დააფასეს ნ. მუსხელიშვილის მრავალმხრივი სამეცნიერო, პედაგოგიური და საზოგადოებრივი მოღვაწეობა, იგი დაჯილდოვებული იყო ლენინის ექვსი ორდენით, ოქტომბრის რევოლუციის, შრომითი წითელი დროშის ორდენებით, მრავალი მედლებით, მას მიენიჭა სოციალისტური შრომის გმირის მაღალი წოდება.

იყო-რა დიდ ხანს საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის პრეზიდენტად, ნ. მუსხელიშვილი დიდ ყურადღებას აქცევდა ქიმიური მეცნიერების განვითარებას როგორც აკადემიის სისტემაში, ისე საერთოდ რესპუბლიკაში. ჯერ კიდევ საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის დაარსებამდე იგი ერთ-ერთი მთავარი ინიციატორი იყო ქიმიის დარგში სამეცნიერო-კვლევითი კერის შექმნისა საქართველოში, რისთვისაც მეტად აქტიური მონაწილეობა მიიღო პ. მელიქიშვილის მოწაფის, აკადემიკოს ლ. პისარჟევსკის მოწვევაში სამუშაოდ საქართველოში. უკანასკნელმა შექმნა თბილისში, პირველად ჩვენს რესპუბლიკაში, პ. მელიქიშვილის სახელობის სამეცნიერო-კვლევითი ქიმიის ინსტიტუტი. ამ ინსტიტუტის ბაზაზე შემდეგში ჩამოყალიბდა კიდევ რიგი ინსტიტუტები: მეტალურგიის, არაორგანული და ელექტროქიმიის, სამთო მექანიკის. ნ. მუსხელიშვილმა ხელი შეუწყო საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიაში ქიმიისა და ქიმიური ტექნოლოგიის განყოფილების ჩამოყალიბებას.

ეს ინსტიტუტები თავის ყოველდღიურ მოღვაწეობაში ყოველთვის გრძნობდნენ მეგობრულ ზრუნვას და ყურადღებას ნ. მუსხელიშვილის მხრიდან, როგორც აკადემიის ხელმძღვანელისაგან. მისი უშუალო ხელშეწყობით საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის ქიმიის პროფილის ინსტიტუტებმა მიაღწიეს მნიშვნელოვან წარმატებებს თავიანთ სამეცნიერო მოღვაწეობაში. საკმარისია გავიხსენოთ კვლევითი სამუშაოების თეორიული და პრაქტიკული შედეგები, რომ ნათელი გახდეს მოღვაწეობის მასშტაბი და მრავალმხრივი ხასიათი ქიმიური პროფილის ინსტიტუტებისა, რომელთაც გაამართლეს ნდობა და მათზე ზრუნვა მარად დაუვიწყარი და საყვარელი ნიკო მუსხელიშვილისა.

სსრკ-ს ამ კეთილშობილი, ფაქიზი გრძნობისა და სათნო აღამიანისა, როგორც ყოველთვის იყო ნ. მუსხელიშვილი, სამუდამოდ დარჩება ჩვენი რესპუბლიკის ქიმიკოსთა გულში — მკვლევარებისა და პედაგოგებისა, რომლებიც ანვითარებენ ქიმიურ მეცნიერებას ჩვენი ხალხის საკეთილდღეოდ.

СВЕТЛОЙ ПАМЯТИ Н. И. МУСХЕЛИШВИЛИ

15 июля с. г., на 86 году жизни скоропостижно скончался выдающийся ученый, один из крупнейших математиков и механиков нашего времени, председатель Советского национального комитета механиков, глава всемирно признанной грузинской математической школы, первый президент Академии наук Грузинской ССР, бесценно пробывший на этом посту более тридцати лет, Герой Социалистического Труда, лауреат государственных премий СССР, почетный президент АН Грузинской ССР, академик Николай Иванович Мухелишвили.

В лице Н. И. Мухелишвили математическая наука понесла тяжелую утрату, лишившись ученого, внесшего неоценимый вклад в развитие исследований по теоретическим и прикладным проблемам современной математики и механики.

Окончив в 1914 г. Петербургский университет и будучи оставлен при кафедре для научно-педагогической деятельности, Н. И. Мухелишвили несколько лет спустя переезжает в Гбилиси и с 1920 года преподает и ведет научную и научно-организационную работу в Тбилиском государственном университете и Политехническом институте. В дальнейшем вся его творческая деятельность была связана с Академией наук СССР и Академией наук Грузинской ССР.

За выдающиеся научные достижения в области математики и механики в 1933 году Н. И. Мухелишвили был избран членом-корреспондентом АН СССР, а в 1939 году — действительным членом АН СССР. Его замечательные работы по теории упругости, теории интегральных уравнений и в других областях математики и механики получили широкое признание как в СССР, так и за рубежом. Он был избран членом ряда иностранных академий и научных обществ.

Научную деятельность Н. И. Мухелишвили совмещал с активным участием в государственной и общественной жизни нашей страны. Он избирался депутатом Верховного Совета СССР и Грузинской ССР, членом ЦК Компартии Грузии. Коммунистическая партия и Советское правительство высоко оценили многогранную научную, педагогическую и общественную деятельность Н. И. Мухелишвили. Он был награжден шестью орденами Ленина, орденами Октябрьской Революции, Трудового Красного Знамени и многими медалями, ему было присвоено высокое звание Героя Социалистического Труда.

Будучи долгое время президентом АН Грузинской ССР, Н. И. Мухелишвили большое внимание уделял развитию химической науки как в системе академии, так и вообще в республике. До организации АН СССР он был одним из основных инициаторов создания в Грузии первого очага научно-исследовательских работ по химии, приняв самое активное участие в приглашении ученика П. Г. Меликишвили академика Л. В. Писаржевского на научную работу в Грузию. Последним был организован в Тбилиси первый в нашей республике научно-исследовательский химический институт (НИХИ им. П. Г. Меликишвили), на базе которого в дальнейшем сформировался еще ряд институтов: металлургии, электрохимии и неорганической химии, горной механики. Н. И. Мухелишвили способствовал организации Отделения химии и химической технологии в АН СССР.

В своей повседневной деятельности все вышеперечисленные институты постоянно чувствовали дружескую заботу и внимание со стороны Н. И. Мухелишвили как руководителя Академии. При его непосредственном содействии институты химического профиля АН СССР добились важных успехов в своей научной деятельности. Достаточно упомянуть ряд теоретических и практических результатов выполненных исследова-

гельских работ, чтобы составить себе представление о внушительном масштабе и многостороннем характере деятельности институтов химического профиля, оправдавших доверие и заботу о них вечно незабвенного Н. И. Мухелишвили.

Память об этом благородном, чутком и отзывчивом человеке, каким всегда являлся Н. И. Мухелишвили, навсегда останется в сердцах химиков нашей республики — исследователей и педагогов, развивающих химическую науку на благо нашего народа.

ХРОНИКА

СОВЕТСКО-БОЛГАРСКИЙ СИМПОЗИУМ ПО ИССЛЕДОВАНИЮ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ

Симпозиум был создан Академией наук Грузинской ССР (Отделение химии и химической технологии) и Научным Советом по адсорбентам ООТХ АН СССР и проведен в г. Тбилиси 29—31 октября 1976 г.

В работе Симпозиума участвовало 157 представителей академических и отраслевых институтов, ВУЗ-ов и промышленности и сельского хозяйства СССР и Болгарской Народной республики из 22 городов (Москва, Софии, Ленинграда, Киева, Минска, Баку, Еревана, Владивостока, Казани, Перьми, Южно-Сахалинска, Сумгата, Ташкента и др.).

Активное участие в работе Симпозиума приняли грузинские ученые (Институт физической и органической химии им. П. Г. Меликишвили АН ГССР, Геологический институт АН ГССР, Кавказский институт минерального сырья, Тбилисский государственный университет, Грузинский политехнический институт)

Было заслушано 60 докладов и сообщений, посвященных изучению структуры, геолого-минералогических, адсорбционных, каталитических, ионнообменных и хроматографических свойств природных цеолитов, возможности применения природных цеолитов в различных областях народного хозяйства. По доложенным работам развернулась оживленная дискуссия.

В работе Симпозиума, который, в основном, был химико-технологического профиля, активное участие приняли геологи.

С большим интересом были заслушаны доклады Б. С. Алексеева и Э. Г. Джуровой (Софийский университет, БНР), Схиртладзе Н. И., Гвахария Г. В. (Геологический институт АН ГССР), С. И. Шуменко (Харьковский государственный университет), посвященные описанию месторождений и морфологическим особенностям природных цеолитов Болгарии и Советского Союза.

Симпозиум открылся вступительным словом председателя Научного Совета по адсорбентам ООТХ АН СССР, академика М. М. Дубинина, показавшим в своем выступлении, что возросший в последнее время интерес к природным цеолитам вызван тем, что по ряду физико-химических показателей они не уступают синтетическим образцам. При этом, конечно синтетические и природные цеолиты имеют свои определенные и широкие перспективы практического использования.

Далее с докладом о физико-химических свойствах и области применения природных цеолитов выступил академик АН ГССР Г. В. Цицишвили (Институт физической и органической химии АН ГССР). Он отметил, что широкое распространение природных цеолитов во многих странах мира и большие перспективы их применения придают международный характер этой проблеме.

Значительный раздел Симпозиума был посвящен изучению закономерностей адсорбции и десорбции паров воды, азота, кислорода, хлора, окислов азота и других соединений на природных цеолитах, в основном, клиноптилолитсодержащих туфоз различных месторождений Советского Союза и Болгарии.

Много интересных докладов было представлено по изучению ионообменных свойств природных цеолитов по отношению к различным элементам, например, к таким, как галлий, свинец, стронций, медь, кобальт и др. (Л. Д. Филизова, Г. Д. Градев (БНР), Н. Ф. Челищев, Ф. И. Броучек, В. Д. Эристави (СССР)).

В других докладах была показана возможность использования природных цеолитов в практике газовой хроматографии для разделения газовых систем.

Особо следует выделить работы, свидетельствующие о возможности промышленного использования природных цеолитов для осушки, очистки, отбензинования и в других технологических процессах (Т. Г. Плаченов, Н. В. Кельцев, П. Г. Романков, В. Д. Лукин, И. П. Мамедов, Р. А. Багиров, Л. Ш. Малкин, Н. С. Торочешников).

Симпозиум показал, что в СССР и БНР проводятся важные работы по поискам цеолитосодержащих горных пород, изучению их физико-химических и технологических свойств и установлению возможных областей их практического применения.

Участники Симпозиума отметили, что цеолиты природного происхождения представляют собой ценные и дешевые пористые тела, позволяющие при их практическом использовании в народном хозяйстве дать большой экономический эффект, обеспечить весомый вклад в дело научно-технического прогресса к чему призывают ученые решения XXV съезда КПСС и XI съезда Болгарской Коммунистической партии.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ ЗА 1976 ГОД

- Абуладзе Н. А., № 2, 151
Агладзе Р. И., № 2, 186; № 4, 361
Агнишвили Л. Д., № 4, 341
Алания М. Д., № 1, 31
Андроникашвили Т. Г., № 2, 192; № 3, 240; № 3, 276; № 4, 327
Арешидзе Х. И., № 1, 27; № 2, 109; № 3, 222
Балахванцева Т. Н., № 2, 165
Бахтадзе Э. И., № 4, 370
Багратишвили Г. Д., № 4, 354
Баджадзе Ж. И., № 4, 354
Бахтуридзе Г. Ш., № 3, 247
Беридзе Л. А., № 3, 227
Брегвадзе У. Д., № 1, 89
Броучек Ф. И., № 1, 82; № 2, 181; № 3, 276; № 4, 295
Бурджанадзе М. Н., № 3, 240
Гаджиев М. К., № 1, 27; № 3, 222
Габисиани Л. Г., № 1, 76
Габададзе Т. Г., № 3, 267
Гвердцители И. М., № 3, 215
Гегенава Т. Г., № 3, 259
Гзиришвили Т. Г., № 2, 165
Гигаური Р. Д., № 2, 115
Гогоадзе Н. Г., № 1, 22
Голубев В. С., № 1, 64
Гонишвили Л. Ш., № 1, 72
Гомелаური Э. С., № 2, 136
Горелашвили Н. П., № 3, 215
Гогичадзе Д. Л., № 4, 361
Грибкова П. Н., № 4, 313
Гудушаური Ц. Н., № 3, 276
Гугуნიшвили Г. Г., № 4, 341
Давиташвили Е. Г., № 3, 203
Дашинани Н. Ф., № 2, 157
Девдариани О. Г., № 2, 128; № 3, 282
Деметрашвили Е. Д., № 4, 305
Деметрашвили Д. Е., № 4, 354
Джапаридзе Г. А., № 1, 56
Джапаридзе К. Г., № 2, 136; № 3, 210
Джапаридзе Л. Н., № 1, 72; № 2, 147; № 3, 255; № 3, 273
Джапаридзе Ш. С., № 2, 151
Джашишвили Т. К., № 1, 39; № 2, 103; № 2, 189; № 4, 376
Джалишвили М. Н., № 2, 186
Джишқариани Н. Л., № 4, 370
Джабишвили Н. А., № 3, 203
Долидзе С. В., № 2, 147; № 3, 255
Догонадзе Л. Д., № 2, 181
Доксупуло Т. П., № 3, 215
Долаберидзе Н. М., № 3, 240
Загю Т. Н., № 1, 7
Инджия М. А., № 2, 115
Иоселиани Д. К., № 2, 109
Иоселиани К. Б., № 3, 247
Исирикян А. А., № 2, 128
Кахадзе А. Э., № 2, 151
Каргаретели Л. Н., № 3, 203
Кашия Л. Д., № 4, 305
Кварацхелия Р. К., № 1, 50; № 2, 140
Кварацхелия Л. Д., № 4, 305
Кемертелидзе Э. П., № 1, 31; № 2, 119
Кереселидзе М. К., № 1, 39; № 2, 189
Комиссаренко Н. Ф., № 1, 31
Коршак В. В., № 1, 39; № 2, 103; № 2, 189; № 4, 313; № 4, 376
Крупенникова А. Ю., № 3, 240
Кутателадзе М. К., № 3, 227
Кутателадзе К. С., № 3, 267
Ландия М. В., № 3, 203
Лежава Т. И., № 2, 157
Леонтьева С. Н., № 2, 103; № 4, 376
Ломтадзе О. Д., № 4, 321
Маглакелидзе Д. Л., № 1, 76
Майсурадзе В. Р., № 3, 273
Марчилашвили К. М., № 3, 282
Мампория Г. Ш., № 4, 361
Махароблишвили Н. Г., № 1, 64
Мачаидзе З. И., № 1, 60
Мачавариани Т. А., № 4, 321
Мдивнишвили О. М., № 2, 176; № 4, 350
Меладзе К. Г., № 2, 157
Мерабишвили М. С., № 4, 370
Мжаванадзе И. А., № 3, 210
Мзареулишвили Н. В., № 1, 14
Мирианашвили М. В., № 1, 82
Микадзе Л. А., № 4, 313
Мониава И. И., № 2, 119

- Мушкудiani З. А. № 1, 76
Мчедlishvili Г. С., № 4, 370
- Надарейшвили А. И., № 4, 334
Натидзе В. П., № 1, 14
- Одилавадзе Л. Н., № 4, 305
Осипова Н. А., № 2, 192; № 4, 327
- Папава Г. Ш., № 3, 227
Павлова С. А., № 4, 313
Перова В. В., № 1, 7
Пиличшвили Н. В., № 4, 370
Пирцхалава Н. И., № 1, 60
Полубоярцева Л. А., № 3, 263
Пурицхванидзе Т. А., № 3, 263
- Рейфер А. А., № 3, 263
Рижамадзе М. В., № 2, 165
Русанов А. Л. № 1, 39; № 2, 103; № 2, 189; № 4, 313; № 4, 376
Рухадзе Д. А., № 1, 7
- Сабелашвили Ш. Д., № 2, 192; № 4, 327
Сидамонидзе Ш. И., № 1, 44; № 2, 128; № 3, 282
Сихарулидзе Н. Г., № 4, 370
Смыкова С. В., № 2, 186
Старков Е. Н., № 3, 263
Сурмава Г. М., № 2, 170
Сурмава Б. М., № 2, 170
- Табашидзе Н. И., № 3, 234
Тавадзе Ф. Н., № 1, 76; № 2, 170; № 3, 263
Туркадзе Г. Г., № 4, 350
- Угулава М. М., № 2, 115
Уридия Л. Я., № 2, 176
- Цагарели Г. А., № 1, 72
Цвенишвили В. Ш., № 1, 86
Центовский В. М., № 1, 60
Цицишвили Г. В., № 1, 44; № 2, 128; № 2, 192; № 3, 240; № 3, 276; № 4, 327
- Цинцкаладзе З. П., № 1, 44
Цискаришвили П. Д., № 3, 227
Цкитишвили М. Д., № 3, 263
- Чагулов В. С., № 1, 56
Чахунашвили Т. А., № 3, 273
Чернокальский Б. Д., № 2, 115
Чивадзе Г. О., № 1, 109
Чихладзе Т. М., № 4, 321
Чубабрия М. Я., № 3, 210
Шавладзе Д. М., № 1, 44
Шатирашвили Э. Г., № 1, 7
Шенгелия И. Б., № 1, 76
Шихашвили В. А., № 2, 151
Шишнияшвили М. Е., № 4, 305
- Эдилашвили И. Л., № 3, 247
Эристави В. Д., № 1, 64

СОДЕРЖАНИЕ ЗА 1976 г.

№ 1

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Перова В. В., Загю Т. Н., Рухадзе Д. А., Шатиришвили Э. Г. Исследование химических превращений при термообработке марганцевых агломератов	7
Мзареулишвили Н. В., Натидзе В. П. О взаимодействии ионов эрбия с карбонатами натрия и цезия	14
Гогадзе Н. Г. Некоторые закономерности в системах «фторид щелочноземельных металлов — фторид Р.З.Э.»	22

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Арешидзе Х. И., Гаджиев М. К. Превращение тиофенола, фенилметантиола, дифенилсульфида и 1,3-дифенилтиапропана-2 в присутствии природного алюмосиликата	27
Алания М. Д., Комиссаренко Н. Ф., Кемертелидзе Э. П. Фитохимическое исследование астрагалов флоры Грузии	31
Коршак В. В., Русанов А. Л., Кереселидзе М. К., Джашиашвили Т. К. Синтез и исследование бензо-ди-(S-гриазоло-пиримидиновых систем	39

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Цицишвили Г. В., Сидамонидзе Ш. И., Шавладзе Д. М., Цинцкаладзе З. П. Исследование адсорбции аммиака на декатионированных формах цеолита типа X.	44
Кварацхелия Р. К. О полярнографическом поведении гидроксилamina на твердых микроэлектродах	50
Джапаридзе Г. А., Чугулов В. С. Влияние некоторых физико-химических параметров на оптические свойства полимерных световодов	56
Пирцхалава Н. И., Центовский В. М., Мачаидзе З. И. Электропроводность растворов галогенидов щелочных металлов в изпропаноле	61
Махароблишвили Н. Г., Голубев В. С., Эристави В. Д. Исследование динамики осадочной сорбции при наличии гидролиза в растворе	64

ТЕХНОЛОГИЯ

Джапаридзе Л. Н., Цагарели Г. А., Гониашвили Л. Ш. Влияние примеси ионов железа на процесс получения электролитической двуокиси марганца на титановых анодах	72
Тавадзе Ф. Н., Габисиани А. Г., Мушкудиани З. А., Маглакелидзе Д. Л., Шенгелия И. Б. Влияние алюминия на качество малоуглеродистого стального слитка	76

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Броучек Ф. И., Мирианашвили М. В. Сорбция ниобия (V) и вольфрама (VI) из виннокислых растворов на ЭДТА-формах анионитов	82
Цвенишвили В. Ш. О механизме электрохимического восстановления бромпроизводных бенз-2,1,3-тиадиазола	86
Брегвадзе У. Д. Действие γ -излучения на гераниол	89

ХРОНИКА

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Коршак В. В., Русанов А. Л., Леонтьева С. Н., Джашиашвили Т. К. Синтез и исследование гетероциклических систем на основе бензамидразона и циклических ангидридов ароматических поликарбонатовых кислот 103
- Арешидзе Х. И., Чивадзе Г. О., Иоселиани Д. К. Дегидрогенизация этанола на медных и серебряных катализаторах 109
- Гигаури Р. Д., Инджия М. А., Чернокальский Б. Д., Угулава М. М. Алкилирование ди-о-толилалкиларсинов 115
- Мониава И. И., Кемертелидзе Э. П. Флавоноиды некоторых представителей рода *Opobrychis adans* флоры Грузии 119

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Цицишвили Г. В., Девдариани О. Г., Исирикян А. А., Сидамонидзе Ш. И. Исследование энергетики сорбционных процессов методом Тиана. Теплота адсорбции пропана на цеолитах NaX и KL 128
- Джапаридзе К. Г., Гомелаури Э. С. Одновременное действие ультрафиолетовых и видимых лучей на растворы спирохромонов 136
- Кварацхелия Р. К. Механизм электрохимического восстановления нитрат-иона 140
- Джапаридзе Л. Н., Долидзе С. В. Катодная поляризация воздушно-окисленного титана 147
- Кахадзе А. Э., Абуладзе И. А., Шихашвили В. А., Джапаридзе Ш. С. Адсорбция толуола на ртути из гликолевых растворов 151
- Лежава Т. И., Дашниани Н. Ф., Меладзе К. Г. О влиянии концентрации водородных ионов на механизм разряда ионов меди (II) 157
- Гзиришвили Т. Г., Рижамадзе М. В., Балахванцева Т. Н. К вопросу двумерной конденсации на ядрах кристаллизации 165

ТЕХНОЛОГИЯ

- Тавадзе Ф. Н., Сурмава Г. М., Сурмава Б. М. Авторадиографическое исследование и испытание на эффект Ребиндера сплавов железо-хром и железо-никель 170
- Мдивнишвили О. М., Уридия Л. Я. Получение синтетических цеолитов на основе диатомита и алюмината натрия 176

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

- Броучек Ф. И., Догонадзе Л. Д. Сорбция бериллия на анионитах, модифицированных анионами ЭДТА 181
- Агладзе Р. И., Джалиашвили М. Н., Смыкова С. В. Изучение фазовых превращений в окисном сырье для синтеза Mn-Zn-феррита в процессе его ферритизации 186
- Коршак В. В., Русанов А. Л., Кереселидзе М. К., Джашиашвили Т. К. Синтез S-триазолохинозолинов 189
- Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г., Осипова Н. А., Сабелашвили Ш. Д. Хроматографические свойства сереброзамещенной формы эрионита 192

ХРОНИКА

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Джабишвили Н. А., Давиташвили Е. Г., Каргаретели Л. Н., Ландия М. В. О взаимодействии окиси лютеция с ортофосфорной кислотой 203

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Джапаридзе К. Г., Чубабрия М. Я., Мжаванадзе И. А. Исследование побочных продуктов, образующихся при синтезе симметричных спирохромонов 210
389

Гвердцители И. М., Доксупло Т. П., Горелашвили Н. П.	
Взаимодействие 1,4-бис-дигидросилил-бензолов с пропаргиловым спиртом	215
Гаджиев М. К., Арешидзе Х. И. Взаимодействие хлорбензола с серо	216
водородом в присутствии катализаторов	217
Беридзе Л. А., Папава Г. Ш., Кутателадзе М. К., Цискаришви	
ли П. Д. Ароматические полисульфоксиды с кардами норборнанового	227
типа	
Табашидзе Н. И. Синтез производных ретена	234

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Крупенникова А. Ю., Цицишвили Г. В., Андроникашвили	
Т. Г., Долаберидзе Н. М., Бурджанадзе М. Н. Метод фото-	240
метрии пламени в исследовании цеолитов	
Эдилашвили И. Л., Йоселкани К. Б., Бахтуридзе Г. Ш. О ме-	
ханизме антиокислительного действия N, N, N', N'-тетраметил-4,4'-диа-	247
минодифенилметана на фотохимические превращения минеральных масел	
Джапаридзе Л. Н., Долидзе С. В. О механизме катодного восстано-	255
вления MnO_2 в сернокислых растворах	
Гегенава Т. П. Кинетическая модель реакции гидрирования ацетона на	
никелевом катализаторе в области обратимости процесса	259

ТЕХНОЛОГИЯ

Полубоярцева Л. А., Рейфер А. А., Тавадзе Ф. Н., Цкитишви	
ли М. Д., Пурцхванидзе Т. А., Старков Е. Н. Коррозионная	263
стойкость некоторых сталей в алюминатно-щелочных растворах	
Кутателадзе К. С., Габададзе Т. Г. Исследование процессов, проис-	
ходящих при схватывании и твердении алунитовых напрягающих це-	267
ментов	

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Майсурадзе В. Р., Чахунашвили Т. А., Джапаридзе Л. Н.	
Коррозионная стойкость некоторых нержавеющей сталей в подкислен-	273
ных растворах сернокислого марганца	
Гудушаури Ц. Н., Броучек Ф. И., Цицишвили Г. В., Андро-	
никашвили Т. Г. Изучение сорбции ионов меди, никеля и кобальта	276
на клиноптилолите	
Сидамонидзе Ш. И., Девдариани О. Г., Марчилашвили К. М.	
О подвижности молекул пропана, адсорбированных на синтетическом	282
цеолите типа L	

ХРОНИКА

აზტორთა სსუშრალღეგოდ

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

პერიოდულად თავსდება მოკლე ქრონიკა რესპუბლიკაში ჩატარებული კონფერენციების, ათობირების, 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 რეფერატი არ უნდა აღემატებოდეს არაპორტატულ 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 (კათედრის, განყოფილების, ლაბორატორიის) გადაწყვეტილებით მის გამოქვეყნებაზე, საექსპერტო კომისიის დასკვნით და საავტორო ცნობებით.

პირველ გვერდზე ზემო მარცხენა კუთხეში დასმული უნდა იყოს უნივერსალური ათობითი კლასიფიკაციის ინდექსი, ხოლო ზემო მარჯვენა კუთხეში კი მიეთითოს ჟურნალის განყოფილება, რომელშიც უნდა მოთავსდეს წერილი, ავტორების ინიციალები, გვარები და წერილის დასახელება მოთავსდეს ტექსტის წინ. სტატიის ბოლოს, მარცხნივ აღინიშნება დაწესებულება, სადაც შესრულდა შრომა. წერილის 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 ნაწილს 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 დასათაურდეს.

6. ფორმულები და ასოითი აღნიშვნები ჩაწერილი უნდა იყოს გარკვევით, ხელით, შავი მელნით ან ტუშით. განსაკუთრებული ყურადღება უნდა მიექცეს ინდექსებისა და ხარისხის მაჩვენებლების გულდასმით გამოსახვას. შეცდომის თავიდან ასაცილებლად მკაფიოდ უნდა იქნეს განსხვავებული ლათინური ალფაბეტის მთავრული და არამთავრული ასოები. მთავრულ ასოებს უნდა გაეყვას 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 ფურცლებზე. დამოწმებული ავტორების გვარები წერილის ტექსტში მოცემული უნდა იყოს ძირითადი ტექსტის ტრანსკრიპციით, ხოლო ლიტერატურის ნუსხაში კი — ორიგინალური ტრანსკრიპციით.

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

გამოუქვეყნებელი სტატიების ციტირება (გარდა დისერტაციებისა) დაუშვებელია.

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

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

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

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

ავტორს უფასოდ ეძლევა თავისი წერილის 12 ამონაბეჭდი.

რედაქციის მისამართი:

380060, თბილისი-60, კუტუზოვის ქ., № 19, ოთახი 16.

ტელ. 37-93-82

Адрес редакции:

380060, Тбилиси-60, ул. Кутузова, 19, комната 16.

тел. 37-93-82

Корректор М. Брегвадзе

Сдано в набор 29.9.1976; подписано к печати 7.12.1976; формат
бумаги $70 \times 108^{1/16}$; бумага № 1; печатных л. 9,1; уч.-изд. л. 7.49
УЭ 11462; тираж 1300 экз.; заказ 3076;

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
Типография АН Груз. ССР, Тбилиси 380060, ул. Кутузова, 19

0 76/9



Цена 70 коп.

Индекс 76203