

CHEMICAL SERIES

784-ქ
1986

ISSN-0132-0074
საქართველოს
აкадеმიის
ბიულეტენი

საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის ბიულეტენი

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИНСКОЙ ССР
PROCEEDINGS OF THE ACADEMY OF SCIENCES
OF THE GEORGIAN SSR

ბიულეტენი

სერია
СЕРИЯ

ХИМИЧЕСКАЯ

1986 N 3 - თბილისი - ტომი
TBILISI - TOM
VOL.

12





ქიმიის სერია СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ტომი 12, № 3
Том

ჟურნალი დაიბეჭდა 1975 წელს
Журнал основан в 1975 году

გამომცემლობა „მეცნიერება“ თბილისი
ИЗДАТЕЛЬСТВО «МЕЦНИЕРЕБА» ТБИЛИСИ 1986

რედაქციის მისამართი:

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

Адрес редакции:

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

Корректор К. Кантария

Сдано в набор 21.01.1986; подписано к печати 14.05.1986; формат
бумаги 70×108¹/₁₆; бумага № 1; высокая печать; усл. печ. л. 7,0; уч.-изд. л. 5,7;
УЭ 06691; тираж 1110; заказ 1619; цена 90 коп.

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

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

სარედაქციო კოლეგია

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

პასუხისმგებელი მდივანი ვ. შუბლაძე

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

Ответственный секретарь В. В. Шубладзе

EDITORIAL BOARD

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

Executive Secretary V. V. Shubladze

ჟურნალი გამოდის 3 თვეში ერთხელ
Журнал выходит раз в 3 месяца

შინაპარსი

პარაორგანული და ანალოზური ქიმია

დავითაშვილი ე., მოდებაძე მ. ნეოლიმის და მანგანუმის ერთდროული და- ლეწვა კალიუმისა და ამონიუმის ოქსალატებით	169
ვეველესიანი ლ., ხინთიბიძე ლ., აკიშოვი ე., ბუსევი ა. ვერცხლის- წყლის განსაზღვრა ქრომატოტურბიდიმეტრული მეთოდით ბუნებრივ ობიექ- ტებში	173
ბლექსევევა ტ., ტეპლიცაია თ., დელვიგი ი. კლინობტილოლითის შემ- ცველ ტუფებში პოლიციკლური არომატული ნახშირწყალბადების შემცველობის სპექტროფლუორიმეტრული განსაზღვრა	178

ფიზიკური ქიმია

დოლაბერძიძე ნ., ციციშვილი გ., კრუპენიკოვა ა. ცეოლითების გა- მოყენება წყალხსნარებიდან ამონიუმის იონების გამოსაყოფად	183
გოროდისკი ა., დოლონაძე რ., კარპოვი ი., კოლბასოვი გ., მარსაგიშვილი თ., სეკირინი ი., ტარანენკო ნ. ელექტრონულ- არადაბატური რეაქციის კინეტიკის კვლევა ობტყური მეთოდებით	190
ბარათაშვილი ი., ცაგარეიშვილი დ. არაორგანული კრისტალების იზო- ბარული და იზოქორული სითბოტყეადობების ფარდობის გაანგარიშება მათი თერმული გაფართოების მიხედვით	197
წვენიაშვილი ე., მალაშხია მ. დიარილეემენტოდიზოლების შედარებითი პოლაროგრაფიული გამოკვლევა	201
წიკლაური ო., ავალიანი ა., ჩუბრინი დ. ალუმინის ფტორნაერთების ელექტროაღდგენის მექანიზმისა და კინეტიკის შესწავლა KCl—NaCl-ის ლო- ბილში	210
სალდაძე კ., ყარაულაშვილი დ., კურცხალია ც., ნადირაშვი- ლი მ., არევაძე მ. იონგაცვლითი მემბრანების MA-40 და MK-40 გაჯირ- ჯების შესახებ ორგანულ გამხსნელებში	215

ბიჰელოგია

ბეჭაური ნ., შაქარაშვილი თ., გონიაშვილი ა., ანდლულაძე მ., ბეჭაური მ., დიდიძე ა., გვენცაძე ე. მინერალური ზეთი, რო- გორც ქიმიური ბოქოსა და ძაფის წარმოებისათვის საჭირო შემზეთავის კომ- პონენტები	219
გოგინაძე ლ., გაფრინდაშვილი ვ., ბერიკაშვილი ირ. ქალკობირი- ტის კონცენტრატისა და სერპენტინიტის ერთობლივი გამოწვა	226
კალანდია ი. სორბენტი ნახშირბადის დიოქსიდის, გოგირდწყალბადისა და გოგირ- დოვანი ანჰიდრიდისაგან აირების გამწმენდისათვის	230

მოკლე წერილები

გვერდწითელი მ., დევდარიანი რ. ორგანული ნერთებისა და რეაქციების ჩაწერის ალგებრული მეთოდი	233
ესართია ი., მუქბანიანი ო., ხანანაშვილი ლ., მელაძე ს., ქო- რავა ნ. თანაბრობერები გვერდითი ციკლური ფრაგმენტებით დიმიეთილსი- ლოქსანურ ჯაჭვში	235
არქშიძე ქრ., შეწირული გ. ფენოლისა და არომატული ნახშირწყალბადების ალკილირება იოდინი პექსილით	239



18236

СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Давиташвили Е. Г., Модебадзе М. Е. Совместное осаждение неодайма и марганца оксалатами калия и аммония	167
Гвелеснани Л. Т., Хиштибидзе Л. С., Акимов В. К., Бусев А. И. Определение ртути в природных объектах хроматотурбидиметрическим методом	171
Алексеева Т. А., Теплицкая Т. А., Дельвиг И. С. Спектрофлуориметрическое определение содержания полициклических ароматических углеводов в клиноптилолитсодержащих туфах	175

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

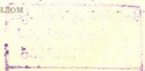
Долаберидзе Н. М., Цицишвили Г. В., Крупеникова А. Ю. Использование цеолитов для извлечения ионов аммония из водных растворов	180
Городыский А. В., Догонадзе Р. Р., Карпов И. И., Колбасов Г. Я., Марсагишвили Т. А., Секирин И. В., Тараненко Н. И. Исследование кинетики электронно-неадиабатических реакций оптическими методами	184
Бараташвили И. Б., Цагарейшвили Д. Ш. Расчет отношения изобарной и изохорной теплоемкостей неорганических кристаллов по их тепловому расширению	192
Цвенишвили В. Ш., Малашхия М. В. Сравнительное полярографическое исследование диарилэлементодиазолов	199
Циклаури О. Г., Авалиани А. Ш., Чуприн Д. А. Исследование механизма и кинетики процессов электровосстановления фторидных соединений алюминия в расплаве KCl—NaCl	204
Салдадзе К. М., Караулашвили Д. И., Курцхалия Ц. С., Надирашвили М. В., Аревадзе М. М. К вопросу набухаемости ионообменных мембран МА-40 и МК-40 в органическом растворителе	212

ТЕХНОЛОГИЯ

Бекаури Н. Г., Шакарашвили Т. С., Гоинашвили А. Ш., Андгуладзе М. К., Бекаури М. Н., Дидидзе А. В., Гвенцадзе Э. В. Минеральное масло в качестве компонента замазливателя в производстве химических волокон и нитей	217
Гогичадзе Л. Д., Гаприндашвили В. Н., Берикашвили И. Г. Совместный обжиг халькопиритного концентрата и серпентинита	222
Каландия И. А. Сорбент для очистки газов от диоксидов углерода, сероводорода и сернистого ангидрида	227

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Гвердцители М. И., Девдарнани Р. О. Алгебраический метод записи органических соединений и реакций	231
Эсартия И. Г., Мукбаниани О. В., Хананашвили Л. М., Меладзе С. М., Коява Н. А. Сополимеры с боковыми циклическими образованиями в диметилсилоксановой цепи	234
Арешидзе Х. И., Шецирули Г. И. Алкилирование фенола и ароматических углеводов подиетым гексиллом	237





CONTENTS

INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

Davitashvili E. G., Modebadze M. E. Neodymium and manganese coprecipitation by potassium and ammonium oxalates	170
Gvelesiani L. T., Khintibidze L. S., Akimov V. K., Busev A. I. Determination of mercury in natural objects by chromato-turbidimetric method	174
Alekseeva T. A., Teplitskaya T. A., Delvig I. S. Spectrofluorimetric determination of the content of polycyclic aromatic hydrocarbons in clinoptilolite-containing tuffs	178

PHYSICAL CHEMISTRY

Dolaberidze N. M., Tsitsishvili G. V., Krupennikova A. Yu. Use of zeolites for ammonium ion extraction from aqueous solutions	183
Gorodyski A. V., Dogonadze R. R., Karpov I. I., Kolbasov G. Ya., Marsagishvili T. A., Sekirin I. V., Taranenko N. I. Research of kinetics of electron non-adiabatic reaction by optical methods	190
Baratashvili I. B., Tsagareishvili D. Sh. Calculation of relation of isobaric and isochoric heat capacities of inorganic crystals according to their thermal expansion	197
Tsveniashvili V. Sh., Malashkhia M. V. Comparative polarographic studies of dyarylelementodiazoles	202
Tsiklauri O. G., Avaljai A. Sh., Chuprin D. A. Study of the mechanism and kinetics of electrolytic reduction of aluminium fluoride compounds in the melt KCl—NaCl	211
Saldadze K. M., Karaulashvili D. I., Kurtskhalia M. V., Nadi-rashvili M. V., Arevadze M. M. On swelling of ion exchange membranes MA-40 and MK-40 in an organic solvent	216

TECHNOLOGY

Bekauri N. G., Shakarashvili T. S., Goniashvili A. Sh., Andguladze M. K., Bekauri M. N., Dididze A. V., Gventsadze E. V. The mineral oil as a component of the lubricator in the production of chemical fibre and threads	220
Gogichadze L. D., Gaprindashvili V. N., Berikashvili I. G. Co-annealing of chalcopyrite concentrate and serpentinite	226
Kalandia I. A. The sorbent for purification of gases from carbon dioxides, hydrogen sulfide and sulfur dioxide	230

SHORT COMMUNICATIONS

Gverdsiteli M. I., Devdariani R. O. Algebraical method of organic compounds and reactions writing	233
Esartia I. G., Mukbaniani O. V., Khananashvili L. M., Meladze M. M., Koyava N. A. Copolymers with cyclic fragments in dimethylsiloxane bonds	235
Areshidze Kh. I., Shetsiruli G. A Alkylation of phenol and aromatic hydrocarbons by iodine hexyl	240



НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.657.711 : 547.461.2

Е. Г. ДАВИТАШВИЛИ, М. Е. МОДЕБАДЗЕ

СОВМЕСТНОЕ ОСАЖДЕНИЕ НЕОДИМА И МАРГАНЦА ОКСАЛАТАМИ КАЛИЯ И АММОНИЯ

Работа посвящена исследованию осаждения неодима и марганца при их совместном присутствии в растворе оксалатами калия и аммония, в зависимости от исходных соотношений реагирующих компонентов. Полученные данные предполагается использовать для разработки новых оксалатных методов разделения неодима и марганца.

Исследования систем проводились по методике физико-химического анализа с применением метода остаточных концентраций и аналитического определения состава осадков. Смешанные твердые фазы, выделенные при определенных соотношениях реагирующих компонентов, подвергались дополнительному исследованию методами дериватографии.

В качестве исходных компонентов использованы 0,1 М растворы азотнокислых солей неодима и марганца с точно установленным титром, взятые в отношении 1:1, и 0,1 и 0,3 М $K_2C_2O_4$ и $(NH_4)_2C_2O_4$ квалификации «х. ч.».

Общий объем реакционной смеси поддерживали постоянным. Молекулярные отношения $M_2C_2O_4 : [Nd(NO_3)_3 + Mn(NO_3)_2] = n$, изменяли от 0,5 до 12. Приготовление рабочих смесей, изучение их взаимодействия и техника эксперимента описаны в [1]. Определение неодима и марганца при их совместном присутствии осуществлялось по предварительно отработанной методике, описанной в [2].

Твердые фазы, выделенные из систем, отжатые под прессом и высушенные при комнатной температуре до постоянной массы, анализировали на K^+ , NH_4^+ , Nd^{3+} , Mn^{2+} , $C_2O_4^{2-}$ — ионы и кристаллизационную воду.

Термограммы и термогравиметрические записывались на дериватографе системы Ф. Паулик, И. Паулик, Л. Эрдей на воздухе со скоростью нагрева 10 град/мин.

Таблица 1

Остаточные концентрации и состав осадка в системе
 $[Nd(NO_3)_3 + Mn(NO_3)_2] - K_2C_2O_4 - H_2O$
 (постоянное содержание $[Nd^{3+}] = [Mn^{2+}] = 0,01$ моль/л

n в исходной смеси	Найдено в растворе моль/л × 100			Состав твердой ф а з ы
	Nd ³⁺	Mn ²⁺	C ₂ O ₄ ²⁻	
0,50	0,33	1,00	не обнаруж.	Nd ₂ (C ₂ O ₄) ₃
0,75	не обн.	1,00	0,02	" "
1,00	"	1,00	0,32	Nd ₂ (C ₂ O ₄) ₃ · 0,18 K ₂ C ₂ O ₄
1,25	"	0,96	0,46	K[Nd(C ₂ O ₄) ₂] + 0,04 MnC ₂ O ₄
1,50	"	0,55	0,52	K[Nd(C ₂ O ₄) ₂] + 0,45 MnC ₂ O ₄
1,75	"	0,50	0,94	K[Nd(C ₂ O ₄) ₂] + 0,5 MnC ₂ O ₄
2,50	"	0,54	2,50	K[Nd(C ₂ O ₄) ₂] + 0,46 MnC ₂ O ₄
4,00	"	1,00	6,00	K[Nd(C ₂ O ₄) ₂]
10,00	"	1,00	18,00	" "
12,00	"	1,00	22,00	" "



Результаты определения остаточных концентраций неодима, марганца и оксалат-ионов, приведенные в таблицах 1 и 2, показывают, что при значениях $p < 1,0$ в системе с $K_2C_2O_4$ и $p < 0,75$ в системе с $(NH_4)_2C_2O_4$ осаждаются преимущественно неодим в виде среднего оксалата — $Nd_2(C_2O_4)_3 \cdot xH_2O$, в то время как марганец количественно остается в растворе.

Таблица 2

Остаточные концентрации и состав осадка в системе
 $[Nd(NO_3)_3 + Mn(NO_3)_2] - (NH_4)_2C_2O_4 - H_2O$
 (постоянное содержание $[Nd^{3+}] = [Mn^{2+}] = 0,01$ моль/л)

p в исходной смеси	Найдено в растворе моль/л × 100			Состав твердой фазы
	Nd ³⁺	Mn ²⁺	C ₂ O ₄ ²⁻	
0,50	0,33	1,00	не обнаруж.	Nd ₂ (C ₂ O ₄) ₃
0,75	не обнаруж.	1,00	"	" "
1,00	"	0,81	0,28	Nd ₂ (C ₂ O ₄) ₃ + 0,19 MnC ₂ O ₄
1,25	"	0,72	0,44	Nd ₂ (C ₂ O ₄) ₃ · 0,5(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ + 0,28MnC ₂ O ₄
1,50	"	0,60	0,60	NH ₄ [Nd(C ₂ O ₄) ₂] + 0,4MnC ₂ O ₄
1,75	"	0,41	0,91	NH ₄ [Nd(C ₂ O ₄) ₂] + 0,59MnC ₂ O ₄
2,50	"	0,50	2,50	NH ₄ [Nd(C ₂ O ₄) ₂] + 0,5MnC ₂ O ₄
4,00	"	1,00	6,00	NH ₄ [Nd(C ₂ O ₄) ₂]
10,00	"	1,00	18,00	" "
12,00	"	1,00	22,00	" "

При $p > 1,0$ в системе с $K_2C_2O_4$ и $p > 0,75$ в системе с $(NH_4)_2C_2O_4$ начинает частично выделяться в осадок также и марганец. С увеличением p концентрация марганца в растворе уменьшается и, дойдя до $p = 1,75$ в обеих системах, снова начинает увеличиваться за счет растворения оксалата марганца в избытке $M_2C_2O_4$. При $p \geq 4,0$ марганец полностью переходит в раствор, а неодим остается в осадке в виде $M[Nd(C_2O_4)_2] \cdot xH_2O$.

На этой стадии взаимодействия реакцию можно описать следующей схемой $Nd_2(C_2O_4)_3 \cdot MnC_2O_4 \cdot M_2C_2O_4 + M_2C_2O_4 \cdot 2M[Nd(C_2O_4)_2] + M_2[Mn(C_2O_4)_2]$.

Ниже приводятся результаты химического анализа твердых фаз, выделенных из систем с $K_2C_2O_4$ и $(NH_4)_2C_2O_4$ при $p = 1,75$ и 2,5 соответственно.

Найдено, %: Nd³⁺ — 24,74; Mn²⁺ — 5,23; K⁺ — 6,56; C₂O₄²⁻ — 38,25; H₂O — 24,68.

Для $KMn_{0,5}Nd(C_2O_4)_{2,5} \cdot 8H_2O$.

вычислено, %: Nd³⁺ — 25,10; Mn²⁺ — 4,78; K⁺ — 6,80; C₂O₄²⁻ — 38,27; H₂O — 25,05.

Найдено, %: Nd³⁺ — 28,97; Mn²⁺ — 5,80; NH₄⁺ — 3,72; C₂O₄²⁻ — 44,63; H₂O — 16,39.

Для $NH_4Mn_{0,5}Nd(C_2O_4)_{2,5} \cdot 4,5H_2O$

вычислено, %: Nd³⁺ — 29,40; Mn²⁺ — 5,60; NH₄⁺ — 3,66; C₂O₄²⁻ — 44,83; H₂O — 16,51.

Согласно ДТА и ТГ (рис. 1 а), процессы дегидратации $NH_4Mn_{0,5}Nd(C_2O_4)_{2,5} \cdot 4,5H_2O$ происходят в две стадии, различающиеся по температурным интервалам. При 180° потеря массы составляет 11% (3H₂O), а при 280° ~ 5% (1,5 H₂O).

Резкое падение кривой ТГ (потеря 32% массы) в интервале температур 280—470° вызвано разложением оксалата с образованием



различных оксалато-карбонатных и окси-карбонатных промежуточных продуктов и окислением выделившегося при этом CO в CO₂. Основным продуктом разложения является Nd₂O₃·MnO₂ или MnNdO₅.

По ТГ остаток составляет 43,50%, а теоретически для MnNdO₅ рассчитано 43,55%.

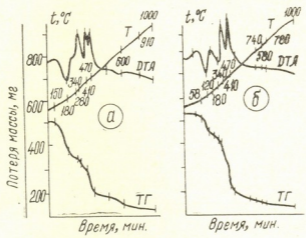


Рис. 1. Дериვაграммы NH₄Mn_{0,5}Nd(C₂O₄)_{2,5}·4,5 H₂O (а)
KMn_{0,5}Nd(C₂O₄)_{2,5}·8H₂O (б)

Характер термического разложения KMn_{0,5}Nd(C₂O₄)_{2,5}·8H₂O иллюстрируется на дериватограмме, приведенной на рис. 1б.

На кривой ДТА имеются один эндотермический и два экзотермических эффекта с экстремальными значениями температур 180, 340, 410 и 470°. Эндозффект отражает процесс обезвоживания образца. По ТГ в интервале температур 50—280° потеря составляет 22% массы, что соответствует 8H₂O. Экзозффекты с максимумами при 340, 410 и 470°, сопровождающиеся резким изменением массы образца, связаны с разложением оксалата и образованием K₂O·MnO₂·Nd₂O₃ или KMn_{0,5}NdO₅. Остаток по ТГ составляет 46,00%, а для KMn_{0,5}NdO₅ рассчитано 45,03%.

На основании полученных данных следует, что различная растворимость оксалатов неодима и марганца в избытке оксалата-осадителя может быть использована для разработки методики их разделения оксалатом аммония.

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

Поступило 10.11.1983

ა. ღაბითაშვილი, ა. გოღვაძე

ნეოდიმის და მანგანუმის ერთდროული დაღებვა კალიუმისა და ამონიუმის ოქსალატებით

რეზიუმე

ნარჩენ კონცენტრაციათა და მყარი ფაზის ქიმიური ანალიზის მეთოდებით შესწავლილია ურთიერთქმედების რეაქციები შერეულ სისტემებში (Nd³⁺ + Mn²⁺) — M₂C₂O₄ — H₂O (M=K⁺,NH₄⁺) მორეაგირე კომპონენტების სხვადასხვა თანფარდობის პირობებში.

ნაჩვენებია, რომ დამლექავის დამატებისას იმ რაოდენობით, როდესაც ხსნარებში ფარდობა $M_2C_2O_4 : [Nd(NO_3)_3 + Mn(NO_3)_2] = n$ მიაღწევს 0,75-ს, ორივე სისტემაში ილექება მხოლოდ ნეოდიმის საშუალო ოქსალატის სახით. n -ის შემდგომი გაზრდით ხდება მანგანუმის გამოლექვა, რომელიც სრული დამლექვის მიღწევამდე იწყებს გახსნას და $n=4$ -ს მნიშვნელობის დროს ხსნარში მანგანუმის რაოდენობა აღწევს მის საწყის კონცენტრაციას, რაც იმის მაჩვენებელია, რომ ხდება მისი რაოდენობრივი გახსნა კალიუმისა და ამონიუმის ოქსალატების ჭარბ რაოდენობაში.

ხსნარში ნეოდიმის და მანგანუმის ერთდროულად არსებობის შემთხვევაში მათი ოქსალატების სახით დალექვისას გამოვლენილი კანონზომიერება შეიძლება გამოვიყენოთ ამ ორი კატიონის ერთმანეთისაგან დასაცილებლად კალიუმისა და ამონიუმის ოქსალატებით.

E. G. DAVITASHVILI, M. E. MODEBADZE

NEODYMIUM AND MANGANESE COPRECIPITATION BY POTASSIUM AND AMMONIUM OXALATES

Summary

The interaction in the mixed systems $(Nd^{3+} + Mn^{2+}) - M_2C_2O_4 - H_2O$ (where $M = K^+, NH_4^+$) has been studied at different [ratios of reactants by methods of residual concentrations and chemical analysis of solid phases.

It has been shown, that when a precipitator is added in the amount at which $M_2C_2O_4 : [Nd(NO_3)_3 + Mn(NO_3)_2] = n$ reaches the value 0,75, only neodymium precipitates in the both systems in the form of a neutral oxalate.

At a subsequent n increase, manganese precipitates, but before reaching complete precipitation starts dissolving in the precipitator excess and when $n = 4$, manganese concentration in the solution reaches the value of its initial concentration, showing complete dissolving of manganese oxalate in the excess of potassium and ammonium oxalates.

The found regularity of neodymium and manganese behaviour when they both are present in the solution can be used for the development of new methods of separation of these cations by potassium and ammonium oxalates.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Давиашвили Е. Г., Модебадзе М. Е. Сообщения АН ГССР, XXXIX, 1965, 2, 305—309.
2. Давиашвили Е. Г., Модебадзе М. Е. Известия АН ГССР, сер. хим., 1981, 7, № 1, 7—11.



УДК 543.546.49.545.81

Л. Т. ГВЕЛЕСИАНИ, Л. С. ХИНТИБИДЗЕ, В. К. АКИМОВ, А. И. БУСЕВ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ В ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТАХ ХРОМАТОТУРБИДИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Разработан простой и надежный хроматотурбидиметрический метод определения ртути в глинистых сланцах, порфиридах и киновари. Метод основан на отделении ртути от многих ионов (цинк, кадмий, железо, свинец и др.) с помощью ионообменной хроматографии и последующим фототурбидиметрическим определением ртути в полученном растворе с применением диантипирилметана и тиоцианата калия. Молярный коэффициент погашения суспензии $(2,3 \pm 0,1) \cdot 10^4$.

При добавлении к сернокислому раствору ртути (II), содержащему 0,1—0,2 М KSCN, 1%-ного раствора диантипирилметана (ДАМ) в 0,25 М H₂SO₄ сразу же выделяется малорастворимый в воде осадок. Образующееся соединение было выделено в индивидуальном состоянии и проанализировано на содержание ртути. Ртуть определяли гравиметрически [1] осаждением и взвешиванием Hg₅(IO₆)₂ после разложения навески вещества нагреванием с 10—15 мл конц. HNO₃.

Найдено, %: Hg 24,91. (C₂₃H₂₄N₄O₂H)N[Hg(SCN)₄]
 Вычислено, %: Hg 24,36 M 822,59.

Соединение хорошо растворяется в ацетоне. В ацетоновом растворе титруется потенциометрически со стеклянным и каломельным электродами метаноловым раствором KOH как четырехосновная кислота. Кривая титрования (рис. 1) имеет два скачка. Первый скачок соответствует нейтрализации двух ионов водорода (ДАМ·Н)·Н [Hg(SCN)₄] + 2KOH ⇌ ДАМ + K₂[Hg(SCN)₄] + 2H₂O; второй — образованию гидроксида ртути:



Таким образом, результаты элементного анализа и кислотно-основного титрования свидетельствуют об образовании ионного ассоциата комплекса ДАМ + 2H⁺ + [Hg(SCN)₄]²⁻ ⇌ (ДАМ·Н)·Н [Hg(SCN)₄].

Поскольку соединение образуется, как будет показано ниже, даже в слабощелочных растворах (0,02—0,07 М H₂SO₄), то мы полагаем, что комплексообразование осуществляется с однопротонированным катио-

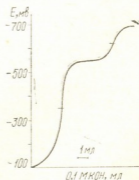


Рис. 1. Кривая титрования ацетонового раствора тетрацианоантомеркурата диантипирилметана метаноловым раствором KOH

ном диантипирилметания. Структура катиона (ДАМ·Н)⁺ изучена ранее [2].

При малых концентрациях ртути образуется устойчивая суспензия, пригодная для турбидиметрического определения ртути.

На образование суспензии, как и следовало ожидать из уравнения реакции образования ионного ассоциата комплекса ртути, влияют рН раствора, концентрация диантипирилметана и тиоцианат-ионов (рис. 2,3). Оптимальными являются 0,02—0,07 М Н₂SO₄; 0,08—0,16 М

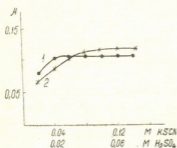


Рис. 2. Влияние концентрации Н₂SO₄ и KSCN на образование суспензии (1,6·10⁻³ М ДАМ, С_{Hg²⁺} = 4·10⁻⁶ М)

1 — Влияние Н₂SO₄
2 — Влияние KSCN

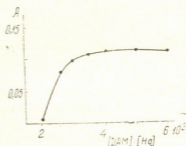


Рис. 3. Влияние ДАМ на образование суспензии (0,06 М Н₂SO₄; 0,1 М KSCN; С_{Hg²⁺} = 4·10⁻⁶ М).

KSCN: (0,5—2,0)·10⁻³ М ДАМ. Образование суспензии заканчивается через 20—30 мин; устойчива в течение 2—3 ч. Закон Бэра соблюдается в интервале 0,2—1,6 мкг/мл Hg. На основе полученных данных был разработан фототурбидиметрический метод определения ртути. В сочетании с ионообменной хроматографией метод был применен для определения ртути в природных объектах (таблица 1).

Отделение ртути от сопутствующих элементов с помощью ионообменной хроматографии изучено ранее [3].

В работе использовали диантипирилметан квалификации ч.д.а. Все остальные реактивы были квалификации ч.д.а. или х.ч.

Ход анализа.

Навеску 0,05—0,15 г анализируемой породы помещают в плоскодонную колбу емк. 50 мл, добавляют 2—3 мл конц. Н₂SO₄, перемешивают, вносят 0,1 г перманганата калия и колбу накрывают воронкой. Кипятят до разложения породы. К горячему раствору добавляют несколько капель 5%-ного раствора оксалата аммония для восстановления избытка перманганата калия. Охлаждают, переносят раствор в мерную колбу емк. 100 мл, доводят до метки водой и тщательно перемешивают. К аликвотной части водорода, содержащей 5—40 мкг Hg, добавляют 1 мл 1,5 М Н₂SO₄, 4 мл 0,1 М NaCl и воды до 10 мл. Полученный раствор пропускают через колонку с катионитом КУ-2 в Н-форме со скоростью 2—3 мл/мин (высота слоя катионита 5—7 см, диаметр 1 см). Колонку промывают 3—4 раза водой порциями по 2 мл. Раствор ртути и промывные воды собирают в мерную колбу емк. 25 мл. К полученному раствору добавляют 2,5 мл 10%-ного раствора KSCN и 1,5 мл 1%-ного раствора ДАМ в 0,25 М Н₂SO₄. Доводят до метки водой и тщательно перемешивают. Через 20—30 мин измеряют оптическую плотность раствора на фотоколориметре ФЭК-56 с синим светофильтром в кювете с l=1 см относительно контрольного раствора. Содержание ртути находят по градуировочному графику.



Результаты определения ртути предлагаемым хроматотурбидиметрическим и экстракционно-фотометрическим методом [4] приведены в таблице. Как видно из полученных данных, результаты определения ртути двумя методами удовлетворительно совпадают. Предлагаемый метод достаточно точен, прост и надежен.

Т а б л и ц а 1

Результаты определения ртути в природных объектах (n=3, P=0,95)

Объект анализа	Метод*/	\bar{c} , %	S_r	$\bar{c} \pm \sigma$
Глинистые сланцы	э-ф	0,16	0,044	$0,16 \pm 0,018$
	х-т	0,17	0,042	$0,17 \pm 0,018$
Альбитфирит с киноварью	э-ф	0,23	0,31	$0,23 \pm 0,018$
	х-т	0,24	0,042	$0,24 \pm 0,025$
Порфирит с киноварью	э-ф	0,80	0,0089	$0,80 \pm 0,018$
	х-т	0,80	0,022	$0,80 \pm 0,044$
Глинистые сланцы	э-ф	0,21	0,059	$0,21 \pm 0,031$
	х-т	0,24	0,042	$0,24 \pm 0,025$
Глинистые сланцы	э-ф	0,21	0,048	$0,21 \pm 0,025$
	х-т	0,23	0,031	$0,23 \pm 0,018$
Киноварь	э-ф	1,99	0,033	$1,99 \pm 0,16$
	х-т	2,06	0,034	$2,06 \pm 0,17$

Тбилисский государственный университет

Поступило 12.05.1984

НИИ органических полупродуктов и красителей (Москва),

ლ. გველსანიანი, ლ. ხინთიბიძე, ვ. ჯაიშვილი, ა. ბაშაძე

ვერცხლისწყლის განსაზღვრა ქრომატოტურბიდომეტრული მეთოდით გუნებაში ობიექტებში

რ ე ზ ი ე

შემუშავებულია ვერცხლისწყლის განსაზღვრის მარტივი და სიამელო ქრომატოტურბიდომეტრული მეთოდი ბუნებრივ ობიექტებში (პორფირიტი, სინგური და სხვ.). მეთოდი დაფუძნებულია იონგაცვლითი ქრომატოგრაფიის საშუალებით ვერცხლისწყლის მრავალი ხელისშემშლელი მეტალის (თუთია, ტყვია, რკინა, კადმიუმი და სხვ.) იონების დაცილებაზე და შემდგომ მიღებულ ხსნარში დიანტიპირილმეთანისა და კალიუმის თიოციანატის საშუალებით ვერცხლისწყლის ფოტოტურბიდომეტრულ განსაზღვრაზე. სუსპენზიის შთანთქმის მოლური კოეფიციენტია $(2,3 \pm 0,1) \cdot 10^4$.

ელემენტური ანალიზისა და ორგანულ გამხსნელში პოტენციომეტრულ-გატიტვის საშუალებით დადგენილია მიღებული ნივთიერების შედგენილობა იონურ-ასოციატის $(C_{23}H_{24}N_4O_2 \cdot H)H[Hg(SCN)_4]$ სახით.

*) ე-ფ-ექსტრაქციონო-ფოტომეტრიკული მეთოდი;
 ხ-ტ-ხრომატოტურბიდომეტრიკული მეთოდი.

DETERMINATION OF MERCURY IN NATURAL OBJECTS BY
CHROMATO-TURBIDIMETRIC METHOD

Summary

Simple and dependable chromato-turbidimetric method of mercury determination in argillaceous schists, porfirits and cinnabar was elaborated. This method is based on separation of mercury from accessory elements by means of ion-exchange chromatography and phototurbidimetric determination of mercury in obtained solution with application of diantipyrimethane and potassium thiocyanate. The molar coefficient of suspension slaking is $(2,3 \pm 0,1) \cdot 10^4$.

The formed compound was isolated and analysed. The results of elementary analysis and acid-base titration indicate the formation of ionic associate $(C_{23}H_{24}N_4O_2 \cdot H)H[Hg(SCN)_4]$.

The results of mercury determination by chromato-turbidimetric method and extraction-photometric method coincide.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Гиллебранд В. Ф., Лендель Г. Э., Брайт Г. А., Гофман Л. И. Практическое руководство по неорганическому анализу, М.: Госхимиздат, 1957, с. 229.
2. Акимов В. К., Бусев А. И. ЖАХ, 1971, т. 26, вып. 1, с. 134—142.
3. Бусев А. И., Хинтибидзе Л. С. ЖАХ, 1967, т. 22, вып. 5, с. 694—699.
4. Бусев А. И., Хинтибидзе Л. С. Ргуть. Уч. зап. Перм. ун-та, 1974, 324, с. 81—83.



УДК 549.67 : [547.6 : 543.426]

Т. А. АЛЕКСЕЕВА, Т. А. ТЕПЛИЦКАЯ, И. С. ДЕЛЬВИГ

СПЕКТРОФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В КЛИНОПТИЛОЛИТСОДЕРЖАЩИХ ТУФАХ

В последнее время природные цеолиты осадочного происхождения, главным образом клиноптилолитсодержащие туфы, находят широкое применение в народном хозяйстве [1—5] и, в частности, в сельском хозяйстве. Основные направления использования цеолитов в сельском хозяйстве — это животноводство и растениеводство.

В первом случае, — это применение цеолитов в качестве добавок к комбикормам, что способствует увеличению живого веса сельскохозяйственных животных, их здоровью и экономии зерновых культур [2].

Во втором случае цеолиты добавляют к почве, что приводит к улучшению ее структуры, повышению урожайности различных сельскохозяйственных культур, пролонгирует действие минеральных удобрений. Показана возможность успешного использования цеолитов в качестве субстрата в тепличном хозяйстве [6].

В процессе подготовки цеолитов к эксплуатации они подвергаются ряду операций, в том числе сушке в потоке отходящих газов, которые часто находятся в непосредственном контакте с цеолитом. Это может привести к загрязнению клиноптилолитсодержащих пород канцерогенными органическими веществами. Кроме того, нельзя исключить предположения о том, что канцерогенные органические вещества и, в частности, полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) могут в некоторых случаях содержаться и в исходном материале — в необработанных клиноптилолитсодержащих туфах.

В связи с этим представляет большой интерес исследование содержания ПАУ в клиноптилолитсодержащих туфах до и после их сушки.

Т а б л и ц а 1

Химический состав природного цеолита (в %) [7]

Наименование месторождения	Влага	п. п. п.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	P ₂ O ₅
Дзегви ГССР	5,0	10,28	62,18	12,5	1,89	0,23	0,38	0,13
MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Сумма	Минерал. тип		
0,02	3,0	1,02	1,88	1,4	99,91	Клиноптилолит		

Для решения этой задачи были изучены образцы клиноптилолитсодержащего туфа месторождения Дзегви (участок Хекордзула) Грузинской ССР, в котором содержание цеолита достигает 70%. Мето-

дами химического и спектрального анализов определен химический состав [7] (табл. 1) и содержание микроэлементов [8] (табл. 2), клиноптилолитсодержащего туфа. Из таблиц 1 и 2 видно, что в составе природного цеолита входят такие элементы, как калий, натрий, кальций, магний, железо и др., необходимые живому организму. В то же время содержание токсично-опасных элементов в них чрезвычайно мало [7, 8].

Таблица 2
Содержание микроэлементов в осадочных цеолитсодержащих породах Восточной Грузии (в %). Дзевгское месторождение (участок Хекордаула) [8].

Число исслед. образцов	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu
2	0,59	0,011	0,0035	0,19	0,0009	0,0005	0,0012
1	0,35	0,0041	нет	0,024	0,00058	нет	0,0017
12	0,37	0,0079	<0,003	0,08	0,0005	0,0009	0,0016
Zn	Mo	Pb	Tl	Zr	Sc	Ba	Be
0,0034	0,0002	<0,0001	0,00066	0,0032	0,0005	0,03	нет
0,0044	0,0048	0,00035	0,00084	0,072	0,0013	нет	<0,00022
0,0038	0,0011	0,0003	0,0008	0,026	0,0012	0,079	0,00018
Ge							
0,003							
0,005							
0,068							

Спектральными методами было изучено три образца природных туфов до и после сушки, отобранных 17.05.1982 (образцы № 1 и № 2), 22.05.1982 (образцы № 3 и № 4) и 24.05.1982 (образцы № 5 и № 6) на месторождении Дзевги. Экстрагирование органических веществ из изучаемых образцов производилось при комнатной температуре хлороформом из 20 г каждого образца. Экстракт упаривался и хроматографировался на тонком незакрепленном слое окиси алюминия с подвижной фазой гексан:бензол — 2:1. Элюирование проводилось н-гексаном, активированным диметилсульфоксидом (ДМСО).

Спектры флуоресценции и фосфоресценции н-гексанового элюата были сняты на серийном спектрофлуориметре фирмы Берд-Атомик (Англия) при температуре 77 К [9].

С помощью различного селективного возбуждения (от 290 до 420 нм) в сложной смеси удается выделить люминесцирующие в различных областях спектра группы ПАУ и сравнением с эталонным раствором получить их количественную характеристику (табл. 3). Из табл. 3 видно, что в изученных экстрактах обнаружены нафталины, бензфлуорены, фенантрены, хризены, бензпирены и бензперилены, антантрены и перилены. Кроме группового состава ПАУ в изученных экстрактах было определено также несколько индивидуальных ПАУ: 3,4-бензпирен (3,4-БП), 1,12-бензперилен (1,12-БПЛ), пирен, 3-метилпирен и более сложные гомологи пирена (табл. 4).

Данные, приведенные в табл. 3 и 4, показывают, что в целом концентрации ПАУ в природных цеолитах уменьшаются с увеличением числа колец: содержание нафталинов на три порядка выше, чем содержание бензфлуоренов, фенантронов и пиренов, а содержание антантронов и периленов меньше еще на порядок. Такое соотношение групп ПАУ в целом характерно для многих исследованных в последнее время осадочных и изверженных пород и минералов [10].

Групповой состав ПАУ в изученных образцах цеолитов (нг/г породы) по данным спектрофлуориметрии

Группа ПАУ	λ возб. (нм)	λ фл. (нм)	№№ исследуемых образцов					
			1	2	3	4	5	6
			Количество ПАУ (нг/г породы)					
Нафталины	290	326, 343	2200	1830	2330	2660	1760	3000
Бензфлуорены	322	343	10,2	5,1	5,4	4,4	3,4	4,1
Фенантрены	293, 300	473, 485, 505 475, 488, 508	2,0	2,5	1,7	2,8	1,7	2,7
Хризены	322	500, 538	6,9	5,0	5,7	3,8	2,9	5,2
Бензпирены и бензперилены (кроме 3,4=БП и 1,12=БПЛ)	370	393, 413	2,0	2,5	4,1	2,9	2,6	5,1
Антрацены	410	440, 455	0,29	0,16	0,23	0,13	0,11	0,14
Перилены	421	453	0,19	0,25	0,14	0,10	0,10	0,13

Таблица 4

Индивидуальный состав ПАУ в изученных образцах цеолитов (нг/г породы) по данным спектрофлуориметрии

Соединение	λ возб. (нм)	λ фл. (нм)	№№ исследуемых образцов					
			1	2	3	4	5	6
			Количество ПАУ (нг/г породы)					
Пирен	337	372, 379, 384, 389, 393	7,1	4,0	4,0	4,3	3,5	8,6
3-метилпирены	345	378, 393	6,9	6,5	7,3	6,2	4,8	9,9
Более сложные гомологи пирена	350	380, 401	6,0	6,0	6,5	5,9	3,8	9,2
	355	382, 404	3,5	4,3	4,4	4,0	2,6	7,0
	360	383, 405	0,9	3,5	3,3	2,7	1,7	4,7
3,4-бензпирен*)	370	402, 4	5,29	2,28	10,17	11,17	10,81	3,85
1,12-бензперилен*)	370	419, 1	9,66	3,64	20,6	19,47	18,99	4,47

*) Анализ сделан на спектрофлуориметрическом вычислительном комплексе, созданном на базе монохроматоров МДР-12 и МДР-23, мини-ЭВМ ДЗ-28 с цифровпечатющим и записывающим спектр-устройствами.

Хотя ПАУ в целом являются токсичными соединениями, из идентифицированных ПАУ определенно выраженной канцерогенностью обладает лишь 3,4-БП, сильный и широко распространенный канцероген и мутаген [9], но его концентрации в изученных цеолитах достаточно малы, чтобы представлять реальную угрозу при использовании цеолитов. В целом, гомологи малоканцерогенных 3-х—4-х-кольчатых углеводородов (например, хризенов) также могут давать некоторый вклад в общую канцерогенную активность фракции ПАУ в цеолитах, но их содержание также невелико.

Интересно сравнить содержание канцерогенного 3,4-БП в изученных образцах цеолитов и в фоновых почвах, растениях, геологических объектах. Так, например, в породах и минералах содержание 3,4-БП и 1,12-БПЛ колеблется в пределах 0,01—2 нг/г [10, 11]. Содержание 3,4-БП в почвах фоновых районов биосферных заповедников составляет 0,1—5 нг/г, в растениях там же — 0,1—50 нг/г [12, 13]. Предельно допустимая концентрация 3,4-БП в поверхностном слое почвы — 20 нг/г [9]. Отсюда можно сделать вывод, что содержание токсичных и канцерогенных ПАУ в изученных образцах природных цеолитов не представляет какой-либо реальной угрозы при использовании их в животноводстве и растениеводстве.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступило 17.12.1984

ბ. ალექსეევა, თ. ტეპლიტსკაია, ი. დელვიგი

კლინოპტილოლითის შემცველ ტუფებში პოლიციკლური არომატული ნახშირწყალბადების შემცველობის სპექტროფლუორიმეტრული განსაზღვრა

რ ე ზ ი მ ე

საქართველოს სსრ ძეგვის საბადოს ზეკორძულას უბნის კლინოპტილოლითის შემცველ ტუფებში დაბალი გარჩევის უნარის მქონე დაბალტემპერატურული სპექტროფლუორიმეტრული მეთოდით განსაზღვრულია ნაფთალინების, ბენზფლუორენების, ფენანტრენების, ზრიზენების, ბენზპირენების, ანტრანტრენების და პერილენების, აგრეთვე ინდივიდუალური ნაერთების: პირენის, პირენის რივი ჰომოლოგების, 3,4-ბენზპირენის და 1,12-ბენზპერილენის შემცველობა.

მიღებული შედეგები ადასტურებენ ბუნებრივი ცეოლითების გამოყენების შესაძლებლობას მეცხოველეობასა და მემცენარეობაში.

ALEKSEEVA T. A., TEPLITSKAYA T. A., DELVIG I. S.

SPECTROFLUORIMETRIC DETERMINATION OF THE CONTENT OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN CLINOPTILOLITE-CONTAINING TUFFS

Summary

Low-temperature small-resolution spectrofluorimetry technique has been used to determine various contents of naphthalenes, benzfluorenes, phenanthrenes, chrysenes, benzpyrenes, anthanthrenes and perylenes in the samples of clinoptilolite-containing tuffs from Dzegvi deposits, Khekordzula area, Georgian SSR, as well as to determine the content of individual compounds: pyrene, some pyrene homologues, 3,4-benzpyrene and 1,12-benzperylene. The obtained data point to the possibility of natural zeolites use in cattle breeding and in plant growing.



1. Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г. Природные цеолиты и возможности их использования в народном хозяйстве, Тбилиси, «Мецნიერება», 1978, 53.
2. Mumpton F. A., Fishman P. H., Journal of Animal Science, 1977, 45, 5, 1186.
3. Тоги К. Natural Zeolites, Pergamon Press, 1978, 442.
4. Челищев Н. Ф., Челищева Р. В. Вест. с/х наук, 1978, 2, 126.
5. Багишвили М. Г., Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г., Чайка И. К. Сообщ. АН ГССР, 1980, 97, 2, 365.
6. Цицишвили Г. В. В сб. Природные цеолиты в сельском хозяйстве. Тбилиси, «Мецნიერება», 1980, 13.
7. Мерабишвили М. С., Мдивნიшвили О. М., Бегиашвили Т. Н. В сб. Природные цеолиты, Тбилиси, «Мецნიერება», 1979, 195.
8. Схиртладзе Н. И. В сб. Применение природных цеолитов в животноводстве и растениеводстве, Тбилиси, «Мецნიერება», 1984, 240.
9. Алексеева Т. А., Теплицкая Т. А. Спектрофлуориметрические методы анализа ароматических углеводородов в природных и техногенных средах., Л., Гидрометеоздат, 1981.
10. Оглоблина А. И., Руденко А. П., Кулакова И. И., Флоровская В. Н., Раменская М. Е., Боткунов А. И. Докл. АН СССР, 1983, 272, 4, 964.
11. Флоровская В. Н., Корытов Ф. Я., Оглоблина А. И., Раменская М. Е., Докл. АН СССР, 1982, 262, 5, 1223.
12. Теплицкая Т. А., Алексеева Т. А., Оглоблина А. И., Афанасьев М. И. В сб. Мониторинг фонового загрязнения природной среды, вып. 1, Л., Гидрометеоздат, 1982, 120.
13. Ровинский Ф. Я., Афанасьев М. И., Вулых Н. К., Алексеева Т. А., Теплицкая Т. А. В сб. Мониторинг фонового загрязнения природной среды, вып. 1, Л., Гидрометеоздат, 1982, 36.

18 2 36

საქ. მის. პ. მარტოვი
ბებ. ბიბ. ოფისი
ბიბლიოთეკის მდიანი



ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.183.1+549.67

Н. М. ДОЛАБЕРИДЗЕ, Г. В. ЦИЦИШВИЛИ, А. Ю. КРУПЕННИКОВА

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЦЕОЛИТОВ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ АММОНИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

В связи с увеличивающимся загрязнением внешней среды вопрос очистки воды приобретает все большую актуальность.

В нашей стране вопросам охраны природы, в том числе и водных ресурсов, всегда уделялось большое внимание.

В результате сброса в водоемы недостаточно очищенных промышленных сточных вод в природных водах отмечается увеличение содержания соединений азота в виде аммиака, аммониевых солей, нитратов и нитритов [1—3]. Это приводит к интенсивному ухудшению качества воды.

Очистка производственных сточных вод ставит своей целью удаление загрязняющих примесей с одновременным извлечением компонента, дальнейшее использование которого повышает рентабельность всего процесса.

В зависимости от характера и степени изменения свойств примесей в процессе обработки различают регенеративные и деструктивные методы очистки сточных вод. Удаление примесей из сточных вод при использовании регенеративных методов очистки идет практически без изменения химического состава примесей. Регенеративные методы наиболее эффективны по технико-экономическим показателям, так как позволяют сократить расход воды, затраты на очистку стоков и вернуть в производство полезные продукты. К регенеративным методам относится ионный обмен [4].

Синтетические и природные цеолиты обладают значительно выраженной способностью к катионному обмену; большинство этих минеральных ионообменников обладает трехмерной жесткой каркасной структурой, благодаря которой параметры их решеток при ионном обмене существенно не изменяются. В то же время глинистые минералы, имеющие слоистую структуру, могут в результате замещения набухать или сжиматься.

Способность цеолитов к ионному обмену обуславливается отрицательным зарядом алюмосиликатного каркаса и наличием компенсирующих этот заряд катионов. Наличие сети сообщающихся между собой полостей и каналов придает цеолитной структуре открытый характер, обеспечивающий мобильность катионов и молекул воды.

Отличительной особенностью указанных минеральных ионообменников является их высокая избирательность к ионам больших размеров [5].

Методом ионного обмена первичных катионов натрия на различные катионы получают цеолиты с измененными молекулярно-ситовыми свойствами.

Подбор цеолитного ионообменника со специфически четко выраженной селективностью в отношении поглощения катионов аммония — основная задача данного исследования. Для оптимизации выбора ионообменника было изучено достаточно большое число цеолитов различных типов.

Объектами исследования являлись синтетические цеолиты: NaA, NaX, NaY, NaM производства Горьковского опытного завода ВНИИ НП, а также цеолит типа филлипсита (NaP), полученный по разработанному методу на основе природных алюмосиликатов [6].

Работа проводилась с формованными цеолитами, предварительно измельченными. Использовалась фракция 0,25—0,5 мм. Такие частицы имеют достаточно высокую механическую прочность, устойчивы в водных растворах солей и выдерживают изменение pH в интервале 4—9.

Образцы перед испытанием промывались дистиллированной водой и высушивались.

Полный химический анализ цеолитных ионообменников представлен в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Химический состав цеолитов

Цеолит	Мольные соотношения оксидов	Состав элементарной ячейки
NaA	0,92 Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·2,1 SiO ₂ ·3,3 H ₂ O	Na ₁₂ /(AlO ₂) ₁₂ (SiO ₂) ₁₂ /19,8 H ₂ O
NaX	0,96 Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·2,4 SiO ₂ ·3,3 H ₂ O	Na ₈₇ /(AlO ₂) ₈₇ (SiO ₂) ₁₀₅ /144,5 H ₂ O
NaY	0,96 Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·4,2 SiO ₂ ·6,3 H ₂ O	Na ₆₂ /(AlO ₂) ₆₂ (SiO ₂) ₁₃₀ /195,2 H ₂ O
NaM	1,01 Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·9,6 SiO ₂ ·3,9 H ₂ O	Na ₇ /(AlO ₂) ₇ (SiO ₂) _{33,6} /13,6 H ₂ O
NaP	0,98 Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·2,7 SiO ₂ ·3,0 H ₂ O	Na _{13,6} /(AlO ₂) _{13,6} (SiO ₂) _{18,4} /20,4 H ₂ O

Для установления зависимости степени обмена от продолжительности процесса опыты проводились по общепринятой методике [7].

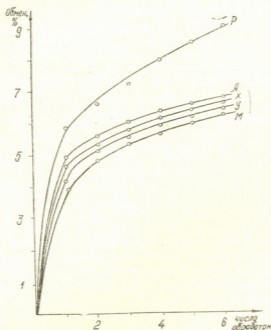


Рис. 1. Изотермы адсорбции из растворов аммония на цеолитах типа А, X, Y, М и Р при комнатной температуре

Образцы цеолитов на определенных стадиях обработки контролировались рентгенографическим методом на сохранность кристаллической структуры.



Степень замещения устанавливалась соответственно содержанию натрия в обработанных образцах, определяемому пламенно-фотометрическим методом.

В результате проведенной работы установлено, что филлипситы по сравнению с цеолитами других типов обладают повышенной обменной емкостью по ионам аммония (см. рис.).

На основании результатов, полученных при экспериментах как с зерненными, так и порошкообразными формами, составлен ряд, характеризующий ионообменную способность цеолитов по катионам аммония:



Таблица 2

Обменная ёмкость цеолитов по NH_4^+

Цеолит	Е м к о с т ь, ммоль/г			
	Дегидратированный цеолит		Гидратированный цеолит	
	порошок	гранулы со связующим	порошок	гранулы со связующим
NaA	4,5	3,6	3,5	2,5
NaY	3,5	2,9	2,8	1,9
NaX	4,0	3,5	3,0	2,1
NaM	1,3	0,2	0,5	0,1
NaP	5,0	4,5	4,2	4,1

По рассчитанным величинам обменной емкости, приведенным в табл. 2, также можно судить о безусловном преимуществе филлипсита как ионообменника по данному катиону. Далее синтезированный NaP был испытан в многократной работе с термической регенерацией при 200—250°.

Таблица 3

Степень ионного обмена при многократной работе цеолита

Образцы	Обмен катионов натрия на катионы аммония, %						Суммарный обмен
	I обр.	II обр.	III обр.	IV обр.	V обр.	VI обр.	
NaA	49,2	6,1	2,95	3,61	3,29	3	68,15
NaX	47,91	5,24	3,07	3,57	4,64	2,83	67,26
NaY	44,75	5,37	4,89	3,04	4,12	3,08	65,25
NaM	42,89	4,61	5,32	3,43	3,8	3,6	63,65
NaP	58,07	6,59	7,83	7,66	5,04	4,96	90,15

В этом эксперименте многократная обработка проводилась 0,5 н раствором хлорида аммония в течение 30 мин каждая.

Данные табл. 3 свидетельствуют о том, что на протяжении всех обработок катионное замещение на цеолите-филлипсите происходит наиболее интенсивно.

Установленная в результате проведенной работы повышенная обменная емкость по ионам аммония, проявляемая филлипситом, в сочетании с возможностью его синтеза по способу, обеспечивающему устойчивую воспроизводимость при простоте технологической схемы и дешевизне исходного сырья, определяют рентабельность его практического применения.

ცეოლიტების გამოყენება წყალხნარებიდან ამონიუმის
იონების გამოსაწმენად

რეზიუმე

შესწავლილია NaA, NaX, NaY, NaM და ჩვენს მიერ მოწოდებული მე-
თოდით სინთეზირებული ფილიფსიტის იონმიმოცვლითი თვისებები ამონიუ-
მის იონის მიმართ. ნაჩვენებია, რომ ფილიფსიტის სტრუქტურის ცეოლიტის
შედარებით მაღალი მიმოცვლითი ტევადობა აქვს აღნიშნული იონის მიმართ.

დადგენილია ფილიფსიტის გამოყენების შესაძლებლობა საწარმოო წყლე-
ბის გასაწმენდად ამონიუმის იონისაგან, — ამ უკანასკნელის საწარმოო ციკლ-
ში დაბრუნებით.

ცეოლიტები გამოცდილია მიმოცვლის მრავალჯერად რეაქციაში, რის შე-
დეგადაც ნაჩვენებია დამაკმაყოფილებელი თერმული და მექანიკური სიმტკი-
ვის ეფექტური მიმოცვლის თვისება და ფილიფსიტის გამოყენების შესაძლებ-
ლობა საწარმოო პრაქტიკაში.

N. M. DOLABERIDZE, G. V. TSITSISHVILI, A. Yu. KRUPENNIKOVA

USE OF ZEOLITES FOR AMMONIUM ION EXTRACTION FROM
AQUEOUS SOLUTIONS

Summary

Ion exchange properties of zeolites—NaA, NaY, NaM, NaX types and of
phillipsite, synthesized by our method have been studied with respect to ammo-
nium cations. It is shown that zeolite with the structure of phillipsite type
has the highest ion exchange capacity.

Zeolite can be utilized for purification of industrial waste water con-
taining ammonium cations with the return of the latter after the sorbent
thermal regeneration to work.

Zeolites were tested in multiple exchange reaction. As a result philli-
psite has been estimated and it has been confirmed that phillipsite can be
utilized as an effective ion exchanger with reasonable thermal and mecha-
nical strength.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Chedal M. Techn. et sci. munic., 1975, 70, 5, 175.
2. Лукняных Н. А., Липман Б. Л., Криштул В. П. Методы доочистки сточ-
ных вод, М., Стройиздат, 1978, 160.
3. Robert F. W. Treat. J., 1975, 15, 9, 489.
4. Таубе П. Р., Баранова А. Г. Химия и микробиология воды, М., «Высшая шко-
ла», 1983, 280.
5. Тарасевич Ю. И. Природные сорбенты в процессах очистки воды, Киев, «Науко-
ва думка», 1981, 208.
6. Цицишвили Г. В., Крупенникова А. Ю., Долабериძე ნ. მ. ავტორსკოე სვიდეტელსტვო СССР 775049, 1978, опубл. 1980. Бюлл. № 40.
7. Цицишвили Г. В., Крупенникова А. Ю., Долабериძე ნ. მ., Журнал физической химии, 1974, 48, 2, 403.



УДК 535.34+541.141.1

А. В. ГОРОДЫСКИЙ, Р. Р. ДОГОНАДЗЕ, И. И. КАРПОВ, Г. Я. КОЛБАСОВ,
 Т. А. МАРСАГИШВИЛИ, И. В. СЕКИРИН, Н. И. ТАРАНЕНКО

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ЭЛЕКТРОННО-НЕАДИБАТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ОПТИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Рассматривая реакцию внешнесферного переноса электрона в полярной жидкости, Хаш [1] впервые указал на корреляцию между темновой и соответствующей фотохимической реакциями. При этом он исходил из конкретного выражения для вероятности оптического и безизлучательного переходов и по константе скорости оптического перехода смог определить единственный параметр реакции — энергию реорганизации среды. В дальнейшем, в работе [2] было показано, что корреляция между темновой и фотохимической реакциями имеет глубокую физическую природу, и такая корреляция существует для очень широкого класса химических реакций в конденсированной среде.

В настоящей работе нами представлено экспериментальное и теоретическое исследование фотопереноса электрона между ферри- и ферроцианид ионами в воде.

Электронный перенос в системе $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ для водной среды исследовался в целом ряде работ различными методами. В [3—5] методом ЯМР определялись константы скорости переноса при высоких концентрациях смеси при температуре 23—32° и энергии активации. Константы скорости оказались равными $10^{3.7} \cdot 6 \cdot 10^4 \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{сек}}$,

а энергии активации — $4,2 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$. При низких концентрациях (10^{-4} М) в [6] было обнаружено сильное влияние различных катионов из состава фонового электролита на константу скорости процесса. В работах [7, 8] указывалось, что дополнительное поглощение в области длин волн $\lambda = 250 \text{--} 550$ нм, связанное с взаимодействием между ферри- и ферроцианид-ионами в воде, не наблюдается. Для отдельных ионов поглощение в области электронных переходов не зависело от природы растворителя [8], однако электрохимические свойства системы сильно зависели от природы растворителя, что в [8] объяснялось донорно-акцепторным взаимодействием с молекулами растворителя и катионами фонового электролита.

Экспериментальное исследование спектров поглощения нами проводилось на спектрофотометре СФ-26 и спектральном комплексе КСВУ-1. Использовались стандартные кварцевые кюветы толщиной 20 и 12 мм. Применялись химически чистые вещества $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ и $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, растворенные в бидистиллированной воде; после приготовления раст-

воры фильтровались через мелкодисперсный стеклянный фильтр. Величина pH системы менялась путем добавления растворов HCl, HClO₄ и KOH. Исследуемые растворы очищались от растворенного кислорода путем продувания Ar. Температура растворов была комнатной.

Результаты экспериментов.

Поглощение растворов K₃Fe(CN)₆, K₄Fe(CN)₆ и их смеси исследовалось в области длин волн $\lambda = 300\text{--}960$ нм. Возможность изменения поглощения в более длинноволновой области спектра ($\lambda > 960$ нм) была ограничена поглощением молекул воды. Получено, что при $\lambda = 300\text{--}550$ нм поглощение системы Fe(CN)₆³⁻/Fe(CN)₆⁴⁻ аддитивно по поглощению отдельных ионов (оптические плотности D_{K₃Fe(CN)₆}, D_{K₄Fe(CN)₆} для смеси суммировались аналогично [7]). При $\lambda > 550$ нм нами было обнаружено дополнительное поглощение в системе, увеличивающееся в длинноволновую область. На рис. 1 при-

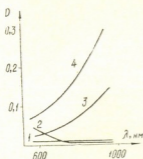


Рис. 1. Спектральная зависимость величины оптической плотности D системы Fe(CN)₆³⁻/Fe(CN)₆⁴⁻. 1—0,3 М K₄Fe(CN)₆, 2—0,3 М K₃Fe(CN)₆, 3—0,18 М K₃Fe(CN)₆+ +0,18 М K₄Fe(CN)₆, 4—0,3 М K₃Fe(CN)₆+ 0,3 М K₄Fe(CN)₆ pH=8,4

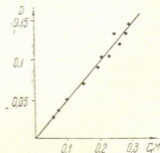


Рис. 2. Изменение величины D от концентрации C₁ K₄Fe(CN)₆ при постоянной концентрации C₂ = 0,3 М K₃Fe(CN)₆, $\lambda = 820$ нм.

ведены спектральные зависимости величины D для различных концентраций смеси и ее отдельных компонент. Видно, что при $\lambda < 700$ нм растворы K₃Fe(CN)₆ и K₄Fe(CN)₆ практически не поглощают, в то время как в смеси эффект сильно зависит от их концентраций. Мы нашли, что оптическая плотность D системы в этой области линейно зависит от концентраций K₃Fe(CN)₆ и K₄Fe(CN)₆. На рис. 2 приведена зависимость величины D от концентрации феррицианида калия (при фиксированной концентрации K₄Fe(CN)₆), хорошо описываемая прямой линией. При разбавлении смеси с одинаковой концентрацией ее компонент величина D квадратично зависела от суммарной концентрации ионов в смеси. Поглощение исследуемой системы также сильно зависело от величины pH раствора. Так при уменьшении pH наблюдалось увеличение поглощения системы (рис. 3), причем сильное увеличение D происходило при pH < 5,5. Система была обратимой при изменении pH от 11 до 3, при pH < 3 и длительной выдержке (3—5 часов) наблюдалось увеличение поглощения во времени для смеси и раствора K₄Fe(CN)₆, вызванное, по-видимому, окис-



лением образующейся в растворе железистосинеродистой кислоты $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ [9]. Следует также отметить, что введение в раствор смеси си фонового электролита (2n NaCl) также приводило к увеличению поглощения (значения D возрастали в 1,2—1,3 раза при $\lambda=650\text{--}960$ нм), однако детальное исследование влияния природы фонового электролита на поглощение системы нами не проводилось. Заметим, что увеличение оптической плотности поглощения системы «ферри—ферроцианид калия» в принципе может быть вызвано присутствием в растворе неконтролируемых примесей ионов двух- или трехвалентного железа, приводящих к образованию железных лазурей [9]. Хотя в химически чистых реактивах концентрация этих примесей пренебрежимо мала, образование железных лазурей можно ожидать в кислой среде в результате окисления $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. Мы специально вводили в раствор ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} , образующиеся при этом мелкодисперсные осадки имеют максимум поглощения при $\lambda=710\text{--}770$ нм и диссоциируют при $\text{pH}>10$, в то время как поглощение системы наблюдалось и в сильно щелочной среде, а спектр поглощения отличался от спектра поглощения железных лазурей.

Теоретическая часть.

Предположим, что в ячейке содержится некоторая смесь молекул и ионов с концентрациями C_a , растворенных в жидкости, между которыми могут протекать химические реакции. При освещении ячейки источником плоских монохроматических поляризованных волн света с интенсивностью I_0 , раствор будет поглощать свет и на выходе приемник будет фиксировать интенсивность I_d . Интенсивность I_0 предполагается настолько слабой, что можно было пренебречь нарушением химического равновесия и чтобы в ячейке не возникали градиенты концентрации частиц. В этих условиях изменение интенсивности I вдоль ячейки определяется законом Ламберта-Бэра:

$$D = \ln(I_0/I_d) = \chi d, \quad (1)$$

где D — оптическая плотность, d — толщина ячейки, а коэффициент χ учитывает всевозможные каналы поглощения света в растворе. При выводе формулы (1) пренебрегалось рассеянием света и радиационной дезактивацией продуктов реакции. Вместо величины χ можно ввести коэффициент экстинкции ϵ по формуле:

$$\chi = \sum_a C_a \epsilon_a + \sum_{a_1, a_2, \dots} C_{a_1} C_{a_2} \dots \epsilon_{a_1 a_2 \dots}, \quad (2)$$

где первый член связан с поглощением света индивидуальными частицами с переходом в возбужденное состояние, а второй — описывает процессы поглощения света группой частиц, приводящее к реакции. Это и дает необходимое обобщение закона Ламберта—Бэра при наличии радиационных переходов, приводящих к химическим реакциям.

Для рассматриваемых нами реакций реагенты можно считать в хорошем приближении сферами, а растворитель и фоновый электролит — описывать в классическом приближении. В этом случае для коэффициента экстинкции получим

$$\epsilon_a = \frac{(2\pi)^3 \beta \omega_k}{3c [\Phi_{00}^* + 2E_T^*]^{1/2}} 4\pi R_c^2 \delta R \Phi_1(R_c) [d_{11}(R_c)]^2 \times \exp\{\beta \theta^* [\hbar \omega_k - \Delta I(R_c)] - \Psi(\theta^*; R_c) - \theta^* (1 - \theta^*) E_T^* \beta\}; \quad \beta = \frac{1}{kT}, \quad (3)$$



где ω_k — частота поглощенного кванта света, R_c — расстояние между центрами реагентов, d_{ij} — дипольный момент перехода электрона, δR — определяется характерной длиной, на которой меняется d_{ij} , Φ_i — функция распределения реагентов в начальном состоянии, ΔI — свободная энергия реакции, E_r^m — энергия реорганизации среды. Вид функции Ψ определяется моделью, которую принимаем для описания реагентов. Величина θ^* определяется из уравнения

$$+\hbar\omega_k - \Delta I - (1 - 2\theta) E_r^m - \kappa T \Psi'_\theta(\theta; R_c) = 0. \quad (4)$$

В процессе обработки результатов экспериментов мы последовательно перебирали ряд теоретических моделей. Сопоставление с экспериментом показало, что при экспериментальной ошибке около 5% модель системы может быть выбрана довольно точно и однозначно. Так модель слабой связи со средой не подходит, т. к. форма кривой поглощения — не лоренцовская [10]. Модель Маркуса [11, 12] не подходит, т. к. не выполняется условие корреляции между положением максимума кривой поглощения и ее полушириной. Таким образом, необходимо предполагать, что кроме классической подсистемы с неменяющимися в ходе реакции частотами реорганизуется еще либо квантовая степень свободы без изменения частоты, либо две классические степени свободы с меняющимися в ходе реакции частотами (наличие двух степеней свободы с меняющимися частотами связано с симметричным характером реакции). Первый случай отпадает, т. к. согласно с экспериментом достигается, только если частота квантового колебания выше 2000 см^{-1} , что трудно приписать реорганизации ионной атмосферы. Если же эта квантовая степень свободы — колебание связи C—N, то по полученным энергиям реорганизации квантовой подсистемы изменение длины связи C—N порядка $0,15 \text{ \AA}$, что превышает возможные изменения длин связи при переносе одного электрона.

Наконец, остановимся на наиболее реалистической модели, когда в ходе реакции происходит реорганизация среды, описываемой в классическом приближении без изменения частот и двух классических степеней свободы, частоты которых в ходе реакции меняются и которые могут соответствовать флуктуациям ионной атмосферы. Эти колебания ионной атмосферы будем описывать в гармоническом приближении. Для этой модели функция Ψ имеет вид:

$$\Psi(\theta^*; R_c) = \beta E_r^m(R_c) \theta^*(1 - \theta^*) \gamma \left[\frac{1}{1 - \theta^* + \theta^* \gamma^2} + \frac{1}{\gamma^2(1 - \theta^*) + \theta^*} \right], \quad (5)$$

где γ — отношение частот в конце реакции ω_f и в начале реакции ω_i : $\gamma = \frac{\omega_f}{\omega_i}$, E_r^m — средняя энергия реорганизации дополнительных степеней свободы.

Для обработки экспериментальных данных исходили из следующего вида кривой поглощения:

$$D = D_{\max} \exp \{ \beta \theta^* \hbar \omega_k - \beta E_r^m \theta^*(1 - \theta^*) - \beta E_r^m \theta^*(1 - \theta^*) \gamma \times \\ \times \left[\frac{1}{1 - \theta^* + \gamma^2 \theta^*} + \frac{1}{\gamma^2(1 - \theta^*) + \theta^*} \right] \}. \quad (6)$$

Параметр γ представляет собой отношение частоты флуктуаций ионной атмосферы около ферроцианид-иона ω_R к частоте флуктуаций около феррицианид-иона ω_0 : $\gamma = \frac{\omega_R}{\omega_0}$. Так как заряд у ферроцианид-иона выше, то $\omega_R > \omega_0$ и таким образом, $\gamma > 1$.

В формуле (6) θ^* определяется из решения уравнения:

$$\hbar\omega_k - (1 - 2\theta)E_r^m - \left[\frac{(1 - \theta)^2 - \gamma^2\theta}{(1 - \theta + \gamma^2\theta)^2} + \frac{\gamma^2(1 - \theta)^2 - \theta^2}{[(1 - \theta)\gamma^2 + \theta]^2} \right] \gamma E_r^p = 0 \quad (7)$$

Для определения энергий реорганизации E_r^m и E_r^p мы воспользовались следующим способом. По наклону экспериментальной кривой $\ln D_{\text{экс}} = f(\hbar\omega_k)$ нашли экспериментальные значения θ^* при разных $\hbar\omega_k$. Представили уравнение (7) в форме:

$$\frac{\hbar\omega_k}{1 - 2\theta} = E_r^m + \left\{ \left[\frac{(1 - \theta)^2 - \gamma^2\theta^2}{(1 - \theta + \gamma^2\theta)^2} + \frac{\gamma^2(1 - \theta)^2 - \theta^2}{[(1 - \theta)\gamma^2 + \theta]^2} \right] \frac{\gamma}{1 - 2\theta} \right\} E_r^p. \quad (8)$$

Полученное соотношение (8) представляет собой уравнение прямой $\hbar\omega_k / (1 - 2\theta)$ как функции от выражения в фигурных скобках. Поскольку мы не знаем значения параметра γ (т. е. значения частот ω_R и ω_0), то мы при численных расчетах варьировали величину γ так, чтобы выполнялось условие $\gamma > 1$. Таким образом, выбрав некоторое значение параметра γ , по экспериментальным значениям θ^* как функции от $\hbar\omega_k$ мы легко находим константы в уравнении E_r^m и E_r^p . Как показали расчеты, разумные значения для энергий реорганизации получаются при величинах γ в относительно узком интервале от 1,9 до 2,2. Приведенные в таблице результаты соответствуют значению $\gamma = 2,0$.

Полученные значения энергий реорганизации E_r^m и E_r^p как функций от концентраций реагентов C достаточно разумны.

С ростом C убывает напряженность электрического поля и, таким образом, убывает E_r^m . С другой стороны, с ростом C растет возможность катионного обмена и, таким образом, растет E_r^p .

Может показаться, что сильная зависимость от концентрации приводит к нелинейной зависимости оптической плотности D от концентрации отдельных реагентов C_1 и C_2 . Но как видно из рис. 2, линейность оптической плотности D от концентраций C_1 и C_2 нарушается незначительно. Это качество связано с тем обстоятельством, что вклады среды и ионной атмосферы компенсируют друг друга.

Как видно из формулы (3), найденные значения D_{max} позволяют определить только произведение $\Phi_1(R_c)[d_{11}(R_c)]^2$, но не два этих сомножителя отдельно. Однако, как показывают оценки, в нашем эксперименте $\Phi_1(R_c) \approx 1$. Действительно, как было отмечено выше, при высоких концентрациях ферри- и ферроцианидных ионов энергия акти-

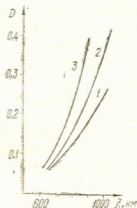


Рис. 3. Зависимость $D(\lambda)$ для различных значений pH. Раствор $0,3M K_3Fe(CN)_6 + 0,3M K_4Fe(CN)_6$
1—pH=8,4, 2—pH=5,1, 3—pH=4,5



Таблица 1

Оптические плотности и кинетические параметры реакции фотопереноса электрона в системе $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$

С. М	0,15				0,18				0,30			
	$\ln D_{эксп}$	$-\theta^*$ теор	$\ln D_{теор}$	$\frac{\ln D_{теор}}{\ln D_{эксп}}$	$\ln D_{эксп}$	$-\theta^*$ теор	$\ln D_{теор}$	$\frac{\ln D_{теор}}{\ln D_{эксп}}$	$\ln D_{эксп}$	θ^* теор	$\ln D_{теор}$	$\frac{\ln D_{теор}}{\ln D_{эксп}}$
1,907	-4,510	0,101	-4,507	0,944	-4,711	0,105	-4,721	0,990	-2,453	0,057	-2,459	0,994
1,837	-4,269	0,095	-4,293	0,977	-4,423	0,099	-4,435	0,988	-2,293	0,052	-2,306	0,987
1,771	-4,017	0,088	-4,052	0,965	-4,200	0,092	-4,184	1,016	-2,172	0,046	-2,177	0,995
1,710	-3,772	0,081	-3,847	0,928	-3,963	0,085	-3,966	0,995	-2,040	0,041	-2,071	0,970
1,653	-3,650	0,074	-3,671	0,979	-3,772	0,079	-3,780	0,992	-1,981	0,035	-1,985	0,996
1,600	-3,540	0,067	-3,522	1,018	-3,650	0,072	-3,619	1,031	-1,897	0,030	-1,916	0,982
1,550	-3,442	0,060	-3,395	1,048	-3,442	0,066	-3,481	0,962	-1,864	0,025	-1,861	1,003
1,503	-3,302	0,053	-3,289	1,065	-3,381	0,059	-3,363	1,018	-1,833	0,019	-1,820	1,013
1,458	-3,270	0,046	-3,200	1,073	-3,270	0,053	-3,252	1,008	-1,814	0,014	-1,789	1,025
1,417	-3,170	0,039	-3,129	1,041	-3,170	0,047	-3,181	0,989	-1,790	0,009	-1,770	1,020
1,378	-3,079	0,033	-3,073	1,006	-3,124	0,040	-3,113	1,011	-1,772	0,004	-1,759	1,013
1,340	-2,996	0,026	-3,029	0,968	-3,058	0,034	-3,057	1,001	-1,760	0,000	-1,756	1,004
$E_T^{(m)}_{30}$	0,737				0,681				0,271			
$E_T^{(p)}_{30}$	0,190				0,195				0,429			
$[d_{11}]^2_{30-30}$	$4,37 \cdot 10^{-10}$				$1,34 \cdot 10^{-10}$				$8,20 \cdot 10^{-10}$			
S_{01}	$2,46 \cdot 10^{-4}$				$1,36 \cdot 10^{-4}$				$1,07 \cdot 10^{-3}$			

ვაცი темნოვო პროცესა რავნი 4,2 კკალ/მოლ. При $h\nu_k=0$ для симметричной фотореакции $\theta=0,5$, так что полученные значения $E_{\text{т.п.}}^{\text{н.п.}}$ уже дают энергию активации такого же порядка, как экспериментальное значение для темновой реакции. Таким образом, кулоновское взаимодействие между реагентами должно быть практически целиком экранировано, и, следовательно, $\Phi_1(R_c) \approx 1$. Мы оценили значение дипольного момента перехода для модели, когда реагенты находятся в контакте друг с другом (см. таблицу 1).

Кроме этого оценили интегралы перекрывания волновых функций реагентов S_{II} , для чего была использована связь между d_{II} и S_{II} :

$$d_{\text{II}} = \frac{eR_c}{2} \left[1 - \frac{R_c}{\delta R} \right]; e \left[\frac{R_c}{\delta R} - 1 \right] = S_{\text{II}} \quad (9)$$

Рассчитанные значения интегралов перекрывания S_{II} при параметре их убывания $\delta R=0,5 \text{ \AA}$ приведены в таблице 1.

Таким образом, на основе оптических измерений можно достаточно подробно исследовать электронно-неадиабатические реакции в полярных средах и определять кинетические параметры этих реакций.

Институт общей и неорганической химии АН УССР

Институт неорганической химии и электрохимии АН ГССР

Поступило 28.07.1984

ა. გოდოცკი, რ. დოგონაძე, ი. კარპოვი, გ. კოლბასოვი,
თ. მარსაგიშვილი, ი. სეკირინი, ნ. ტარანენკო

ელექტრონულ-არადიადიადტური რეაქციის კინეტიკის
კვლევა ოპტიკური მეთოდებით

რ. გ. ხ. ე. მ. ე.

ჩატარებულია ექსპერიმენტული და თეორიული გამოკვლევა ელექტრონის ფოტოვადატანის ირგვლივ $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$ სისტემაში. ოთახის ტემპერატურის პირობებში $\lambda=600-950 \text{ ნმ}$ ტალღის სიგრძის უბანში შესწავლილია ოპტიკური სიმკვრივის დამოკიდებულება თითოეული რეაგენტის კონცენტრაციისა და სისტემის pH-ის მნიშვნელობასთან.

ოპტიკური მონაცემებისა და ექსტინქციის კოეფიციენტისათვის მიღებული თეორიული ფორმულის შესაბამისად დადგენილია გარემოსა და იონური ატმოსფეროს რეორგანიზაციის მნიშვნელობა. ჩატარებულია ელექტრონის გადასვლის დიპოლური მომენტისა და რეაგენტების ელექტრონის ტალღური ფუნქციების გადაფარვის ინტეგრალის შეფარდებანი რეაგენტების 0,15—0,3 მოლ კონცენტრაციებისათვის.

A. V. GORODYSKIY, R. R. DOGONADZE, I. I. KARPOV, G. Ya. KOLBASOV,
T. A. MARSAGISHVILI, I. V. SEKIRIN, N. I. TARANENKO

RESEARCH OF KINETICS OF ELECTRON NON-ADIABATIC REACTION BY OPTICAL METHODS

Summary

Experimental and theoretical investigation of the reaction of electron photo-transfer in the $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$ system was carried out. The dependence of optical density on the concentration of some reagents and on

the pH system in the wave length area $\lambda=600-900$ nm and the indoor temperature was studied. The energies of media reorganization and the energies of ionic atmosphere reorganization were calculated on the basis of the received formulas for the extinction coefficient. Also the dipole moment of electron transfer and the integral of electron overlap of wave-reagent functions for the reagent concentration 0,15—0,3 M were assessed.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Hush N. S., *Electrochim. Acta*, 1968, 13, 1005.
 2. Догонадзе Р. Р., Марсагишвили Т. А., *Сообщения АН ГССР*, 1980, 99, № 3, 621.
 3. Loewenstein A., Shporer M., Navon G., *J. Amer. Chem. Soc.* 1963, 85, № 18, 2855.
 4. Shporer M., Ron G., Loewenstein A., Navon G., *Inorg. Chem.*, 1965, 4, № 3, 358.
 5. Loewenstein A., Ron G., *Inorg. Chem.*, 1967, 6, № 8, 1604.
 6. Compion R. J., Deck Ch. F., King P., Wahl A. C., *Inorg. Chem.*, 1967, 6, № 4, 672.
 7. Ibers J. A., Davidson N., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, 73, № 2, 476.
 8. Gritzner G., Danksagmüller K., Gutmann V., *J. Electroanal. Chem.*, 1976, 72, № 2, 177.
 9. Callahan R., Kuhe F. R., Meyer T. J., Salmon D. J. *J. Amer. Chem. Soc.* 1977, 99, № 4, 1064.
 10. Dogonadze R. R., Itskovich E. M., Kuznetsov A. M., Vorotyn-tsev M. A., *J. Phys. Chem.* 1975, 79, 2827.
 11. Marcus R. A., *J. Chem. Phys.* 1956, 24, 966.
 12. Marcus R. A. *J. Chem. Phys.* 1957, 26, 867
-



УДК 536.7:206.1

И. Б. БАРАТАШВИЛИ, Д. Ш. ЦАГАРЕЙШВИЛИ

**РАСЧЕТ ОТНОШЕНИЯ ИЗОБАРНОЙ И ИЗОХОРНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТЕЙ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ ПО ИХ
ТЕПЛОВОМУ РАСШИРЕНИЮ**

Термодинамическое уравнение, выражающее связь между изобарной C_p и изохорной C_v теплоемкостями веществ при температуре T , имеет вид [1]

$$C_p = C_v + \alpha^2 V B_T T, \quad (1)$$

где α — термический коэффициент объемного расширения, V — объем, а B_T — изотермический модуль объемной упругости.

Учитывая соотношение [1]

$$C_p/C_v = B_s/B_T, \quad (2)$$

где B_s — адиабатический модуль объемной упругости, из уравнения (1) получаем следующее выражение

$$C_p/C_v = 1 + \alpha^2 V B_s T / C_p, \quad (3)$$

которое позволяет рассчитать отношение C_p/C_v веществ по экспериментальным величинам α , V , B_s и C_p . Однако для вычисления C_p/C_v твердых тел по уравнению (3) нередко не хватает опытных данных по этим константам, особенно по модулю B_s . В подобных случаях для расчета C_p/C_v кристаллов используются различные приближенные формулы [2], которые получаются путем упрощения точного соотношения (3).

В настоящей работе на базе уравнения (3) выведено простое соотношение, которое дает возможность определить приближенное значение отношения C_p/C_v твердых веществ по экспериментальной кривой $\alpha(T)$. При этом ограничились рассмотрением неорганических кристаллов, характеризующихся в интервале температур от 0 К до точки плавления T_m положительными значениями коэффициентов линейных расширений по их главным осям и спектр частот которых может быть аппроксимирован с одной характеристической температурой Дебая Θ .

Определим B_s из термодинамического соотношения [3]

$$B_s = \gamma C_p / \alpha V, \quad (4)$$

где $\gamma = -(\partial \ln \Theta / \partial \ln V)_T$ — параметр Грюнайзена.

Подставляя (4) в (3), получаем уравнение [3]

$$C_p/C_v = 1 + \gamma \alpha T, \quad (5)$$

которое устанавливает непосредственную связь отношения C_p/C_v с коэффициентом расширения α . При этом заметим, что в [4,5] на базе развитой в [5] количественной теории физико-химических характеристик твердых тел также установлена связь отношения C_p/C_v с функцией $\alpha(T)$ в виде следующего соотношения

$$C_p/C_v = 1 + (1/a)\alpha T,$$

где a — коэффициент упаковки атомов, значение которого зависит от типа кристаллической структуры и обычно колеблется в пределах 0,34 — 1,0 [4,6].

Сопоставляя соотношения (5) и (6), получаем следующее равенство

$$\gamma = 1/a, \quad (7)$$

согласно которому кристаллы с одинаковой структурой должны характеризоваться также и одинаковыми значениями параметра Грюнайзена. Однако равенство (7) не является достаточно корректным. Например, значения параметра Грюнайзена Be и Re, имеющие гексагональную структуру, соответственно равны 1,16 и 2,21 [2]; также значительно различаются γ для CaO (1,18) и AgBr (2,36) [2], которые относятся к кристаллам со структурой типа NaCl. Следовательно, уравнение (6) наиболее пригодно для расчета C_p/C_v тех кристаллов, для которых в определенной степени справедливо соотношение (7).

В настоящей работе для отыскания функциональной связи $C_p/C_v = f(\alpha)$ используется полученное в [7] следующее квазитермодинамическое соотношение

$$\gamma = 4/5 + (3/5) \ln(T_m/\Theta) \quad (8)$$

В [7] показано (см. также табл. 1 и 2), что значения γ , вычисленные из (8), хорошо согласуются с точными величинами этого параметра, найденными из термодинамического выражения (4). Следовательно, в уравнении (5) γ можно заменить соотношением (8), вследствие чего получим формулу

$$C_p/C_v = 1 + [4/5 + (3/5) \ln(T_m/\Theta)]\alpha T \quad (9)$$

В табл. 1—4 сопоставлены вычисленные по соотношениям (9) и (5) значения отношения C_p/C_v некоторых неорганических кристаллов при различных температурах; в частности, в табл. 1 и 2 представлены результаты апробации уравнения (9) при 298 К, в табл. 4 — при температуре плавления, а в табл. 3 — в широком интервале температур. Под Θ в табл. 1 и 2 подразумеваются температуры Дебая, найденные по величине стандартной энтропии S_{298} вещества на основании функции Дебая $S = f(\Theta/T)$, табулированной в [8]. Значения S_{298} рассмотренных веществ брались из [9—12], температуры плавления — из [9, 10], а величины их модулей объемной упругости — из составленной в [2] сводки и периодической литературы последних лет. В качестве низкотемпературных ($T \leq 298$ К) значений изобарных теплоемкостей исследованных веществ использовались данные, приведенные в [11], а в качестве высокотемпературных ($T > 298$ К) значений теплоемкостей — рассчитанные из рекомендованных в [9, 13, 14] уравнений $C_p = f(T)$ величины C_p .

Данные табл. 1—4 показывают, что формула (9) позволяет с достаточно высокой точностью ($\pm 0,5$ — 1,0%) находить отношения C_p/C_v неорганических кристаллов в широком интервале температур по величинам их T_m , Θ и α . Следовательно, если при этом C_v кристаллов оценить по формуле Дебая [15], то представляется возможным предсказать значения их изобарных теплоемкостей в интервале температур 0 — T_m с приемлемой для практических целей точностью.

Сопоставление вычисленных по соотношениям (9) и (5) значений отношения C_p/C_v некоторых твердых простых веществ при 298 К



საქართველოს
აкадеმიის

Вещество	θ К	γ		$\alpha \cdot 10^4$ К ⁻¹ [2]	C_p/C_v		Δ %	Вещество	θ К	γ		$\alpha \cdot 10^4$ К ⁻¹ [2]	C_p/C_v		Δ %
		(8)	(4)		(9)	(5)				(8)	(4)		(9)	(5)	
Li	379	0,91	1,04	141	1,0383	1,0438	-0,53	Mo	372	2,03	1,66	15,8	1,0096	1,0078	+0,18
Na	146	1,30	1,19	215	1,0369	1,0701	+1,00	W	314	2,28	1,67	13,8	1,0094	1,0069	+0,25
K	86	1,62	1,36	250	1,1206	1,1013	+1,75	Tl	86	1,94	2,08	88,8	1,0513	1,0550	-0,35
Rb	53	1,86	1,50	370	1,1407	1,1207	+2,59	Fe	396	1,71	1,77	36,0	1,0183	1,0190	-0,07
Cs	38	2,04	1,45	291	1,1709	1,1257	+4,56	Co	351	1,77	1,88	36,5	1,0193	1,0204	-0,11
Cu	308	1,60	1,99	50,1	1,0252	1,0297	-0,44	Ni	353	1,75	1,65	39,0	1,0203	1,0215	-0,11
Ag	207	1,87	2,38	56,7	1,0316	1,0402	-0,83	Pb	84	1,98	2,46	85,5	1,0504	1,0627	-1,16
Au	171	2,03	3,05	42,0	1,0254	1,0382	-1,23	Ru	374	1,99	1,93	20,3	1,0120	1,0168	-0,47
Be	951	1,60	1,16	34,0	1,0110	1,0118	-0,08	Rh	329	1,95	2,34	25,5	1,0149	1,0178	-1,73
Mg	313	1,45	1,61	77,4	1,0334	1,0371	-0,36	Pd	252	1,99	2,30	35,3	1,0209	1,0242	-0,32
Al	378	1,34	2,19	69,9	1,0279	1,0456	-1,69	Os	314	2,21	1,77	13,8	1,0291	1,0073	+0,18
V	368	1,87	1,22	23,5	1,0131	1,0086	+0,46	Ir	278	2,17	2,14	19,2	1,0124	1,0119	+0,05
Nb	268	2,19	1,43	21,3	1,0139	1,0091	+0,48	Pt	216	2,15	2,56	27,0	1,0173	1,0205	-0,31
Ta	217	2,42	1,66	19,8	1,0143	1,0097	+0,46	Re	259	2,35	2,21	17,4	1,0122	1,0115	+0,07



Таблица 2

Сопоставление вычисленных по соотношениям (9) и (5) значений отношения C_p/C_v некоторых кристаллических неорганических соединений при 298 К

Вещество	θ К	γ		$\alpha \cdot 10^6$ К ⁻¹	C_p/C_v		Δ %
		(8)	(4)		(9)	(5)	
LiH	931	0,82	1,15	108 [16]	1,0264	1,0370	-1,02
LiF	609	1,17	1,60	98,2 [2]	1,0342	1,0468	-1,20
LiCl	356	1,35	1,74	130,7 [2]	1,0526	1,0678	-1,42
LiBr	261	1,49	1,81	146,6 [2]	1,0651	1,0791	-1,30
LiI	201	1,56	2,05	180,0 [2]	1,0837	1,1099	-2,62
NaF	417	1,47	1,54	98,7 [2]	1,0432	1,0453	-0,21
NaCl	272	1,62	1,57	116,3 [2]	1,0561	1,0544	+0,16
NaBr	201	1,78	1,65	125,4 [2]	1,0665	1,0617	+0,45
NaI	158	1,87	1,71	135,0 [2]	1,0752	1,0688	+0,60
KF	305	1,59	1,43	94,9 [2]	1,0450	1,0404	+0,44
KCl	220	1,73	1,47	110,1 [2]	1,0568	1,0482	+0,82
KBr	166	1,89	1,45	112,4 [2]	1,0633	1,0486	+1,40
KI	141	1,95	1,60	119,5 [2]	1,0694	1,0570	+1,17
RbCl	167	1,87	1,52	106,2 [2]	1,0592	1,0481	+1,06
RbBr	130	2,00	1,49	115,9 [2]	1,0691	1,0515	+1,67
RbI	106	2,09	1,51	118,5 [2]	1,0738	1,0533	+1,95
CsF	177	1,81	2,05	105 [2]	1,0563	1,0641	-0,73
CsCl	150	1,89	2,10	141,9 [2]	1,0799	1,0888	-0,82
CsBr	116	2,04	2,02	145,7 [2]	1,0886	1,0877	+0,08
CsI	96	2,14	2,03	147,3 [2]	1,0939	1,0891	+0,44
CaF ₂	479	1,56	1,75	56,5 [2]	1,0263	1,0295	-0,31
SrF ₂	397	1,66	1,64	54,6 [2]	1,0270	1,0267	+0,03
BaF ₂	321	1,76	1,61	54,9 [2]	1,0288	1,0263	+0,24
CdF ₂	421	1,51	2,23	66,0 [2]	1,0297	1,0439	-1,36
AgCl	165	1,69	1,96	93 [2]	1,0468	1,0543	-0,71
AgBr	133	1,79	2,36	105 [2]	1,0560	1,0738	-1,66
TlBr	97	2,01	2,40	148 [2]	1,0886	1,1058	-1,56
BeO	1140	1,34	1,27	17,7 [2]	1,0071	1,0067	+0,04
MgO	761	1,64	1,53	31,5 [2]	1,0154	1,0144	+0,10
CaO	552	1,79	1,18	28,0 [2]	1,0159	1,0098	+0,51
SrO	397	1,96	1,69	42,0 [2]	1,0245	1,0212	+0,33
BaO	283	2,03	1,58	38,4 [17]	1,0232	1,0181	+0,50
MnO	354	1,86	0,97	20,4 [2]	1,0113	1,0059	+0,54
NiO	576	1,61	1,16	27,0 [18]	1,0130	1,0093	+0,37
CoO	409	1,78	1,53	40,0 [18]	1,0212	1,0183	+0,28
PbS	183	2,01	2,44	60,9 [19]	1,0365	1,0443	-0,75
PbTe	107	2,25	1,93	59,4 [19]	1,0398	1,0342	+0,54
Al ₂ O ₃	924	1,35	1,34	16,4 [2]	1,0066	1,0065	+0,01
TiO ₂	642	1,54	1,73	23,5 [20]	1,0108	1,0121	-0,13
ThO ₂	506	1,92	2,23	27,0 [21]	1,0154	1,0179	-0,25
Fe ₃ O ₄	526	1,56	1,10	22,0 [18]	1,0102	1,0072	+0,30
FeCr ₂ O ₄	527	1,74	1,89	25,5 [21]	1,0132	1,0144	-0,12
MgAl ₂ O ₄	852	1,42	1,58	23,0 [21]	1,0097	1,0108	-0,11
Mg ₂ SiO ₄	758	1,43	1,13	24,0 [22]	1,0102	1,0081	+0,21

Сопоставление вычисленных по соотношениям (9) и (5) значений отношения C_p/C_v некоторых неорганических кристаллов в широком интервале температур

Ca					W					NaCl					MgO				
T K	$\alpha \cdot 10^4$ K ⁻¹ [2]	C_p/C_v		Δ %	T K	$\alpha \cdot 10^4$ K ⁻¹ [19]	C_p/C_v		Δ %	T K	$\alpha \cdot 10^4$ K ⁻¹ [23]	C_p/C_v		Δ %	T K	$\alpha \cdot 10^4$ K ⁻¹ [23]	C_p/C_v		Δ %
		(9)	(5)				(9)	(5)				(9)	(5)				(9)	(5)	
60	16,3	1,0017	1,0019	-0,02	100	6,9	1,0016	1,0009	+0,07	80	61,5	1,0080	1,0075	+0,05	100	6,6	1,0011	1,0010	+0,01
100	31,5	1,0053	1,0002	-0,09	200	12,3	1,0066	1,0040	+0,16	100	75,6	1,0122	1,0117	+0,05	150	15,0	1,0037	1,0035	+0,02
150	40,8	1,0103	1,0122	-0,19	300	13,8	1,0094	1,0059	+0,87	150	96,6	1,0235	1,0227	+0,08	200	22,8	1,0075	1,0073	+0,02
200	45,6	1,0154	1,0183	-0,28	400	13,9	1,013	1,009	+0,40	200	107,4	1,0345	1,0344	+0,01	250	27,9	1,0114	1,0111	+0,03
250	48,1	1,0203	1,0241	-0,37	500	14,0	1,016	1,011	+0,49	250	114,1	1,0462	1,0462	0,0	298	31,5	1,0154	1,0148	+0,06
298	50,1	1,0252	1,0302	-0,49	600	14,1	1,019	1,014	+0,49	298	120,0	1,0579	1,0590	-0,1	400	35,4	1,023	1,022	+0,10
400	51,9	1,035	1,042	-0,67	700	14,2	1,023	1,016	+0,69	400	129,7	1,084	1,085	-0,09	500	38,1	1,031	1,029	+0,20
600	55,8	1,057	1,057	-0,94	900	14,4	1,030	1,020	+0,98	500	139,6	1,113	1,117	-0,36	600	39,9	1,039	1,036	+0,29
800	60,3	1,082	1,095	-1,19	1100	15,0	1,038	1,025	+1,17	600	149,4	1,145	1,151	-0,52	700	42,0	1,048	1,045	+0,29
1000	65,4	1,111	1,129	-1,59	1300	15,6	1,046	1,032	+1,36	800	169,0	1,219	1,228	-0,73	800	43,5	1,057	1,054	+0,28
1200	71,4	1,145	1,168	-1,97	1700	17,7	1,059	1,051	+1,71	1000	189,0	1,306	1,308	-0,15	1000	45,0	1,074	1,067	+0,66
1357	76,5	1,175	1,202	-2,25	2100	20,1	1,096	1,076	+1,86	1073	195,0	1,339	1,341	-0,15	1200	45,9	1,090	1,078	+1,11



Сопоставление вычисленных по соотношениям (9) и (5) значений отношения C_p/C_v некоторых неорганических кристаллов при температуре их плавления

Вещ- во	$\alpha \cdot 10^6$ K ⁻¹ [2]	C_p / C_v		Δ %	Вещ- во	$\alpha \cdot 10^6$ K ⁻¹ [2]	C_p / C_v		Δ %
		(9)	(5)				(5)	(9)	
Cu	76,5	1,18	1,21	-2,48	NaF	177,3	1,31	1,33	+ 1,43
Ag	87,6	1,20	1,26	-4,76	NaCl	195,0	1,46	1,34	- 4,29
Au	62,4	1,17	1,25	-6,40	KCl	176,0	1,20	1,32	+10,00
Pb	102,0	1,12	1,15	-2,61	KBr	181,5	1,32	1,35	+ 2,27
Al	105,0	1,13	1,21	-6,61	MgO	59,9	1,23	1,30	+ 5,69
W	28,5	1,24	1,22	+1,64	Al ₂ O ₃	33,0	1,10	1,10	0,0

Институт металлургии им. 50-летия СССР АН ГССР

Поступило 28.02.1985

ი. ბარათაშვილი, დ. ცაგარეიშვილი

არაორგანული კრისტალების იზობარული და იზოქორული სითბოტევადობების
ფარდობის გაანგარიშება მათი თერმული გაფართოების მიხედვით

რეზიუმე

კვაზითერმოდინამიკური მეთოდით მიღებულია განტოლება, რომელიც აკავშირებს არაორგანული კრისტალების იზობარულ C_p და იზოქორულ C_v სითბოტევადობებს შემდეგი თანაფარდობის სახით

$$C_p/C_v = 1 + [4/5 + (3/5) \ln(T_m/\Theta)]\alpha T, \quad (1)$$

სადაც T_m — ნივთიერების ღლიობის ტემპერატურა; Θ — დებაის ტემპერატურა; α — მოცულობითი გაფართოების თერმული კოეფიციენტი.

ურთიერთშედარებულია C_p/C_v სიდიდეების ფორმულა (1)-დან გაანგარიშებული და ექსპერიმენტალური მნიშვნელობები რიგი მეტალებისა და იონური კრისტალებისათვის. ნაჩვენებია, რომ მოცემული განტოლება საშუალებას გვაძლევს გავიანგარიშოთ არაორგანული კრისტალების C_p/C_v მნიშვნელობები ტემპერატურის ფართო ინტერვალში საკმარისად მაღალი ($\pm 0,5 - 1,0\%$) სიზუსტით.

I. B. BARATASHVILI, D. Sh. TSAGAREISHVILI

CALCULATION OF RELATION OF ISOBARIC AND ISOCHORIC HEAT CAPACITIES OF INORGANIC CRYSTALS ACCORDING TO THEIR THERMAL EXPANSION

S u m m a r y

By quazi-thermodynamic method the following equation expressing the relationship between isobaric (C_p) and isochoric (C_v) heat-capacities of inorganic crystals has been obtained:

$$C_p/C_v = 1 + [4/5 + (3/5) \ln(T_m/\Theta)]\alpha T, \quad (1)$$

where T_m is the melting temperature of the substance, Θ — Debay's temperature, α — thermal coefficient of volume expansion.

The values of C_p/C_v for a number of metals and ion crystals, calculated according to formula (1), and experimental ones have been compared. It is shown that the proposed equation allows to calculate the values of the relation C_p/C_v for inorganic crystals over a wide temperature range with high accuracy ($\pm 0.5 - 1.0\%$).

1. Кубо Р. Термодинамика, М.: „Мир“, 1970
2. Цагарейшვილი Д. Ш. Методы расчета термических и упругих свойств кристаллических неорганических веществ, Тбилиси, „მეცნიერება“, 1977
3. Grüneisen E. Ann. Physik, 1912, 39, 12, 257
4. Ошерин Б. Н. Теплофизика высоких температур, 1964, 2, № 6, 946
5. Ошерин Б. Н. Порошковая металлургия, 1962, № 6, 3
6. Marilena S. Rev. Roum. Chim., 1978, 23, № 7, 1013
7. Цагарейшვილი Д. Ш., Абашидзе Т. Д. Труды Тбилисского государственного университета, т. 213, физика, 1980, 57
8. Giguère P. A., Boisvert M. Tables des fonctions thermodynamiques de Debye. L'université Laval, Québec, 1962
9. Kubaschewski O., Alcock C. B. Metallurgical thermochemistry, Oxford — N. Y., 5th ed., 1979
10. Крестовников А. Н., Владимирова Л. П., Гуляницкий Б. С., Фишер А. Я. Справочник по расчетам равновесий металлургических реакций, М.: Металлургия, 1963
11. Kelley K. K., King E. G. U. S. Bur. Mines, Bull., 592, 1961,
12. Хрипович Л. М. В сб.: Химическая термодинамика и термохимия, М.: Наука, 1979
13. Kelley K. K. U. S. Bur. Mines, Bull., 1960, 584
14. Наумов Г. Б., Рыженко Б. Н., Ходаковский И. Л. Справочник термодинамических величин, М.: Атомиздат, 1971
15. Debye P. Ann. Phys., 1912, (4), 39, 789.
16. Jex H. J. Phys. Chem. solids, 1974, 35, № 9, 1221,
17. Chang Z. P., Graham E. K. J. Phys. Chem. solids, 1977, 38, № 12, 1355
18. Канделаки А. З., Рцхиладзе В. Г., Цагарейшვილი Д. Ш., Хведелидзе А. Г. Сообщения АН ГССР, 1978, 92, № 2, 393
19. Новикова С. И. Тепловое расширение твердых тел, М.: Наука, 1974
20. Krishna Rao K. V., Nagender Naidu S. V., Iyengar L. J. Am. Ceram. Soc., 1970, 53, № 3, 124
21. Кржижановский Р. Е., Штерн З. Ю., Теплофизические свойства неметаллических материалов, Л.: Энергия, 1973
22. Soga N., Anderson O. L. J. Am. Ceram. Soc., 1967, 50, № 5, 239
23. White G. K., Anderson O. L. J. Appl. Phys., 1966, 37, 430



УДК 543.253

В. Ш. ЦВЕНИАШВИЛИ, М. В. МАЛАШХИЯ

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДИАРИЛЭЛЕМЕНТОДИАЗОЛОВ

Влияние различных факторов на характер полярографического поведения в ряду арилзамещенных пятичленных гетероциклов ранее рассматривалось неоднократно [1—9]. Установлено, что механизм восстановления 1,3,4-гетеродиазольного ядра определяется структурой арильного радикала. Однако вопрос влияния природы мостикового гетероатома на параметры электровосстановления при этом оставался совершенно не исследованным.

С целью выявления роли мостикового гетероатома на механизм электровосстановления и реакционную способность интермедиатов нами было осуществлено сравнительное полярографическое исследование 2,5-дифенил-1,3,4-окса-(I), тиа — (II) и селенодиазолов (III) в безводном диметилформамиде (ДМФА) и в присутствии фенола (ВН). Соединения (I—III) исследовались в идентичных условиях и при оценке параметров волн использовались данные по электровосстановлению гетероцикла (I) [2, 6]. С этой целью применялся метод стандартного раствора.

Полярограммы регистрировали на фоне 0,1 М раствора перхлората тетраэтиламмония с помощью электронного полярографа LP-60 (ЧССР). В качестве растворителя использовали ДМФА, который предварительно сушили над безводным CuSO_4 и дважды перегоняли в атмосфере аргона. Потенциалы измеряли по отношению к водному насыщенному каломельному электроду без поправки на межфазный потенциал. Характеристики капилляра: $m=1,10$ мг/с, $t=3,50$ с в 0,10 М растворе KCl при разомкнутой цепи и высоте ртутного столба 50 см.

Т а б л и ц а 1

Параметры волн восстановления диарилэлементодиазолов в ДМФА

п. п.	X	$-E_{1/2}, \text{В}$	$E_g, \text{эВ}$	$E_{s^2p^2pp}, \text{эВ}$	K_d	$\text{tg}\beta, \text{В}$
I	O	1,98	1,02	2,01	2,20	0,060
		2,32	—	—	2,25	0,080
II	S	1,68	0,95	2,38	2,30	0,060
		2,13	—	—	2,35	0,082
III	Se	1,57	0,92	2,52	2,25	0,060
		2,05	—	—	2,30	0,075

Соединения (I—III) при электровосстановлении на ртутном каплюющем электроде на полярограммах образуют две одноэлектронные волны, характеристики которых представлены в таблице 1.



Предельные токи обеих волн имеют диффузионное ограничение и соответствуют полностью обратимым процессам. Об этом свидетельствуют величины угловых коэффициентов, найденные с помощью полулогарифмического анализа по уравнению обратной волны (см. таблицу). На циклических вольтамперограммах, снятых на платиновом вращающемся микроэлектроде, имеются симметричные анодные и катодные пики. Разность между потенциалами пиков составляет ~0,060 В и незначительно зависит от скорости развертки. В процессе макроэлектролиза, проведенном на неподвижном ртутном электроде при контролируемом потенциале предельного тока первых волн соединений (I—III), наблюдается окрашивание растворов в приэлектродном пространстве, дополнительно свидетельствующее об образовании электрохимически генерированных анион-радикалов. Судя по наличию волны окисления последних, на полярограммах восстановленных в процессе препаративного электролиза растворов исходных гетероциклов и анодного тока на циклических вольтамперограммах, анион-радикалы являются довольно устойчивыми.

Представленные результаты свидетельствуют о том, что в безводном ДМФА характер электровосстановления не зависит от природы мостикового гетероатома X в гетероядре соединений (I—III), и электродные реакции соответствуют ЕЕС-механизму: на первой волне в результате присоединения одного электрона имеет место образование соответствующего анион-радикала



Последний на второй волне подвергается дальнейшему одноэлектронному восстановлению

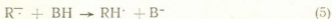


с последующей протонизацией образовавшегося дианиона:



Детальное исследование реакции превращения интермедиатов привело к заключению, что механизм электродного процесса зависит от состава среды. При добавлении фенола к растворам соединений (I—III) в ДМФА основные изменения претерпевает вторая волна, а величина предельного тока и $E_{1/2}$ первой волны не изменяется даже при высоком содержании фенола в смеси. Следовательно, протонированный анион-радикал из исходных соединений не способен восстанавливаться при потенциалах первой волны. Этот процесс реализуется только при потенциалах второй волны, причем протонированный дианион является более реакционноспособным и подвергается дальнейшему многоэлектронному восстановлению до продуктов раскрытия гетероядра (последние в наших экспериментах не идентифицировались). В соответствии с этим при увеличении протонодonorной активности среды (добавки фенола) наблюдается рост высоты предельного тока второй волны, которая одновременно перемещается к менее отрицательным потенциалам до полного слияния с первой волной. Таким образом, в присутствии постороннего донора протонов соединения (I—III) восстанавливаются согласно следующей схеме (ЕЕС-механизм):

I волна



II волна





Характерно, что механизм электровосстановления диарилэлементодиазолов в среде ДМФА+ВН существенно отличается от механизма электродных реакций соответствующих диарилэлементодиазолов [10], полярографическое поведение которых в указанных смесях зависит от природы мостикового гетероатома (O, S, Se): восстановление диарил-оксазола протекает по ЕЕС-механизму, тогда как восстановление его тию- и селенистого аналога — по ЕСЕ-механизму.

При варьировании концентрации фона (0,1 и 1,0 моль/л) нами было обнаружено, что примеси воды в ДМФА обыкновенной для полярографических измерений степени очистки ($C_{H_2O} \approx 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л) могут выступать в качестве доноров протонов в процессе электровосстановления не только соединения (I) [6], но и при восстановлении гетероциклов (II, III). Это следует из того факта, что соотношение высот предельного тока первой и второй одноэлектронных волн не одинаково в 0,1 и 1,0 М растворе фона. Величина отношения констант диффузионного тока (K_d) первой и второй волн приближается к единице в концентрированном растворе фона. Только в особо тщательно очищенном и высушенном ДМФА ($C_{H_2O} \approx 5,0 \cdot 10^{-3}$ М) указанная величина приближается к единице в разбавленном растворе фона.

Анализ результатов сравнительного полярографического исследования соединений (I—III) приводит к заключению, что эти гетероциклы выгодно отличаются простейшим механизмом электродных реакций, заключающемся для каждого гетероцикла в обратимом присоединении электрона на первой стадии процесса, не осложненным последующими химическими реакциями и адсорбцией. Следовательно, если за критерий стабильности принять значение $E_{1/2}$, характеризующее стандартное изменение свободной энергии [11], представляется возможным установление связи между электрофильностью исходной молекулы и природой мостикового гетероатома.

Как следует из таблицы, электрофильность изученных соединений увеличивается в ряду (I) > (II) > (III). Такая последовательность электрохимической реакционной способности может быть интерпретирована с помощью величин средства к электрону мостикового гетероатома. В таблице приведены значения последних, рассчитанные для основного (E_g) и валентного состояний ($E_{s^2p^2pp}$) [12, 13]. Из сравнения $E_{1/2}$ с энергиями средства к электрону гетероатома следует, что значения $E_{1/2}$ симбатны изменению E_g или $E_{s^2p^2pp}$ в ряду O, S, Se. В этом же ряду растет значение главного квантового числа указанных атомов, что позволяет предположить возможность участия d-орбитали атомов серы и селена в делокализации принятого молекулой электрона в элементарном акте восстановления. С учетом изложенного объясняется высокая стабильность кислородосодержащих аналогов в ряду подобных по строению гетероциклов [1—10].

Институт неорганической химии
и электрохимии АН ГССР

Поступило 25.12.1984

З. წამინაშვილი, მ. მაღაშვილი

დიარელემენტოდიასოლოვანი უმარაგებითი კოლაროგრაფიული გამოკვლევა

რეზიუმე

გამოკვლეულია დიარლოქსა-, თია- და სელენდიასოლოვანი ელექტრო-აღდგენა ვერცხლისწყლის მწვეთავ ელექტროდზე უწყლო დიმეთილფორამი-დისა და პროტონის დონორის შემცველ არეებში. დადგენილია, რომ აღნიშნულ პირობებში დიარელემენტოდიასოლოვანების აღდგენის ელექტროდული პროცესების მექანიზმი არაა დამოკიდებული ხილური ჰეტეროატომის ბუნე-ბაზე.

უწყლო დიმეთილფორმამიდის არეში შესწავლილი ნერთები აღდგება საფეხურებრივად: პირველ ტალღაზე გვაქვს ერთი ელექტრონის შექცევითი გადატანის პროცესი შესაბამისი ანიონ-რადიკალის წარმოქმნით. ეს უკანასკნელი მეორე ტალღაზე შექცევად აღდგება კიდევ ერთი ელექტრონის მიერთებით. ამ პროცესს თან ახლავს წარმოქმნილი დიანიონის პროტონიზაციის რეაქცია.

დიმეთილფორმამიდში პროტონის დონორის შეყვანისას პროტონირებული დიანიონები ამჟღავნებენ რეაქციის მზარდ უნარიანობას, რაც დიანიონების შემდგომი აღდგენის მრავალელექტრონიანი პროცესით გამოიხატება და ჰეტერობირთვის გახლეჩვით მთავრდება.

V. Sh. TSVENIASHVILI, M. V. MALASHKHIA


COMPARATIVE POLAROGRAPHIC STUDIES OF DIARYLELEMENTODIAZOLES

Summary

Electrolytic reduction of diaryloxa-, thia- and selenodiazoles in water free dimethylformamide and in the presence of foreign proton donors has been studied using mercury dripping electrode. It was found that the mechanism of diarylelementodiazole electrode processes did not depend on the nature of bridge heteroatom. In water free dimethylformamide the studied compounds are reduced in stages: at the first stage a reversible transfer of one electron occurs and the corresponding anion-radical is formed. At the second stage this anion-radical is reversibly reduced with addition of one more electron and the following protonation of the formed dianion. When a foreign proton donor is added to dimethylformamide solution, the protonated dianion shows a higher reactivity manifested under these conditions by the following multielectron reduction of dianions up to the products of the corresponding heteronucleus opening.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Безуглый В. Д., Шиманская И. П., Переслени Е. П., ЖОХ, 1964, т. 34, № 11, с. 3540.
2. Smyth S. L., Cook L. D., Rogers J. W., J. Electrochem. Soc., 1972, v. 119, № 10, p. 1332.
3. Шиманская И. П., Коток Л. А., Алехина Т. Ф., Безуглый В. Д. ЖОХ, 1973, т. 43, № 7, с. 1445.
4. Шиманская И. П., Безуглый В. Д., ЖОХ, 1963, т. 33, № 6, с. 1726.
5. Алексеева Т. А., Безуглый В. Д., ЖОХ, 1967, т. 37, № 9, с. 1943.
6. Smyth S. L., Rogers J. W., J. Electrochem. Soc., 1971, v. 118, № 7, p. 1089.
7. Ильясов А. В., Каргин Ю. М., Левин Я. А., Морозова И. Д., Вафина А. А., Мельников Б. В., Мухтаров А. Ш., Скоробогатова М. С., Зороацкая Е. И., Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, № 10, с. 2194.
8. Шиманская И. П., Панова Н. А., Юшко Э. Г., Коток Л. А., Алехина Т. Ф., ЖОХ, 1979, т. 49, № 5, с. 1110.

- 
9. Цвенишвили В. Ш., Малашхия М. В., Швайка О. П., Липницкий В. Ф., ЖОХ, 1984, т. 54, №4, с. 915.
10. Цвенишвили В. Ш., Малашхия М. В., Швайка О. П., Хавтаси Н. С., ЖОХ, 1984, т. 54, №3, с. 624.
11. Майрановский С. Г., Страднь Я. П., Безуглый В. Д. Полярграфия в органической химии. М., Химия, 1975.
12. Hinze J., Jaffe H. H., J. Am. Chem. Soc., 1962, v. 84, p. 540.
13. Hinze J., Jaffe H. H., J. Phys. Chem., 1963, v. 84, p. 1501.
-

УДК 541.143

О. Г. ЦИКЛАУРИ, А. Ш. АВАЛИАНИ, Д. А. ЧУПРИН

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА И КИНЕТИКИ ПРОЦЕССОВ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ ФТОРИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ АЛЮМИНИЯ В РАСПЛАВЕ KCl—NaCl

Нами исследованы механизм и кинетика процессов электровосстановления AlF_6^{3-} и AlF_3 в расплаве эквимольной смеси KCl—NaCl при 1023 К в стационарном и нестационарном потенциодинамическом режиме поляризации.

Предварительно перекристаллизованные и высушенные компоненты фонового электролита смешивались в равномольном соотношении и смесь расплавлялась. Эксперименты проводились как в атмосфере осушенного от влаги аргона, так и в воздушной атмосфере. В обоих случаях были получены качественно одинаковые результаты.

На поляризационных зависимостях, полученных на пирографитовом электроде в стационарных условиях поляризации, как для электровосстановления AlF_3 , так и для AlF_6^{3-} наблюдается наличие одной волны с потенциалами полу волны $\varphi = -0,350 \div -0,400$ В и $0,400 \div 0,450$ В соответственно (относительно свинцового электрода сравнения). В обоих случаях вольтамперные характеристики катодных процессов описываются уравнением Фрумкина-Багоцкого, учитывающим необратимый характер реакции переноса заряда. Рассчитанные из экспериментальных данных значения α_p составляют 0,63 (для AlF_6^{3-}) и 0,84 (для AlF_3). Нередко в стационарных условиях поляризации наблюдаются полярографические максимумы, что, согласно [1], можно объяснить выделением жидкого продукта на электроде.

Волна электровосстановления AlF_6^{3-} характеризуется следующими особенностями:

1. Обнаружены низкие значения предельных токов по сравнению с ожидаемыми в случае транспортных ограничений с учетом исходной концентрации.
2. Наблюдается отклонение от пропорциональной зависимости плотностей предельных токов от концентрации введенного в расплав аниона.
3. Значения поверхностных констант K_{μ} являются несколько заниженными по сравнению с теми, которые можно было ожидать при чисто диффузионном контроле скорости процесса (табл. 1).
4. Потенциал полу волны полярографической кривой электровосстановления AlF_6^{3-} соответствует потенциалу полу волны для AlF_3 .
5. Наблюдается заметное влияние состава электролита как на потенциал, так и на скорость процесса. В частности, при изменении соотношений концентраций доноров и акцепторов ионов фтора изменяется как потенциал восстановления, так и высота волны.
6. Как для AlF_3 , так и для AlF_6^{3-} ступенчатый перенос электронов, ответственных за формирование волн, осуществляется в необра-

Значения поверхностных констант процесса электровосстановления криолита в расплаве KCl—NaCl на пирографитовом электроде при 1023 К

C · 10 ⁶ моль/см ³	i _n × 10 ³ А/см ²	K _д = D/b = i _n /nFc		
		п=1	п=2	п=3
1	7,9	8,20	4,10	2,73
3	8,70	3,00	1,50	1,00
5	0,0	2,07	1,03	0,69
7	10,7	1,60	0,79	0,52
9	11,7	1,35	0,67	0,45
11	11,9	1,18	0,59	0,40

тимых условиях, что подтверждается циклическими вольтамперометрическими измерениями (рис. 1). На рис. 1 приведена дифференциальная осциллополярграмма катодного процесса, которая дает информацию о механизме переноса заряда. На катодной ветви нормально-

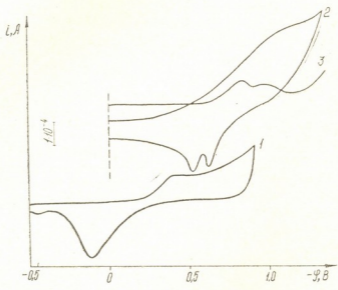


Рис. 1. Нестационарные потенциодинамические поляризационные характеристики процессов электровосстановления: 1 — AlF₆³⁻, C = 5 · 10⁶ моль/см³ (нормальная кривая); 2 — AlF₃, C = 5 · 10⁶ моль/см³ (нормальная кривая); 3 — AlF₃, C = 5 · 10⁶ моль/см³ (дифференциальная кривая), расплав KCl—NaCl, материал электрода — стеклогуглерод. V = 0,5 В/сек. T = 1023 К.

ной циклической осциллополярграммы появляется одна волна, а на анодной — имеются два пика. Из этих данных следует, что окислительно-восстановительный процесс с участием алюминийсодержащей электроактивной формы (ЭАФ) имеет ступенчатый характер. Соотношение высот пиков дает основание предположить поочередный перенос двух p и одного s электрона, т. е. обнаруживается соответствие



между электронной конфигурацией центрального иона и механизмом электродной реакции.

При высоких скоростях изменения поляризирующего напряжения ($V > 1$ В/сек) иногда появляется вторая предфоновая волна, которая намного превосходит первую и характеризуется низкой воспроизводимостью (сливается с участком кривой, соответствующим восстановлению фоновых катионов).

На основании вышеперечисленных особенностей можно предположить, что электродный процесс, помимо транспортных затруднений, характеризуется кинетическими ограничениями, предшествующими стадии перехода.

Близость потенциалов полуволн кривых электровосстановления AlF_3 и AlF_6^{3-} дает основание предположить, что при электровосстановлении AlF_6^{3-} в результате сопряженной реакции термической диссоциации комплекса образуются качественно новые, электрохимически активные частицы (ЭАЧ) в виде (AlF_3) , обладающие более электрофильными свойствами, чем AlF_6^{3-} . Графический анализ данных стационарных потенциодинамических измерений в координатах $\Delta\varphi_{1/2} - \Delta\log [F^-]$, как для электровосстановления AlF_3 , так и для AlF_6^{3-} , позволил оценить количество лигандов, отщепляющихся от основных частиц перед переносом заряда, и количество лигандов, входящих в состав преимущественно присутствующих в расплаве фторидных комплексов при избытке лигандов, для чего было использовано уравнение [2] (рис. 2).

$$\Delta\varphi_{1/2} = -(Z-K) \frac{RT}{an_a F} \Delta \ln[X], \quad (1)$$

где Z представляет собой количество лигандов, входящих в состав преимущественно присутствующих в расплаве комплексов, а K — количество лигандов, входящих в состав ЭАФ. Расчет показывает избыток ионов фтора; алюминий в расплаве присутствует в основном в виде комплекса AlF_7^- .

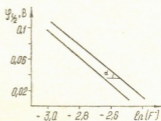


Рис. 2. Зависимости $\varphi_{1/2} - \log[F^-]$ процесса электровосстановления: 1 — AlF_3 , $C = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/см³; 2 — AlF_6^{3-} , $C = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/см³, расплав KCl — NaCl, материал электрода — стеклоуглерод. $V = 120$ мВ/мин. $T = 1023$ К

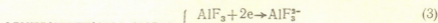
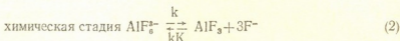
Таблица 2
Значения рассчитанных параметров электродного процесса для $C = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/см³

Параметр	Значение	Размерность	Параметр	Значение	Размерность
K	$1,1 \cdot 10^{15}$	см ³ /моль ³	9. K_I^1	0,200	—
D	$2,4 \cdot 10^{-3}$	см ² /сек	10. $\tau_{AlF_3}^D$	0,060	сек
K_I^0	4,8	—	11. $\tau_{AlF_6^{3-}}^D$	3,000	сек
κ_{μ}	$3,4 \cdot 10^{-4}$	$\frac{см}{сек}$	12. K'	0,007	сек
$\sqrt{n} H(bt)$	0,186	—	13. an_a	0,630	—
κ_0	$3,36 \cdot 10^{-2}$	сек ⁻¹	14. α	0,210	—
μ	$1,2 \cdot 10^{-3}$	см	15. K_{fh}^0	0,009	—
α	2,45	—	—	—	сек

Данные стационарных и нестационарных потенциодинамических измерений, полученных на универсальном полярографе ГВП-673, в интервале скоростей изменения поляризующего напряжения 0,02—4 В/сек, анализировались в координатах $\frac{i_n}{V^{1/2}} - V^{1/2}$ [3].

Как видно из рис. 3, с увеличением скорости развертки потенциала соотношение $i_n/V^{1/2}$ уменьшается. Это является подтверждением того, что процесс электровосстановления криолита протекает в кинетическом режиме.

Таким образом, схему процесса электровосстановления AlF_6^{3-} можно представить так:



Появление предфоновой волны, возможно, обусловлено непосредственным участием равновесной концентрации AlF_6^{3-} в стадии перехода.

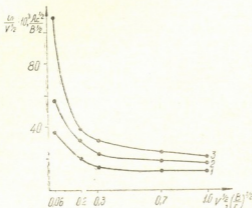


Рис. 3. Зависимость $\frac{i_n}{V^{1/2}} - V^{1/2}$ катодного процесса на пирографитовом электроде в расплаве KCl—NaCl содержащем: AlF_6^{3-} 1) $C=3 \cdot 10^{-6}$ моль/см³; 2) $C=5 \cdot 10^{-5}$ моль/см³; 3) $C=7 \cdot 10^{-6}$ моль/см³. $T=1023$ К

Дальнейшее отщепление ионов фтора приведет к образованию положительно заряженных частиц (ПЗЧ), что, со своей стороны, должно привести к изоструктурному обратимому переходу, который экспериментально не подтверждается. В случае полного замещения ионов фтора ионами хлора также должен наблюдаться обратимый перенос заряда как для процесса электровосстановления $AlCl_3$, который тоже протекает в кинетическом режиме [4—6].

На основе существующего факта совпадения потенциалов восстановления AlF_6^{3-} и AlF_3 можно предположить наиболее вероятным образованием в основном трифторида в результате диссоциации комплекса.

С целью подтверждения приемлемости предложенной схемы электроодного процесса была исследована зависимость скорости процесса от состава электролита (рис. 4,5).

При введении в расплав доноров ионов фтора (увеличение основности) волна восстановления подавляется и сдвигается в катодную сторону, что можно объяснить уменьшением концентрации AlF_3 и появлением новых ЭАФ, содержащих большое число лигандов. Тот факт, что дискретность качественных изменений в расплаве на зависимостях $\Phi_{1/2} - \log[F^-]$ не отражается, очевидно, можно объяснить близостью значений констант устойчивости равновесных комплексных форм алюминия.

При введении в расплав акцепторов ионов фтора (увеличение кислотности), кислотная сила которых в рамках кулоновского взаимодействия превосходит кислотную силу катионов фонового электролита, скорость процесса увеличивается (рис. 5). Последнее, очевидно, является следствием нейтрализации ионов фтора катионами, ионный момент которых превосходит ионный момент катионов фонового электролита.

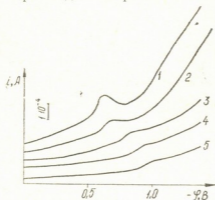


Рис. 4. Потенциодинамические катодные вольтамперограммы пирографитового электрода в расплаве $KCl-NaCl$, содержащем: 1) $AlF_3 = 1 \times 10^{-4}$ моль/см³; 2) $C_{AlF_3} = 1 \cdot 10^{-4} + 1 \cdot 10^{-4}$ моль/см³ NaF; 3) $C_{AlF_3} = 1 \cdot 10^{-4} + 2 \cdot 10^{-4}$ моль/см³ NaF; 4) $C_{AlF_3} = 1 \cdot 10^{-4} + 3 \cdot 10^{-4}$ моль/см³ NaF; 5) $C_{AlF_3} = 1 \cdot 10^{-4} + 4 \cdot 10^{-4}$ моль/см³ NaF.

$V=240$ мВ/мин. $T=1023$ К

для пикового тока необратимых хроновольтамперограмм (10);

$$i_n = V \sqrt{n} H_n(bt) n F C_{ox} D^{1/2} \left(\frac{\alpha n_a F V}{RT} \right)^{1/2} \quad (5)$$

Значение функции тока было определено из экспериментальных данных (рис. 3):

$$H_n(bt) = \frac{\left(\frac{i_n}{V^{1/2}} \right)_{V \rightarrow 0.25}}{0.446 \cdot \left(\frac{i_w}{V^{1/2}} \right)_{V \rightarrow 0}} \quad (6)$$

Учитывая (6), из (5) получаем:

$$D^{1/2} = \frac{i \left(\frac{i_n}{V^{1/2}} \right)_{V \rightarrow 0} (RT)^{1/2}}{\left(\frac{i_n}{V^{1/2}} \right)_{V \rightarrow 0.25} \times 0.446 n F C (\alpha n_a F V)^{1/2}} \quad (7)$$

Рассчитанное значение коэффициента диффузии для минимальных скоростей развертки потенциала с учетом исходной концентрации криолита составляет $2,4 \cdot 10^{-5}$ см²/сек.

Если допустить равенство коэффициентов диффузии $D_{AlF_6^{3-}}$ и D_{AlF_3} и считать процесс чисто кинетическим, то из экспериментальных зависимостей $\frac{i_n}{V^{1/2}} - V^{1/2}$ получим:

$$\frac{(i_n/V^{1/2})_{V \rightarrow 0}}{(i_n/V^{1/2})_{V \rightarrow \infty}} \approx \frac{C_{AlF_6^{3-}}}{C_{AlF_3}} \quad (8)$$

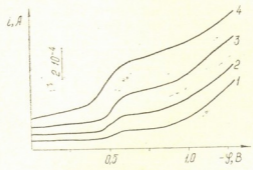


Рис. 5. Потенциодинамические катодные вольтамперограммы пирографитового электрода в расплаве KCl—NaCl, содержащем: 1 $C_{AlF_6^{3-}} = 1 \times 10^{-4}$ моль/см³; 2) $C_{AlF_6^{3-}} = 1 \cdot 10^{-4} + 2 \cdot 10^{-4}$ моль/см³ BaCl₂; 3) $C_{AlF_6^{3-}} = 1 \cdot 10^{-4} + 5 \cdot 10^{-4}$ моль/см³ BaCl₂; 4) $C_{AlF_6^{3-}} = 1 \cdot 10^{-4} + 7 \cdot 10^{-4}$ моль/см³ BaCl₂. T ± 1023К. V=240 мВ/мин.

Зная исходную концентрацию криолита, можно приближенно оценить равновесные концентрации составляющих сопряженной химической реакции (2).

Значения рассчитанных концентраций были использованы для расчета констант устойчивости гексафторалюминат-иона. Для расчета кинетических параметров процесса электровосстановления была использована модель Брдижки и Визнера [7, 8].

Кинетическая константа K_{μ} выражается через константу псевдопервого порядка (константу образования):

$$K_{\mu} = K_{\mu} = K \sqrt{\frac{D}{kK[F^-]^3}} \quad (9)$$

Для расчета формальной константы скорости в выражение (9) подставляли обобщенную константу образования, рассчитанную по выражению:

$$K_1^0 = \frac{C - [AlF_3]_p}{[AlF_3]_p} \quad (10)$$

(значение K_{μ} было взято из табл. 1).

Зная значение константы скорости и кинетическую константу, определили толщину реакционного слоя μ .

В [9] приведены значения функции тока от кинетического фактора:

$$a = \frac{K'_1 b^{1/2}}{(k' + K'_1)^{1/2}} \quad (11)$$

где константа устойчивости псевдопервого порядка определяется соотношением

$$K'_1 = \frac{C - [AlF_6^{3-}]_p}{[AlF_6^{3-}]_p}$$

b — кинетический член в уравнении тока пика:

$$b = \frac{\alpha n_a F V}{RT} \quad (13)$$

Рассчитанные значения K'_1 и b подставлялись в уравнение (11) для расчета константы скорости предшествующей реакции диссоциации, в результате которой образуется ЭАФ, значение a находили с помощью рассчитанного из экспериментальных данных значения функции тока.

Время «жизни» ЭАФ рассчитывается из выражения:

$$\mu = \sqrt{D \tau^p_{AlF_6^{3-}}} \quad (14)$$

С использованием соотношения —

$$\frac{\tau^p_{AlF_6^{3-}}}{\tau^p_{AlF_4^{3-}}} = \frac{C^p_{AlF_6^{3-}}}{C_{AlF_4^{3-}}} \quad (15)$$

было определено время «жизни» комплексного аниона.

При потенциале относительно свинцового электрода сравнения была рассчитана константа скорости по уравнению потенциала пика нестационарных потенциодинамических вольтамперных кривых [10].

$$\varphi_p = -1.14 \frac{RT}{\alpha n_a F} + \frac{RT}{\alpha n_a F} \ln \frac{K^0_{1h}}{D^{1/2}} - \frac{RT}{2\alpha n_a F} \ln(\alpha n_a V) \quad (16)$$

Значения рассчитанных параметров электродного процесса для $C_{AlF_6^{3-}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/см³ (реакции перехода и предшествующей реакции) приведены в табл. 2.

Приведенные числовые значения не претендуют на высокую точность, однако дают ценную информацию об особенностях процесса электровосстановления криолита в расплаве KCl—NaCl.

Институт неорганической химии и
электрохимии АН ГССР

Поступило 04.10.1984

ო. წიკლაშვი, ა. ავალიანი, ლ. ჩუპრინი

ალუმინის ფთორანაერთების ელექტროალდგენის მექანიზმისა და
კინეტიკის შესწავლა KCl—NaCl-ის ლლობილში

რ ე ზ ი მ ე

პოლარიზაციის სტაციონარულ და არასტაციონარულ პოტენციოდინამიკურ რეჟიმში შესწავლილია AlF_6^{3-} -ისა და AlF_4^{3-} -ის ელექტროალდგენის მექანიზმი და კინეტიკა გამლვალ კლ—ნაკლ-ის ფონზე. ორივე შემთხვევაში ნაჩვენებია, რომ:

1. სტაციონარული ვოლტამპერული მახასიათებლები აღიწერება ფრუმ-კინ-ბაგოცის განტოლებით;
2. AlF_6^{3-} -ის ელექტროალდგენის პროცესის პოტენციალი ემთხვევა AlF_3 -ის ელექტროალდგენის პოტენციალს;
3. AlF_6^{3-} -ის ელექტროალდგენის შემთხვევაში შეინიშნება ზღვრული დენის დაბალი მნიშვნელობები იმასთან შედარებით, რაც მოსალოდნელია ელექტროდული პროცესის ტრანსპორტული შეზღუდვებით მიმდინარეობისას;
4. დამოკიდებულებას ზღვრული დენის სიმკვრივესა და კონცენტრაციას შორის სტაციონარულ



რეჟიმში არა აქვს პროპორციული ხასიათი; 5. დადგენილია ელექტროლიტის შედგენილობის მნიშვნელოვანი გავლენა ელექტროდული პროცესის სიჩქარეზე. კერძოდ, ფთორის იონების კონცენტრაციის გაზრდით ელექტროდდგენის სიჩქარე მცირდება, ხოლო შემცირებით — იზრდება; 6. გამოთქმულია ვარაუდი, რომ პროცესი მიმდინარეობს კინეტიკური შეზღუდვებით; 7. როგორც AlF_3 -ის, ისე AlF_6^{3-} -ის ელექტროდდგენის პროცესის ელექტროდულ სტადიას აქვს საფეხურებრივი და შეუქცევადი ხასიათი.

შემუშავებულია ელექტროდდგენის პროცესის მექანიზმის სქემა შეუღლებული (წინმსწრები) ქიმიური რეაქციით:

კლასიკური და ოსცილოპოლაროგრაფიის თეორიათა შესაბამისი კრიტერიუმების გამოყენებით ვათვლილია კათოდური პროცესის კინეტიკური პარამეტრები.

O. G. TSIKLARI, A. Sh. AVALIANI, D. A. CHUPRIN

STUDY OF THE MECHANISM AND KINETICS OF ELECTROLYTIC REDUCTION OF ALUMINIUM FLUORIDE COMPOUNDS IN THE MELT KCl-NaCl

Summary

The mechanism and kinetics of electrolytic reduction of aluminium fluoride compounds (AlF_3 , AlF_6^{3-}) on the background of KCl-NaCl melt have been studied in stationary and nonstationary potentiodynamic regimes of polarization. It is found that 1) potentials of electrolytic reduction of the studied objects coincide, 2) volt-ampere characteristics are described by the equation of Frumkin-Bagotski, 3) the shape of cyclic chronovolt-amperegrams indicates the irreversibility of the charge transfer stages, 4) an appreciable effect of the electrolyte composition on the rate of electrode process is shown, 5) the correlation between electron configuration of the central ion (atom) and the mechanism of electrode stages is found.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Делимарский Ю. К., Туманова Н. Х., Шилина Г. В., Барчук Л. П. Полярграфия ионных расплавов, Киев, Наукова думка, 1978, с. 16.
2. Кравцов В. И., Электродные процессы в растворах комплексов металлов, изд. Ленинградского университета, 1969, с. 139.
3. Nicholson R. Shain J. Anal. chem., 1964, 36, с. 706.
4. Делимарский Ю. К., Макагон В. Ф., Гриценко О. П. Укр. хим. ж., 1980, т. 46, № 2, с. 115.
5. Делимарский Ю. К., Макагон В. Ф., Электрохимия, 1982, т. XVIII, с. 1386.
6. Городынский А. В., Делимарский Ю. К., Багрий В. А., Укр. хим. ж., 1979, т. 45, № 7, с. 579.
7. Brdica R., Wiesner K., Naturwiss., 1943, 31, 247.
8. Wiesner K., Z. Electrochem. 1943, 49, 164.
9. Циклаური О. Г., Канд. диссертация, Киев, 1974.
10. Галюс З. К., Теоретические основы электрохимического анализа, М., Мир 1974, с. 264.



УДК 541.183.03

კ. მ. სალდაძე, დ. ი. კარაულაშვილი, ც. ს. კურცხალია,
 მ. ვ. ნადირაშვილი, მ. მ. არევაძე

**კ ვოპროსუ ნაბუხაემოსტი იონოობმენნის მემბრან
 MA-40 და მკ-40 ვ ორგანიკესკომ რასთვორიტელე**

სორბცია მოლეკულ ორგანიკესკიხ ვესტვს ნა იონოობმენნის მემბრანაჲს პროტეაკეტ ვ ბოლშინისთვე სლუკაჲს პო დრუგის ზაკონომერნოსთჲს, ჭემ იონოვ ნეორგანიკესკიხ ვესტვს.

ვ ლიტერატურე ნაიბოლესე პოლნო ოსვეშენ ვოპროს სორბცის მოლეკულ ორგანიკესკიხ ვესტვს ის ვოდნო-ორგანიკესკიხ სრედ [1, 2]. მეხანიკემ ნაბუხანის იონოობმენნის მემბრანს ვ ჩისთის რასთვორიტელის ისუკენ მალე. ვ ჭასთნისთვი, ოსუტსტვუნოუტ კაკიეს-ლიბო დანნისე ო ნაბუხაემოსტი მკ-40 და მა-40 ვ ციკლოგესანონე.

ვ დანნიჲს რაბოტე ისლუკენი რეზულთაჲს ისსლედოვანის პროცესა ნაბუხანის MA-40 (ვ OH⁻-ფორმე) და მკ-40 (ვ Na⁺-ფორმე) ვ ციკლოგესანონე.

ნაბუხანის ისსლედოვანის მემბრანს პროიკვოდისოქ პო ისვსთნისთვი მეთოდე (ტუ ნიიპიმ № პ-366-64) პრი 20 და 50°.

პოსლე 48-კლასოვო კონტაკტა ს ციკლოგესანონომ პრი 20° ნაბუხაემოსტი მემბრანს პო პლოკადი დოსტიგაეტ 140%, ა პო თოლშინე 122—125% (ტაბლ. 1).

Т а б л и ц а 1

კაკესთვნისთვი პოკაზატელი MA-40 და მკ-40 პოსლე 48-კლასოვო კონტაკტა ს ციკლოგესანონომ

კაკესთვნისთვი პოკაზატელი	20 °C		90 °C	
	MA-40 OH ⁻ -ფორმა	МК-40, Na ⁺ -ფორმა	MA-40, OH ⁻ -ფორმა	МК-40, Na ⁺ -ფორმა
პლოტნოსტი ვოკვუნისო-სუოჲს მემბრანის, გ/სმ ³	1,14	1,27	1,00	1,20
პლოტნოსტი ნაბუხის მემბრანის, გ/სმ ³	1,25	1,37	1,03	1,80
ნაბუხანის პო პლოკადი, %	140	139	107	109
ნაბუხანის პო თოლშინე, %	129	125	102	105
უსადკა პო პლოკადი, %	36	37	6	8
უსადკა პო თოლშინე, %	22	24	2	4

პრედვარისთნისთვი ოპოტამი ბოლო ოსთანოვლენო, ჭო პრი ნაბუხანის მკ-40 ვ H⁺-ფორმე ობჲემნიჲს ეფექტი ნა დოსტიგაეტსე. ოდნაკო ვვედენე ვ კათიონისთვი მემბრანე ვმესთე იონა ვოდროდა იონა Na⁺ ისმენიეტ ესე ხიმიკესკიხ პრიკვოდე, ონა პრედსთავლენთ სობოჲს ოჲე ნე კისლოტე, ა სოლ. ისმენიეტსე პრი ოთომ ის მნიგნეს სვოისთვა მემბრანის, ვ თომ ჭისლეს ის ხარაკტერი ვზაიმოდეისთვის ს კონტაკტირუოჲს სრედოჲს — ციკლოგესანონომ. ვ ოთლიკნეს ოთ კისლიჲს სრედის ნე პრეჲვლენთსე ხიმიკესკიხ აკტივნოსტი ციკლოგესანონო. ოგო ვზაიმოდეისთვი ს მემბრანოჲს ორგანიკესკიხ ობლიკნისთვითსე თოლკო პოჲვლენიემ სლახის ლონდონისკიხ სილ, სპოსობ-

ствующих адсорбции. Известно, что присутствие сильных кислот повышает растворимость некоторых органических веществ в воде, а в то время как соответствующие соли высаливают их.

Следовательно, никакие специфические взаимодействия циклогексанола ни с противоионами, ни со свободным растворителем в мембране не проявляются, и адсорбция его молекул осуществляется, в основном, на поверхностных слоях мембраны.

Объемный эффект набухания МК-40 в Na^+ -форме (табл. 1) обусловлен поверхностной адсорбцией молекул большого размера, которая не сопровождается выделением свободного растворителя из пор мембраны.

Предложенный механизм подтверждается тем, что, как показывают экспериментальные результаты (рис. 1,2), увеличение объема сопровождается значительным увеличением веса соответствующей мембраны, что находит отражение в повышении ее плотности (табл. 1).

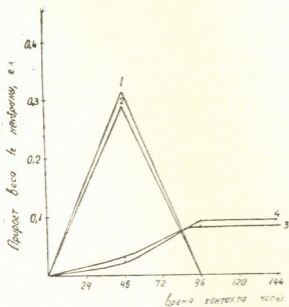


Рис. 1. Зависимость изменения веса мембран от времени контакта с циклогексанолом.

- 1 — МА-40 (ОН⁻-форма), 20°
- 2 — МК-40 (Na⁺-форма), 20°
- 3 — МА-40 (ОН⁻-форма), 50°
- 4 — МК-40 (Na⁺-форма), 50°

Процент усадки МК-40 в Na^+ -форме не превышает процент ее набухания (табл. 1), что является следствием поверхностной адсорбции циклогексанола.

В случае проникновения в глубь мембраны циклогексанон будет растворять полупродукты и побочные продукты синтеза, находящиеся в порах мембран, которые будут вымываться из нее при длительном контакте с циклогексанолом.

Были проведены опыты по исследованию процесса вымывания органических веществ циклогексанолом из пор мембран.

Исследованию подвергались МК-40 в H^+ - и Na^+ -формах и МА-40 в OH^- и Cl^- -формах. Образцы брали практически одинакового веса (≈ 1 г), заливали по 100 мл циклогексанола и выдерживали в течение 240 часов при 20°. Одновременно в тех же условиях выдерживали 100 мл циклогексанола, из которого готовились эталонные, 1%-ные водные растворы для каждого исследуемого образца. Концентрацию веществ, перешедших из мембран в циклогексанон, определяли спектрофотометрическим методом на спектрофотометре МОМ-202. Оптическую плотность 1%-ного водного раствора циклогексанола измеряли при $\lambda = 230$ нм.

Результаты, представленные на рис. 3, показывают, что в отличие от МК-40 в Na^+ - и МА-40 в OH^- -формах из МК-40 в H^+ - и МА-40

в СГ-форм циклогексаном вымываются неидентифицированные органические вещества.

Адсорбция молекул циклогексана на поверхности МК-40 в Na^+ -форме увеличивает давление набухания и, естественно, упругими силами матрицы мембраны в первую очередь из нее выдавливаются слабосвязанные молекулы циклогексана.

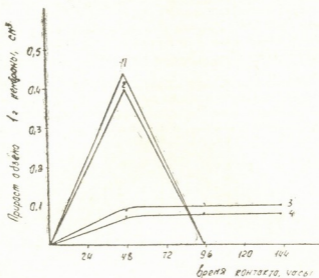


Рис. 2. Зависимость изменения объема мембран от времени контакта с циклогексаном.

- 1 — МК-40 (Na^+ -форма), 20°
- 2 — МА-40 (OH^- -форма), 20°
- 3 — МК-40 (Na^+ -форма), 50°
- 4 — МА-40 (OH^- -форма) 50°

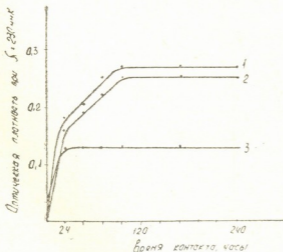


Рис. 3. Зависимость оптической плотности циклогексана от времени контакта с ионообменными мембранами различных форм

- 1 — МА-40 (Cl^- -форма)
- 2 — МК-40 (N^+ -форма)
- 3 — МА-40 (OH^- -форма)
- 4 — МК-40 (Na^+ -форма).

Поэтому при длительном контакте с циклогексаном (96 ч) набухание МК-40 в Na^+ -форме становится равным 100%, и плотность возвращается к исходному значению (табл. 2). Наличие усадки после длительного контакта, вероятно, вызвано дегидратацией противоионов.

Характер процесса набухания МА-40 в OH^- -форме аналогичен описанному процессу набухания МК-40 в Na^+ -форме.



Причиной слабой адсорбции молекул циклогексанона на поверхности МА-40 в ОН-форме (при 20°) и полной десорбции при длительном контакте (табл. 1) в этом случае является тот факт, что химическая активность циклогексанона в щелочной среде, как и в нейтральной, минимальна.

Таблица 2

Качественные показатели МА-40 и МК-40 после 96—240-часового контакта

Качественные показатели	20 °С		90 °С	
	МА-40, ОН-форма	МК-40, Na ⁺ -форма	МА-40, ОН-форма	МК-40, Na ⁺ -форма
Плотность воздушно-сухой мембраны, г/см ³	0,78	0,95	1,02	1,30
Плотность набухшей мембраны, г/см ³	0,80	1,00	1,00	1,11
Набухание по площади, %	100	100	105	109
Набухания по толщине, %	100	100	102	102
Усадка по площади, %	26	21	6	8
Усадка по толщине, %	18	12	2	2

Результатами исследования установлено, что повышение температуры приводит к значительному снижению степени набухания через 48 часов (табл. 1). Уменьшение объемных эффектов набухания можно объяснить не уменьшением степени адсорбции молекул циклогексанона, а частичной дегидратацией противоионов.

Дегидратация противоионов при 50° подтверждается и тем, что прирост объема не сопровождается значительным приростом веса (рис. 1,2). Следовательно, плотность набухших мембран уменьшается по сравнению с плотностью соответствующих воздушно-сухих образцов (табл. 1).

Время контакта (при 50°) не влияет на характер процесса набухания мембран в циклогексаноне (табл. 2). Максимальное набухание достигается через 48 часов и не меняется при длительном контакте. Однако применение исследуемых мембран в процессе электродиализа, в среде циклогексанона, нецелесообразно, т. к. в электродиализных процессах температура не должна превышать 30—35°.

Результаты исследования процесса набухания МА-40 и МК-40 в ОН- и Na⁺-формах (соответственно) показали, что, несмотря на значительный объемный эффект, достигнутый после 48-часового контакта с циклогексаном при 20°, их применение в длительных электродиализных процессах невозможно. При длительном контакте вследствие увеличения давления набухания из поверхности мембраны вымываются слабо связанные молекулы циклогексанона, и набухаемость достигает 100%.

СКТБ НПО «Лакокраскокрытие»

Поступило 25.10.1984

ბ. სალუაძე, მ. შარაბლაშვილი, ვ. კურცხალია,
ა. ნადირაშვილი, მ. არმაზი

იონგაცვლითი მემბრანების МА-40 და МК-40 გაჯირჯების
შესახებ ორგანულ გამხსნელებში

რ ე ზ ი თ ე

შესწავლილია იონგაცვლითი მემბრანების МА-40 და МК-40 ციკლოპექსანონში გაჯირჯების პროცესი 20° და 50°.

დადგენილია, რომ ციკლოპექსანონსა და გამოცდილ მემბრანებს შორის ურთიერთმოქმედება განისაზღვრება მხოლოდ ლონდონური ძალების წარმოქმნით.



კვლევის შედეგების საფუძველზე გამოტანილია დასკვნა, რომ მიუხედავად ვიდ გაჯირჯების დიდი მოცულობითი ეფექტისა, კონტაქტის საწყის პერიოდში (48 საათის შემდეგ), MA-40 (OH⁻-ფორმაში) და MK-40 (Na⁺-ფორმაში) გამოყენება ხანგრძლივ ელექტროდიალიზურ პროცესებში, ციკლოპექსანონის არეში არამიზანშეწონილია. ციკლოპექსანონის მოლეკულების აღსორბცია ზრდის მემბრანების გაჯირჯების წნევას, რის შედეგადაც ხდება მისი გამოდევნა და დროთა განმავლობაში (96 საათის შემდეგ) გაჯირჯება უტოლდება 100%-ს.

K. M. SALDADZE, D. I. KARAU'LASHVILI, Ts. S. KURTSKHALIA,
M. V. NADIRASHVILI, M. M. AREVADZE

ON SWELLING OF ION EXCHANGE MEMBRANES MA-40 AND MK-40 IN AN ORGANIC SOLVENT

Summary

The results of studies of ion exchange membrane swelling in cyclohexanon are given. The purpose was to determine if it was possible to use them in caprolactam production.

The membranes MA-40 and MK-40 in OH⁻ and Na⁺-forms were studied at 20 and 50°, respectively.

It was found that interaction between cyclohexanon and the membranes under study resulted only in manifestation of weak London forces.

A conclusion can be drawn that, in spite of large swelling volume effect in membranes in the initial time interval of contact, their use in long-term dialysis processes in cyclohexanon medium is not expedient, because of an increase in swelling pressure in membranes, cyclohexanon molecules are extruded and in the course of time swelling becomes equal to 100%.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Марчевская Ю. М., Куриленко О. Д. Синтез и свойства ионообменных материалов, М., изд. «Наука», 1968, с. 193—198.
2. Шостенко Ю. В., Игнатов Ю. И. Сб. Иониты и ионный обмен, М., изд. «Наука», 1966, с. 26—30.



ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 665.4; 665.6

Н. Г. БЕКАУРИ, Т. С. ШАКАРАШВИЛИ, А. Ш. ГОНИАШВИЛИ.
М. К. АНДУЛАДЗЕ, М. Н. БЕКАУРИ, А. В. ДИДИДЗЕ, Э. В. ГВЕНЦАДЗЕ

МИНЕРАЛЬНОЕ МАСЛО В КАЧЕСТВЕ КОМПОНЕНТА ЗАМАСЛИВАТЕЛЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ ХИМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН И НИТЕЙ

В производстве химических волокон и нитей большое применение находят замасливающие и авиважные препараты. Они необходимы для формирования волокон и нитей, для придания им нужных эластичных свойств и снятия с них электрического заряда [1].

В зависимости от вида и свойств волокон используют замасливатели, основой которых являются вазелиновое или низковязкое масло [2] и масла с высоким содержанием нафтеновых углеводородов — трансформаторное, веретенное и масло С-25 [3].

Целью настоящего исследования являлось получение масла с высоким содержанием нафтеновых углеводородов, со вспышкой до 200°, достаточно высоким оптическим показателем, высокой термоокислительной стабильностью, хорошей растворяющей способностью по отношению к другим компонентам замасливателя и хорошей адгезией к полярным и неполярным участкам химических волокон.

В результате наших исследований стало ясно, что таким маслом может оказаться минеральное масло, состоящее в основном из гибридных нафтено-парафиновых, ароматических и нафтено-ароматических углеводородов.

Наличие в гибридной молекуле одновременно и ароматического и нафтенового колец придает ей некоторую дифильность, которая проявляется в избирательной адсорбции молекул на волокне (тем или иным ребром, в зависимости от полярности участка его поверхности). По этой же причине повышается растворяющая и пептизирующая способность масла по отношению к компонентам замасливателя, особенно к Стеароксу-6. Нами установлено, что присутствие в масле свободного ароматического кольца приводит к ухудшению цвета замасливателя и появлению запаха при обработке волокон. Эти явления усиливаются в случае присутствия в системе и свободных парафиновых углеводородов.

Вследствие анализа большого количества масляных фракций показано, что в масле, применяемом для замасливателей, желателно отсутствие свободных как ароматических, так и нафтеновых углеводородов.

Для получения подобного масла нами было исследовано несколько нефтей месторождения Грузинской ССР. Исследовали также отдельные фракции этих же нефтей. Методами группового химического и структурно-группового анализа [4], а также ГЖХ, ПМР, ИК-, УФ-спектральными методами, спектров флуоресценции и стандартными методами оценки вещества нами были установлены групповой химический состав и физико-химические параметры отдельных фракций нефтей. Среди них наиболее подходящей для получения из нее масла желаемого качества оказалась фракция нефтей месторождения Норю и Телети с температурой кипения 350—470° (таблица 1).

Групповой химический состав и физико-химические параметры фракций нефтей месторождений Норю и Телети

Показатели	Фракции нефти Норю с темп. кип., °С			Фракции нефти Телети с темп. кип., °С		
	До 200	200—350	350—470	До 200	200—350	350—470
Содержание нафтенo-парафиновых углеводородов, %	61	61	57	67,5	66	61
Содержание ароматических и нафтенo-ароматических углеводородов, %	35	39	43	32,5	34	39
Плотность, ρ_4^{20} , кг/м ³	778	879	945	752	838	921
Вязкость, сСт						
при 50°	—	11,2	36—39,7	—	9,8	34,6—36
при 100°	—	—	6,5	—	—	5,1
Индекс вязкости	—	—	103	—	—	115
Температура застывания, °С	ниже —60	ниже —60	ниже —30	ниже —30	ниже —30	ниже —30
Температура вспышки в открытом тигле, °С	—	80—90	198	—	70—75	191
Показатель преломления, n_D^{20}	1,4771	1,4810	1,5140	1,4700	1,4890	1,5090
Удельная дисперсия (F, с)	—	—	110—115	—	—	103—110
Содержание серы, %	—	следы	0,1	—	следы	следы
Кислотность, мг КОН на 1г масла	—	—	0,02	—	—	0,01
Цвет по иодометрической шкале	1	2	12	1	1,5	8

Фракцию с температурой кипения 350—470° выделяли из вакуумного дистиллята мазута нефтей Норю и Телети. Последующая обработка фракции состава 57—61% (масс.) нафтенo-парафиновых, 39—43% (масс.) ароматических и нафтенo-ароматических углеводородов позволяет получать масло с более высоким содержанием нафтенo-парафиновых углеводородов.

С этой целью фракцию подвергли адсорбционно-хроматографической очистке на колонке с адсорбентом — синтетическим алюмосиликатом состава 87% (масс.) SiO₂ и 13% (масс.) Al₂O₃. Длина колонки 1500 мм, диаметр 40 мм. Загружали 1000 г адсорбента. Получали 500 мл очищенного продукта из 1100 мл фракции. Групповой химический состав и характеристика очищенного продукта представлены в таблице 2.

Содержание 75—78% (масс.) нафтенo-парафиновых и 22—25% (масс.) ароматических и нафтенo-ароматических углеводородов в масле обеспечивает высокое качество получаемого замасливателя на его основе. Уменьшение количества ароматических углеводородов снижает кинематическую вязкость масла и агрегативную устойчивость получаемого замасливателя. Масло, содержащее больше ароматических углеводородов по сравнению с оптимальным количеством, обладает большей растворяющей способностью, однако повышается его токсичность, ухудшается цвет и появляется сопутствующий запах.

При применении замасливателя на основе исследуемого масла волокно покрывается равномерным масляным слоем. Равномерность распределения замасливателя определяется под оптическим микроскопом на поверхности волокна при нагреве до 100° в течение 2 мин. Летучесть масла при 200° в течение 15 мин не превышает 0,5% (масс.).



Агрегативная устойчивость замасливателя зависит от вязкости используемого масла. Для создания стойких эмульсий необходимо использовать масло с вязкостью 35—50 сСт при 50°. Вязкость исследуемого масла находится в пределах 36,3—39,0 сСт при 50°, что отвечает требованиям к продуктам такого рода.

Таблица 2

Групповой химический состав и характеристика минерального масла после адсорбционно-хроматографической очистки

Показатели	Масло	
	Из нефти Норно	Из нефти Телети
Содержание нафтно-парафиновых углеводородов, %	75	78
Содержание ароматических и нафтно-ароматических углеводородов, %	25	22
Плотность, ρ_{40}^{20} , кг/м ³	941	919
Вязкость, сСт при 50 °С	39,0	36,3
Показатель преломления, n_D^{20}	1,5070	1,4971
Температура вспышки в закрытом тигле, °С	196	190
Содержание серы, %	следы	—
Цвет по иодометрической шкале	8	7
Фактор агрегативной устойчивости 50 %-го р-ра Стеарокса-6	94	90
Летучесть при 200 °С в течение 15 мин, %	0,45	0,45

На основе полученного минерального масла был приготовлен замасливатель. Стойкость замасливателя определяли исследованием гомогенности после его выдержки в течение 20—30 дней при температуре +5° визуалью. Замасливатель не расслаивался — оставался гомогенным.

Следует отметить, что замасливатель на основе данного минерального масла был испытан на Руставском ПО Химволокно. Результаты испытания показали, что по своим качествам данное масло соответствует уровню зарубежных аналогов и успешно может заменить дорогостоящие и труднодоступные масла, получаемые синтетическим путем.

Грузинский политехнический институт им. В. И. Ленина

Поступило 16.08.1984

ბ. ბეჭაშვილი, თ. შაჰარაშვილი, ა. გონიაშვილი, მ. ანდლუშაძე,
მ. ბეჭაშვილი, ა. დიმიძე, ი. გვიცაძე

მიწერაღწერილია ზეთი, როგორც ქიმიური გოპროსა და ქაფის
წარმოებისათვის საპირისუბლო შებენიანი კომპონენტის

რეზიუმე

საქართველოს სსრ საბადოების ნავთობებიდან (ნორიო და თელეთი) ატმოსფერულ-ვაკუუმური გამოზღვის გზით გამოყოფილია ფრაქცია დუღილის ტემპერატურით 350—470°C. შესწავლილია და დადგენილია აღნიშნული ფრაქ-



ციის ჯგუფურ-ქიმიური, სტრუქტურულ-ქიმიური და სხვა მახასიათებლები ქრომატოგრაფიული, პმრ, ი.წ., უ.ი. სპექტრალური და ნაერთთა შეფუძნების სტანდარტული მეთოდებით.

ფრაქცია შედგებოდა 57—61% ნაფტენურ-პარაფინული და 39—43% არომატული და ნაფტენურ-არომატული ნახშირწყალბადებისაგან; მას ახასიათებს მაღალი აალების ტემპერატურა (~200°) და სიბლანტე (37,71 სსტ 50°C-ზე). ფრაქციაში ნაფტენურ-პარაფინული ნახშირწყალბადების პროცენტული შემცველობის გაზრდის მიზნით, იგი დამუშავდა ადსორბციულ-ქრომატოგრაფიული მეთოდით სინთეზურ ალუმოსილიკატზე (87% SiO₂+13% Al₂O₃). მიღებულია ზეთი 75—78% ნაფტენურ-პარაფინული და 22—25% არომატული და ნაფტენურ-არომატული ნახშირწყალბადების შემცველობით. ზეთის ძირითადი მახასიათებლები — აალების ტემპერატურა და სიბლანტე — შემცირდა უმნიშვნელოდ.

მიღებული ზეთის ბაზაზე დამზადებულია შემზეთავი, რომელმაც გაიარა გამოცდა რუსთავის საწარმოო გაერთიანებაში „ქიმიური ბოჭკო“, როგორც ქიმიური ბოჭკოს შემზეთავმა. საწარმოო გამოცდის საფუძველზე მიღებულია დასკვნა, რომ ზეთი ავლენს შემზეთავისათვის საჭირო ძირითადი კომპონენტის ყველა თვისებას და მისი გამოყენება შესაძლებელია ძვირადღირებული და დეფიციტური კომპონენტის შემცვლელად.

N. G. BEKAURI, T. S. SHAKARASHVILI, A. Sh. GONIAHVILI, M. K. ANDGULADZE,
M. N. BEKAURI, A. V. DIDIDZE, E. V. GVENTSADZE

THE MINERAL OIL AS A COMPONENT OF THE LUBRICATOR IN THE PRODUCTION OF CHEMICAL FIBRE AND THREADS

Summary

A fraction with boiling temperature 350—470° has been separated from the oils of (Georgian SSR) Norio and Teleti by means of atmospheric-vacuum rectification.

Group-chemical, structural-chemical and other indices of the fraction have been studied using chromatographic, PMR, IR-UV-spectral methods and standard method of evaluation of compounds.

The fraction consists of 57—61% of naphtheno-paraffin and 39—43% of aromatic and naphtheno-aromatic hydrocarbons and is characterized by high ignition temperature ~200° and viscosity 39.71 cSt 50°. For the purpose of percentage increase of the content of naphtheno-paraffin hydrocarbons in the fraction it has been processed using the adsorptiv-chromatographic technique on the synthetic aluminium-silikate (87% of SiO₂+13% of Al₂O₃). We have got oil consisting of 75—78% of naphtheno-paraffin and 22—25% of aromatic hydrocarbons. The main indices of the oil-viscosity and ignition temperature decreased insignificantly.

The lubricator obtained on the basis of the oil has been tested at the factory of chemical fibre in Rustavi as a lubricator of chemical fibre.

The oil has been proved to have all the properties of a lubricator and can substitute the expensive and deficit components.



1. Филипповская Е. Ф., Серебрякова З. Г. Вспомогательные вещества в производстве химических волокон, М., 1970.
2. Заявка Японии, РЖХ, 1983, II, II п 281 П.
3. Потанина В. А., Детушева Э. П., Сидляронок Ф. Г., Левинсон С. Э. Химия и технология топлив и масел, 1977, 9, 24.
4. Практикум по технологии переработки нефти. Под ред. Смидович Е. В., Лукашевич П. П. М., изд. Химия, 1979.





УДК 669.053.4

Л. Д. ГОГИЧАДЗЕ, В. Н. ГАПРИНДАШВИЛИ, И. Г. БЕРИКАШВИЛИ

СОВМЕСТНЫЙ ОБЖИГ ХАЛЬКОПИРИТНОГО КОНЦЕНТРАТА И СЕРПЕНТИНИТА

Область реализации процесса совместного обжига халькопиритного концентрата и магнийсодержащего сырья-серпентинита определена из ранее выполненных работ по совместной переработке халькопиритного концентрата с оксидным сырьем [1—4]. Целью совместного обжига является перевод меди и магния, содержащихся в шихте, в сульфаты и, таким образом, доведение до возможного минимума выделения оксидов серы из реакционной зоны.

Процесс совместного обжига халькопиритного концентрата и серпентинита ($3MgO \cdot 2SiO_2$) с учетом полной сульфатизации Cu и Mg можно описать следующим уравнением реакции:



Таблица 1

Условия планирования и результаты экспериментов

Уровень факторов	Факторы			Выходы, %					
	ξ_1	ξ_2	ξ_3	Y_1	Y_2	Y_3	Y_4	Y_5	Y_6
Основной уровень	550	1,25	75						
Интервал варьиров.	50	0,25	15						
Нижний уровень	500	1,0	60						
Верхний уровень	600	1,5	90						
Опыты	Кодированный уровень факторов								
	X_1	X_2	X_3						
1	550	1,25	75	0	0,03	53,2	91,4	28,2	48,8
2	550	1,25	75	0	0,03	58,5	89,7	28,8	48,9
3	550	1,25	75	0	0,03	59,5	88,8	31,4	47,8
4	550	1,25	75	0	0,03	61,7	84,6	29,4	44,6
5	600	1,50	90	0	0,03	53,0	88,8	31,9	52,1
6	500	1,50	90	0	0,01	58,1	91,4	33,1	51,2
7	600	1,00	90	0,7	0,01	62,9	82,9	22,9	46,3
8	500	1,00	90	23,9	0,1	56,4	64,1	33,9	50,0
9	600	1,50	60	0	0,01	49,6	83,7	29,4	55,5
10	500	1,50	60	0	0,01	54,7	82,1	35,6	50,4
11	600	1,00	60	0,7	0,01	56,4	84,6	25,5	48,7
12	500	1,00	60	3,4	0,1	53,8	76,1	43,8	57,3

В качестве исходного материала использовался халькопиритный концентрат двух сортов с содержанием 23,3% и 17,5% меди, 32,6% и 37,5% серы, 27,7 и 33,5% железа соответственно. Серпентинит имел следующий состав: 17,9% магния, 41,6% SiO_2 и 6,5% железа.

Смесь названных компонентов измельчалась (размер частиц — 0,6+0,4 мм), перемешивалась в шаровой мельнице и обжигалась в го-

ризонгальной вращающейся трубчатой печи. Для реализации экспериментов составлен план типа 2³. Условия и результаты реализации плана приведены в табл. 1, где ξ_1 — температура обжига, °С, ξ_2 — соотношение халькопиритного концентрата к серпентиниту, ξ_3 — продолжительность процесса обжига, мин. Контролировались следующие выходные параметры: Y_1 — водорастворимая медь, Y_2 — водорастворимое железо, Y_3 — водорастворимый магний, Y_4 — кислоторастворимая медь, Y_5 — кислоторастворимое железо и Y_6 — кислоторастворимый магний.

В выбранной области факторного пространства медь не сульфатизируется, за исключением опытов № 8 и № 12 (23,9% и 3,4% соответственно). Медь в опробованных условиях процесса в основном переходит в кислоторастворимое соединение (CuO) — при степени извлечения 76—91%. В этих же условиях степень сульфатизации магния не превышает 60%. При этом водорастворимое железо составляет 30—35%.

Принимая во внимание эти результаты, реализован эксперимент, в котором температура обжига и соотношение халькопиритного концентрата к серпентиниту увеличены по сравнению с предыдущим. Предполагалось, что повышение соотношения концентрата к серпентиниту приведет к росту степени сульфатизации меди и магния. Повышение температуры до 600—700° продиктовано тем, что в этом интервале температур серпентинит разлагается на окиси магния и кремнезема [5, 6], что должно способствовать интенсификации процесса образования сульфата магния. Кроме этого, при реализации процесса обжига в интервале температур 600—700° повышение температуры будет способствовать понижению степени перехода железа в раствор.

Т а б л и ц а 2

Условия планирования и результаты экспериментов

Уровень факторов	Ф а к т о р ы				В ы х о д ы, %					
	ξ_1	ξ_2	ξ_3	ξ_4	Y_1	Y_2	Y_3	Y_4	Y_5	Y_6
Основной уровень	600	1,2	60	-0,6+0,4						
Интервал варьиров.	50	0,2	15	0,2						
Нижний уровень	550	1,0	45	-0,4+0,2						
Верхний уровень	650	1,4	75	-1,0+0,6						
О п ы т ы	Кодированный уровень факторов									
	X_1	X_2	X_3	X_4						
1	600	1,2	60	-0,6+0,4	17,2	0	40,5	82,9	18,9	38,6
2	600	1,2	60	-0,6+0,4	12,2	0	42,2	77,7	18,3	42,3
3	600	1,2	60	-0,6+0,4	3,2	0	35,3	83,3	15,8	43,6
4	600	1,2	60	-0,6+0,4	8,9	0	48,7	53,7	15,9	35,4
5	650	1,4	75	-1,0+0,6	9,3	0	36,1	64,4	20,1	51,6
6	550	1,4	75	-0,4+0,2	33,4	0	43,4	65,8	13,5	31,0
7	650	1,0	75	-1,0+0,6	19,7	0	43,6	58,1	12,3	52,1
8	550	1,0	75	-0,4+0,2	30,4	0	33,2	50,0	19,1	36,5
9	650	1,4	45	-0,4+0,2	20,9	0	40,9	50,9	16,5	50,0
10	550	1,4	45	-1,0+0,6	20,9	0	23,7	25,4	19,8	55,3
11	650	1,0	45	-0,4+0,2	1,5	0	39,6	85,4	21,8	48,2
12	550	1,0	45	-1,0+0,6	22,5	0	46,1	42,1	18,8	46,6

Условия планирования и результаты реализации этой серии опытов приведены в табл. 2. Воспроизводимость экспериментов проверена по результатам четырех параллельных опытов (опыты 1—4, табл. 2), поставленных в нулевой точке выбранной области факторного пространства. Средние квадратичные отклонения (G) всех выходных па-

раметров не превосходят их табличные значения ($G_1=0,6$, $G_2=0,99$, $G_4=0,8$, $G_5=0,94$), т. е. процесс воспроизводится удовлетворительно. По данным реализованных опытов оценены коэффициенты линейности регрессивного уравнения [7] для выходных факторов:

$$Y_{в.р.меди} = 19,8 - 6,9x_1 + 1,3x_2 + 3,4x_3 - 1,7x_4$$

$$Y_{к.р.меди} = 55,3 + 9,4x_1 - 3,6x_2 + 4,3x_3 - 7,7x_4$$

$$Y_{в.р.магния} = 37,1 + 1,7x_1 - 2,3x_2 + 0,7x_3 - 0,9x_4$$

$$Y_{к.р.магния} = 46,4 + 4,1x_1 + 0,5x_2 - 3,6x_3 + 4,9x_4$$

Как видно из полученных результатов (табл. 2), выход сульфата меди заметно увеличился по сравнению с предыдущими опытами (табл. 1), однако остается невысоким (30,4%). Низким остается выход сульфата магния (48,7%).

Анализ уравнений регрессии показывает, что для повышения выхода сульфата меди и магния, а также окиси меди необходимо увеличивать продолжительность процесса. С повышением температуры с 550°C до 650°C выход сульфата меди уменьшается на 20%, но значительно повышается выход кислоторастворимой меди (в среднем на 35%). С увеличением соотношения конц./серпент. от 1 до 1,4 выход кислоторастворимого соединения меди (к. р.) понижается в среднем на 20%, а сульфата меди повышается в среднем на 10%. Таким образом, в реализованной области экспериментов максимальный выход водорастворимой меди не выше 35%, кислоторастворимой — 83%, а суммарное извлечение меди составляет 90—99%. При этом суммарное извлечение магния составляет 80—90%. Поскольку в реализованных экспериментах достигнуто максимальное извлечение ведущих компонентов, планирование по крутому восхождению не производилось.

Учитывая возможность интенсификации процессов обжига с применением печи кипящего слоя, совместный обжиг халькопиритного концентрата и серпентинита опробовали в условиях кипящего слоя.

Область ведения процесса была определена из условий обжига предыдущих опытов. Воздух подавался со скоростью 0,5 л/мин·см², достаточной для создания кипящего слоя.

Условия планирования и результаты опытов приведены в табл. 3.

Вычисленные значения (по опытам 1—4) критериев Кохрана и Фишера меньше, чем их табличные значения, что указывает на воспроизводимость и адекватность процесса.

Уравнение регрессии для кислоторастворимой меди имеет вид:

$$Y_{к.р.} = 89,8 - 3,5x_1 - 1,9x_2 - 2,1x_3 - 5,4x_4$$

а для магния:

$$Y_{в.р.} = 22,5 - 4,4x_1 - 1,0x_2 + 1,6x_3 - 3,9x_4$$

$$Y_{к.р.} = 52,7 + 4,6x_1 - 1,5x_2 - 3,2x_3 + 2,2x_4$$

Анализ полученных данных показывает, что водорастворимой меди в огарке нет, а выход кислоторастворимой меди составляет 97,5%. Как и в горизонтальной вращающейся печи, так и в печи кипящего слоя не удалось достичь выхода водорастворимой меди выше 35%. Вместе с тем, рассмотрение полученных регрессионных уравнений показывает, что уменьшение температуры обжига положительно влияет на выход сульфата меди и магния.

Как показали последующие опыты, степень образования сульфата меди значительно увеличивается с применением в процессе обжига газозоудушного дутья, обогащенного сернистым ангидридом. Так, например, при подаче в печь кипящего слоя газозоудушного дутья, содержащего 4% сернистого ангидрида, степень сульфатизации меди и магния значительно возрастает и достигает 94—96%.

Условия планирования и результаты экспериментов

Уровень факторов	Факторы				Выход, %					
	ξ_1	ξ_2	ξ_3	ξ_4	Y_1	Y_2	Y_3	Y_4	Y_5	Y_6
Основной уровень	600	1,2	60	-0,6±0,4						
Интервал варьирования	50	0,2	15	0,2						
Нижний уровень	550	1,0	45	-0,4±0,2						
Верхний уровень	650	1,4	75	-1,0±0,6						
Опыты	Кодированный уровень факторов									
	x_1	x_2	x_3	x_4						
1	600	1,2	60	-0,6±0,4	0	0	4,4	87,3	33,7	66,7
2	600	1,2	60	-0,6±0,4	0	0	4,7	87,9	25,7	61,2
3	600	1,2	60	-0,6±0,4	0	0	17,2	87,2	25,3	62,2
4	600	1,2	60	-0,6±0,4	0	0	11,6	89,6	24,8	60,2
5	650	1,4	75	-1,0±0,6	0	0	14,3	75,6	26,9	55,9
6	550	1,4	75	-0,6±0,2	0	0	34,3	95,3	25,1	42,4
7	650	1,0	75	-1,0±0,6	0	0	17,9	82,4	19,5	57,9
8	550	1,0	75	-0,4±0,2	0	0	31,5	97,5	20,4	41,1
9	650	1,4	45	-0,4±0,2	0	0	15,7	96,1	19,2	55,9
10	550	1,4	45	-1,0±0,6	11,3	0	23,2	84,8	18,2	50,6
11	650	1,0	45	-0,4±0,2	0	0	26,0	93,0	17,9	60,2
12	550	1,0	45	-1,0±0,6	0	0	20,2	93,9	19,9	56,9

Таким образом, совместный обжиг халькопиритного концентрата и серпентинита, в зависимости от условий обжига, можно вести с переводом 90—99% меди в кислоторастворимые соединения и 75—80% магния — в сульфат или обоих металлов (в среднем на 96%) отвечающие сульфаты, связав серу, присутствующую в шихте, с магнием и медью. Это позволяет существенно снизить содержание окислов серы в отходящих газах.

Институт неорганической химии
и электрохимии АН ГССР

Поступило 03.09.1984

ლ. გოგიჩაძე, ვ. გაპრინდაშვილი, ირ. ბერიკაშვილი

ქალკოპირიტის კონცენტრატისა და სერპენტინიტის ერთობლივი გამოწვის

რეზიუმე

ქალკოპირიტის კონცენტრატისა და სერპენტინიტის ერთობლივი გამოწვისას გოგირდის ანჰიდრიდით გამოდიდრებული ჰაერის ატმოსფეროში კაზში შემაველი ძირითადი კომპონენტების (სპილენძი, მაგნიუმი) 96% მიიღება სულფატების სახით ქალკოპირიტის კონცენტრატში არსებული გოგირდის ხარჯზე, რაც მნიშვნელოვნად ამცირებს ატმოსფეროში გოგირდოვანი ვაზის გამოყოფის შესაძლებლობას. იგივე კაზის ჰაერის ატმოსფეროში გამოწვით სპილენძის 90—99% შეავაში ხსნადი, ხოლო მაგნიუმის 75—80% — წყალში ხსნადი ნაერთების სახით მიიღება.

L. D. GOGICHADZE, V. N. GAPRINDASHVILI, I. G. BERIKASHVILI

CO-ANNEALING OF CHALCOPYRITE CONCENTRATE AND SERPENTINITE

Summary

Co-annealing of chalcopyrite concentrate and serpentinite has been studied. It is shown that co-annealing can be carried out with copper conversion (90—99%) into acid soluble compounds and magnesium (75—80%) conversion into sulfates. The above-mentioned metal may be also converted (96%) into corresponding sulfates due to chalcopyrite sulfur while blowing of gas-air mixture with 4% of SO_2 .

Co-annealing of chalcopyrite concentrate and serpentinite permits to reduce considerably the amount of sulfur oxides released in waste gases.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Гаприндашвили В. Н., Гогичадзе Л. Д. Авт. свид. № 358393, 1972, бюл. изоб. 34.
2. Гаприндашвили В. Н., Гогичадзе Л. Д. и др. Авт. свид. № 436871, 1974, бюл. изоб. 27.
3. Гаприндашвили В. Н., Джаошвили О. А. и др. Авт. свид. № 393334, 1973, бюл. изоб. 33.
4. Гаприндашвили В. Н., Церетели А. В. и др. Марганец, сб. 2(27), 1971.
5. Мчедлов-Петросян О. П. Огнеупоры, 1950, 5, 9.
6. Гаприндашвили В. Н. Комплексная переработка серпентинитов, Тбилиси, «Мецნიერება», 1970.
7. Налимов В. В., Чернова Н. А. Статистические методы планирования экстремальных экспериментов, М., «Наука», 1965.



УДК 66.074.64(088.8)

И. А. КАЛАНДИЯ

СОРБЕНТ ДЛЯ ОЧИСТКИ ГАЗОВ ОТ ДИОКСИДОВ УГЛЕРОДА, СЕРОВОДОРОДА И СЕРНИСТОГО АНГИДРИДА

В производстве аммиака очистка природного и коксового газа от двуокиси углерода и сероводорода является одной из трудных и, вместе с тем, актуальных задач, а очистка отходящих газов от упомянутых вредных газов и сернистого ангидрида имеет не только санитарно-гигиеническое, но и большое экономическое значение и привлекает внимание исследователей всех стран.

В литературе описан ряд сорбентов, предназначенных для очистки отходящих газов от диоксида углерода и сероводорода как из природного газа, так и из газа, полученного методом газификации твердого и жидкого топлива, и дана их оценка [1—10].

Исходя из данных литературы [3—5] и из наших исследований, недостатком этих сорбентов является низкая сероёмкость и дороговизна.

Цель настоящей работы — разработка способа получения нового, более эффективного сорбента для одновременной тонкой очистки технологического газа от диоксида углерода, сероводорода и сернистого ангидрида.

Способы получения газоочистительной массы заключаются в следующем.

1. 0,7 кг воздушно-сухого, тонко измельченного бентонита (например, аскангеля) и 0,3 кг бумаги (макулатуры) загружают последовательно в фарфоровый стакан, емкостью 5 л (или же смеситель Бернера-Пфлейдерера из нержавеющей стали) и добавляют 0,2 кг гидроокиси железа (III), затем заливают в него 2 л 20%-го водного раствора едкого натра. Через 40—60 минут содержимое стакана тщательно перемешивают в течение 50—60 минут при температуре 40—50°. Получают однородную кашу. Затем температуру постепенно повышают до 70—80° и сушат смесь при периодическом перемешивании в течение 1—2 часов до получения твердого продукта, который измельчают на куски размерами 1—2 и 2—5 мм.

2. Газоочистительную массу готовят описанным выше способом 1, с той лишь разницей, что взамен 20%-го водного раствора едкого натра приливают его 30%-ный раствор и взамен 0,2 кг гидроокиси железа (III) добавляют 0,25 кг.

3. Газоочистительную массу готовят тем же способом 1, с той лишь разницей, что взамен 20%-го водного раствора едкого натра приливают его 40%-ный раствор и вместо 0,2 кг гидроокиси железа (III) добавляют 0,3 кг.

Полученный сорбент представляет собой губкообразный материал, обладающий высокими сорбционными свойствами и свободно пропускающий газы, что является еще одним преимуществом перед другими твердыми сорбентами. Упомянутый сорбент условно назван

БМЦЖ сорбентом (т. е. бентонит, модифицированный щелочной целлюлозой и гидроксидом железа).

Сорбция диоксида углерода и сероводорода как в отдельности, так и их смесей, проводилась на лабораторной сорбционной установке (рис. 1).

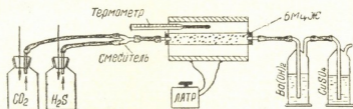


Рис. 1. Технологическая схема адсорбционной установки

Диоксид углерода и сероводород подаются в сорбционную трубку, заполненную сорбентом БМЦЖ. Для проведения опытов в разных температурных режимах (от 20 до 100°) она оборудована электронагревателем. Для обнаружения проскока упомянутых газов концы трубки опущены в соответствующие растворы: медь сернокислая, окисная или ацетат свинца и гидроксид бария. Всего было изготовлено три образца БМЦЖ сорбента, содержащих разное количество сорбирующих компонентов. Результаты проведенных исследований приведены в таблицах 1—4, они являются средними из 10—12 опытов.

Таблица 1

Сорбционная емкость БМЦЖ сорбента по CO_2 (мг/г) и насыпной вес					
Образцы	Температура опыта, °C				Насыпной вес, кг/м ³
	20	40	60	80	
БМЦЖ—1	146	145	140	136	550—560
БМЦЖ—2	155	152	150	145	600—615
БМЦЖ—3	160	158	155	152	640—650

Как видно из табл. 1, величины сорбционной емкости на всех образцах довольно высоки и практически не зависят от температуры в интервале 20—80°. Кроме того, надо подчеркнуть и то, что БМЦЖ сорбент быстро взаимодействует с углекислым газом, а насыпной вес постепенно увеличивается от образца № 1 до образца № 3.

Таблица 2

Сорбционная емкость БМЦЖ сорбента по H_2S (мг/г)				
Образцы	Температура опыта, °C			
	20	40	60	80
БМЦЖ—1	140	140	135	130
БМЦЖ—2	145	143	140	135
БМЦЖ—3	155	152	148	142

Как видно из табл. 2, величина сорбционной емкости по сероводороду на всех образцах и здесь также довольно высока и практически не зависит от температуры в интервале 20—80°. Поглотительная способность по углекислому газу и сероводороду почти одинакова в пределах ошибки эксперимента.

После установления сорбционной емкости по углекислому газу и сероводороду были проведены опыты по очистке газов от смесей углекислого газа и сероводорода, как это встречается на практике.

Таблица 3

Сорбционная емкость БМЦЖ сорбента при очистке газа от смеси CO ₂ и H ₂ S				
Образец	Температура опыта, °C			
	20	40	60	80
Сорбционная емкость, мг/г	310	303	295	288

Как видно из табл. 3, сорбционная емкость БМЦЖ сорбента при одновременном поглощении углекислого газа и сероводорода довольно высока и практически не зависит от температуры в интервале 20—80°. Слой сорбента БМЦЖ 2 см при скорости протекания газа 30 мм/сек полностью задерживает упомянутые газы. Таким образом сорбент взаимодействует с углекислым газом и сероводородом с большой скоростью, очистка газа практически равна 100%.

После установления сорбционной емкости по углекислому газу и сероводороду были проведены опыты по очистке газа от сернистого ангидрида.

Результаты проведенных исследований приведены в табл. 4.

Таблица 4

Сорбционная емкость БМЦЖ сорбента по SO ₂ (мг/г)				
Образец	Температура опыта, °C			
	20	40	60	80
Сорбционная емкость, мг/г	230	226	220	215

Как видно из табл. 4, сорбционная емкость БМЦЖ сорбента по сернистому ангидриду также высока и практически не зависит от температуры в интервале 20—80°. БМЦЖ сорбент и в этом случае мгновенно взаимодействует с сернистым ангидридом. Очистка газа практически 100%-ая.

Сравнивая таблицы 1—4, можно констатировать, что предлагаемый способ позволяет получить газопоглотительную массу, с помощью которой можно добиться полной очистки газов от углекислого газа, сероводорода и сернистого ангидрида в температурном интервале от 20 до 80°. Вместе с тем, он дает возможность одновременной очистки газа от диоксида углерода и сероводорода (при суммарной поглотительной способности более 30 мг/г), что также является одним из преимуществ этого сорбента перед известными сорбентами, применяемыми для очистки газов.



რეზიუმე

შემუშავებულია სორბენტის მიღების ახალი, უფრო ეფექტური მეთოდი. მიღებული სორბენტის საშუალებით აირები მთლიანად სუფთავდება ნახშირბადის დიოქსიდის, გოგირდწყალბადისა და გოგირდოვანი ანჰიდრიდისაგან 20-დან 80°-მდე ტემპერატურის ინტერვალში. შერჩეული სორბენტი დღემდე ცნობილ სორბენტებთან შედარებით 2—3-ჯერ მეტი შთანთქმის უნარით ხასიათდება და შეიძლება ფართოდ გამოვიყენოთ, კერძოდ, გოგირდწყალბადისა და ნახშირბადის დიოქსიდის შთანთქმისათვის ქიმიური ბოჭკოს წარმოებაში, ხოლო ფერად მეტალურგიაში — გოგირდოვანი ანჰიდრიდის შთანთქმისათვის.

I. A. KALANDIA

THE SORBENT FOR PURIFICATION OF GASES FROM CARBON DIOXIDES, HYDROGEN SULFIDE AND SULFUR DIOXIDE

Summary

The conducted work shows, that the obtained sorbent is more effective and is used for the simultaneous purification of technologic gas from carbon dioxides, hydrogen sulfide and sulfur dioxide in the temperature range from 20 to 80°.

The obtained sorbent adsorbs carbon dioxides, hydrogen sulfides and sulfur dioxide 2—3 times more than the known sorbents.

The suggested sorbent will be widely applied for the simultaneous purification of technologic gas from CO₂ and H₂S in ammonia production, in chemical fibre production for the adsorption of H₂S, and in non-ferrous metallurgy—for adsorption of CO₂.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Очистка технологических газов, М., изд. «Химия», 1977, с. 121, 182, 225, 235, 262, 301.
2. Язвикова Н. В., Лейтес И. Л., Сухотина А. С. Хим. пром., 1977, 3, с. 185—188.
3. Reisenfeld F. C. Kobl R. L., Gas Purification, Ed. 2nd, Houston, Gulf Publishing Company, 1974, p. 620.
4. Ballard D., Petrol Ref., 1966, v 45, № 4, p. 137—142.
5. Гридин И. Г., Хим. пром., 1974, 10, с. 786—787.
6. Итал. патент 54908 (1958).
7. Зельвенский Н. Д., Соколов В. Е., Труды ГИАП, 1969, вып. 22, с. 36—38.
8. Егоров Н. Н., Дмитриев М. Н., Зыков Д. Д. Очистка от серы коксовального и других горючих газов, М., Metallurgizdat, 1950, с. 238.
9. Синтетическая цеолиты и их применение в СССР и за рубежом. Вып. 4, М., изд. НИИТЭхим, 1971, с. 41.
10. Рябиш А. И., Лазарева Е. А. Ж. прикладной химии, 1972, т. 45, № 7, с. 1636.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.127

М. И. ГВЕРДЦТЕЛИ, Р. О. ДЕВДАРИАНИ

АЛГЕБРАИЧЕСКИЙ МЕТОД ЗАПИСИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И РЕАКЦИИ

Нами разработан метод записи органических молекул, в котором используются два параметра — порядковые номера химических элементов и кратность химических связей. В рамках этого метода можно производить формально-алгебраическую классификацию химических реакций. Результаты, полученные для простых модельных реакций, можно обобщить на более сложные химические процессы.

Методику построения матриц рассмотрим на примере ацетилена. Ниже слева приведена структурная формула ацетилена с нумерацией входящих в нее атомов. Справа записан граф этой молекулы [1, 2]. В кружочках приведены порядковые номера химических элементов, вдоль граней — кратность связей:



1 2 3 4



Первый столбец матрицы соответствует атому, пронумерованному в структурной формуле цифрой «1» (водород), второй столбец — атому, пронумерованному цифрой «2» (углерод) и т. д.

Первый столбец начинается порядковым номером водорода, далее следует цифра «1», которая фиксирует кратность связи между водородом и углеродом, далее следуют цифры «0», указывающие, что первый атом водорода не связан с несоседними атомами. Второй столбец начинается цифрой «1», которая указывает, что связь между углеродом и соседним водородом является ординарной, ниже стоит цифра «6» — порядковый номер углерода, ниже — «3», показывающая, что связь между углеродными атомами является тройной. Второй столбец заканчивается цифрой «0», показывающей, что углерод химически не связан с несоседним водородом. Аналогично записываются остальные столбцы. Ниже дана эта матрица:

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 6 & 3 & 0 \\ 0 & 3 & 6 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 1 \end{bmatrix}$$

Матрицы, соответствующие моногалогенпроизводным ацетилена: $\text{F} - \text{C} \equiv \text{CH}$, $\text{Cl} - \text{C} \equiv \text{CH}$, $\text{Br} - \text{C} \equiv \text{CH}$, $\text{I} - \text{C} \equiv \text{CH}$, отличаются от вышеприведенной только первым элементом — вместо порядкового номера водорода стоит порядковый номер галогена:

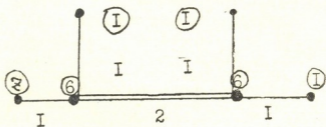
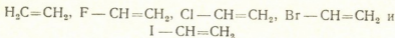
$$\begin{bmatrix} Z & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 6 & 3 & 0 \\ 0 & 3 & 6 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 1 \end{bmatrix}$$

Детерминанты этих двух матриц можно вычислить по формуле: (1)

$$\Delta_z = 21 \cdot Z - 5,$$

где: Z — порядковые номера водорода, фтора, хлора, брома и иода.

Ниже приведена аналогичная информация для этилена и его могалогенпроизводных:

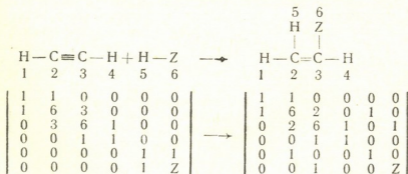


$$\begin{bmatrix} Z & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 6 & 2 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 2 & 6 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\Delta_z = 16 \cdot Z - 4 \quad (2)$$

Заметим, что значения детерминантов инвариантны от порядка нумерации атомов в молекулах.

Рассмотрим реакции гидрирования и гидрогалогенирования ацетилена. Ниже приведено уравнение этих процессов, единая нумерация атомов в реагентах и соответствующая матричная запись:



Матрица, соответствующая реагентам, квазидиагональна, что является общей закономерностью для всех реакций присоединения (поэтому его детерминант равняется произведению детерминантов блоков).

Обозначим через Δ_i детерминант реагентов, Δ_f — детерминант продуктов:

$$\Delta_i = 16 (Z - 1) \quad (3)$$

$$\Delta_f = 16 \cdot Z - 4 \quad (4)$$

Обозначим изменение детерминанта в ходе реакции через Δ_z . В итоге имеем:

$$\Delta_z = \Delta_f - \Delta_i = 12 \quad (5)$$



Таким образом, для рассмотренных реакций значение детерминанта увеличивается. Анализ некоторых других реакций присоединения в рамках данного подхода дает аналогичный результат.

Таким образом, можно заключить, что реакции присоединения протекают с увеличением значения детерминанта. Соответственно, реакция отщепления сопутствует уменьшению значения детерминанта.

В рамках данного подхода можно рассмотреть и некоторые другие типы органических реакций.

Тбилисский государственный
университет

Поступило 08.01.1985

მ. ზვირდუთილი, რ. დვდარიანი

ორგანული ნაერთებისა და რეაქციების ჩაწერის ალგებრული მეთოდი

რ ე ზ ი მ ე

შემუშავებულია ორგანული ნაერთების მატრიცების სახით ჩაწერის ალგებრული მეთოდი ორი პარამეტრის — ქიმიური ელემენტების რიგობრივი ნომრისა და ქიმიური ბმების ჯერადობის გამოყენებით. ამ მეთოდის შესაბამისად განხილულია ორგანული რეაქციების ზოგიერთი ტიპი.

M. I. GVERDTSITELI, R. O. DEVDARIANI

ALGEBRAICAL METHOD OF ORGANIC COMPOUNDS AND REACTIONS WRITING

Summary

The algebraical method of organic compounds writing in forms of matrix has been elaborated. The ordinal numbers and the multiplicity of chemical bonds have been assumed as the basis. In terms of this method some types of organic reactions have been classified.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Chemical applications of Graph Theory. Ed. A. T. Balaban, London etc, Academic Press, 1976.
2. Яцимирский К. Б. Применение теории графов в химии, Киев, «Наукова думка», 1973.

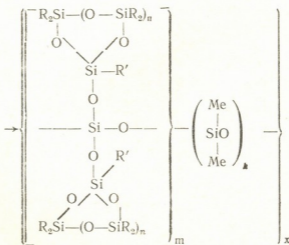
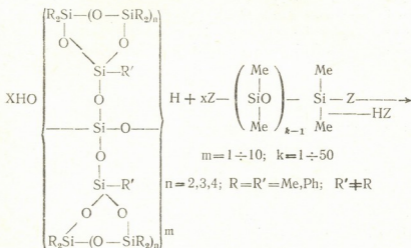
УДК 547.286

И. Г. ЭСАРТИЯ, О. В. МУКБАНИАНИ, Л. М. ХАНАНАШВИЛИ,
 С. М. МЕЛАДЗЕ, Н. А. КОЯВА

**СОПОЛИМЕРЫ С БОКОВЫМИ ЦИКЛИЧЕСКИМИ
 ОБРАМЛЕНИЯМИ В ДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВОЙ ЦЕПИ**

Ранее сообщалось о синтезе сополимеров с моноциклическими фрагментами в диметилсилоксановой цепи [1].

С целью синтеза сополимеров с бициклическими боковыми обрамлениями в диметилсилоксановой цепи нами исследована реакция гетерофункциональной поликонденсации α, ω -дигидроксибицикლოსилоксанов с α, ω -дихлор(диамино)диметилсилоксанами, как в блоке, так и в растворе по схеме:



Полученные сополимеры являются прозрачными, светло-желтыми, вязкими или твердыми продуктами с $\eta_{\text{вж}} = 0,1-0,3$; хорошо растворимыми в обычных органических растворителях.



В ИК-спектрах полученных сополимеров сохраняются полосы поглощения, характерные для асимметричных валентных колебаний

Si—O—Si связи для органоцикло-
лотри-, - тетра- и - пентасилоксанов
в области 1020, 1080, и 1050 см^{-1}
соответственно. Проведены срав-
нительные термогравиметрические
исследования сополимеров. Из рис.
1 видно, что сополимеры ($n=2$,
 $m=1$, $R=R'=Ph$) характеризуются
более повышенной термоокисли-
тельной стабильностью, чем поли-
диметилсилоксаны [2]. Введением
в диметилсилоксановую цепь цик-
лических фрагментов увеличивается
 $T_{ст}$ в сторону плюсовых темпе-
ратур. Рентгенографическими ис-
следованиями показано, что в ука-
занных сополимерах межплоскост-
ное расстояние d_1 составляет

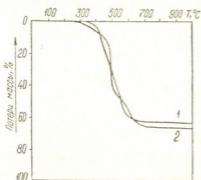


Рис. 1. Термогравиметрические исследования циклолинейных сополимеров. Кривая 1—для сополимера $m=1$, $n=1$, $R=Ph$, $k=2$; 2—
 $m=1$, $n=1$, $R=Ph$, $k=4$

7,5—10,8Å. С увеличением длины диметилсилоксанового фрагмента уменьшается межплоскостное расстояние. Синтезированные сополимеры характеризуются более повышенной термостойкостью, чем линейные полидиметилсилоксаны.

Тбилисский государственный университет

Поступило 01.03.1984

О. მსართვა, ო. მუკაბანიანი, ლ. ხანანაშვილი, ს. მელაძე, ნ. კოიავა

თანაპოლიმერები გვირდითი ციკლური ფრაგმენტებით
დიმეთილსილოქანურ ჯაჭვში

რეზიუმე

შესწავლილია α , ω -დიჰიდროქსიბიციკლოსილოქსანების α , ω -დიქლორ(დი-ამინო)დიმეთილსილოქსანებთან პეტეროფუნქციონალური კონდენსაციის რეაქციები, როგორც ბლოკში, ასევე ხსნარში და მიღებული ორგანულ გამხსნელებში კარგად ხსნადი გამჭვირვალე, მყარი ან ბლანტი პოლიმერები, გვერდითი ბიციკლური ნაერთების რეგულარული განლაგებით.

I. G. ESARTIA, O. V. MUKBANIANI, L. M. KNANANASHVILI,
M. M. MELADZE, N. A. KOYAVA

COPOLYMERS WITH CYCLIC FRAGMENTS IN DIMETHYLSILOXANE BONDS

Summary

Reaction of heterofunctional condensation of α , ω -dihydroxidicyclosiloxanes with α , ω -dichlor (diamino) dimethylsiloxanes in the block as well as in the solution has been investigated.

Light-yellow, limpid polymers with regular arrangement of dicyclic fragments in dimethylsiloxane bond were obtained.

1. Мукбаниани О. В., Меладзе С. М., Эсартия И. Г., Хананашвили Л. М., Цхакая О. А. Известия АН ГССР, сер. химич. 1982, т. 8, 3, с. 238
 2. Андрианов К. А., Папков В. С., Жданов А. А., Якушкина С. Е. Высокомолек. соед., 1969, т. II А, 9, с. 2030—2042.
-



УДК 547.56 : 55.095.25

Х. И. АРЕШИДЗЕ, Г. И. ШЕЦИРУЛИ

АЛКИЛИРОВАНИЕ ФЕНОЛА И АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИОДИСТЫМ ГЕКСИЛОМ

Алкилфенолы и их производные находят широкое применение в различных отраслях народного хозяйства. На основе замещенных фенолов производятся в промышленном масштабе присадки к моторным топливам и смазочным маслам. Алкил- и арилзамещенные фенолы применяются для производства поверхностноактивных веществ, эмульгирующих моющих средств, для производства пластических масс, синтетических волокон, каучука.

Гексилфенол обладает максимальной активностью по отношению к тифозным бактериям [1].

Катализаторами реакций алкилирования фенолов и ароматических углеводородов чаще всего служат минеральные и органические кислоты, катионообменные смолы, алюмосиликаты и другие соединения кислотного характера [2].

Нами была исследована реакция алкилирования бензола и фенола иодистым гексилом.

Углеводороды, содержащие атомы йода, издавна привлекали внимание химиков, так как являются интересным объектом для получения синтетических продуктов. Число работ, выполненных в этой области, сравнительно невелико. Это объясняется, главным образом, тем, что распространенные методы введения йода в органические соединения очень сложны [3].

В нашей работе для указанной реакции синтезированы катализаторы на базе природного алюмосиликата гумбрина. Методика приготовления катализатора описана в работе [4].

Реакция алкилирования проведена в паровой фазе в проточной системе, а также в жидкой фазе в колбе с постоянным перемешиванием.

Продукты анализировались на газо-жидкостном хроматографе с капиллярной колонкой длиной 100 мм, диаметром 0,3 мм, наполненной апиезоном.

Температура колонки в зависимости от содержания алкилата менялась от 130 до 180°. Количество катализатора бралось 10% от массы реагирующих компонентов.

Как видно из результатов исследования (табл. 1), при алкилировании бензола иодистым гексилом в жидкой фазе и молярном отношении бензол:иодистый гексил = 1:1 в интервале температур 100—200° выход целевого продукта составляет 4,4—12,1%, с увеличением отношения реагирующих компонентов 3:1 выход увеличивается и при 140° доходит до 36,2%.

Кроме гексилбензола в алкилате находятся дигексилбензолы, количество которых повышается с увеличением продолжительности опыта. При 200° их количество достигает 21% (табл. 1).

В случае алкилирования бензола иодистым гексилом в проточной системе при атмосферном давлении выход гексилбензола составляет

28,7% от теоретического при оптимальных условиях: температура 350°, объемная скорость подачи смеси 0,2 час⁻¹, соотношение бензол:иодистый гексил = 3:1 (табл. 2).

При алкилировании фенола иодистым гексилом получают в основном смеси о- и п-изомеров; дигексилфенолы получают в малых количествах.

Таблица 1

Условия и результаты алкилирования бензола иодистым гексилом в жидкой фазе в присутствии модифицированного гумбина

Температура опыта, °С	Продолжительность опыта, ч	Мольное отношение бензол: иодистый гексил	Выход фракции 200—270°, % (масс)	Выход гексилбензола от теоретич., %	Состав фракции 200—270°, % (масс)				
					Изогексилбензолы	п-гексилбензол	Дигексилбензол	Иодистый гексил	Неидентифицированные соединения
140	2,5	1:1	38,4	21,5	3	32	16	32	7
160	2,5	1:1	26,9	11,3	6	24	17	31	8
180	2,5	1:1	66,9	9,7	7	16	19	37	10
180	5,0	1:1	30,7	6,4	9	12	20	35	11
200	10,0	1:1	23,0	4,4	11	11	21	31	14
100	2,5	3:1	39,0	12,1	10	12	19	33	12
140	5,0	3:1	44,1	36,2	4	30	13	30	8
160	5,0	3:1	44,1	29,7	7	26	18	30	10
180	5,0	3:1	41,5	21,5	9	20	17	33	10

В оптимальных условиях реакции алкилирования фенола в жидкой фазе в колбе при постоянном перемешивании выход о-гексилфенола составляет 53% (табл. 3).

Таблица 2

Условия и результаты алкилирования бензола иодистым гексилом проточным методом в присутствии модифицированного гумбина. Мольное соотношение бензол: иодистый гексил=3:1

Температура опыта, °С	Объемная скорость, ч ⁻¹	Выход алкилата, г	Выход гексилбензола, % от теоретич.	Бензол	Состав катализата, % (масс)						
					Иодистый гексил	п-гексилбензол	о-гексилбензол	Дигексилбензол	Тригексилбензолы	Алкилбензолы состава C ₈ —C ₁₁	Неидентифицированные соединения
250	0,2	7,0	15,3	60	13	3	8	5	2	2	7
300	0,2	7,5	24,6	51	10	4	12	8	4	3	8
350	0,2	7,0	28,7	41	9	6	15	11	6	4	8
370	0,3	6,0	26,2	36	10	7	16	13	6	6	8
400	0,3	8,0	28,4	27	9	9	13	17	7	6	10
420	0,3	7,5	24,6	20	8	11	12	21	10	7	12

По сравнению с реакцией алкилирования бензола иодистым гексилом в случае фенола общий выход алкилпродуктов увеличивается, что можно объяснить влиянием гидрогексильной группы фенола, которая способствует протеканию реакции в о- и п-положение.



Т а б л и ц а 3

Результаты алкилирования фенола иодистым гексилем в присутствии модифицированного гумбина

Температура опыта, °С	Мольное отношение фенол : иодистый гексил	Время алкилирования, ч	Выход моноалкилфенолов, % от теоретич.	Фенол	Состав жидкого катализата, % (масс.)				
					o-Гексилфенол	p-Гексилфенол	Дигексилфенолы	Изомерные гексифенолы	Неидентифицированные соединения
180	1 : 1	10	61,9	22,0	42,0	21,7	4,0	2,0	7,0
180	1 : 0,5	5	63,0	29,0	36,0	16,0	—	—	19,0
180	1 : 0,5	10	62,0	27,0	32,0	21,0	3,0	1,0	16,0
180	1 : 2	5	86,0	10,0	42,0	25,0	8,0	4,0	11,0
180	1 : 2	10	89,0	4,0	47,0	30,0	12,0	5,0	2,0
180	1 : 1	10	65,6	3,0	53,0	28,0	4,0	—	12,0

Как видно из таблицы 3, с повышением времени алкилирования в катализате увеличивается выход o-гексилфенола от 32 до 53%, а p-гексилфенола — от 16 до 30%. Изменение отношения фенол : иодистый гексил незначительно влияет на выход целевого продукта.

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

Поступило 21.05.1984

ბრ. არაშვიძე, ბ. ზეწორაძე

ფენოლისა და არომატული ნახშირწყალბადების ალკილირება იოდისანი ჰექსილით

რ ე ზ ი ე მ ე

შესწავლილია ბენზოლისა და ფენოლის ალკილირება იოდისანი ჰექსილით ალუმინის ქლორიდით მოდიფიცირებულ გუმბრინზე.

ალკილირების ტემპერატურა არის 100—200° ფარგლებში; მორეაგირე კომპონენტთა მოლური თანაფარდობის 3:1-მდე გაზრდით გამოსავალი იზრდება და 140°-ზე აღწევს 36,2%-ს. რეაქციის შედეგად ძირითადად მიიღება o- და p-იზომერების ნარევი და მცირე რაოდენობით დიჰექსილფენოლები.

აირად ფაზაში ბენზოლის იოდისანი ჰექსილით ალკილირების დროს ოპტიმალურ პირობებში (350°, მოცულობითი სიჩქარე 0,2 სთ⁻¹, მოლური თანაფარდობა ბენზოლი : იოდისანი ჰექსილი 3:1) ჰექსილბენზოლის გამოსავალი შეადგენს 28,7% თეორიულთან შედარებით.

ALKYLATION OF PHENOL AND AROMATIC HYDROCARBONS
BY IODINE HEXYL

Summary

Alkylation of benzol and phenol by iodine hexyl on gumbrine, modified by aluminium chloride, has been studied. The reaction was carried out in gas-flow system, in liquid phase with permanent stirring. The alkylation temperature in three-neck flask was 100—200°. With the increase of mole ratio of the reacting components up to 3:1 the yield increases and at 140° reaches 36,2%. O- and p-isomers mixture, dihexylphenols—in small amounts are obtained in the process of this reaction.

The yield of o-hexylphenol makes 53% in optimal conditions of phenol alkylation in liquid phase.

ՎԵՐՈՒՆԵՑՄԵՆ — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Бабаханов Р. А., Магерамов М. Н., Шахгельдиев М. А. Азерб. хим. журнал, 1966, № 6, 94.
 2. Эвингер Ф. Химия и технология моноолефинов, 1960, 638.
 3. Меликян В. Р., Львова Е. М., Гинзбург И. С., Исагулянц В. И. Химия и технология топлив и масел, 1973, № 6, 24.
 4. Арешидзе Х. И., Чивадзе Г. О., Курашев М. В., Хахнелидзе В. В. Нефтехимия, 1979, 19, № 2, 188.
 5. Арешидзе Х. И., Чивадзе Г. О., Хахнелидзе В. В., Балахшвили Л. И. Нефтехимия, 1977, 17, № 6, 852.
-

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Цитируемая литература приводится в следующем порядке:

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

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

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

Ссылки на неопубликованные работы (кроме диссертаций) не допускаются.

Использованная литература должна быть расположена в порядке последовательности цитирования.

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

10. К статье должен был приложен реферат в двух экземплярах, составленный по форме ВНИИТИ.

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

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

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

Редакция бесплатно выдает авторам 12 отдельных оттисков статьи.

611/11

Цена 90 коп.

Индекс

