

784-ქ
1977



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

ქიმიკა

სერია
СЕРИЯ

ХИМИЧЕСКАЯ

1977 N 2 - თბილისი - შოთა
ТБИЛИСИ - ТОМ
TBILISI - VOL.

3

CHEMICAL SERIES



საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე
 ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИНСКОЙ ССР

ქიმიის სერია СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ტომი 3, № 2
 Том 3, № 2

13561

ჟურნალი დაარსდა 1975 წელს
 Журнал основан в 1975 году

გამომცემლობა „მეცნიერება“ თბილისი 1977
 ИЗДАТЕЛЬСТВО „МЕЦНИЕРЕБА“ ТБИЛИСИ 1977

კ. მარქოს სხ. ს. სსრ
 სხელოწიგო რეპუბლიკა
 გამ. ლიბრთვა

რედაქციის მისამართი:

380060, თბილისი-60, კუტუზოვის ქ., № 19, ოთახი 16.
ტელ. 37-93-82

Адрес редакции:

380060, Тбилиси-60, ул. Кутузова, 19, комната 16.
тел. 37-93-82

Корректор М. Брегвадзе

Сдано в набор 8.II.1977; подписано к печати 27.V.1977; формат
бумаги 70×108^{1/16}; бумага № 1; печатных л. 9,45; уч.-изд. л. 6,96;
УЭ 09342; тираж 1200 экз.; заказ 751

Цена 70 коп.

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

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

© Известия АН ГССР
Серия химическая. 1977

სარედაქციო კოლეგია

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

პასუხისმგებელი მდივანი ვ. შუბლაძე

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Р. И. Агладзе, А. Ш. Авалиани, Т. Г. Андрикошвили (зам. редактора),
Х. И. Арешидзе, Ф. И. Броучек (ученый секретарь), И. М. Гвердцители,
П. В. Гогоршвили, К. Г. Джапаридзе (зам. редактора), Э. П. Кемерте-
лидзе, К. С. Кутателадзе, Н. А. Ландия, Л. Д. Меликадзе, Н. И. Пирцха-
лава, Ф. Н. Тавадзе, Г. В. Цицишвили (редактор), П. Д. Цискаришвили.

Ответственный секретарь В. В. Шубладзе.

EDITORIAL BOARD

R. I. Agladze, A. Sh. Avaliani, T. G. Andronikashvili (Associate Edi-
tor), Kh. I. Areshidze, F. I. Brouchek (Scientific Secretary), I. M. Gverdtsi-
teli, P. V. Gogorishvili, K. G. Japaridze (Associate Editor), E. P. Kemer-
telidze, K. S. Kutateladze, N. A. Landia, L. D. Melikadze, N. I. Pirtskha-
lava, F. N. Tavadze, G. V. Tsitsishvili (Editor), P. D. Tsiskarishvili.

Executive Secretary V. V. Shubladze

ქურნალი გამოდის 3 თვეში ერთხელ
Журнал выходит раз в 3 месяца

შ ი ნ ა ა რ ს ი

არაორგანული და ანალიზური ქიმია

ბ რ ო უ ნ ი ე კ ი ფ. ზოგიერთი კანონზომიერებები ლივანდით მოდიფიცირებულ ანიონიტზე ორი კათიონის სორბციის დროს	108
ბ ო კ ე უ ჩ ა ვ ა ლ., ა ლ ე ქ ს ი ძ ე ნ., ბ ო კ ე უ ჩ ა ვ ა ნ., ჯ ი ნ ქ ა რ ა ძ ე გ. დმანისისა და უჯარმის მინერალური წყლების ქიმიური შედგენილობის შედარებითი დახასიათება	113
გ ო გ ო რ ი შ ვ ი ლ ი პ., ც ე ქ ი ტ ი შ ვ ი ლ ი მ., შ ი ქ ა ძ ე ი., ე ო რ ე ო ლ ი ა ნ ი ნ. რკინის (III) ჰექსაქლოროკომპლექსები სულფანილამიდებთან	119
ორგანული ქიმია	
პ ა პ ა ვ ა გ., დ ო ხ ტ უ რ ი შ ვ ი ლ ი ნ., მ ა ი ს უ რ ა ძ ე ნ., ც ი ს კ ა რ ი შ ვ ი ლ ი პ., მ გ ე ლ ა ძ ე ბ., კ ვ ა ს ხ ვ ა ძ ე კ. ნორბორანის წვეულების შემცველი ეპოქსიდური პოლიმერების თვისებებზე გამამყარებლის სტრუქტურისა და ქიმიური ბუნების გავლენა	127
ნ ე ფ ი ო ლ ო ვ ე ბ., ჯ ა ფ ა რ ი ძ ე რ. ზოგიერთი გარდამავალი მეტალის მარილის დამატების გავლენა მეთანოლის კარბონილირების RhNaX-ის კატალიზატორის აქტიუობასა და სელექციურობაზე	133
ა ნ დ რ ი ა ნ ო ვ ი კ., კ ო პ ი ლ ო ვ ი ვ., ნ ო ლ ა ი დ ე ლ ი ა., ხ ა ს ი ე ვ ა ჯ., ა ს ტ ა ხ ი ნ ი ვ. ციანულქლორიდისა და მელამინის ურთიერთქმედება სილაზანებთან	141
ფიზიკური ქიმია	
დ ე ვ დ ა რ ი ა ნ ი ო., ს ი დ ა მ ო ნ ძ ე შ., ც ი ც ი შ ვ ი ლ ი გ. პროპანის ადსორბციის იზოთერმების და სითბოს შესწავლა L ტიპის ცეოლითებზე	147
მ ა მ ე რ ტ ო ვ ი ე., კ ო ზ ლ ო ვ ი მ., კ უ რ ბ ა ტ ო ვ ა ზ., დ უ ლ უ ნ ი შ ვ ი ლ ი გ., კ ა ტ ა ნ ჯ ი ა ნ ი მ., ვ ა ს პ ა რ ო ვ ი ლ., მ დ ე ნ ა რ ა ძ ე ა. ნიკელის ელექტროლიზური დანაფარების სტრუქტურის ელექტრონულ-მიკროსკოპული გამოკვლევა	152
კ ა ლ ა ნ დ ა ძ ე ნ., გ ა ფ რ ი ნ დ ა შ ვ ი ლ ი ვ. სფალერიტის დესულფურბიზაციის კინეტიკა	157
კ ო რ შ ა კ ი ვ., ბ ა ბ ჩ ი ნ ი ც ე რ ი ტ., ხ ო ტ ე ლ ა შ ვ ი ლ ი დ., გ ე ნ ი ნ ი ი., შ ი ქ ა ძ ე ნ. პოლიალკანონიდების სტრუქტურის ელექტრონ-მიკროსკოპული და რენტგენოსკოპული კვლევა	163
ჩ ა გ უ ლ ო ვ ი ვ., გ ი ო რ გ ა ძ ე ე., კ ე უ ხ ა რ ს კ ი რ., დ ო მ უ ხ ო ვ ს კ ა ი ა ი., ჩ უ ბ ი ნ ი ძ ე ც. ევროპიუმის ხელატური კომპლექსით ლფირებული პოლისტიროლის პოლაროგრაფული ანალიზი	168
შ ი ბ ა ე ვ ი ე., ს ე ვ რ ი ე უ გ ო ვ ი ლ., ჭ ი ბ ა შ ვ ი ლ ი დ., ვ ა ს ი ლ ე ვ ი ი., პ ლ ა ჩ ე ნ ო ვ ი ბ. პარამგნიტური ცენტრების აბსოლუტური რაოდენობის განსაზღვრა სინთეზური პოლიმერების კარბონიზაციის მყარ პროდუქტებში	177
მ დ ე ვ ნ ი შ ვ ი ლ ი ო., მ ა ხ ა რ ძ ე ლ., პ ო ნ დ ო ე ვ ა ე., ვ ი ა ხ ი რ ე ვ ი ნ., კ ა ლ ი ნ ო ვ ს კ ა ი ა ე. კათიონის ბუნების გავლენა მონტმორილონიტის იონ-მიმოცვლითი ცენტრების თერმულ სტაბილიზაცია და შივავრისტალურ გაჯირკვებაზე	184
ბიქნოლოგია	
თ ა ვ ა ძ ე ფ., გ ა ბ უ ნ ი ა დ. 300° სიახლოვეს β-ბორის ანომალური ელექტოფიზიკური თვისებების შესაძლო მიზეზების შესახებ	188
ბ რ ე გ ვ ა ძ ე უ. კონიაცის წარმოებაში გამოსაყენებელი მერქნის ფიზიკურ-ქიმიური გამოკვლევა	196
გოკლეი ფერილები	
ც ი ც ი შ ვ ი ლ ი გ., ბ ლ ო ხ ი გ., რ ა პ ჩ ი ნ ს კ ა ი ა ს., კ რ უ ჰ ე ნ ი კ ო ვ ა ა., მ ა ლ ლ ა ფ ე რ ი ძ ე ა., ბ უ რ ჯ ა ნ ა ძ ე მ. ბუნებრივი ალუმოსილიკატიდან მიღებული რეზინის შემავსებელი	199
მ ე ლ ი ქ ა ძ ე ლ., უ შ ა რ ა უ ლ ი ე., კ ო რ ტ ა ვ ა ლ., მ ქ ე დ ლ ი შ ვ ი ლ ი ი. არილდამანტანების პიკრატები	203

СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Броучек Ф. И. Некоторые закономерности при сорбции двух катионов на модифицированном лигандом анионите	103
Бокучава Л. В., Алексидзе Н. И., Бокучава Н. В., Джинчарадзе Г. Г. Сравнительная характеристика химического состава минеральных вод Дманиси и Уджарма	110
Гогоришвили П. В., Цкитишвили М. Г., Микадзе И. И., Жоржоллиани Н. Б. Гексахлоркомплексы железа (III) с сульфаниламидами	115

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Папая Г. Ш., Дохтуришвили Н. С., Майсурадзе Н. А., Цискаришвили П. Д., Мгеладзе Б. М., Квасхვაдзе К. С. Влияние структуры и химической природы отвердителя на свойства эпоксидных полимеров, содержащих порборнаноовые группы	121
Нефедов Б. К., Джанаридзе Р. В. Влияние добавки солей некоторых переходных металлов на активность и селективность катализатора RhNaX карбонилирования метанола	129
Андрянов К. А., Конылов В. М., Ногандели А. И., Хасиева Д. С., Астахин В. В. Реакции цианурхлорида и меламмина с силизанами	135

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Девдардани О. Г., Сидамонидзе Ш. И., Цицишвили Г. В. Изотермы и теплоты адсорбции пропана на цеолитах типа L	143
Мамонтов Е. А., Козлов В. М., Курбатова З. П., Гугунишвили Г. Г., Катаджян М. Б., Гаспаров Л. А., Мдинардзе А. Г. Электронно-микроскопическое исследование структуры электролитических осадков никеля	149
Калададзе Н. Д., Гаприндашвили В. Н. Кинетика десульфуризации сфалерита	154
Коршак В. В., Бабчинцер Т. М., Хотелишвили Д. К., Генин Я. В., Микадзе Н. Д. Электронно-микроскопическое и рентгеновское исследование структуры полувалканимидов	159
Чагулов В. С., Георгадзе Е. З., Кухарский Р. Н., Домуховская И. С., Чубинидзе Ц. А. Полярнографический анализ полистирола, легированного хелатным комплексом европия	165
Шиббаев В. А., Серюгов Л. Б., Чинашвили Д. С., Васильев И. А., Глаченев Б. Т. Измерение абсолютных количеств парамагнитных центров в твердых продуктах карбонизации синтетических полимеров	170
Мдивнишвили О. М., Махарадзе Л. В., Пондоева Е. М., Вякирев Н. П., Каличовская Е. А. Влияние природы катионов на термическую стабильность ионообменных центров и внутрикристаллическое набухание монтмориллонита	179

ТЕХНОЛОГИЯ

Тавадзе Ф. Н., Габуния Д. Л. О возможных причинах аномалии электрофизических свойств β -бора вблизи 300°	186
Брегвадзе У. Д. Физико-химическое исследование облученной древесины, предназначенной для коньячного производства	191

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Цицишвили Г. В., Блох Г. А., Раичинская С. Е., Крупеникова А. Ю., Магланеридзе А. Н., Бурджанадзе М. Н. Наполнитель резины из природного алюмосиликата	198
Меликадзе Л. Д., Ушараули Э. А., Кортава Л. М., Мchedlishvili И. Дж., Пикраги ариладамантанов	201

ХРОНИКА

CONTENTS

INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

Brouchek F. I. Some regularities at sorption of two cations on anionite, modified by ligand	108
Bokuchava L. V., Aleksidze N. I., Bokuchava N. V., Jincharadze G. G. Comparative characteristic of the chemical composition of the mineral waters from Dmanisi and Udzharma	114
Gogorishvili P. V., Tskitishvili M. G., Mikadze I. I., Zhorzholiani N. B. Compounds of iron (III) hexachlorides with sulphanilamides	119

ORGANIC CHEMISTRY

Papava G. Sh., Dokhturishvili N. S., Maisuradze N. A., Tsiskarishvili P. D., Mgeladze B. M., Kvashkvadze K. S. Effect of the structure and the chemical nature of a hardener on the properties of epoxide polymers containing norbornane groups	128
Nefedov B. K., Japaridze R. V. Effect of adding of some transient metal salts on activity and selectivity of the catalyst RhNaX of methanol carbonyling	133
Andrianov K. A., Kopilov V. M., Nogaideli A. I., Khasieva D. S., Astakhin V. V. Reactions of cyanuric chloride and of cyanotriamide with silazanes	141

PHYSICAL CHEMISTRY

Devdariani O. G., Sidamonidze Sh. I., Tsitsishvili G. V. Isotherms and adsorption heat of propane on Type L zeolites	148
Mamontov E. A., Kozlov V. M., Kurbatova Z. P., Gugunishvili G. G., Katanjyan M. B., Gasparov L. A., Mdinardze A. G. Electron-microscopic studies of the structure of nickel electrodeposits	152
Kalandadze N. D., Gaprindashvili V. N. Kinetics of sphalerite desulphurization	158
Korshak V. V., Babchinister T. M., Khotelashvili D. K., Genin Ya. V., Mikadze N. D. Electron-microscopic and X-ray studies of the polyalkanimide structures	163
Chagulov V. S., Georgadze E. Z., Kukharski R. N., Domukhovskaya I. S., Chubinidze Ts. A. Polarographic analysis of polystyrene doped by the chelate complex of Europium	168
Shibaev V. A., Savryugov L. B., Chipashvili D. S., Vasil'ev I. A., Plachenov B. T. Measurements of the absolute numbers of paramagnetic centres in solid products of carbonization of synthetic polymers	178
Mdivnishvili O. M., Makharadze L. V., Pondoeva E. M., Vyakhirev N. P., Kalinovskaya E. A. Effect of the cation nature on the thermal stability of ion exchange centres and intracrystal swelling of montmorillonite	184

TECHNOLOGY

Tavadze F. N., Gabunia D. L. On some possible reasons of the anomaly of electrophysical properties of β -boron close to 300°C.	189
Bregvadze U. D. Physicochemical studies of irradiated wood prepared for cognac production	197

SHORT COMMUNICATIONS

Tsitsishvili G. V., Blokh G. A., Rapchinskaya S. E., Krupennikova A. Yu., Maglaperidze A. N., Burjanadze M. N. Filler made of aluminosilicate for rubber	200
Melikadze L. D., Usharauli E. A., Kortava L. M., Mchedlishvili I. J. Aryladamantine Picrate	203

CHRONICLE



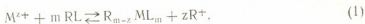
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.54

Ф. И. БРОУЧЕК

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРИ СОРБЦИИ ДВУХ КАТИОНОВ НА МОДИФИЦИРОВАННОМ ЛИГАНДОМ АНИОНИТЕ

При изложении теоретических основ метода комплексообразовательно-сорбционной хроматографии на модифицированных лигандами анионитах [1—3] были приведены полученные нами для случая равновесной динамики сорбции в отсутствие продольных эффектов уравнения, выражающие зависимость скорости движения сорбционной зоны катиона металла от величины эффективной константы устойчивости ($K_{y}^{\text{эфф}}$) комплекса, образующегося в системе «катион металла—анионит, модифицированный лигандом», а также уравнения, описывающие соотношение между начальными скоростями движения (V_1 и V_2) зон сорбции двух катионов (M_1^{z+} и M_2^{z+}) на модифицированном лигандом анионите для хроматографических систем $M^{z+}-RL$ и $M^{z+}-R_2H_2Y$, описываемых уравнениями:



где M^{z+} и M^{z+} —катионы сорбируемых металлов; m —число лигандов L^- в анионном комплексе $ML_m^{(m-z)-}$; RL —анионит, модифицированный лигандом L^- ; R^+ —макрокатион анионита, входящий в состав его полимерной матрицы; R_2H_2Y —анионит, модифицированный анионами этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА); Y^{4-} —анион ЭДТА.

В общем виде соотношение между V_1 и V_2 описывается уравнением [1]:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{K_{y_2}^{\text{эфф}}}{K_{y_1}^{\text{эфф}}}, \quad (3)$$

где $K_{y_1}^{\text{эфф}}$ и $K_{y_2}^{\text{эфф}}$ —эффективные константы устойчивости комплексов $M_1L_m^{(m-z)-}$ и $M_2L_m^{(m-z)-}$ или M_1Y^{2-} и M_2Y^{2-} , образованных катионами M_1^{z+} и M_2^{z+} или M_1^{z+} и M_2^{z+} по уравнениям (1) или (2) соответственно.

Уравнение (3) в обобщенном виде отражает действие главного фактора— $K_{y}^{\text{эфф}}$ на динамику формирования первичных колоночных хроматограмм и на процесс элюирования в комплексообразовательно-сорбционной хроматографии на анионитах, модифицированных лигандами.



Не меньший интерес с точки зрения дальнейшего развития ретических основ метода комплексообразовательно-сорбционной хроматографии на модифицированных лигандами анионитах и выявления закономерностей процессов сорбции и элюирования смеси двух катионов в рассматриваемых хроматографических системах представляет установление зависимостей между $K_{Y_2}^{\Phi\Phi}$ и другими важнейшими параметрами (кроме рассмотренных выше скоростей движения сорбционных зон), характеризующими процесс динамики сорбции и хроматографического разделения, — равновесными концентрациями сорбируемых катионов металлов в хроматографируемом растворе и в сорбенте, распределительными отношениями, а также константами сорбции.

При заданном условии $K_{Y_1}^{\Phi\Phi} < K_{Y_2}^{\Phi\Phi}$ в хроматографических системах, описываемых уравнениями (1) и (2), одновременно с сорбцией будут идти процессы вытеснения катионов M_1^{z+} или M_2^{z+} из их комплексов катионами M_2^{z+} или M_1^{z+} соответственно по схемам [1—3]:



Для случая сорбции двух равнозарядных катионов M_1^{z+} и M_2^{z+} по уравнению (1) или M_1^{z+} и M_2^{z+} — по уравнению (2) соответствующие эффективные константы устойчивости комплексов в фазе сорбентов ($K_{Y_1(1)}^{\Phi\Phi}$ и $K_{Y_2(1)}^{\Phi\Phi}$ для уравнения 1 и $K_{Y_1(2)}^{\Phi\Phi}$ и $K_{Y_2(2)}^{\Phi\Phi}$ — для уравнения 2) могут быть представлены выражениями:

$$K_{Y_1(1)}^{\Phi\Phi} = \frac{[R_{m-z} M_1 L_m]}{[M_1^{z+}][RL]^m}; \quad (6) \quad K_{Y_2(1)}^{\Phi\Phi} = \frac{[R_{m-z} M_2 L_m]}{[M_2^{z+}][RL]^m}; \quad (7)$$

$$K_{Y_1(2)}^{\Phi\Phi} = \frac{[R_2 M_1 Y]}{[M_1^{z+}][Y^{4-}]}; \quad (8) \quad K_{Y_2(2)}^{\Phi\Phi} = \frac{[R_2 M_2 Y]}{[M_2^{z+}][Y^{4-}]}. \quad (9)$$

Из уравнений (6) — (9):

$$[M_1^{z+}] = \frac{[R_{m-z} M_1 L_m]}{K_{Y_1(1)}^{\Phi\Phi} \cdot [RL]^m}; \quad (10) \quad [M_2^{z+}] = \frac{[R_{m-z} M_2 L_m]}{K_{Y_2(1)}^{\Phi\Phi} \cdot [RL]^m}; \quad (11)$$

$$[M_1^{z+}] = \frac{[R_2 M_1 Y]}{K_{Y_1(2)}^{\Phi\Phi} \cdot [Y^{4-}]}; \quad (12) \quad [M_2^{z+}] = \frac{[R_2 M_2 Y]}{K_{Y_2(2)}^{\Phi\Phi} \cdot [Y^{4-}]}; \quad (13)$$

откуда:

$$\frac{[M_1^{z+}]}{[R_{m-z} M_1 L_m]} = \frac{1}{K_{Y_1(1)}^{\Phi\Phi} \cdot [RL]^m}; \quad (14) \quad \frac{[M_2^{z+}]}{[R_{m-z} M_2 L_m]} = \frac{1}{K_{Y_2(1)}^{\Phi\Phi} \cdot [RL]^m}; \quad (15)$$

$$\frac{[M_1^{z+}]}{[R_2 M_1 Y]} = \frac{1}{K_{Y_1(2)}^{\Phi\Phi} \cdot [Y^{4-}]}; \quad (16) \quad \frac{[M_2^{z+}]}{[R_2 M_2 Y]} = \frac{1}{K_{Y_2(2)}^{\Phi\Phi} \cdot [Y^{4-}]}; \quad (17)$$

$$\frac{[M_1^{z+}]}{[M_2^{z+}]} = \frac{K_{Y_2(1)}^{\Phi\Phi}}{K_{Y_1(1)}^{\Phi\Phi}} \cdot \frac{[R_{m-z} M_1 L_m]}{[R_{m-z} M_2 L_m]}; \quad (18)$$

$$\frac{[M_1^{z+}]}{[M_2^{z+}]} = \frac{K_{Y_2(2)}^{\Phi\Phi}}{K_{Y_1(2)}^{\Phi\Phi}} \cdot \frac{[R_2 M_1 Y]}{[R_2 M_2 Y]}; \quad (19)$$



где $[M_1^{z+}]$, $[M_2^{z+}]$ и $[M_1^{z+}]$, $[M_2^{z+}]$ — равновесные концентрации сорбируемых соответственно по уравнениям (1) и (2) катионов в хроматографируемом растворе;

$[R_{m-z}M_1L_m]$, $[R_{m-z}M_2L_m]$ и $[R_2M_1Y]$, $[R_2M_2Y]$ — равновесные концентрации этих же катионов в фазе сорбента;

$[RL]$ и $[Y^{4-}]$ — концентрации лигандов-модификаторов.

Уравнения (18) и (19) могут быть получены и из уравнений (4) и (5).

Константы равновесия для реакций (4) и (5) (обозначаемые через $K_{(4)равн}$ и $K_{(5)равн}$ соответственно):

$$K_{(4)равн} = \frac{[M_1^{z+}][R_{m-z}M_2L_m]}{[M_2^{z+}][R_{m-z}M_1L_m]}; \quad (20) \quad K_{(5)равн} = \frac{[M_1^{z+}][R_2M_2Y]}{[M_2^{z+}][R_2M_1Y]}; \quad (21)$$

Уравнения (20) и (21) могут быть представлены в следующем виде:

$$K_{(4)равн} = \frac{[M_1^{z+}][RL]^m}{[R_{m-z}M_1L_m]} \cdot \frac{[R_{m-z}M_2L_m]}{[M_2^{z+}][RL]^m}; \quad (22)$$

$$K_{(5)равн} = \frac{[M_1^{z+}][Y^{4-}]}{[R_2M_1Y]} \cdot \frac{[R_2M_2Y]}{[M_2^{z+}][Y^{4-}]}; \quad (23)$$

откуда с учетом уравнений (6) — (9);

$$K_{(4)равн} = \frac{K_{y2(1)}^{z\phi\phi}}{K_{y1(1)}^{z\phi\phi}}; \quad (24) \quad K_{(5)равн} = \frac{K_{y2(2)}^{z\phi\phi}}{K_{y1(2)}^{z\phi\phi}}; \quad (25)$$

Приравняв правые части уравнений (20), (24) и (21), (25), после соответствующих преобразований получаем уравнения (18) и (19).

Как видно из уравнений (10) — (19), величины равновесных концентраций сорбируемых катионов в хроматографируемом растворе при прочих одинаковых условиях находятся в обратной зависимости от величины $K_y^{z\phi\phi}$ соответствующих комплексов, в то время как для равновесных концентраций этих же катионов в фазе сорбента зависимость от величины $K_y^{z\phi\phi}$ прямая.

По аналогии с рассмотренным нами в [1—3] случае равновесной динамики сорбции катиона металла в описываемых уравнениями (1) и (2) хроматографических системах в отсутствие действия факторов размытия, в предположении о мгновенном установлении сорбционного равновесия в сорбционной колонке, не содержащей в начальный момент сорбируемого вещества [4], для случая сорбции смеси двух катионов в этих системах можно принять условия:

$$[M_1^{z+}] = n_{0(1)}^{(1)}; [M_2^{z+}] = n_{0(1)}^{(2)}; [R_{m-z}M_1L_m] = N_{0(1)}^{(1)}; [R_{m-z}M_2L_m] = N_{0(1)}^{(2)};$$

и

$$[M_1^{z+}] = n_{0(2)}^{(1)}; [M_2^{z+}] = n_{0(2)}^{(2)}; [R_2M_1Y] = N_{0(2)}^{(1)}; [R_2M_2Y] = N_{0(2)}^{(2)},$$

где нижний индекс в скобках означает номер уравнения (1 или 2), по которому происходит сорбция, а верхний индекс соответствует индексу сорбируемого катиона.

Подставив эти выражения соответственно в уравнения (10) — (13) и (18), (19), получаем:

$$n_{0(1)}^{(1)} = \frac{N_{0(1)}^{(1)}}{K_{\beta_1}^{\Phi\Phi} \cdot [RL]^m}; \quad (26)$$

$$n_{0(1)}^{(2)} = \frac{N_{0(1)}^{(2)}}{K_{\beta_2(1)}^{\Phi\Phi} \cdot [RL]^m}; \quad (27)$$

$$n_{0(2)}^{(1)} = \frac{N_{0(2)}^{(1)}}{K_{\beta_1(2)}^{\Phi\Phi} \cdot [Y^{-4}]}; \quad (28)$$

$$n_{0(2)}^{(2)} = \frac{N_{0(2)}^{(2)}}{K_{\beta_2(2)}^{\Phi\Phi} \cdot [Y^{-4}]}; \quad (29)$$

$$\frac{n_{0(1)}^{(1)}}{n_{0(1)}^{(2)}} = \frac{N_{0(1)}^{(1)}}{N_{0(1)}^{(2)}} \cdot \frac{K_{\beta_2(1)}^{\Phi\Phi}}{K_{\beta_1(1)}^{\Phi\Phi}}; \quad (30)$$

$$\frac{n_{0(2)}^{(1)}}{n_{0(2)}^{(2)}} = \frac{N_{0(2)}^{(1)}}{N_{0(2)}^{(2)}} \cdot \frac{K_{\beta_2(2)}^{\Phi\Phi}}{K_{\beta_1(2)}^{\Phi\Phi}}; \quad (31)$$

После преобразования уравнений (26) — (31) путем подстановок в них выражения $h = \frac{n_0}{N_0}$, где h — распределительное отношение [4], получаем:

$$h_{(1)}^{(1)} = \frac{1}{K_{\beta_1(1)}^{\Phi\Phi} \cdot [RL]^m}; \quad (32)$$

$$h_{(1)}^{(2)} = \frac{1}{K_{\beta_2(1)}^{\Phi\Phi} \cdot [RL]^m}; \quad (33)$$

$$h_{(2)}^{(1)} = \frac{1}{K_{\beta_1(2)}^{\Phi\Phi} \cdot [Y^{-4}]}; \quad (34)$$

$$h_{(2)}^{(2)} = \frac{1}{K_{\beta_2(2)}^{\Phi\Phi} \cdot [Y^{-4}]}; \quad (35)$$

$$\frac{h_{(1)}^{(1)}}{h_{(1)}^{(2)}} = \frac{K_{\beta_2(1)}^{\Phi\Phi}}{K_{\beta_1(1)}^{\Phi\Phi}}; \quad (36)$$

$$\frac{h_{(2)}^{(1)}}{h_{(2)}^{(2)}} = \frac{K_{\beta_2(2)}^{\Phi\Phi}}{K_{\beta_1(2)}^{\Phi\Phi}}; \quad (37)$$

В соответствии с уравнениями (36) и (37), для общего случая комплексообразовательной сорбции двух катионов в «хроматографической системе «катион металла — анионит, модифицированный лигандом» зависимость между величинами h и $K_{\beta}^{\Phi\Phi}$ может быть выражена:

$$\frac{h_1}{h_2} = \frac{K_{\beta_2}^{\Phi\Phi}}{K_{\beta_1}^{\Phi\Phi}}; \quad (38)$$

где h_1 и h_2 — распределительные отношения соответственно для катионов $M_1^{z_1+}$ и $M_2^{z_2+}$ (или $M_1^{z_1+}$ и $M_2^{z_2+}$), а $K_{\beta_1}^{\Phi\Phi}$ и $K_{\beta_2}^{\Phi\Phi}$ — эффективные константы устойчивости комплексов, образуемых этими катионами в указанной выше системе.

Как видно из уравнений (32) — (38), величины распределительных отношений в рассматриваемой хроматографической системе находятся в обратной зависимости от величины эффективных констант устойчивости комплексов, образуемых соответствующими катионами с лигандами-модификаторами.

С учетом выражения $h = \frac{1}{K}$, где K — константа сорбции (коэффициент Генри) [4], уравнения (32) — (35) и (38) принимают вид:

$$K_{(1)}^{(1)} = K_{\beta_1(1)}^{\Phi\Phi} \cdot [RL]^m; \quad (39) \quad K_{(1)}^{(2)} = K_{\beta_2(1)}^{\Phi\Phi} \cdot [RL]^m; \quad (40)$$

$$K_{(2)}^{(1)} = K_{\beta_1(2)}^{\Phi\Phi} \cdot [Y^{-4}]; \quad (41) \quad K_{(2)}^{(2)} = K_{\beta_2(2)}^{\Phi\Phi} \cdot [Y^{-4}]; \quad (42)$$

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{K_{\beta_1}^{\Phi\Phi}}{K_{\beta_2}^{\Phi\Phi}}; \quad (43)$$

где K_1 и K_2 — константы сорбции катионов $M_1^{z_1+}$ и $M_2^{z_2+}$ (или $M_1^{z_1+}$ и $M_2^{z_2+}$) в системе $M^{z+} - RL$ (или $M^{z+} - R_2H_2Y$);

$K_{y_1}^{\text{эфф}}$ и $K_{y_2}^{\text{эфф}}$ — эффективные константы устойчивости комплексов, образуемых катионами M_1^{z+} и M_2^{z+} (или M_1^{z+} и M_2^{z+}) с лигандом-модификатором L^- (или H_2Y^{2-}).

Уравнение (43) в общем виде отражает прямое влияние величины $K_{y_1}^{\text{эфф}}$ на эффективность сорбции катионов металлов на модифицированном лигандом анионите.

Анализ выведенных нами уравнений (10) — (19), (38) и (43) позволяет сделать заключение о том, что главным критерием различной сорбируемости смеси катионов металлов на модифицированных лигандами анионитах является неравенство констант устойчивости соответствующих комплексов.

Так, например, при условии $K_{y_1}^{\text{эфф}} < K_{y_2}^{\text{эфф}}$ в соответствии с уравнениями (10), (11), (18), (38) и (43) в хроматографической системе $M^{z+} - RL$, описываемой уравнениями (1) и (4), будут иметь место неравенства:

$$[M_1^{z+}] > [M_2^{z+}]; \quad (44) \quad [R_{m-z} M_1 L_m] < [R_{m-z} M_2 L_m]; \quad (45)$$

$$h_1 > h_2; \quad (46) \quad K_1 < K_2; \quad (47)$$

Для рассматриваемого случая равновесной динамики сорбции уравнение скорости движения фронта сорбции может быть представлено в следующем виде [4]:

$$V = u \frac{h}{1+h}; \quad (48)$$

где u — линейная скорость потока подвижной фазы в колонке.

Подставив в уравнение (48) значения h_1 и h_2 в соответствии с уравнениями (32) и (33), после преобразований получим:

$$V_1 = u \frac{1}{1 + K_{y_1}^{\text{эфф}} \cdot |RL|^{m_1}}; \quad (49) \quad V_2 = u \frac{1}{1 + K_{y_2}^{\text{эфф}} \cdot |RL|^{m_2}}; \quad (50)$$

где V_1 и V_2 — начальные скорости движения передних границ зон сорбции катионов M_1^{z+} и M_2^{z+} соответственно.

Уравнения (49) и (50) адекватны уравнениям, выведенным нами ранее [1—3] другим путем.

Для заданных выше условий ($K_{y_1}^{\text{эфф}} < K_{y_2}^{\text{эфф}}$) в соответствии с уравнениями (49) и (50) будет иметь место неравенство:

$$V_1 > V_2. \quad (51)$$

При условии $K_{y_1}^{\text{эфф}} \gg 1$ из уравнений (49) и (50) получается уравнение (3), выведенное нами ранее [1—3] другим путем.

Как видно из приведенных выше материалов, рассмотрение динамики сорбции двух катионов в хроматографической системе «катион металла — анионит, модифицированный лигандом» при равновесном режиме и упрощающих допущениях дает возможность выявить в общем виде закономерности влияния величины $K_{y_1}^{\text{эфф}}$ на характеризующие динамику сорбции важнейшие параметры — равновесные концентрации, распределительные отношения, константы сорбции, скорости движения зон сорбции катионов, а также на эффективность



სორბიის და ქრომატოგრაფიკული დაშლის სისტემაში ეფექტურობა სორბიის უფრო მაღალი ეფექტურობის მქონე სისტემაშია. ეფექტურობა სორბიის უფრო მაღალი ეფექტურობის მქონე სისტემაშია. ეფექტურობა სორბიის უფრო მაღალი ეფექტურობის მქონე სისტემაშია.

Установленные нами закономерности подтверждают выдвинутую ранее концепцию о доминирующем влиянии величины $K_{\text{эф}}$ на динамику формирования фронтальных хроматограмм и эффективность сорбции и разделения в рассматриваемой системе [1—3] и представляют основу для решения аналитических задач разделения смесей катионов металлов методом комплексообразовательно-сорбционной хроматографии на модифицированных лигандами анионитах.

Грузинский политехнический институт им. В. И. Ленина

Поступило 23.VI.1976

ფ. ბროუჩეკი

ზოგიერთი კანონზომიერება ლიგანდით მოდიფიცირებულ ანიონიტზე ორი კათიონის სორბციის დროს

რეზიუმე

გამოყვანილია განტოლებები, რომლებიც ზოგადად ასახავენ კომპლექსების მდგრადობის ეფექტური კონსტანტის გავლენას სორბციის დინამიკის ძირითად პარამეტრებზე — წონასწორულ კონცენტრაციებზე, განაწილებით შეფარდებებზე, სორბციის კონსტანტებზე და სორბციული ზონების მოძრაობის სიჩქარეებზე ქრომატოგრაფიულ სისტემაში „ლითონის კათიონი — ლიგანდით მოდიფიცირებული ანიონიტი“, ამ სისტემაში ორი ტომუხტიანი კათიონთა ნარევის წონასწორული სორბციის დროს.

დადგენილი კანონზომიერებები ადასტურებენ ადრე წამოყენებულ კონცეფციას განხილულ ქრომატოგრაფიულ სისტემაში კომპლექსების მდგრადობის ეფექტური კონსტანტის გადამწყვეტი გავლენის შესახებ სორბციის დინამიკის და დაცილების ეფექტიანობაზე და წარმოადგენენ საფუძველს კომპლექს-წარმომქმნელ-სორბციული ქრომატოგრაფიის მეთოდით კათიონთა ნარევის გაყოფის ანალიზური ამოცანების გადაწყვეტისათვის.

F. I. BROUCHEK

SOME REGULARITIES AT SORPTION OF TWO CATIONS ON ANIONITE, MODIFIED BY LIGAND

Summary

Equations, reflecting in the general form regularities of the effect of the effective constants of stability for complexes (K_{ef}) on the most significant parameters characterizing sorption dynamics- equilibrium concentrations,



distribution ratios, sorption constants and velocities of motion of sorption zones in the chromatographic system «metal cation-anionite, modified by ligand» were derived at the equilibrium sorption of the mixture of two cations with equal charges in this system.

The established regularities confirm the previous concept on the predominant influence of the value of $K_{e,if}$ on dynamics and efficiency of sorption and separation in the considered chromatographic system and form the basis for solution analytical problems of separation of cation mixtures by the method of complex forming sorption chromatography on anionites modified by ligands.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Броучек Ф. И. Известия АН ГССР, серия химическая, т. 2, 4, 295 (1976).
 2. Броучек Ф. И. Докторская диссертация, Тбилиси, 1975.
 3. Броучек Ф. И. Автореферат докторской диссертации, Тбилиси, 1976.
 4. Рачинский В. В. Введение в общую теорию динамики сорбции и хроматографии. Изд. «Наука», 1964.
-

УДК 543.3.663.6

Л. В. БОКУЧАВА, Н. И. АЛЕКСИДЗЕ, Н. В. БОКУЧАВА,
 Г. Г. ДЖИНЧАРАДЗЕ

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА МИНЕРАЛЬНЫХ ВОД ДМАНИСИ И УДЖАРМА

В данном сообщении приводится сравнительная характеристика химического состава двух популярных минеральных вод Грузии — Уджармской и Дманисской. Особое внимание уделяется при этом содержанию водорастворимых органических веществ.

Эти две минеральные воды совершенно различны по своему типу и физико-химическим свойствам. Данные, полученные относительно минеральной воды Уджарма, позволяют с большой долей вероятности судить о генезисе этой воды, ее ионно-солевого и газового состава. С другой стороны, для воды Дманиси многие вопросы, в том числе и объяснение ее лечебных свойств, остаются неясными. Сравнительное рассмотрение двух этих вод поможет выявить критерии сходства и различия и использовать их в последующем для классификации других минеральных вод по содержанию органических веществ.

Термальная вода буровой скважины Уджарма является водой средней минерализации ($M\ 8\ \text{г/л}$) и имеет сложный химический состав, по которому ее можно считать хлоридно-гидрокарбонатной натриевой, слабо-щелочной, по газовому составу — метановой. По своему составу и физико-химическим свойствам Уджармская минеральная вода является типичной для нефтягазоносных месторождений и относится к так называемым «нефтяным» водам.

Известная на протяжении столетий лечебная минеральная вода Дманиси представлена в настоящее время несколькими естественными выходами на склоне горы, спускающемся к реке Машавера. Вода холодная, с низким содержанием солей ($M\ 0,6\ \text{г/л}$), по типу относится к гидрокарбонатным кальциево-натриевым, по величине рН имеет нейтральную реакцию. Найденное анализом содержание микроэлементов не заслуживает внимания. В газовом составе ведущие компоненты — азот и углекислый газ.

Таким образом, по ионно-солевому составу и физико-химическим свойствам Дманисскую воду можно отнести к водам поверхностного происхождения, не представляющим, как правило, большого интереса ни в геохимическом, ни в бальнеологическом плане.

Результаты анализа обеих вод приведены в таблице 1.

Однако характеристика природы воды считается полной лишь при наличии данных о качественном составе и количественном содержании органических веществ, растворенных в ней. В таблице 2 представлены результаты проведенных нами определений содержания органического вещества, причем многие из этих данных получены для минеральных вод Грузии впервые.

Если сравнить абсолютные величины содержания органических веществ в водах Уджарма и Дманиси, то ясно видно, что для Уджарм-



Результаты химического анализа минеральных вод месторождений
Уджарма и Дманиси (анализы выполнены в сентябре 1975 года)

В 1 л воды определены	У д ж а р м а			Д м а н и с и		
	грамм	мг-экв	экв %	грамм	мг-экв	экв %
А	1	2	3	4	5	6
Катионы						
Аммоний	0,0140	0,78	0,6	не обн.		
Литий	0,00068	0,10	0,1			
Калий	0,0188	0,48	0,4	0,0014	0,04	0,5
Натрий	2,7400	119,13	97,6	0,0329	1,34	19,2
Магний	0,0080	0,66	0,5	0,0100	0,82	11,0
Кальций	0,0190	0,95	0,8	0,1000	5,00	67,0
Стронций	0,0025	0,05	—	не обн.		
Барий	0,0041	0,06	—			
Железо (II)	0,0010	0,04	—	0,0042	0,15	2,0
Алюминий	0,000062			0,0002	0,02	0,3
Марганец	0,000001			0,000002		
Медь	не обн.			0,000002		
Сумма	2,8081	122,25	100,0	0,1487	7,46	100,0
Анионы						
Фтор	0,0015	0,08	0,1	не обн.		
Хлор	3,0600	86,30	70,9	0,0078	0,23	3,1
Бром	0,0100	0,12	0,1	не обн.		
Йод	0,0015	0,01	—			
Сульфат	0,0080	0,17	0,1	0,0180	0,38	5,2
Гидросульфид	0,0062	0,19	0,1	не обн.		
Гидрокарбонат	1,8910	31,00	25,4	0,4087	6,70	91,7
Карбонат	0,1200	4,00	3,3	не обн.		
Нитрит	0,0002	—	—	"		
Нитрат	не обн.	—	—	"		
Сумма	5,0977	121,87	100,0	0,4345	7,31	100,0
Недиссоциированные вещества						
Кремневая кислота	0,0600			0,0300		
Метаборная кислота	0,0850			0,0010		
Общая минерализация	8,0508			0,6124		
Двуокись углерода	не обн.			0,0264		
Сероводород общий	0,0065			не обн.		
Сероводород свободный	0,0003			"		
Сухой остаток	7,1100			0,4100		
Формула химического состава	$M_{8,1} \frac{Cl\ 71/HCO^3 + CO^3/29}{Na\ 98\ Ca\ 1}$			$M_{0,6} \frac{HCO^3/2\ SO^4/5}{Ca\ 67\ Na\ 19}$		
	pH 8,5	T 45,5°C		pH 7,2	T 9,5°C	



ской воды они гораздо выше, чем для Дманисской воды. Однако если разделить соответствующие количественные показатели на величину минерализации каждой воды (в нашем случае 8,1 г/л и 0,6 г/л), чтобы представить относительное содержание растворенных органических веществ в общем количестве растворенных в воде веществ, то вышеуказанное соотношение меняется. Уджармская вода оказывается лишь по некоторым показателям и компонентам, и не намного, относительно более обогащенной органическими веществами по сравнению с водой Дманиси. В основном это общее количество органических веществ, характеризующееся величиной $C_{орг}$, и нафтеновые кислоты. В то же время обращает внимание сравнительная обогащенность Дманисской воды $N_{орг}$ (что говорит о различном составе органических веществ в обеих водах), летучими жирными кислотами и органическими веществами, люминесцирующими в ультрафиолетовом свете.

Таблица 2
Характеристика органических веществ минеральных вод
Уджарма и Дманиси

Содержание органического вещества	Уджарма		Дманиси	
	мг/л	К*	мг/л	К
$C_{орг}$	375,0	46,3	14,2	23,7
$N_{орг}$	3,50	0,4	1,25	2,1
$P_{орг}$	0,0125	0,0015	0,0040	0,0067
Летучие жирные кислоты, мг-экв/л	7,2	0,9	1,4	2,3
Гуминовые кислоты	1,0	0,1	не обн.	—
Фульвокислоты	8,0	1,0	2,0	3,3
Нафтеновые кислоты	40,00	5,00	0,75	1,25
Ароматические углеводороды	7,0	0,9	0,6	1,0
Нейтральные битумы	20,0	2,5	2,6	4,3
Кислые битумы	16,0	2,0	2,0	3,3
Спиртовые вещества	10,0	1,2	2,4	4,0

* К—отношение содержания органического вещества к величине минерализации

Действительно, различие в качественном составе органических веществ, растворенных в водах Уджарма и Дманиси, как проявление различных источников поступления этих веществ, можно наблюдать на результатах капиллярно-люминесцентного анализа люминесцирующей части органических веществ (таблица 3).

Таблица 3
Результаты капиллярно-люминесцентного анализа органического вещества минеральных вод Уджарма и Дманиси

Наименование месторождения	Σh^* , мм	Содержание в процентах по отношению ко всей люминесцирующей части органических веществ					
		нейтрал. смолы	кислые смолы	нафтеновые кислоты	гумусовые вещества	легкий гумус	гидроф. масла
Уджарма	283	35,0	15,9	12,4	12,7	13,4	10,6
Дманиси	90	17,8	32,2	не обн.	16,7	33,3	не обн.

* Σh —общая высота зоны люминесцирующего органического вещества



Прежде всего, в минеральной воде Уджарма обнаружены такие группы, которых нет в Дманиси. Это гидрофильные масла и нафтеновые кислоты,—вещества, представляющие собой водорастворимые компоненты нефти. В работе [1] наряду с качественной характеристикой люминесцирующей части органического вещества минеральных вод ряда месторождений Грузии приводятся аналогичные данные для буровых вод нефтяных скважин, расположенных в районе, близком к Уджарме. Сравнение соответствующих данных позволяет по признаку родства к нефтям разместить воду Уджарма между буровыми и минеральными водами.

Действительно, если в минеральных водах (и в том числе в Дманиси) люминесцентным методом не обнаружены нафтеновые кислоты и гидрофильные масла, то в Уджарма они есть, а в буровых водах их относительное содержание еще выше. С другой стороны, гумусовые вещества, составляющие около 50% люминесцирующей части органических веществ в минеральных водах и в Дманиси, уменьшаются до 25% в воде Уджарма, а в буровых водах составляют уже лишь 5%.

Таким образом, можно, по-видимому, говорить о большем участии органических веществ (при меньшем абсолютном их количестве) в формировании химической природы минеральной воды Дманиси, чем воды Уджарма. И это при явных генетических связях последней с нефтью — мощным поставщиком органических веществ в подземные воды. Сказать что-либо определенное об источниках поступления в Дманисскую воду органических веществ пока нет возможности, кроме того, может быть, это связано с растительным покровом областей питания. Это, однако, не мешает высказать соображение, что органические вещества, содержащиеся в минеральной воде Дманиси, в условиях малой минерализации и обычного для вод инфильтрационного происхождения ионно-солевого состава, могут проявлять и, быть может, даже обуславливать физиологическое действие Дманисской воды. Проведенными в Пятигорском институте курортологии экспериментальными исследованиями [2] найдено, что воды, содержащие повышенные концентрации органических веществ, способны оказывать неблагоприятное влияние на течение функциональных и обменных процессов, тогда как воды, содержащие низкие концентрации этих веществ (порядка 10 мг/л по $C_{орг}$), подобным влиянием не обладают и даже оказывают на некоторые реакции организма активизирующее влияние.

По-видимому, к последним и следует отнести воду Дманиси, тогда как Уджарма в неразбавленном виде пригодна лишь для наружного применения.

Грузинский политехнический институт
им. В. И. Ленина

Поступило 24.III.1976

ლ. გოგუაშაძე, ბ. ალექსიძე, ბ. გოგუაშაძე, ზ. ჯინხაბაძე

დმანისისა და უჯარმის მინერალური წყლების ქიმიური შედგენილობის
შედარებითი დახასიათება

რ ე ზ ი უ მ ე

ჩატარებულია დმანისისა და უჯარმის მინერალური წყლების ქიმიური ანალიზი. აღმოჩნდა, რომ ეს ორი წყალი თავისი ქიმიური ბუნებით მკვეთრად გან-

კ. მარჭოს ს. ხ. ს. კ. სსრ
სახელმწიფო რეპუბლიკა
ბი. ლიბიძე

13561

სხვაელება ერთმანეთისაგან. უჯარმის წყალი თავისი შედგენილობით და ფიზიკურ-ქიმიური თვისებებით შეიძლება მივაკუთვნოთ „ნავთობიან“ წყლებს. ორივე წყალში ლოდმანისის წყალი — ზედაპირული წარმოქმნის წყლებს. ორივე წყალში პირველად განისაზღვრა ორგანული მიკროკომპონენტების რაოდენობრივი შემცველობა და წყალში გახსნილი ორგანული ნივთიერების ლუმინესცენტური ნაწილის თვისობრივი შედგენილობა. ჩატარებული კვლევა მიზნად ისახავდა სხვადასხვა გენეზისის მინერალური წყლების ორგანული შემადგენლის თავისებურების დადგენას. უჯარმის წყალი ღმანისთან შედარებით საერთოდ უფრო მდიდარია ორგანული ნივთიერებებით. ორგანული ნივთიერებების შემცველობის ფარდობის შედარება წყლის მინერალიზაციასთან კი გვიჩვენებს, რომ ღმანისის წყალი ორგანული ნივთიერებების შეფარდებითი შემცველობით ხშირად აღემატება უჯარმის წყალს. კაპილარულ-ლუმინესცენტურმა მეთოდმა გამოამჟღავნა მკვეთრი განსხვავება შესწავლილ წყლებში ორგანული ნივთიერებების თვისობრივ შედგენილობაში. გამოთქმულია მოსაზრება, რომ სწორედ ორგანული ნივთიერების შემცველობითა და ბუნებით არის გამოწვეული ღმანისის წყლის სამკურნალო თვისებები.

L. V. BOKUCHAVA, N. I. ALEKSIDZE, N. V. BOKUCHAVA, G. G. JINCHARADZE
 COMPARATIVE CHARACTERISTIC OF THE CHEMICAL COMPOSITION
 OF THE MINERAL WATERS FROM DMANISI AND UDZHARMA

Summary

As a result of the analysis of mineral waters from Dmanisi and Udzharma it was found that these waters greatly differ by their chemical nature. Udzharma water by its composition and physico-chemical properties can be considered as «oil» water, while Dmanisi water belongs to waters of the surface origin. With the purpose of establishing the peculiarity of the organic component of mineral waters of different genesis for the first time the contents of organic microcomponents were determined and the qualitative composition of the luminescence part of water soluble organic substances was studied in the both waters. It was found that Udzharma water is enriched by the absolute amount of organic substances in comparison with Dmanisi water. However, it is better to compare such indices as the ratio of the contents of organic substances to water mineralization, one gets that Dmanisi water, by the relative contents of organic substances in its composition, in many cases is better than Udzharma water. Capillary-luminescent method showed a sharp difference in the qualitative composition of the studied waters. An assumption is made that medicative properties of Dmanisi water are just related to the contents and nature of the organic substances.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Эристави Д. И., Бокучава Л. В. Органические вещества в минеральных водах Грузии. Тбилиси, изд. «Сабчота Сакарთველო», 1968.
2. Вопросы курортологии и физиотерапии (материалы XI отчетной научной сессии Пятигорского НИИ курортологии и физиотерапии), Пятигорск, 1971.



УДК 541.49:546.723:547.551.525.211.1

П. В. ГОГОРИШВИЛИ, М. Г. ЦКИТИШВИЛИ, И. И. МИКАДЗЕ,
Н. Б. ЖОРЖОЛИАНИ

ГЕКСАХЛОРОКОМПЛЕКСЫ ЖЕЛЕЗА (III) С СУЛЬФАНИЛАМИДАМИ

Известно, что трехвалентное железо образует комплексы, в которых оно находится в виде аннонов, а также в виде ацидосолей. Железо (III) дает устойчивые гексаацидосоединения с ионами фтора, циана или роданида, но соединения с хлором, бромом и иодом [1] сравнительно мало изучены. Для гексахлорокомплексов железа (III) известны соединения с общей формулой $M_3[FeCl_6] \cdot nH_2O$ ($M—Cs$ [2], Rb [2, 3], Tl [3], NH_4 [4]) желто-оранжевые кристаллы. Существование соединений цезия установлено также в растворе при изучении системы $CsCl—FeCl_3—H_2O$ [3]. Неустойчивый ион $[FeCl_6]^{3-}$ стабилизируется в твердом состоянии с катионами больших объемов.

Синтезированы желтые и оранжевые кристаллы соединений $(PyH)_3 \cdot [FeCl_6]$ (PyH — протонированная молекула пиридина) [3], $[M(pn)_3] \cdot [FeCl_6]$ ($M—Co, Rb, Rh, a pn$ — пропандиамин), $[Coen_3][FeCl_6]$ (ep-этилендиамин), $[Co(NH_2)_6][FeCl_6]$ [4]. Установлен изоморфизм этих соединений, их октаэдрическое строение и высокоспиновое состояние. Однако гексахлорокомплексы железа (III) с сульфаниламидными органическими катионами не изучены.

С целью дальнейшего расширения сравнительно немногочисленных сведений, имеющихся относительно соединений гексахлорида железа (III), нами проведены исследования в направлении синтеза и изучения некоторых физико-химических свойств этих соединений с сульфаниламидными органическими катионами.

Изучено взаимодействие $FeCl_3$ с сульфаниламидами (сульфадимезин [SH], норсульфазол [LN], стрептоцид [TH], альбуцид [BH], сульфадиметоксин [FH]).

К 0,5 г метанольного раствора $FeCl_3$ добавляли ацетоновый раствор 1,68 г SH (молярное соотношение 1:3) и 3 мл концентрированной соляной кислоты. Полученный раствор желтого цвета выпаривали на водяной бане. Выделившийся осадок оранжево-желтого цвета промывали бензолом и сушили при комнатной температуре.

Аналогичным способом получены гексахлоросоединения железа (III) с LN (1,56 г), TH (1,02 г), BH (1,26 г) и FH (1,86 г).

Результаты их химического анализа приведены в таблице 1.

Соединения типа $(AH_2)_3[FeCl_6]$ (AH_2 — протонированная молекула сульфаниламида) разлагаются в воде, растворяются в метаноле, ацетоне, этаноле, диметилформамиде. Их молекулярная электропроводность и pH определены в метаноле при $v=1000$ л и $t=25^\circ C$. Показано, что значения электропроводности находятся в пределах 309,5—393,0 $om^{-1} cm^2$, а pH 1,2—1,35. Эти соединения, вероятно, являются четырехионными электролитами, а повышенная электропроводность вызвана неустойчивостью иона $[FeCl_6]^{3-}$ в метанольном растворе.

Полученные гексахлорокомплексы железа (III) на воздухе устойчивы; значения их плотности увеличиваются в ряду $\text{SH} < \text{BH} < \text{LH} < \text{FH}$; значения $\text{SH} < \text{BH} < \text{LH}$ в пределах 1,2—1,89 г/см³. Нагреванием в капилляре при 160—250°C они разлагаются; только соединение сульфадиметоксина плавится при 130°C.

Таблица 1
Результаты химического анализа гексахлорокомплексов железа (III) с сульфаниламидами

Соединения	Найдено, %						Вычислено, %					
	Fe	S	Cl	C	H	N	Fe	S	Cl	C	H	N
$(\text{TH}_2)_3[\text{FeCl}_6]$	7,65	12,42	26,76	27,50	4,16	10,02	7,09	12,20	26,99	27,43	3,45	10,66
$(\text{BH}_2)_3[\text{FeCl}_6]$	5,76	10,94	23,36	31,07	3,67	9,04	6,11	10,52	23,26	31,53	3,64	9,19
$(\text{SH}_2)_3[\text{FeCl}_6]$	5,71	8,25	19,10	39,20	4,24	14,82	5,05	8,69	19,22	39,07	4,10	15,19
$(\text{LH}_2)_3[\text{FeCl}_6]$	5,28	18,57	19,88	30,63	2,98	12,24	5,38	18,54	20,50	31,26	2,91	12,15
$(\text{FH}_2)_3[\text{FeCl}_6]$	5,21	7,42	18,25	35,40	4,05	14,50	4,64	8,00	17,69	35,95	3,77	13,98

Изучена термостойкость гексахлорокомплексов железа. Опыты проведены на дериватографе системы Ф. Паулик, И. Паулик и Л. Эрдей. Скорость изменения температуры — 4,9° в минуту. Исследование показало, что соединение со стрептоцидом $(\text{TH}_2)_3[\text{FeCl}_6]$ (рис. 1) при

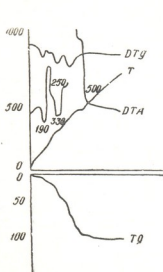


Рис. 1. Термограмма $(\text{TH}_2)_3[\text{FeCl}_6]$

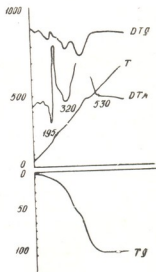


Рис. 2. Термограмма $(\text{BH}_2)_3[\text{FeCl}_6]$

нагревании постепенно теряет три молекулы соляной кислоты соответственно при эндозффектах 190, 260 и 320°C, причем I и III эфффекты резко выражены, а II — слабо. Дальнейшее нагревание в пределах 320—500°C приводит к окислению лиганда, которому на термограмме соответствует экзотермический эфффект. Конечным продуктом является FeCl_3 . По данным литературы температура кипения последнего 315—320°C [5].



Термостойкость $(\text{BH}_2)_3[\text{FeCl}_6]$ (рис. 2) почти совпадает с термостойкостью $(\text{TH}_2)_3[\text{FeCl}_6]$. При эндотермических эффектах (195 и 320°C) происходит отщепление 0,5 и 3 молекул соляной кислоты, а при экзотермических в пределах 320—530°C окисляется лиганд и остается FeCl_3 .

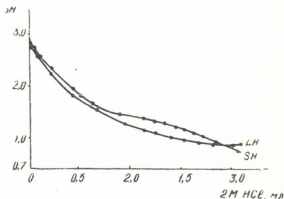
Таблица 2
Продукты термического распада гексахлорокомплексов железа (III) со стрептоцидом и альбумином и убыль массы

Соединения	Температура, °C	Убыль массы, %		Потеря в весе в виде	Валовой состав
		Найдено	Вычислено		
$(\text{TH}_2)_3[\text{FeCl}_6]$	190	4,33	4,63	HCl	$(\text{TH}_2)_2[\text{Fe}(\text{TH})\text{Cl}_5]$
	260	9,62	9,26	2 HCl	$(\text{TH}_2)[\text{Fe}(\text{TH})_2\text{Cl}_4]$
	320	23,08	23,89	3 HCl	$\text{Fe}(\text{TH})_3\text{Cl}_3$
	320—500	84,60	79,42	3 HCl+3 TH	FeCl_3
$(\text{BH}_2)_3[\text{FeCl}_6]$	195	5,68	5,98	0,5 HCl	$(\text{BH}_2)_2[\text{Fe}(\text{BH})\text{Cl}_5]$
	320	12,34	11,96	3 HCl	$\cdot\frac{1}{2}\text{HCl}$ $\text{Fe}(\text{BH})_3\text{Cl}_3$
	320—530	82,31	82,26	3 HCl+3 BH	FeCl_3

В таблице 2 приводятся результаты этих опытов.

В литературе сведения по исследованию $(\text{AH}_2)_3[\text{FeCl}_6]$ в растворах не имеются. Методом потенциометрического титрования были определены последовательные константы устойчивости $\lg K_1$, $\lg K_2$ и $\lg K_3$ соединений $(\text{AH}_2)_3[\text{FeCl}_6]$ в водно-ацетоновом растворе (1:1 по объему). Методика исследования аналогична методике, описанной в работе [6]. Результаты потенциометрического титрования 25 мл смеси водно-ацетонового раствора 0,03 М FeCl_3 и 0,09 М сульфаниламидов раствором 2 М HCl при температуре 25°C приведены на рис. 3—4.

Рис. 3. Кривые потенциометрического титрования смеси 0,03 М и 0,09 М FeCl_3 и (LH или SH) раствором 2 М HCl



Константы устойчивости определены по методу Бьеррума [7]. Полученные значения логарифмов последовательных констант устойчивости гексахлорокомплексов железа (III) приведены в таблице 3. Значения этих констант уменьшаются в следующем ряду:



Наиболее устойчивое соединение железа (III) получается со стрептоцидом, менее всех устойчивое — с альбумином, а устойчивость с остальными сульфаниламидами почти одинакова.



На основании данных потенциметрического титрования зависимость от pH раствора предполагается образование в системе трех ионов: $[\text{FeCl}_4]^-$, $[\text{FeCl}_5]^{2-}$ и $[\text{FeCl}_6]^{3-}$. Механизм образования этих ионов можно объяснить присоединением протона к NH_2 -группе нейтральной молекулы сульфаниламида с преобразованием последнего в катион.

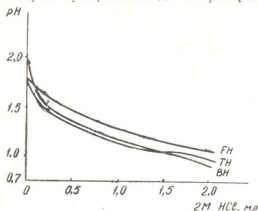


Рис. 4. Кривые потенциметрического титрования смеси 0,03 М FeCl_3 и 0,09 М (ТН, ВН или FH) раствором 2 М HCl

Таким образом, в системе $\text{FeCl}_3 - \text{АН} - \text{HCl}$ одна, две и три молекулы HCl при pH 1,8—1,85, 1,4—1,45 и 1,25—1,3 присоединяются к уже образованной молекуле $\text{Fe}(\text{АН})_3\text{Cl}_3$ (где АН нейтральная молекула лиганда), превращая одну, вторую и третью молекулу сульфаниламида в катион с образованием соединений $(\text{АН}_2)[\text{FeCl}_4(\text{АН})_2]$, $(\text{АН}_2)_2[\text{FeCl}_5(\text{АН})]$ и $(\text{АН}_2)_3[\text{FeCl}_6]$ в растворе.

Таблица 3
Последовательные константы устойчивости гексахлорокомплексов железа (III) с сульфаниламидами

Л и г а н д ы	$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg K_3$
Стрептоцид (ТН)	6,66	9,42	13,63
Альбуцид (ВН)	1,82	5,02	8,93
Сульфадимезин (SH)	4,87	7,89	10,63
Норсульфазол (ЛН)	3,73	6,75	10,17
Сульфадиметоксин (FH)	4,12	7,01	10,11

Исходя из вышензложенного, для гексахлорокомплексов железа (III) с сульфаниламидами предполагается ориентировочная формула



но не исключена возможность, что они являются и продуктами молекулярного присоединения



Вероятность одной из этих формул будет подтверждена дальнейшими исследованиями.

რკინის (III) ჰექსაქლორომპლექსები სულფანილამიდებთან

რეზიუმე

შესწავლილია $FeCl_3$ -ის მეთანოლ-აცეტონის ხსნარების ურთიერთქმედება სულფანილამიდებთან (სულფადიმეზინი-SH, ნორსულფაზოლი-LH, სულფადიმეტოქსინი-FH, სტრეპტოციდი-TH, ალბუციდი (BH) მარილმკვავას გარემოში. მიღებულია რკინის (III) ჰექსაქლორომპლექსები საერთო ფორმულით $(AH_2)_3[FeCl_6]$, სადაც AH_2 -სულფანილამიდის პროტონირებული მოლეკულა).

დადგენილია, რომ სინთეზირებული ნაერთები წყალთან ურთიერთქმედებისას იშლებიან; იხსნებიან მეთანოლში, აცეტონში, დიმეთილფორმამიდში; წარმოადგენენ ოთხიონიან ელექტროლიტებს; გახურებით $190^\circ C$ -დან იწყებენ დაშლას.

pH-პოტენციომეტრული ტიტრის მეთოდით განსაზღვრულია სულფანილამიდებთან რკინის (III) ჰექსაქლორიდების მიმდევრობითი მდგრადობის მუდმივები აცეტონ-წყალხსნარში:



ნაჩვენებია სისტემაში სამი იონის წარმოქმნა: $[FeCl_4]^-$, $[FeCl_5]^{2-}$, $[FeCl_6]^{3-}$. მოცემულია ამ პროცესის მექანიზმი.

დადგენილია, რომ $FeCl_3-AH-HCl$ სისტემაში HCl -ის ერთი, ორი და სამი მოლეკულა pH 1,8—1,85, 1,4—1,45 და 1,25—1,3-ზე უერთდება უკვე წარმოქმნილ $Fe(AH)_3Cl_3$ -ის მოლეკულას (ე. ი. სულფანილამიდის (AH) ნეიტრალური მოლეკულის კოორდინაციულად უკვე NH_2 -ის ჯგუფს უკავშირდება პროტონი) და გარდაქმნის რა სულფანილამიდის ერთ, მეორე და მესამე მოლეკულას კათიონად, ხსნარში წარმოქმნის ნაერთებს $(AH_2)[FeCl_4(AH)_2]$, $(AH_2)_2[FeCl_5(AH)]$ და $(AH_2)_3[FeCl_6]$.

P. V. GOGORISHVILI, M. G. TSKITISHVILI, I. I. MIKADZE,
N. B. ZHORZHOLIANI

COMPOUNDS OF IRON (III) HEXACHLORIDES WITH SULPHANILAMIDE

Summary

The interaction of methanol-acetone solutions of $FeCl_3$ with sulphanimides (sulphadimezine (SH), norsulphazol (LH), sulphadimethoxene (FH), streptocide (TH), albucide (BH)) was studied in the hydrochloric acid medium. Hexachloride complex compounds of iron (III) with the general formula $(AH_2)_3FeCl_6$ (where AH_2 is protonized molecule of sulphanimides) were obtained.

It was established that synthesized compounds decompose in water, dissolve in methanol, acetone, dimethyl-formamide; they are four ion electrolytes; at heating they begin to decompose starting from $190^\circ C$.



The method of the pH-potentiometric titration was used to determine the constants of stability of iron (III) hexachlorides with sulphanilamides in aqueous-acetone solution and the following sequence was obtained:



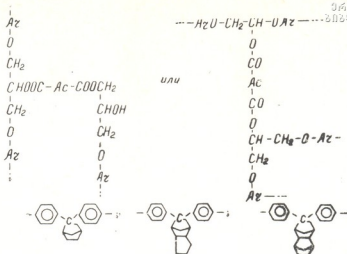
The formation of three ions $[FeCl_4]^-$, $[FeCl_5]^{2-}$ and $[FeCl_6]^{3-}$ is noted in the system. The mechanism of this process is studied. It is established that in the system $FeCl_3-AH-HCl$ one, two and three molecules of HCl at pH 1,8-1,85, 1,4-1,45 and 1,25-1,3 are added to already formed molecule $Fe(AH)_3Cl_3$ (i. e. a proton is added to coordinationally unsaturated group NH_2 of the neutral molecule of sulphanilamide (AH)), converting the first, the second and the third molecule of sulphanilamide into a cation with the formation of the compounds $(AH_2)[FeCl_4(AH)_2]$, $(AH_2)_2[FeCl_5(AH)]$ and $(AH_2)_3[FeCl_6]$ in the solution.

It is shown that not more than three sulphanilamide molecules are added to iron (III), since the function of formation is increased only up to three.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Гринберг А. А., Введение в химию комплексных соединений, Изд. «Химия», М.—Л., 195, 1966.
2. Walden P. T. Z. Anorg. und Allgem. Chem. 7. 331, 1894.
3. Abbe R. Handbuch der Anorg. Chem. Bd. 4. Abt. 3, T.2.B, L.1, 202, 1930.
4. William F. Hatfield, Robert C. Fay, Pfluger C. F., Piper T. S. J. Amer. Chem. Soc. 85, № 3, 265, 1963.
5. Справочник химика, Изд. «Химия» М.—Л., 2, 63, 1964.
6. Цкитишвили М. Г., Микадзе И. И. Сб. Исследования в области химии комплексных и простых соединений некоторых переходных и редких металлов, 2. Изд. «Мецниереба», 190, 1974.
7. Бьеррум Я., Образование амфиов металлов в водном растворе. Изд. ин. лит., М., 1961.








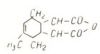


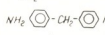
Az — остаток молекулы диамина

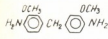
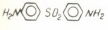


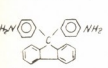
Ac — остаток молекулы ангидрида.

В таблице 1 и на рисунках 1—3 приведены свойства полимеров, полученных на основе глицидного эфира 4,4'-(Гексагидро-4,7-метилениндан-5-илиден) дифенола и ряда отвердителей: кислотного и аминного типа.

Таблица 1

Свойств структурированных полимеров, полученных на основе глицидного эфира 4,4'-(Гексагидро-4,7-метилениндан-5-илиден)дифенола*

№№ п/п	Структура и название отвердителя	Количество от- вердителя на 100 г глицид- ного эфира, г	10% деформа- ция по термо- механической кривой, °С	Температура уменьшения веса на 10%, °С**
1	2	3	4	5
1		34,2	310	340
2		52,0	175	—
3		76,5	225	—
4		58,2	220	340
5	ПУ-300	26,1	—	260
6		10,0	210	360
7		10,0	185	—
8		17,0	155	370

1	2	3	4	5	
9		4,4'-диамино-3,3'- диметоксидифенилметан	22,5	155	350
10		4,4'-диаминодифенил- сульфон	21,8	235	400
11		4,4'-диаминодифенил- оксид	17,5	210	340
12		Бензидин	16,1	205	340
13		Анилинфлуорен	15,1	215	300

* Здесь и в следующей таблице условия отверждения глицидного эфира следующие: 120°C—2 часа, 160°C—3 часа, 180°C—3 часа, 200°C—5 часов; выход полимера количественный

** Здесь и в следующей таблице температура уменьшения веса на 10% определена из термогравиметрической кривой при скорости подъема температуры 4,5°/мин.

Как видно из данных таблицы и рисунков, отвержденные эпоксидные полимеры характеризуются довольно высокой теплостойкостью. Исключение составляют лишь полимеры, полученные отверждением

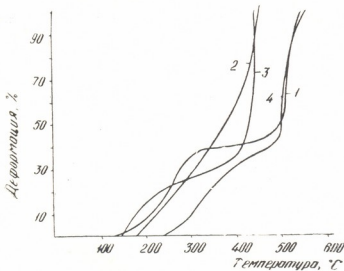


Рис. 1. Термомеханические кривые эпоксидных полимеров на основе глицидного эфира 4,4'-(Гексагидро-4,7-метиленидан-5-илиден)дифенола. Отвердители: 1. метилтетрагидрофталевого ангидрида. 2. пиромеллитовый ангидрид. 3. фталевый ангидрид. 4. малеиновый ангидрид

4,4'-диамино-3,3'-диметоксидифенилметаном и 4,4'-диаминодифенилметаном, теплостойкость которых равна 155°. Это, очевидно, обусловлено строением вышеуказанных диаминов, а именно наличием в их молеку-

лах метокси- и метиленовой групп. Высокие результаты по термостойкости дают следующие отвердители: 4,4'-диаминодифенилсульфон

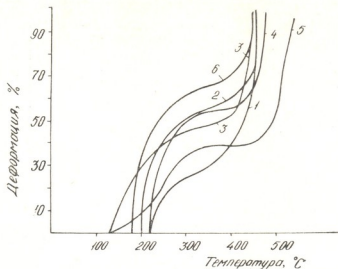


Рис. 2. Термомеханические кривые эпоксидных полимеров на основе глицидиного эфира 4,4'-(Гексагидро-4,7-метиленидан-5-илиден)дифенола. Отвердители: 1. 4,4'-диаминодифенилсульфон, 2. бензидин, 3. 4,4'-диаминодифенилметан, 4. анилифлуорен, 5. м-фенилендиамин, 6. п-фенилендиамин

ромеллитовый и метилтетрагидрофталевый ангидриды. Полимеры, полученные отверждением этими компонентами, деформируются в интер-

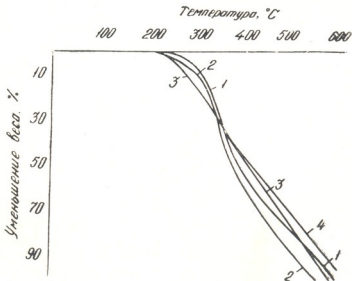

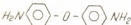
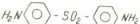
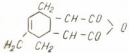


Рис. 3. Термогравиметрические кривые эпоксидных полимеров на основе глицидиного эфира 4,4'-(Гексагидро-4,7-метиленидан-5-илиден)дифенола. Отвердители: 1. 4,4'-диаминодифенилсульфон, 2. бензидин, 3. анилифлуорен, 4. полиэтиленполиамин

вале температур 220—245°. Особо следует отметить, что полимеры, образующиеся при отверждении малеинового ангидридом, деформируются

Таблица 2

Свойства структурированных полимеров, полученных на основе глицидных эфиров 4,4'—(2—норборнилиден)дифенола (1) и 4,4'—(Декагидро—1,4:5,8—диметиленнафт—2—илиден)дифенола (2)

№№ п/п	Структура отвердителя	Количество отвердителя на 100 г глицидного эфира, г		10% деформация по термомеханической кривой, °С		Температура уменьшения веса на 10%, °С	
		1	2	1	2	1	2
1		20,0	17,3	225	260	280	300
2		19,7	16,2	190	210	310	300
3		24,5	25,9	215	235	290	280
4		65,6	54,0	250	265	300	320

ся при 310°. Это, конечно, можно объяснить образованием дополнительных сшивок за счет раскрытия имеющихся в малеиновом ангидриде двойных связей.

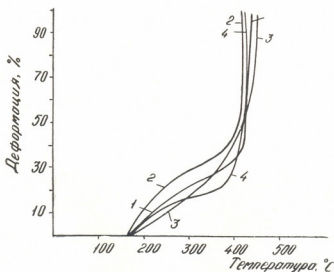


Рис. 4. Термомеханические кривые эпоксидных полимеров на основе глицидного эфира 4,4'—(2—норборнилиден)дифенола. Отвердители: 1. 4,4'—диаминодифенилсульфон, 2. диаминодифенилоксид, 3. метилтетрагидрофталеый ангидрид, 4. бензидин

Использованные приведенных в таблице 1 отвердителей, дает высокие результаты и по термостойкости. Во всех случаях образующиеся полимерами, уменьшаются в весе на 10% в интервале температур 340—400°. Исключение составляет лишь полимер, полученный отверждением глицидного эфира полиэтилениолиаминам. Температура уменьшения в весе на 10% для него составляет 260°. Исключительно высокий результат дает использование 4,4'-диаминодифенилсульфона для отверждения глицидного эфира. Температура уменьшения веса на 10% при этом повышается до 400°.

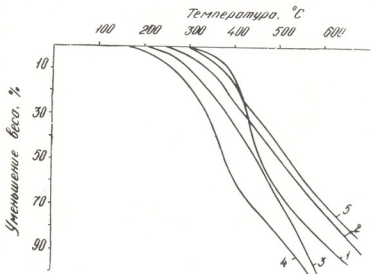


Рис. 5. Термомеханические кривые эпексидных полимеров на основе глицидного эфира 4,4' (Декагидро—1,4:5,8—диметиленафт—2—илиден)дифенола. Отвердители: 1. 4,4'—диаминодифенилсульфон. 2. метилтетрагидрофталеый ангидрид. 3. 4,4'—диаминодифенилоксид. 4. бензидин

Из приведенных в таблице 1 ряда отвердителей, исходя из полученных нами результатов, были выбраны некоторые с целью отверждения глицидных эфиров 4,4'-(2-норборнилиден)дифенола и 4,4'-(Дикегидро-1,4:5,8-диметиленафт-2-илиден)дифенола.

В таблице 2 и на присунках 4 и 5 приведены свойства полимеров, полученных при отверждении вышеуказанных глицидных эфиров следующими отвердителями: 4,4'-диаминодифенилсульфоном, бензидином, 4,4'-диаминодифенилоксидом и метилтетрагидрофталевым ангидридом.

Как видно из этих данных, термо- и теплостойкость отвержденных полимеров существенно не изменяются по сравнению с полимерами, полученными отверждением глицидного эфира 4,4'-(гексагидро-4,7-метиленидан-5-илиден)дифенола. Изменение структуры полициклической группировки на эти показатели влияния, очевидно, не оказывает.

Эпексидные полимеры, полученные отверждением глицидных эфиров: полициклических фисфенолов этими отвердителями, характеризуются высокой тепло- и термостойкостью, что вызывает определенный



практический интерес. Следует лишь обратить внимание на тот факт, что термостойкость полимеров, полученных отверждением глицидного эфира 4,4'-(Гексагидро-4,7-метилениндан-5-илиден)дифенола, несколько выше, чем полимеров на основе других бисфенолов.

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

Поступило 1.IV.1976.

ბ. პაპავა, ნ. ს. დოხტურიშვილი, ნ. ა. მაისურაძე, პ. ცისკარიშვილი,
ბ. მგელაძე, ბ. კვასჩვაძე

**ნორბორნანის ჯგუფების შემცველი ეპოქსიდური პოლიმერების თვისებებზე
გამამყარებლის სტრუქტურისა და ქიმიური ბუნების გავლენა**

რეზიუმე

ეპოქსიდური პოლიმერების მისაღებად გამოყენებულია ნორბორნანის ტიპის პოლიციკლური ბისფენოლების გლიციდური ეთერები და რიგი მჟავური (მალეინის, ფტალის, პირომელითის, მეთილტეტრაჰიდროფტალის ანჰიდრიდები) და ამინური (პოლიეთილენპოლიამინი, მეტაფენილენდიამინი, პარაფენილენდიამინი, 4,4'-დიამინო-3,3'-დიმეთოქსიდიფენილმეთანი, 4,4'-დიამინოდიფენილსულფონი, 4,4'-დიამინოდიფენილქსიდი, ბენზიდინი, ანილინფლუორენი) ტიპის გამამყარებლები.

მიღებული ეპოქსიდური პოლიმერები ხასიათდებიან მაღალი თბო- და თერმომდეგობით.

პოლიმერები დეფორმაციას განიცდიან ძირითადად 220—240°-ის ინტერვალში. მალეინის ანჰიდრიდით გამყარების შედეგად მიღებული პოლიმერის თბომდეგობა კი 310°-მდეა. გამონაკლისს წარმოადგენენ 4,4'-დიამინოდიფენილმეთანი და 4,4'-დიამინო-3,3'-დიმეთოქსიდიფენილმეთანი გამყარების შედეგად მიღებული პოლიმერები, რომელთა თბომდეგობა 155°-ს არ აღემატება.

აღნიშნული პოლიმერები ხასიათდებიან აგრეთვე მაღალი თერმომდეგობით. პოლიმერების წონის 10%-იანი დანაკარგი 340—400°-ის ფარგლებში გაქვს. განსაკუთრებით მაღალი თერმომდეგობით ხასიათდებიან 4,4'-დიამინოდიფენილსულფონით გამყარების შედეგად მიღებული პოლიმერები. ამ შემთხვევაში პოლიმერის თერმომდეგობა 400°-ია, როდესაც გამამყარებლად პოლიეთილენპოლიამინის გამოყენებისას ეს მაჩვენებელი შეადგენს 260°-ს.

G. Sh. PAPAUA, N. S. DOKHTURISHVILI, N. A. MAISURADZE,
P. D. TSISKARISHVILI, B. M. MGELADZE, KVASCHVADZE K. S.

**EFFECTS OF THE STRUCTURE AND THE CHEMICAL NATURE OF A
HARDENER ON THE PROPERTIES OF EPOXIDE POLYMERS
CONTAINING NORBORNANE GROUPS**

Summary

Epoxide polymers were synthesized on the basis of glycidic esters of polycyclic bisphenols of norbornane type and a number of hardeners both of

acid (maleic, phthalal, pyromellitic, methyltetrahydrophthalal anhydrides), and amine (polyethylenepolyamine, m-phenylene diamine, p-phenylene diamine, 4,4'-diaminodiphenylmethane, 4,4'-diamino-3,3'-dimetoxidiphenylmethane, 4,4'-diaminodiphenylsulphone, 4,4'-diaminodiphenyloxide, benzidine, aniline fluorene) character.

The obtained polymers are characterized by high heat resistance and are deformed in the temperature range 220—245°C. The exceptions are polymers obtained by hardening with 4,4'-diaminodiphenylmethane and 4,4'-diamino-3,3'-dimetoxidiphenyle methane of glycidic esters of polycyclic bisphenols. Their heat resistance is 155°C

These polymers are also characterized by high thermal resistance. In all the cases a decrease in weight for 10% takes place in the temperature range 340—400°C. An exceptionally high result—400°C is obtained when glycidic ester of 4,4'-diaminosulphone is used as a hardener.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Н. С. Дохтуришвили, Г. Ш. Папава, П. Д. Цискаришвили, Л. К. Соловьева, С. В. Виноградова, В. В. Коршак. Синтез и свойства некоторых новых полимерных материалов. Изд. «Мецниერება», 66, Тбилиси, 1974.



УДК541.128:542.91:547.292.261.

Б. К. НЕФЕДОВ, Р. В. ДЖАПАРИДЗЕ

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ СОЛЕЙ НЕКОТОРЫХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА АКТИВНОСТЬ И СЕЛЕКТИВНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРА RhNaX КАРБЕНИЛИРОВАНИЯ МЕТАНОЛА

Ранее было показано, что цеолит NaX, содержащий 0,2—1% Rh, является наиболее активным из известных гетерогенных катализаторов карбонилирования CH_3OH окисью углерода в метилацетат при атмосферном давлении [1]. Его производительность возрастала с уменьшением содержания Rh, однако одновременно усиливалась скорость образования диметилового эфира — побочного продукта реакции [2]. В настоящей работе изучено влияние добавок солей некоторых переходных металлов на активность и селективность катализатора RhNaX с целью разработки высокопроизводительных катализатором синтеза метилацетата из метанола и CO с малым содержанием родия.

Влияние концентрации Rh на активность и селективность непромотированного катализатора RhNaX изучено при 250°, атмосферном давлении, объемной скорости CH_3OH , содержащего 20% CH_3J , 0,3 час⁻¹ и объемной скорости CO—80 час⁻¹. Из рис. 1 видно, что удельные скорости образования метилацетата ($V_{\text{ма}}$, моль/г Rh·час) и диметилового эфира ($V_{\text{дмэ}}$) возрастают линейно с уменьшением содержания Rh в цеолите NaX в интервале 0,0001—1 вес.%. До концентрации Rh 0,15% $V_{\text{ма}} > V_{\text{дмэ}}$; при дальнейшем уменьшении концентрации Rh выход метилацетата снижается за счет усиления образования диметилового эфира, однако производительность катализатора возрастает в ~ 1800 раз (табл. 1). Следовательно, практическое значение могут иметь непромо-

Таблица 1
 Влияние концентрации Rh на активность катализаторов RhNaX и RhNaX—CuCl₂ при карбонилировании метанола

Содержание в катализаторе, %		Прореагировало CH_3OH , %	Образовалось, % от CH_3OH		Выход, моль·г Rh ⁻¹ ·ч ⁻¹	
Rh	Cu		$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$	CH_3OCH_3	$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$	CH_3OCH_3
1,0	0	95,7	64,5	25,6	0,25	0,16
1,0	1,0	77,3	0,51	55,0	0,02	0,30
0,1	0	86,6	53,6	29,2	2,25	2,0
0,1	0,9	94,7	73,1	13,0	2,54	0,73
0	0,1	89,5	0,4	60,0	0,02	4,33
0,01	0	85,8	36,8	38,0	14,5	24,5
0,01	0,99	73,1	42,8	26,9	14,3	14,6
0	0,01	87,0	0,2	61,0	0,07	37,9
0,001	0	90,4	7,3	59,7	29,6	363,7
0,001	0,999	80,2	16,7	47,2	30,8	140,0
0	0,001	82,5	следы	59,3	следы	328,0
0,0001	0	79,5	15,0	47,0	460,0	233
0,0001	0,09	80,7	6,1	53,3	228	3200

Влияние добавки солей металлов на активность катализатора 0,01% Rh (NaX)

Соль*) металла	Конверсия, %		Образовалось, % от CH ₃ OH		Выход моль·г·Rh ⁻¹ ·ч ⁻¹	
	CH ₃ OH	CH ₃ I	CH ₃ COOCH ₃	CH ₃ OCH ₃	CH ₃ COOCH ₃	CH ₃ OCH ₃
Нет	85,8	53,2	36,8	38,0	14,5	24,5
CuCl ₂	87,0	25,7	47,6	15,4	16,9	18,8
FeCl ₃	96,3	15,8	51,3	36,4	18,2	18,2
NiCl ₂	93,5	14,0	53,1	34,1	16,0	16,6
CrCl ₃	91,3	20,1	51,6	15,3	16,7	8,0
CoCl ₂	93,4	—	57,2	12,1	19,3	8,5
PdCl ₂	85,1	32,9	18,7	49,4	5,9	25,0
PЗЭ	95,2	16,3	39,7	43,3	14,4	24,0

*) Количество соли 1%

тированные катализаторы с содержанием Rh $\geq 0,15\%$, в присутствии которых скорость карбонилирования метанола CO при атмосферном давлении выше, чем скорость образования диметилового эфира.

Таблица 3
 Влияние количества CuCl₂ на активность катализатора 0,01% Rh (NaX)

Атомное отношение Rh/Cu	Количество CuCl ₂ , %	Конверсия CH ₃ OH, %	Образовалось, %		Производительность катализатора, моли CH ₃ COOCH ₃ г·Rh·час
			CH ₃ COOCH ₃	CH ₃ OCH ₃	
—	—	85,8	36,8	38,0	14,5
1:10	0,1	92,0	50,0	34,0	17,2
1:30	0,3	94,0	53,5	33,3	18,2
1:40	0,4	93,7	54,1	33,8	18,8
1:50	0,5	93,5	49,1	34,8	18,6
1:60	0,6	93,1	51,7	37,0	20,0
1:70	0,7	94,8	51,4	36,2	19,6
1:90	0,9	86,9	42,4	35,0	16,0
1:100	—	73,1	42,8	26,9	14,3
1:200	2,0	95,4	46,1	37,6	16,0
1:500	5,0	94,1	38,6	39,6	14,3

Влияние добавки солей некоторых переходных металлов исследовано на катализаторе 0,01% RhNaX, в присутствии которого $V_{ма} = 0,58 V_{дмэ}$. Из табл. 2 видно, что введение в катализатор 1% хлоридов Cu, Fe, Ni, Gr, Co увеличивает выход CH₃COOCH₃ в 1,3—1,6 раз; одновременно в 1,3—1,6 раз снижалась $V_{дмэ}$. Отметим, что катализаторы, содержащие только катионы перечисленных выше металлов без добавки Rh, обладали низкой активностью в реакции карбонилирования метанола CO при атмосферном давлении [3]. Добавка 1% смеси нитратов PЗЭ не оказывала заметного влияния на активность и селективность катализатора RhNaX, а введение 1% PdCl₂ привело к снижению выхода CH₃COOCH₃ при неизменной скорости образования CH₃OCH₃. Аналогичное тормозящее действие на реакцию карбонилирования оказывала также добавка 1% MgCl₂.

При уменьшении концентрации Rh в интервале 0,0001—1% в катализаторе с добавкой CuCl₂ (суммарное содержание Rh+Cu=1%) $V_{ма}$



возрастает линейно. Одновременно возрастает и $V_{\text{дмэ}}$, но более медленно, чем в случае непромотированного катализатора (рис. 2). Так $V_{\text{ма}} \approx V_{\text{дмэ}}$ при содержании Rh 0,01%, тогда как на непромотированном катализаторе $V_{\text{ма}} \approx V_{\text{дмэ}}$ при Rh=0,15%.

Увеличение количества соли металла при неизменной концентрации Rh=0,01% в интервале Rh/Cu 1/10—1/70 практически не влияет на выход $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ и CH_3OCH_3 . Дальнейшее увеличение ко-

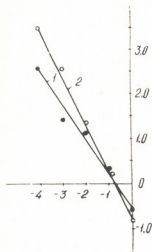


Рис. 1. Зависимость lg выхода (моль·г·Rh⁻¹·ч⁻¹) метилацетата (1) и диметилового эфира (2) от lg содержания Rh (%) в катализаторе Rh(NaX)

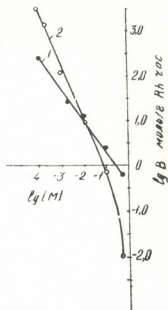


Рис. 2. Зависимость lg выхода (моль·г·Rh⁻¹·ч⁻¹) метилацетата (1) и диметилового эфира (2) от lg содержания Rh (%) в катализаторе Rh(NaX)—CuCl₂

личества добавки CuCl_2 до Rh/Cu=1/500 несколько снижает выход метилацетата (табл. 3). При неизменном Rh/Cu=0,001 выход $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ и CH_3OCH_3 , отнесенный к 1 г Rh, уменьшался с увеличением содержания родия в катализаторе (табл. 4).

Таблица 4
Влияние концентрации Rh на активность катализатора RhNaX—CuCl₂ при Rh/Cu = 0,01

Содержание Rh, %	Конверсия CH_3OH , %	Образовалось, % от CH_3OH		Выход, моль·г·Rh ⁻¹ ·ч ⁻¹	
		$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$	CH_3OCH_3	$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$	CH_3OCH_3
0,001	81,5	13,0	86,0	48,0	560
0,002	86,2	30,4	43,2	46,6	107
0,005	83,5	28,3	42,2	20,0	47,7
0,01	80,8	36,5	25,9	18,7	10,0
0,08	82,6	32,0	38,4	12,0	23,0

Порядок введения металлов оказывал большое влияние на активность промотированных RhNaX катализаторов (табл. 5). Катализаторы получались более активными и селективными, если промотирующая добавка вводилась после катионного обмена Na на Rh в цеолитах NaX.

Таким образом, уменьшение содержания Rh в цеолите NaX от 1 до 0,0001% приводит к значительному увеличению производительности катализатора, однако при этом резко возрастает скорость образования побочного продукта реакции — диметилового эфира. Введение в катализатор RhNaX хлоридов Cu, Fe, Ni, Cr, Co в количестве 1% увеличивает выход $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ за счет уменьшения скорости образования CH_3OCH_3 . Это позволяет уменьшить содержание родия в катализаторе до 0,01%, сохранив его высокую карбонилирующую активность.

Таблица 5

Влияние порядка введения соли металла на активность катализатора
0,01% Rh (NaX)

Катализатор	Конверсия CH_3OH , %	Образовалось, % от CH_3OH	
		$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$	CH_3OCH_3
RhNaX—CuCl ₂ *	73,1	42,8	26,9
То же**	87,0	47,6	15,4
RhNaX—FeCl ₃ *	90,3	57,7	52,0
То же**	88,7	71,0	6,3
RhNaX—NiCl ₂ *	76,1	23,4	40,4
То же**	93,6	53,1	34,1
RhNaX—CrCl ₃ *	84,7	27,5	43,7
То же**	91,3	51,6	15,3

* Пропитка CuCl_2 , а затем RhCl_3

** Пропитка солью металла после катионного обмена.

Опыты проводились на установке проточного типа в каталитической стеклянной трубке с внутренним диаметром 15 мм. В трубку загружались 5 г (7 см^3) катализатора, который активировался в токе воздуха при 450° в течение 5 часов. Метанол в смеси с CH_3I подавался в каталитическую трубку жидкостным дозатором, окись углерода — из градуированного газометра через колонку с КОН. Продолжительность каждого опыта — 5 часов. Продукты реакции собирались в приемник при $+20^\circ$ и -80°C , объединялись вместе и анализировались на хроматографе ЛХМ-8МД (с детектором по теплопроводности, фаза 10% полиэтилен-гликоль-адипината на хромосорбе W, 30—60 меш, газ-носитель He, 40 мл/мин). Идентификацию продуктов проводили по времени удерживания по сравнению с эталонами чистых веществ. Непромотированные катализаторы RhNaX готовили катионным обменом цеолита NaX, содержащего 20% глуховской глины в качестве связующего, водным раствором RhCl_3 , нейтрализованным 20% NH_4OH до величины pH 6—7. Промотирующую добавку вводили пропиткой обменного цеолита водным раствором хлорида соответствующего металла. После пропитки в течение 10—20 мин воду удаляли упариванием, а катализатор сушили 5 часов в сушильном шкафу при 200° .

Как видно из приведенных выше данных, производительность катализатора RhNaX синтеза метилацетата карбонилированием метанола CO при атмосферном давлении резко возрастает при уменьшении содержания родия от 1 до 0,001%, однако одновременно увеличивается скорость образования диметилового эфира. Введение же в катализатор 1% хлорида Cu, Fe, Ni, Cr, Co увеличивает выход метилацетата и снижает скорость образования диметилового эфира.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского АН СССР

Поступило 13.IV.1976

ზოგიერთი გარდამავალი მებაღის მარილის დამატების გავლენა
მეთანოლის კარბონილირების RhNaX-ის კატალიზატორის
აქტივობასა და სელექციურობაზე

რეზიუმე

შესწავლილია ზოგიერთი გარდამავალი მეტალის მარილის დამატების გავლენა Rh-ცეოლითური კატალიზატორის აქტივობას და სელექციურობაზე მეთანოლის ნახშირჟანგით კარბონილირებისას მეთილაცეტატის მისაღებად ატმოსფერული წნევის პირობებში. ნაჩვენებია, რომ მეთილაცეტატის წარმოქმნის ხვედრითი სიჩქარე (B_{ma} , მოლი/გ.Rh-სთ) და გვერდითი პროდუქტის — დიმეთილის ეთერის წარმოქმნის ხვედრითი სიჩქარე (B_{dme}), ხაზობრივად იზრდება როდიუმის კონცენტრაციის შემცირებით ცეოლითში 1-დან 0,0001%. როდიუმის კონცენტრაციამდე — 0,15% $B_{ma} > B_{dme}$. კატალიზატორში Cu, Fe, Ni, Cr, Co-ის ქლორიდების 1%-მდე შეყვანა ზრდის მეთილაცეტატის გამოსავალს და ამცირებს დიმეთილეთერის წარმოქმნას.

იშვიათმიწა ელემენტების ნიტრატების 1%-ით დამატება გავლენას არ ახდენს კატალიზატორის აქტივობაზე, ხოლო 1% PdCl₂ და MgCl₂ ანელებს კარბონილირების რეაქციას. როდიუმის კონცენტრაციის შემცირება კატალიზატორში CuCl₂-ის დამატებით იწვევს მეთილაცეტატის წარმოქმნის სიჩქარის ხაზობრივად გაზრდას; იზრდება დიმეთილეთერის გამოსავალიც, მაგრამ უფრო ნელა, ვიდრე არაპრომოტირებული კატალიზატორის შემთხვევაში. კატალიზატორები უფრო მეტად აქტიური და სელექციური, თუ პრომოტორი შეგვყავს Na და Rh-ის კათიონური მიმოცვლის შემდეგ NaX ცეოლითში. RhNaX კატალიზატორში პრომოტორის დამატება საშუალებას იძლევა შევამციროთ როდიუმის შემცველობა 0,01%-მდე კარბონილირების მაღალი აქტივობის შენარჩუნებით.

B. K. NEFEDOV. R. V. JAPARIDZE

EFFECT OF ADDING OF SOME TRANSIENT METAL SALTS ON
ACTIVITY AND SELECTIVITY OF THE CATALYST RhNaX OF
METHANOL CARBONYLING

Summary

The effect of adding of some transient metal salts on the Rh-zeolite catalyst of methanol carbonyling with carbon monoxide into methylacetate was studied at the atmospheric pressure. It is shown that the specific rate of methylacetate (B_{ma} , mole/g Rh. hour) and of the side product dimethyl ester (B_{dme}) is increased linearly with decreasing content of rhodium in zeolite from 1 to 0,0001%. Up to rhodium concentration of 0,15% $B_{ma} > B_{dme}$. The introduction of chlorides of Cu, Fe, Ni, Cr, Co in the amount to 1% into the catalyst increases the methylacetate yield and decreases the rate of dimethyl ester formation. Addition of 1% nitrates of REE does not show any appreciable influence on the catalyst activity, while introduction of 1% PdCl₂ and MgCl₂ inhibits the carbonyling reaction. When rhodium concent-



საქართველოს
აкадеმიის

ration in the catalyst is decreased with adding of CuCl_2 the rate of methyl acetate formation is increased linearly; the yield of dimethyl ester is also increased, but slower than in the case of not promoted catalyst. The obtained catalysts are more active and more selective if the promoter is introduced after the cation exchange of Na for Rh in the zeolite NaX. Introduction of a promoting admixture into the catalyst RhNaX permits to decrease the rhodium content down to 0,01% maintaining high carbonyling activity.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Нефедов Б. К., Шуткина Е. М., Эйдус Я. Т., Изв. АН СССР, сер. хим., 726 (1975).
 2. Нефедов Б. К., Сергеева Н. С., Зуева Т. В., Шуткина Е. М., Эйдус Я. Т., Изв. АН СССР, сер. хим., 582 (1976).
 3. Нефедов Б. К., Джанаридзе Р. В., Изв. АН СССР, сер. хим., 6 (1977).
-

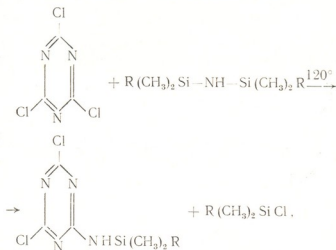
УДК 546.287

К. А. АНДРИАНОВ, В. М. КОПЫЛОВ, А. И. НОГАЙДЕЛИ,
 Д. С. ХАСНЕВА, В. В. АСТАХИН

РЕАКЦИИ ЦИАНУРХЛОРИДА И МЕЛАМИНА С СИЛАЗАНАМИ

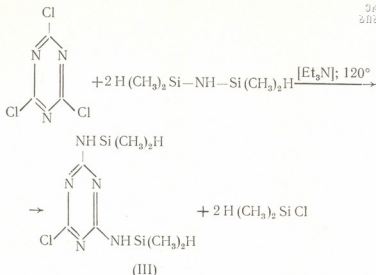
Из литературы известно, что цианурхлорид может вступать в реакции замещения галоида с органическими аминами с образованием моно-, ди- и тризамещенных продуктов [1, 2].

Силазаны так же, как и амины вступают в реакции замещения с галоидными производными, поэтому нами была изучена возможность реакции замещения хлора на органосилиламинные группы при взаимодействии цианурхлорида с гексаметилдисилазаном и 1,3-дидротетраметилдисилазаном. Было установлено, что замещение первого атома хлора в цианурхлориде идет довольно легко:

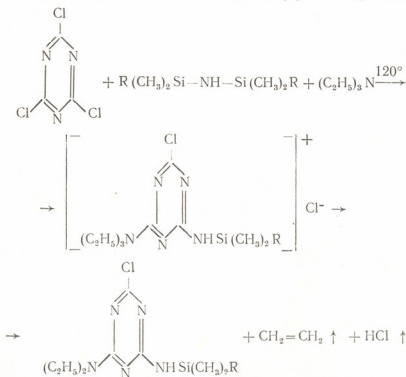


где $\text{R}=\text{CH}_3$; H .

Реакция проводилась в избытке органо-дисилазана. Несмотря на это, были получены только продукты монозамещения: 2-триметилсилиламино-4,6-дихлор-симм-триазин (I), и 2-гидродиметилсилиламино-4,6-дихлор-симм-триазин (II). В спектре ПМР соединения I имеется синглетный сигнал протонов триметилсилильной группы с химическим сдвигом 0,32 м. д. Для соединения II имеется дублетный сигнал метильных протонов с химическим сдвигом 0,46 м. д. Второй атом хлора замещается лишь в присутствии катализатора. Так, проводя реакцию цианурхлорида с тетраметилдисилазаном в присутствии небольших количеств триэтиламина (0,1 моля Et_3N на 1 моль цианурхлорида), являющегося катализатором реакции нуклеофильного замещения в триазиновом кольце [3], нам удалось выделить 1,4-бис(гидродиметилсилиламино)-6-хлор-симм-триазин (III):



В спектре ПМР соединения (III) сигнал метильной группы прописывается в виде дублета с химическим сдвигом 0,39 м. д. Было установлено, что количество вводимого в реакцию смесь триэтиламина существенно влияет на направление реакции. При увеличении количества триэтиламина до 2 молей на 1 моль цианурхлорида помимо реакции замещения наблюдается реакция кватернизации, приводящая к образованию четвертичной аммониевой соли [1,4]. Выделить эту соль в свободном виде не удалось, т. к. четвертичная аммониевая соль подвергается расщеплению по Гофману [5] по следующей схеме:

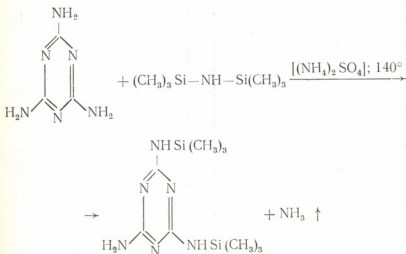


где R = CH₃; H.

При этом в результате взаимодействия цианурхлорида с гексаметилдисилазаном образуется 2-диэтиламино-4-триметилсилиламино-6-хлор-симм-триазин (IV), а в реакции с тетраметилдисилазаном образуется 2-диэтиламино-4-гидродиметилсилиламино-6-хлор-симм-триазин (V).

В спектре ПМР соединения (IV) имеется сигнал протонов триметилсилильной группы с химическим сдвигом 0,27 м. д. Сигнал группы — CH₂, стоящей в этильном радикале у атома азота, фиксируется в виде квартета с химическим сдвигом 3,6 м. д., в то время как в триэтиламинне сигнал — CH₂ имеет химический сдвиг 2,42 м. д. Такое большое смещение химического сдвига можно объяснить сильной поляризацией связи азота с триазиновым циклом. Это подтверждается величинами химического сдвига протонов группы — CH₂ в тетраэтиламмонийиодиде, который составляет величину 3,40 м. д. [6]. Сигнал группы — CH₃ для диэтиламинной группы фиксируется в виде триплета с химическим сдвигом 1,19 м. д. Анализ спектра ПМР продукта (V) показал, что имеет дублетный сигнал для протонов метильной группы, стоящей около атома кремния, с химическим сдвигом 0,31 м. д. Сигнал группы — CH₂ для диэтиламинной группы фиксируется в виде квартета с химическим сдвигом 3,71 м. д., а метильной группы — в виде триплета с химическим сдвигом 1,16 м. д. Сигнал протона в группе Si—H прописывается в виде секстета с химическим сдвигом 4,58 м. д.

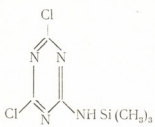
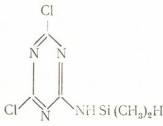
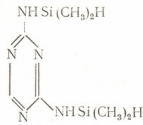
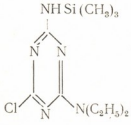
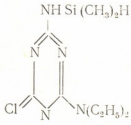
Заместить все атомы хлора на триметилсилиламинные группы не удастся ни увеличением длительности проведения реакции, ни изменением соотношения реагентов. Была сделана попытка получения трехзамещенных силиламинных производных реакции силанов с меламином. Конденсацией гексаметилдисилазана с меламином в присутствии катализатора (сульфата аммония) был синтезирован 2,4-бис (триметилсилиламино)-6-амино-симм-триазин (VI):



Все синтезированные соединения чрезвычайно легко гидролизуются на воздухе.

Изучение ИК-спектров соединений I—VI показало, что в спектрах всех соединений имеются полосы поглощения в области 2880—2980 см⁻¹, которые относятся к валентным колебаниям связей С—Н триметилсилильной группы для соединений I—III, VI и для валентных колебаний связей С—Н в триметилсилильной и диэтиламинной группах в соединениях IV, V [7]. Для соединений I—VI имеется сильная

Спектры ПМР синтезированных соединений*

Соединение	Si-CH ₃			N-C ₂ H ₅						
	n**	δ м.д.	J Гц	-CH ₂ -			-CH ₃			
				n	δ м.д.	J Гц	n	δ м.д.	J Гц	
I 	1	0,32	—	—	—	—	—	—	—	—
II 	2	0,46	4	—	—	—	—	—	—	—
III 	2	0,39	4	—	—	—	—	—	—	—
IV 	1	0,27	—	4	3,6	7	3	1,19	7	—
V 	2	0,31	4	4	3,71	7	3	1,16	7	—

* Спектры ПМР снимались для растворов синтезированных соединений в CCl₄ в присутствии циклодексаана.

** Мультиплетность.

полоса поглощения в области 1250 см^{-1} , характерная для группы Si Me [7]. Полоса поглощения в области $1500\text{--}1580\text{ см}^{-1}$ относится к колебаниям триазинового цикла [8].

Для соединений I и IV, VI в области 850 см^{-1} , для соединений II, III и V в области 900 см^{-1} имеется полоса поглощения, характерная для связи Si-N. Для соединений II, III, V имеется полоса поглощения в области 2160 см^{-1} , характерная для валентных колебаний группы Si-H. Для соединений I—VI имеется широкая полоса поглощения в области $3100\text{--}3400\text{ см}^{-1}$, характерная для NH-групп, свободных и участвующих в водородной связи.

Синтез 2-триметилсилиламино-4,6-дихлор-симм-триазина. В колбу загружали при комнатной температуре 8,7 г (0,05 моль) цианурхлорида (свежеперекристаллизованного) и 35,7 г гексаметилдисилазана (0,2 моль). Реакцию вели при нагревании до $120\text{--}130^\circ\text{C}$ в течение 7 часов при одновременной отгонке выделяющегося в результате реакции триметилхлорсилана. После прекращения выделения триметилхлорсилана реакционную смесь охлаждали и вакуумировали для уда-

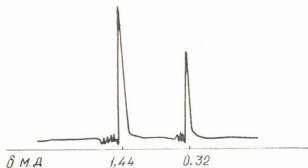


Рис. 1. ПМР-спектр 2-триметилсилиламино-4,6-дихлор-симм-триазина в присутствии циклогексана (ЦГ)

ления части гексаметилдисилазана. Как только в колбе начиналась кристаллизация вакуумирование прекращали, выпавший осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из смеси толуола и гептана (1:1). Продукт сушили в вакуум-сушильном шкафу. Выход 5,98 г (53%). Т. пл. $87\text{--}88^\circ$. Вычислено, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_4\text{SiCl}_2$, %: C—30,38; H—4,22; N—23,62; Si—11,81; Cl—29,95; М. в. 237, NH—0,42. Найдено, %: C—30,47; H—4,52; N—24,64; Si—11,73; Cl—30,18, М. в.—240; NH—0,38.

2-гидродиметилсилиламино-4,6-дихлор-симм-триазин получали аналогично из 5,53 (0,03 моль) цианурхлорида и 12,95 г (0,1 моль) тетраметилдисилазана. Реакция продолжалась в течение 4 часов при $100\text{--}120^\circ$. Реакционную смесь фракционировали в вакууме. Выделена фракция с т. кип. $117\text{--}120^\circ$ (3 мм рт. ст., n_D^{20} —1,5415. Выход 1,61 г (24,06%). Продукт — вязкая прозрачная жидкость, при стоянии кристаллизуется. Ввиду чрезвычайно легкой гидролизваемости продукт идентифицировали только по содержанию активного водорода (Si—H) в спектрах ПМР.

Вычислено, $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_4\text{SiCl}_2$, % SiH — 0,45.
Найдено, %: SiH—0,48.

Синтез 2,4-бис (гидродиметилсилиламино)-6-хлор-симм-триазина, 11,40 г (0,06 моль) цианурхлорида и 41,25 г (0,31 моль) тетраметилдисилазана загружали в колбу. Смесь нагревали при температуре 100° в течение 4 часов. Затем в реакционную смесь вводили 1 мл триэти-



лампа (0,004 моль). При этом выделялось дополнительно 0,004 моль триметилхлорсилана. Нагревание продолжали еще в течение 2 часов. Затем реакционную смесь охлаждали. Выпавший осадок отфильтровывали, перекристаллизовывали из сухого толуола и промывали гексаном. Продукт — белый кристаллический порошок, сушили в вакуум-сушильном шкафу. Выход 2,87 г (18,2%). Т. п. 130—134°. Вычислено, $C_7H_{18}N_5Si_2Cl$, % C—31,90; H—5,75; N—26,60; Si—21,22; Cl—13,50; М. в. 263; SiH—0,76. Найдено, %: C—32,79; H—6,46; N—26,31; Si—20,61; Cl—12,89; М. в. — 307; SiH—0,75; 0,78.

Синтез 2-диэтиламино-4-триметилсилиламино-6-хлор-симм-триазина. 14,67 г (0,08 моль) цианурхлорида и 66,5 (0,4 моль) гексаметилдисилазана загружали в колбу при комнатной температуре. Реакционную смесь нагревали при температуре 110—130° в течение часа. Затем порциями вводили триэтиламин. Общее количество триэтиламина, введенного в реакционную смесь, 12,12 г (0,12 моль). Общая продолжительность реакции 5 часов. По окончании реакции реакционную массу

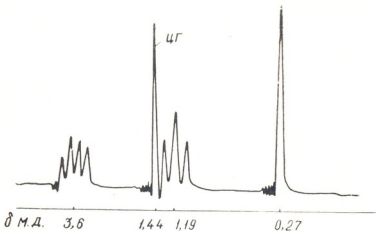


Рис. 2. ПМР-спектр 2-диэтиламино-4-триметилсилиламино-6-хлор-симм-триазина в присутствии циклогексана

вакуумировали для удаления избытка гексаметилдисилазана и триэтиламина. Остаток фракционировали из колбы Клайзена в вакууме. После повторной перегонки выделена фракция с т. кип. 158—160°/3 мм. рт. ст., n_D^{20} — 1,5255. Продукт, представляющий собой вязкую прозрачную жидкость, быстро кристаллизующуюся при комнатной температуре, составлял 10,66 г (40,09%). Вычислено, $C_{10}H_{20}N_5SiCl$, %: Si—10,24; NH—0,37. Найдено, %: Si—10,31; NH—0,35.

2-диэтиламино-4-гидродиметилсилиламино-6-хлор-симм-триазин синтезирован аналогично из 12,3 г (0,07 моль) цианурхлорида, 43,89 г (0,33 моль) тетраметилдисилазана и 18,23 г (0,18 моль) триэтиламина. Фракционной перегонкой реакционной массы в вакууме выделен продукт с т. кип. 124—127°/1 мм рт. ст. Выход продукта, вязкой светло-желтой жидкости, 14,06 г (82,5%). Вычислено, $C_9H_{18}N_5SiCl$, %: Si—10,79; SiH—0,39; NH—0,39; Найдено, %: Si—11,46; SiH—0,41; NH—0,36.

2,4-бис (триметилсилиламино)-6-амино-симм-триазин, 4,19 г меламина (0,03 моль), 26,08 г (0,16 моль) гексаметилдисилазана и 0,32 г



сульфата аммония (катализатор) загружали в реакционную колбу, снабженную механической мешалкой, термометром и обратным холодильником с газоотводной трубкой для удаления выделяющегося во время реакции аммиака. Аммиак поглощался в склянке Тищенко насыщенным водным раствором борной кислоты. Смесь нагревали при 140° в течение 6 часов, затем ее охлаждали, выпавший осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из сухого гептана, затем сушили в вакуум-сушильном шкафу. Выход продукта 3,16 г (35,5%). Т. пл. 137—138°.

Вычислено, C₉H₂₂N₆Si₂, %: C—40,00; H—8,15; N—31,11; Si—20,74.
Найдено, %: C—41,17; H—8,45; N—28,67; Si—20,96.

Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова.
Тбилисский государственный университет.

Поступило 18.II.1976.

ა. ანდრიანოვი, ვ. კოპილოვი, ა. ნოგაიდელი,
ჯ. ხასიევა, ვ. ასტახინი

ციანურქლორიდისა და მელამინის სილაზანებთან სილაზანებთან

რეზიუმე

ციანურქლორიდი და მელამინი სილაზანებთან წარმოქმნის ორგანოსილილამინოჩანაცვლებულ პროდუქტებს. ქლორის ატომების ჩანაცვლება ციანურქლორიდში მიმდინარეობს საფეხურებრივად. რეაქციის ჩატარების პირობების მიხედვით შესაძლებელია მონო- და დიჩანაცვლებული პროდუქტების მიღება.

ამგვარად, ციანურქლორიდის ურთიერთქმედებით ჰექსამეტილდისილაზანთან და 1,3-დიჰიდროტეტრამეტილდისილაზანთან მიღებულია 2-ტრიმეტილსილილამინო-4,6-დიქლორ-სიმ-ტრიაზინი და 2-დიჰიდრომეტილსილილამინო-4,6-დიქლორ-სიმ-ტრიაზინი; ციანურქლორიდის ურთიერთქმედებით ჰექსამეტილდისილაზანთან, კატალიზატორის ტრიეთილამინის თანხლებით, სინთეზირებულია 2,4-ბის/ჰიდრომეტილსილილამინო/-ნ-ქლორ-სიმ-ტრიაზინი.

ციანურქლორიდის სილაზანებთან ურთიერთქმედებისას ტრიეთილამინის სტექიომეტრიული რაოდენობის თანაობისას გამოყოფილია 2-დიეთილამინო-4-ტრიმეტილსილილამინო-ნ-ქლორ-სიმ-ტრიაზინი და 2-დიეთილამინო-4-ჰიდრომეტილსილილამინო-ნ-ქლორ-სიმ-ტრიაზინი.

მელამინის რეაქციით ჰექსამეტილდისილაზანთან სინთეზირებულია 2,4-ბის/ტრიმეტილსილილამინო/-ნ-ამინო-სიმ-ტრიაზინი.

K. A. ANDRIANOV, V. M. KOPILOV, A. I. NOGAIDELI, D. S. KHASIEVA,
V. V. ASTAKHIN

REACTIONS OF CYANURIC CHLORIDE AND OF CYANOTRIAMIDE WITH SILAZANES

Summary

Organosilylamine substituted products are formed as a result of the reaction between cyanuric chloride and silazanes. Substitution of chlorine

atoms in cyanuric chloride proceeds by steps. Mono- and disubstituted products can be obtained depending on the conditions of the reaction. Thus, 2-trimethylsilylamino-4,6-dichlorine-sym-triazine and 2-hydrodimethylsilylamino-4,6-dichlorine-sym-triazine were obtained as a result of the reaction between cyanuric chloride with hexamethyldisilazane and 1,3-dihydro tetramethyl silazane. 2,4-bis(hydrodimethylsilylamino)-6-chlorine-sym-triazine was synthesized as a result of the reaction between cyanuric chloride with hexamethyldisilazane in the presence of a catalyst triethylamine.

2-diethylamino-4-trimethylsilylamino-6-chlorine-sym-triazine and 2-diethylamino-4-hydrodimethylsilylamino-6-chlorine-sym-triazine were obtained in the reaction between cyanuric chloride and silazanes in the presence of stoichiometric amounts of triethyl amine.

Apparently, these compounds are formed as a result of Hofmann splitting of quaternary ammonium salts of cyanuric chloride.

Triorganosilylamine substituted derivatives of cyanuric chloride could not be obtained. Only 2,4-bis(trimethylsilylamino)-6-amine-sym-triazine was obtained as a result of the reaction of reamination of cyanotriamide with silazanes. The synthesized compounds were identified by the element analysis, IR- and PMR-spectra.

ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Saure S. Ber., 83, 335 (1950).
2. Thurston J. T., Dudley J. R., Kaiser D. W., Hechen-Bleiker T., Schefer F. C., Holm-Hansen D. J. Am. Chem. Soc., 73, 2981 (1951).
3. Zollinger H. Andew. Chem., 73, 125 (1961).
4. Австр. патент 74377; С. а, 47 12422 (1953).
5. Каррер П. Курс органической химии, 167—169, ГНТИХЛ, Л., 1962.
6. Эмсли Д., Финей Д., Сатклиф Л. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения, изд. «Мир» М., т. 2, 421, 1969.
7. Бажант В., Хваловский В., Ротоуский И. Силиконы, ГНТИХЛ, М., 1960.
8. Кросс А. Введение в практическую инфракрасную спектроскопию, Изд. иностр. лит. 1961.



ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 549.67:541.183.03

О. Г. ДЕВДАРИАНИ, Ш. И. СИДАМОНИДЗЕ, Г. В. ЦИЦИШВИЛИ

ИЗОТЕРМЫ И ТЕПЛОТЫ АДСОРБЦИИ ПРОПАНА НА ЦЕОЛИТАХ ТИПА L

Из известных в настоящее время высококремнистых синтетических цеолитов значительное внимание привлекают цеолиты типа L. В связи с особенностями структуры цеолит L является интересным объектом для исследования адсорбционных взаимодействий. Хорошие перспективы намечаются по использованию цеолитов L в качестве катализаторов. Этот синтетический цеолит характеризуется резко выраженными молекулярно-ситовыми свойствами и достаточно большим сорбционным объемом.

Структура калиевого цеолита L образована ориентированными вдоль оси C колоннами, построенными из канкринитовых блоков. Колонны связаны друг с другом таким образом, что между ними остаются широкие каналы (диаметр 7,1—7,8 Å), направленные параллельно этой же оси. Только часть находящихся в решетке катионов калия может непосредственно контактировать с адсорбируемыми в каналах молекулами и эта часть может быть полностью обменена на другие катионы [1—4]. В цеолитах L катионы, способные к обмену, расположены в 8-членных окнах, имея в первой координационной сфере наряду с двумя молекулами воды еще 6 атомов кислорода, и поэтому не исключена возможность, что по мере дегидратации эти катионы могут втягиваться в 8-членные кольца, занимая энергетически более выгодные положения. В этом случае они, как и полностью заблокированные катионы, должны вносить существенно меньший вклад в энергию адсорбции по сравнению с неэкранированными катионами цеолита X [5]. Цеолиты типа L почти полностью сохраняют кристаллическую структуру до 800°. Включение в состав цеолита KL катионов с более высокой валентностью и с большим атомным весом вызывает ослабление структуры, и выше 800° наблюдается некоторый спад интенсивности рефлексов.

В исследованиях [6—9] приводятся результаты изучения адсорбционных, спектральных и других свойств цеолитов типа L.

В настоящей работе определялись изотермы адсорбции и теплоты адсорбции газообразного пропана на калиевых и кальциевых формах цеолита L. Эксперименты проводились на установке, аналогичной описанной в [10]. Химический состав изученных цеолитов приведен в табл. 1.

Проведенное нами исследование адсорбции пропана при 23° на синтетических цеолитах типа L (см. рис. 1—3) показало, что изотермы имеют обратимый характер. При малых заполнениях (вплоть до $a=0,5$ моль/г) они линейны. Изотерма, соответствующая образцу KL (1), ле-

жит выше, чем изотерма для CaKL и значительно выше, чем изотерма для образца KL (2). Ранее в работе [11] было показано, что изотермы адсорбции пропана (а также других алканов) на цеолитах NaX и KNaX

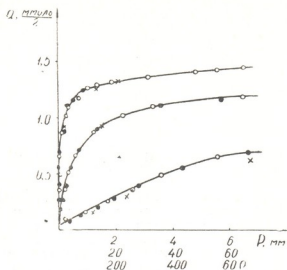


Рис. 1. Изотерма адсорбции пропана на цеолите KL (1)
(○ — I серия, ● — II серия, × — III серия)

в начальной области обращены выпуклостью к оси давлений, а затем проходят точку перегиба. В отличие от цеолита типа X, полученные нами изотермы адсорбции пропана на цеолитах типа L не характеризуются таким свойством. Замещение в образце KL (2) катионов калия на ионы кальция заметно увеличивает его адсорбционные свойства.

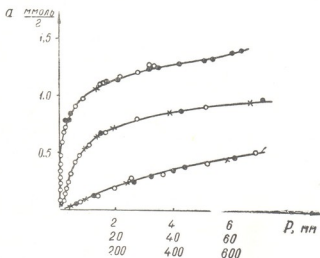


Рис. 2. Изотерма адсорбции пропана на цеолите KL (2)

На рисунке 4 представлены результаты микрокалориметрических измерений в виде зависимости $Q_a = f(a)$. Для самых малых заполнений теплоты адсорбции (Q_a) пропана на образцах KL (1) и KL (2) практически совпадают и равны 10 ккал/моль. Последовательное уве-

личение степени заполнения сопровождается уменьшением теплот адсорбции. При значении $a=0,1$ ммоль/г кривая зависимости $Q_a=f(a)$, соответствующая цеолиту KL (1), расходится с кривой для KL (2) и сравнительно резко поднимается вверх. Уменьшение значения теплот

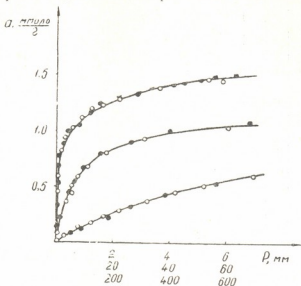


Рис. 3. Изотерма адсорбции пропана на цеолите CaL

адсорбции для цеолита KL (2) прекращается при адсорбции $a=0,2$ ммоль/г и начинается ее более плавный рост до значения $a=0,55$ ммоль/г. В интервале величин адсорбции $0,55-0,95$ ммоль/г наблюдаются некоторое плато. Начиная с $a=1,0$ ммоль/г замечается уменьшение значения теплот адсорбции, что особенно резко проявляется со

Таблица 1

Химический состав цеолитов типа L

Цеолит	Мольное соотношение окислов
KL (фирмы Линде)—1	$0,95K_2O \cdot 0,19Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 5,17SiO_2$
KL (НИОХИМ)—2	$0,96K_2O \cdot 0,19Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 5,07SiO_2$
Ca KL	$0,66K_2O \cdot 0,38CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 5,35SiO_2$

значения $a=1,20$ ммоль/г. Для цеолита KL (1) описанное плато не было замечено. Кривая зависимости $Q_a=f(a)$ поднимается вверх также до величины $a=1,20$ ммоль/г и затем круто падает. Повышение значения теплот адсорбции, вероятно, обуславливается примесями polyvalentных катионов. Однако здесь настораживает практическая идентичность значений теплот адсорбции для цеолитов разного происхождения. Дальнейший рост теплот, сопутствующий увеличению степени заполнения, обусловлен взаимодействием типа адсорбат-адсорбат. Различия в наклонах кривых и отсутствие плато у цеолита KL (1) может быть связано с поглощающей способностью окислов: в случае цеолита KL (1), проявляющего повышенную адсорбционную способность по сравнению с KL (2), при одинаковом значении давления приходится

большее число адсорбированных молекул пропана, чем для KL (2). Это обстоятельство, естественно, способствует более заметному проявлению взаимодействия адсорбат-адсорбат.

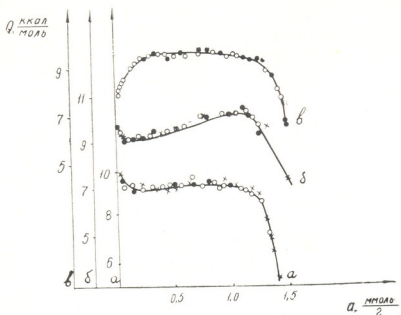


Рис. 4. Зависимость теплоты адсорбции от степени заполнения (пропан—цеолит L)
а—KL (2), б—KL (1), в—Ca KL

Интерес вызывает своеобразный характер зависимости $Q_a = f(a)$ для цеолита CaKL. Выше уже было отмечено, что исходным цеолитом для данного образца служил цеолит KL (2). В начале адсорбционного процесса величина теплоты адсорбции пропана для цеолита CaKL значительно меньше, чем у исходного KL (2) ($Q_{a=1.5} = 1.5$ ккал/моль). При малом увеличении степени заполнения теплота адсорбции на цеолите CaKL резко падает (приблизительно до 0,5 ккал/моль). Наличие существования указанного участка кривой $Q_a = f(a)$, по-видимому, объясняется примесями поливалентных катионов (по аналогии с [12]). Резкий спад «примесной» теплоты адсорбции по сравнению с исходным цеолитом KL (2), вероятно, связан с замещением примесных поливалентных катионов на катионы кальция. В результате этого в цеолите количество поливалентных катионов значительно уменьшается, что, естественно, и отражается на начальной части кривой зависимости $Q_a = f(a)$. Начиная с величины адсорбции $a = 0,3$ ммоль/г, кривая $Q_a = f(a)$ круто поднимается вверх. В отличие от исходного цеолита KL (2) и, тем более, от KL (1) (практически не имеющего теплового плато), эта кривая, соответствующая цеолиту CaKL, имеет плато в широком интервале величин адсорбции (от 0,25 до 1,1 ммоль/г.). Значение теплоты адсорбции для этого плато на 0,3 ккал/моль больше, чем у исходного цеолита KL (2). По-видимому, увеличение адсорбционной способности цеолита CaKL и теплоты адсорбции по сравнению с исходным цеолитом KL (2) обуславливается заменой катионов калия ($r = 1,33\text{\AA}$) катионами кальция с меньшим радиусом ($r = 0,99\text{\AA}$) и большим зарядом. Такая замена в определенной мере может способствовать увеличению адсорбционного объема цеолита. Однако следует помнить,

ყო ცეოლიტის ტიპი L ხარაქტერიზირება მარტმ კოლიჩეშვოთმ კატიონოვ, ი აბსორბირება რადიუსი კატიონოვ ნე ოპრავდანო. ბოლეს ვერაიარტმ კაქება, ქო ავლიჩეშვო აბსორბირეშო ობიემა, ობაროვანე მესტ ს პოვოშენიი ანერგიი აბსორბირეშო ვ ნეკოტორი მერე სპოსობუეშვო ავლიჩეშვო ანერგიი აბსორბირეშო ი ობუსოვლიავტ როსტ დიფერენციალური თეპლოთ ვ ინტერვალე $a=0,03-0,25$ მმოლ/გ. ობშირონე «თეპლოვო პლატო» ნა კრივი დავისიშვი $Q_a=f(a)$ დია CaKL ი KL (2), ა თაქიე ნეაქიჩეშვი, პო სრავნიეშო ს ცეოლიტო CaX, როსტ თეპლოთ აბსორბირეშო პო მერე ავლიჩეშვო სტეპენი აპოლინენია დია KL (1) (პრიოსტ თეპლოთ აბსორბირეშო ნა ონუ ბოლშიუ პოლსოქ აქ სქე ავლიჩეშვო აბსორბირეშო-აბსორბირეშო დია CaX —3,0, ა დია KL (1) — ოკოლო 1,0 კკალ/მოლ), პო-ვიდირმო, ობუსოვლიე სრავნიელო ნებოლშივი ველიჩინაი ანერგიი ავლიჩეშვო აბსორბირეშო-აბსორბირეშო. დიამეტრ კანალოვ ცეოლიტა L კოლესბეტა ვ პრედელა 7,1—7,8Å, ი მოლეკული პროპანა (დიამეტრ 4,9Å) ნე სპოსობნი დაქე პოპარნი პრიოქარი ი რასპოლარტა ვ კანალოვ. ნამ კაქება ბოლეს ვერაიარტმ, ქო მოლეკული პროპანა რასპოლარტე ვ კანალოვ ცეოლიტა L ვ ვიდე ქეპოქ (კონექ ონოი მოლეკული სოპრიკასეტა ს ნაქალო დრუგოი). ნე-ბოლშივი ოქარტი სოპრიკოსნოვენია, პო-ვიდირმო, ოქრეტლივო სკაქიავტა იე ნა ველიჩინე ანერგიი ავლიჩეშვო.

თბილისური სახარტვენიი უნივერსიტეტი

ქესტუვილო 21.1.1976.

ო. დევიდარიანი, შ. სილამონიძე, ბ. ვიციხევილი

პროპანის აბსორბირეშო ოქოთარეშვო დე სიბოზო შესწავლა L ტიპის ცეოლიტოებო

რ ე ზ ი მ ე

მიქროკალორიმეტრული მეთოდოთ შესწავლილია პროპანის აბსორბირეშო Si-ის მაღალი შემცველობის L ტიპის სინთეზური ცეოლიტებო. მიღებული შედეგები გვიჩვენებენ, რომ აბსორბირეშო სიდიდე KL (2) ნიმუშისათვის წნევის ველო უბანო მცირეა KL(1)-თან შედარებით, ხოლო CaL შესაბამისი იზოთერმა უფრო მაღლა მდებარეობს, ვიდრე გამოსავალი KL(2) ნიმუშისა. აბსორბირეშო სიბოზო დიფერენციალური მრუდები KL(2) დე KL(1) ნიმუშებისათვის მცირე შევსებებო პრაქტიკულად ემთხვევა ერთმანეთს დე 10 კკალ/მოლ ფარგლებო. შევსების ზრდასთან ერთად აბსორბირეშო სიბოზო მკვეთრად იზრდება, რაც განპირობებულია აბსორბირეშო-აბსორბირეშო ურთიერთქმედებით. KL(1) ნიმუშისათვის ეს ურთიერთქმედება უფრო მნიშვნელოვანია, ვიდრე KL(2)-თვის.

CaL ცეოლიტისათვის აბსორბირეშო უნარისა დე სიბოზო ზრდა გამოსავალ KL(2)-თან შედარებით განპირობებულია კალიუმის იონის ($r=1,33\text{Å}$) მცირე რადიუსიანი ($r=0,99\text{Å}$) დე დიდმუხტიანი კალციუმის იონების ჩანაცვლებოთ.

ISOTHERMS AND HEAT OF ADSORPTION OF PROPANE ON TYPE L ZEOLITES

Summary

Propane adsorption on high siliceous synthetic Type L zeolite was studied by microcalorimetric method. The results have shown that the value of adsorption for a sample KL(2) is smaller in the whole pressure range than for KL(1), while the isotherm of Ca KL zeolite is higher than that for KL(2). The differential heats of adsorption for KL(2) and KL(1) in the region of small fillings practically coincide and equal 10 kcal/mole. The heat of adsorption sharply increases with increasing filling that is caused by the adsorbate-adsorbate interaction which is stronger pronounced for KL(1) than for KL (2).

An increase of the adsorptive capacity and heat for CaKL zeolite in comparison with the initial KL(2) is caused by substitution of K^+ ions ($r=1,33 \text{ \AA}$) for Ca^{2+} ions having a smaller radius ($r=0,99 \text{ \AA}$) and a larger charge.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Barrer R. M., Villiger H. V., *Kristallograp Z.* 128, 5, 352—370. (1969).
2. Kerr I. K., Gard G. A., Barrer R. M. *Amer. Mineral.*, 55, 441—454, (1970).
3. Frety M. R., Ballivet D. *C. R. Acad. Paris.* 275, Serie C—1215—1217, (1972).
4. Цицишვილი Г. В., Крупеникова А. Ю., Кванталანი Е. К., Мамулашვილი М. В., Микелашვილი З. В. *Изв. АН СССР. Ж. неорг. материалы*, 11, 9, 1871—1873 (1975).
5. Хвощев С. С., Жданов С. П., Шубаева М. А. *ДАН СССР*, 196, 1391—1397, (1971).
6. Николина В. Я., Красный Э. Б., Мусни Т. Г., Киркач Л. И., *Коллоидный журнал*, 33, 5, 693—697 (1971).
7. Ширанская Л. П., Ермоленко Н. Ф., Куликовская Н. П., Николина В. Я., Пряхина Н. П. *Ж. Физ. хим.*, 46, 1, 142—144 (1972).
8. E. M. Falengen, H. Khatami, H. A. Szymanski. *Advances Chem. Series. Molecular Sieve Zeolites—1.* 101, 201—228, (1971).
9. Чарквиანი М. К., Цицишვილი Г. В. *ДАН СССР*, 210, 2 (1973).
10. Девдариანი О. Г., Исириყян А. А., Сидамонидзе Ш. И., Цицишვილი Г. В., *Известия АН СССР, сер. химическая*, 2, 128 (1975).
11. Джигит О. М., Карпинский К., Киселев А. В., Мельникова Т. А., Микос К. Н., Муттик Г. Г., *Ж. физ. химии*, 42, 1, 198—204 (1968).
12. Дубирин М. М., Исириყян А. А., Сахаров А. И., Серпинский В. В. *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 8, 1690—1968 (1968).



УДК 541:1.539 2.25:669.284

Е. А. МАМОНТОВ, В. М. КОЗЛОВ, З. П. КУРБАТОВА,
Г. Г. ГУГУНИШВИЛИ, М. Б. КАТАНДЖЯН, Л. А. ГАСПАРОВ,
А. Г. МДИНАРАДЗЕ.

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ОСАДКОВ НИКЕЛЯ

Известно, что электроосаждение никеля на катоде происходит в условиях, далеких от термодинамического равновесия. Поэтому никелевые осадки получают столь мелкокристаллическими, что выявление их структуры металлографическим способом становится невозможным. В связи с этим, такая структура была названа «невянокристаллической» [1]. Формированию мелкодисперсной структуры электролитических осадков никеля способствуют повышение катодной плотности тока и понижение температуры электролита. В связи с тем, что мелкокристаллические никелевые покрытия, обладающие высокой твердостью, износостойкостью и другими повышенными свойствами, представляют практический интерес, в настоящей работе ставилась задача изучить структуру электролитического никеля, осажденного при сверхвысоких плотностях тока и комнатной температуре. Для решения этой задачи использовался метод просвечивающей электронной микроскопии, дающий возможность изучать внутрикристаллическое строение никелевых осадков при больших увеличениях. Судя по данным литературы, такие исследования ранее не проводились.

Никелевые покрытия толщиной 50 мкм получались из электролита состава $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — 400 г/л; H_3BO_3 — 3С г/л при комнатной температуре, $\text{pH} = 4,0 \div 4,5$ и разных плотностях тока (D_k) от 20 до 60 $\text{A}/\text{дм}^2$. Осаждение осуществлялось на медную подложку в условиях интенсивного перемешивания электролита.

После получения никелевых покрытий удалялась медная подложка путем химического растворения в растворе хромового ангидрида. Тонкие флэги электролитического никеля для просмотра в электронном микроскопе изготовлялись методом двусторонней электрохимической полировки в растворе: 60% H_2SO_4 ; 40% H_2O . Использовался электронный микроскоп УЭМБ-100К при ускоряющем напряжении 100кВ.

В результате электронно-микроскопических исследований структуры никелевых осадков было обнаружено, что они состоят из очень мелких зерен (кристаллов) размером $0,3 \div 0,5$ мкм. Последние, в свою очередь, состоят из субзерен слонстого типа (рис. 1). Визуальный анализ субзеренных границ при больших увеличениях позволил предположить, что большая часть их является границами когерентных двойников, а другая — дислокационными границами. В объеме субзерен дислокации, как правило, не наблюдались. В отдельных субзернах встречались пересекающие их под углом приблизительно 70° микродвойники толщиной $0,04 \div 0,1$ мкм (А на рис. 1а).

Таким образом, особенностью структуры электролитического никеля является ее слоистый характер и наличие большого количества двойников, имеющих, по-видимому, ростовое происхождение. Анало-

гичная структура была обнаружена ранее в электролитических осадках железа и меди [2, 3].

Наличие в электролитическом никеле большого количества двойниковых границ свидетельствует о преобладающей роли механизма роста осадка путем образования двумерных зародышей, так как при спиральном росте двойники не образуются [4, 5]. Такой механизм электрокристаллизации приводит к возникновению слоев макроскопической толщины («пакетов»), растущих в тангенциальном направлении [6, 7].



а



б

Рис. 1. Электронные микрофотографии электролитического никеля, осажденного при плотностях тока: а) 20 А/дм², б) 60 А/дм²

Если считать, что субзерна слоистого типа, наблюдаемые на электронных микрофотографиях электролитического никеля, являются «пакетами», можно предположить, что образование двойниковых или дислокационных субзеренных границ осуществляется при срастании слоев роста. Действительно, если каждый последующий «пакет» формируется путем образования двумерного зародыша на поверхности предшествующего «пакета», то, согласно работам Пангарова с сотрудниками [8, 9], этот двумерный зародыш должен оказаться или в нормальном положении (в этом случае будет эпитаксиальное нарастание) или в двойниковом положении (в этом случае образуется двойниковая граница). Однако в реальных условиях, когда в электролите присутствуют молекулы посторонних веществ, способные адсорбироваться на поверхности катода, нормальное (эпитаксиальное) срастание «пакетов», вероятно, нарушается. В случае электролитического никелирования имеет место процесс выделения водорода на катоде. По этой причине происходит локальное защелачивание прикатодного слоя и, как следствие этого, выпадение гидроксида никеля. Последняя, адсорбируясь на поверхности катода, по-видимому, способствует неправильному срастанию «пакетов» роста, которое сопровождается обра-



зованием дислокаций несоответствия на границе сочленения соседних слоев. Таким образом, ввиду адсорбционных явлений на поверхности катода, происходит некогерентное срастание «пакетов» роста с образованием между ними либо дислокационной границы, либо двойниковой (в случае попадания двумерного зародыша в двойниковое положение).

Таблица
Параметры электролиза—структура

Состав электролита	Количество, г/л	Температура, °С	pH	Плотность тока, А/дм ²	Скорость движения электролита, л/мин	Время осаждения, мин	Толщина слоя, мкм	Размер зерен, мкм	Характеристика структуры осадка
NiSO ₄ ·7H ₂ O H ₃ BO ₃	400	20	4÷4,5	20	13	35	50	0,5	В субзернах встречаются микро- двойники толщиной 0,04÷0,1 мкм (рис. 1а)
	30								
NiSO ₄ ·7H ₂ O H ₃ BO ₃	400	20	4÷4,5	60	13	25	50	0,3	С увеличением плотности тока уменьшается толщина субзерен (рис. 1б)
	30								

Наличие поперечных микродвойников в объеме субзерен электролитического никеля (А на рис. 1а) также можно объяснить адсорбционными явлениями молекул посторонних веществ, используя модель Вогана [10]. Согласно этой модели на фронте роста «пакета» в тангенциальном направлении, который ограничен плоскостью, возможна адсорбция примесей. По этой причине присоединившиеся атомы никеля на фронте роста «пакета» могут оказаться в нерегулярных положениях, соответствующих двойниковой ориентации, и служить началом образования двойников, ориентированных под углом 70,5° к поверхности «пакетов» (угол пересечения плоскостей, являющихся плоскостями двойникования, составляет 70,5°).

Исследование влияния катодной плотности тока на структуру электролитического никеля показало, что с повышением D_k степень дисперсности поликристаллической структуры растет (рис. 1б); в частности, уменьшается толщина субзерен. Такой характер влияния плотности тока на толщину субзерен электролитических осадков никеля можно объяснить следующим образом. С повышением плотности тока (т. е. скорости осаждения) быстрее во времени должно происходить локальное обеднение электролита разряжающимися ионами никеля [11], что благоприятствует адсорбции посторонних веществ (в частности, гидроксида никеля) на поверхности «пакетов» и прекращению их роста. Поэтому, при увеличении плотности тока размер субзерен электролитического никеля уменьшается.

Тольятинский политехнический институт.
Научно-исследовательский институт
электронно-ионной технологии
г. Тбилиси

Поступило 2 IV 1976.

ნიკელის ელექტროლიზური დანაფარების სტრუქტურის
ელექტრონული მიკროსკოპული გამოკვლევა

რ ე ზ ი მ ე

მოცემულია ოთახის ტემპერატურაზე და დენის მაღალი სიმკვრივისას მიღებული ნიკელის ელექტროლიზური დანაფარების კრისტალური მიკროსტრუქტურის გამოკვლევის შედეგები, მიღებული განსკვლავი ელექტრონული მიკროსკოპიის მეთოდის გამოყენებით.

მიღებული მონაცემებიდან ჩანს, რომ ელექტროლიზური ნიკელის სტრუქტურა ხასიათდება ორჯერად საზღვართა დიდი რაოდენობით, რაც მიუთითებს დანაფარის ზრდის მექანიზმის როლზე ორგანზომილებიან ჩანასახთა წარმოქმნისას.

მოყვანილია ნიკელის დანაფართა სტრუქტურულ პარამეტრებზე დენის კათოდური სიმკვრივის გავლენა და მოცემულია ამ პარამეტრთა მდგენელების ცვლილების ახსნის მექანიზმი.

E. A. MAMONTOV, V. M. KOZLOV, Z. P. KURBATOVA, G. G. GUGUNISHVILI,
M. B. KATANJYAN, L. A. GASPAROV, A. G. MDINARADZE

ELECTRON-MICROSCOPIC STUDIES OF THE STRUCTURE OF NICKEL
ELECTRODEPOSITS

Summary

The results of the studies of the structure of electrolytic nickel, deposited at high current densities and at room temperature are given. The applied method of transmission electron microscopy permitted to study the intracrystalline structure of nickel deposits at large magnifications. The obtained results show that the structure of electrolytic nickel is characterized by a large number of twin boundaries showing the role of the mechanism of the deposit growth in the formation of two dimensional nuclei.

The influence of the cathode density of the current on the changes of the structure parameters of nickel deposits is described as well as the mechanism explaining a change of their components.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Гербунова К. М., Ивановская Т. В., Попова О. С. Труды совещания по электрохимии, М., изд. АН СССР, 396, (1953).
2. Мамонтов Е. А., Козлов В. М., Электрохимия, 10 (1969)
3. Мамонтов Е. А., Козлов В. М., Курбатова Л. А. Электрохимия, 4, (1975).

4. Kern R. Bull. Soc. Franc. Miner. Crist., 84, 1961.
 5. Полукаров Ю. М., Семенова З. В., Электрохимия, 2, (1966).
 6. Фольмер М., Журнал физической химии, 5, 1934.
 7. Горбунова К. М., Данков П. Д., Успехи химии, 6, 1948.
 8. Pangarov N. Phys. Stat. Sol., 20, (1967).
 9. Pangarov N. Velinov V. Electrochim. Acta, 13, (1968).
 10. Vaughan T. B. Electrochim. Acta, 4, (1961).
 11. Fischer H. Elektrolytische Abscheidung und Elektrokristalisation von Metallen, Berlin, (1954).
-

УДК 549.321.13:541.127

Н. Д. КАЛАНДАДЗЕ, В. Н. ГАПРИНДАШВИЛИ

КИНЕТИКА ДЕСУЛЬФУРИЗАЦИИ СФАЛЕРИТА

Изучение кинетических закономерностей отдельных реакций, протекающих в системе Me-S-O имеет важное значение для решения ряда практических вопросов обжига сульфидных концентратов. Имеющиеся данные литературы [1—5] по этому вопросу весьма противоречивы, что, вероятно, связано с большими экспериментальными затруднениями.

В настоящей работе представлены результаты изучения основных кинетических закономерностей десульфуризации сульфидного минерала-сфалерита при обжиге в условиях кипящего слоя. Эксперименты проводились по ранее разработанной методике с применением непрерывной автоматической регистрации процесса десульфуризации сульфидных материалов [6].

Исследованию подвергался сфалерит состава (%): $\text{Zn}-65,5$, $\text{S}-33,4$, $\text{Fe}-1,0$. Полуколичественным спектральным анализом в нем обнаружены тысячные доли процента Si , Mg , Cu , Pb и Cd . Обжиг сульфида осуществлялся в изотермических условиях в атмосфере сухого воздуха.

Результаты исследований приведены на рис. 1, 2. Характер развития кинетических кривых указывает на высокую интенсивность процесса десульфуризации сфалерита. Изменение скорости реакции во времени вызвано образованием, развитием и последующим сокращением межфазной поверхности. В начальной стадии процесс протекает с низкой скоростью и соответствует индукционному периоду, т. е. происходит активация поверхности частиц сульфида и образование центров реакции. По мере роста реакционной поверхности скорость интенсивно увеличивается, что выражается резким подъемом кинетических кривых. На этом участке скорость десульфуризации сфалерита достигает своего максимального значения. В дальнейшем с увеличением продолжительности обжига кинетические кривые принимают более пологий характер, что является результатом падения скорости процесса за счет продвижения реакционной поверхности в глубь зерен сульфида и образования новой фазы. В этой области скорость десульфуризации в основном определяется диффузионными факторами.

Роль интенсивности перемешивания и степени развития межфазных поверхностей в ускорении процесса десульфуризации сфалерита чрезвычайно велика. Если первый из этих факторов имеет существенное значение для диффузионных стадий, то второй — в равной степени влияет как на этапы массопереноса, так и на адсорбционно-химические стадии гетерогенных взаимодействий. С увеличением скорости воздушного потока от 8,3 до 20,0 см/сек ($t 800^\circ$) скорость процесса на участке интенсивной десульфуризации возрастает почти втрое (кривые 1—4 на рис. 1). Дальнейшее увеличение скорости воздушного потока (26,6 см/сек и выше) отрицается на процессе незначительно. Следовательно, в данных условиях обжига обеспечиваются наиболее благоприятные



аэродинамические и диффузионные условия десульфуризации. При окислении узкоклассифицированных фракций установлено, что двукратное изменение среднего размера частиц (от 0,80 до 0,35 мм) вы-

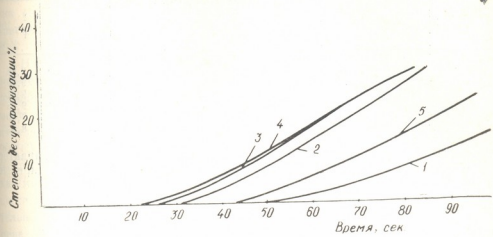


Рис. 1. Зависимость кинетики десульфуризации сфалерита от скорости воздушного потока, (v , см/сек): 1—8,3, 2—13,3, 3—20,0, 4—26,6 ($t=800^{\circ}\text{C}$, $d=0,56\pm 0,35$ мм) и величины частиц (d мм): 3— $0,56\pm 0,35$, 5— $0,80\pm 0,56$ ($t=800^{\circ}\text{C}$, $v=20,0$ см/сек)

зывает значительное возрастание скорости десульфуризации (кривые 4 и 5 на рис. 1). Окисление крупных фракций сульфида существенно тормозится ввиду больших диффузионных сопротивлений в объеме твердого зерна. Диффузионные ограничения могут быть сняты лишь при достаточно тонком измельчении сульфида.

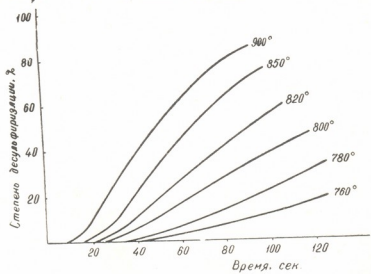


Рис. 2. Зависимость десульфуризации сфалерита от температуры обжига ($v=20,0$ см/сек $d=0,56\pm 0,35$ мм)

Из анализа кинетических кривых, приведенных на рис. 2, следует, что в ускорении процесса десульфуризации сфалерита наиболее важ-

ную роль играет температурный фактор. Чем выше температура обжига, тем интенсивнее развивается процесс и тем выше его максимум.

Таблица 1

Расчет константы скорости десульфуризации сфалерита

t, °C	T, °K	lg a=n	lg k	lg n	$\frac{\lg k}{n}$	lg K	K, сек ⁻¹	$\frac{1}{T} \cdot 10^4$
760	1033	2,700	-6,78	0,4620	-2,5112	-2,0590	$0,873 \cdot 10^{-2}$	9,68
780	1053	2,900	-6,48	0,4639	-2,2345	-1,8706	$1,347 \cdot 10^{-2}$	9,49
800	1073	2,818	-5,70	0,4499	-2,0226	-1,5727	$2,675 \cdot 10^{-2}$	9,31
820	1093	3,700	-6,88	0,5682	-1,9595	-1,2917	$5,109 \cdot 10^{-2}$	9,05
850	1123	4,100	-7,06	0,6128	-1,7218	-1,1090	$7,780 \cdot 10^{-2}$	8,90
900	1173	3,700	-5,66	0,5682	-1,5274	-0,9692	$10,740 \cdot 10^{-2}$	8,52

ная скорость. Следует отметить, что с ростом температуры характер кинетических кривых изменяется. При низких температурах кривые

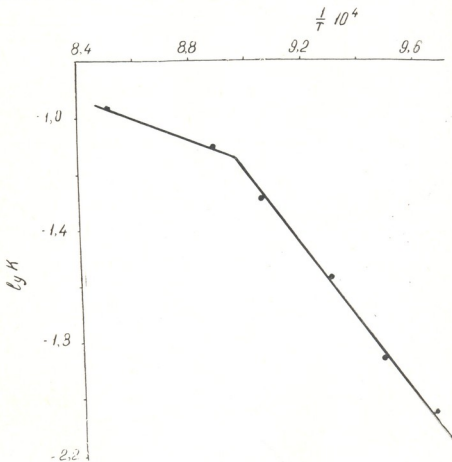


Рис. 3. Зависимость константы скорости десульфуризации сфалерита от температуры обжига

зависимости степени десульфуризации от времени приближаются к линейной. При высоких температурах эта зависимость значительно усложняется.

Математический анализ полученных кинетических кривых проводился по обобщенным уравнениям топохимических гетерогенных реакций Б. Ф. Ерофеева и Г. В. Саковича (см. таблицу). Для определения константы скорости реакции использовались начальные участки кинетических кривых со степенями превращения, не превышающими 30%.

На рис. 3 показано, что зависимость $\lg K$ от $1/T$ удовлетворяет аррениусовским условиям прямолинейности. При температуре 800°C на графике зависимости $\lg K$ от $1/T$ появляется излом. Линейная зависимость $\lg K$ от $1/T$ сохраняется, но угол наклона прямой к оси абсцисс изменяется. Следовательно, в изученном интервале температур (760 — 900°C) процесс десульфуризации сфалерита протекает в различных режимах. Кажущаяся энергия активации до 840°C составляет 60210 кал/моль, что свидетельствует о кинетической области реализации процесса. Выше этой температуры кажущаяся энергия активации значительно снижается и составляет 18300 кал/моль, что характерно для переходной области.

Институт неорганической химии и
электрохимии АН СССР

Поступило 15.IV 1976

ბ. კალანდიაძე, ვ. ზაფრინაშვილი

სფალერიტის დესულფურისაციის კინეტიკა

რ ე ზ ი უ მ ე

შესწავლილია სულფიდური მინერალის-სფალერიტის დესულფურისაციის კინეტიკის ძირითადი კანონზომიერებანი „მდულარე შრის“ პირობებში. ცდის შედეგები ფასდებოდა აირად ფაზაში გამოყოფილი გოგირდის რაოდენობის განუწყვეტელი ავტომატური რეგისტრირებით.

დადგენილია, რომ სფალერიტის გამოწვა მდულარე შრეში მიმდინარეობს მაღალი ინტენსივობით. დესულფურისაციის სიჩქარეს ძირითადად განსაზღვრავს გამოწვის ტემპერატურა, პროცესის ხანგრძლივობა, ჰაერის ნაკადის სიჩქარე და მინერალის ნაწილაკების ზომა.

კინეტიკური მრუდების მათემატიკური დამუშავების შედეგად გამოირკვა, რომ სფალერიტის დესულფურისაციის სიჩქარის მუდმივა სწორხაზოვან დამოკიდებულებაშია ტემპერატურის ცვლილების მიმართ და ემორჩილება არენიუსის განტოლებას.

გამოთვლილია სფალერიტის დესულფურისაციის რეაქციის მოჩვენებითი აქტივაციის ენერგია: 760 — 840° -ის ფარგლებში იგი შეადგენს 60210 კალ/მოლზე, რაც ახასიათებს რეაქციის კინეტიკური არეს. 840° -ის ზევით აქტივაციის ენერგია მნიშვნელოვნად მცირდება და ტოლია 18300 კალ/მოლზე. ეს კი მიუთითებს რეაქციის გარდამავალ არეზე.

KINETICS OF SPHALERITE DESULPHURIZATION

Summary

The main kinetic regularities of desulphurization of a sulphide mineral sphalerite were studied at roasting under the conditions of a boiling layer. The estimation of the experimental results was made by the amount of sulphur oxides released in the gaseous phase, determination of which was made by conductometrically continuously operating automatic unit.

It was found that sphalerite roasting under the conditions of a boiling layer takes place with high intensity. Achievement of high extents of desulphurization is a function of a number of factors: temperature and duration of roasting, rate of the air flow and dimensions of the particles of the roasted sulphide.

The values of the constants of the reaction of sphalerite desulphurization were determined on the basis of the mathematical analysis of the kinetic curves and the values of the of the apparent energy of activation are calculated. It was established that in the temperature range from 760 to 840°C the apparent energy of activation is 60210 cal/mole, that characterizes the kinetic region of the process. Above 840°C the apparent energy of activation is considerably decreased and is 18300 cal/mole indicating the transient region of the process.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Маргулис Е. В., Сб. тр. ВНИИЦВЕТМЕТ, 7, 9—30 (1962).
2. Natesan K., Philbrook W. "Met. Trans" 1.5, 1353—1360 (1970).
3. Маргулис Е. В., Ремизов Ю. С. Сб. тр. ВНИИЦВЕТМЕТ, 3, 140—147 (1958).
4. Каландадзе Н. Д., Гаприндашвили В. Н. Сб. ИНХЭЛ АН ГССР, 2, 129—136. (1974).
5. Глазков Е. Н., Скабеев И. К. Тр. Вост.-Сиб. филиала Сиб. отделения АН СССР, 41, 145—150 (1962).
6. Гаприндашвили В. Н., Каландадзе Н. Д., Чхетиანი Л. Н. Сб. ИНХЭЛ АН ГССР, 1, 179—185 (1970).

УДК 620.187.541.64.

В. В. КОРШАК, Т. М. БАБЧИНИЦЕР, Д. К. ХОТЕЛАШВИЛИ, Я. В. ГЕНИН,
 Н. Д. МИКАДЗЕ

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ И РЕНТГЕНОВСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИАЛКАНИМИДОВ

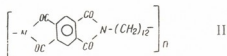
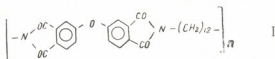
Исследование полиалканимидов, макромолекулы которых состоят из структурно жесткого и гибкого участков, позволяет проследить влияние структуры отдельных фрагментов звена на кристаллизацию полимеров.

Ранее [1] было показано, что в ряду жирноароматических полиимидов, синтезированных из диангидрида 3,4,3',4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты и жирных диаминов с 6,8,10 метиленовыми группами в цепи, наблюдается максимум способности к кристаллизации для полимера на основе 1,8-октаметиленадиамина. В ориентированных отожженных пленках этого полимера методом электронной микроскопии обнаружены ламелярные кристаллические образования, а также фибриллы с продольной периодичностью ~ 200 Å.

В настоящей работе продолжено изучение влияния химического строения звена на кристаллизруемость полиимидов жирноароматического ряда.

С этой целью были сопоставлены полиимиды, синтезированные на основе 1,12-додекаметилендиамина и двух ароматических кислот: 3,4,3',4'-дифенилоксидтетракарбоновой и пиромеллитовой.

Ниже приведена химическая структура исследованных полимеров.



Полимеры синтезировали методом одностадийной высокотемпературной поликонденсации из диангидридов соответствующих тетракарбоновых кислот и 1,12-додекаметилендиамина в растворе нитробензола при 200° [2]. Вязкости определяли в 0,5%-ном растворе м-крезола.

Для рентгеновских исследований пленки отливали на стеклянную подложку из 7%-ных растворов полимера в м-крезоле и подвергали ориентационной вытяжке и отжигу. Для электронно-микроскопических исследований пленки из 0,2%-ных растворов полимера в м-крезоле отливали на подогретую до 40—50° воду, а также на стеклянную подложку, помещая на специальную рамку, ориентировали и отжигали.



Микрофотографии получали на электронном микроскопе ДС-10. Некоторые свойства исследуемых полиимидов приведены в таблице 1.

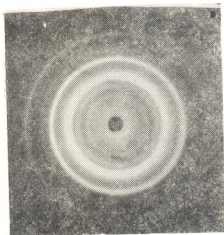
Таблица 1

Свойства полимеров на основе 1,12-додекамтилендиамина и диангидридов 3,4,3',4'-дифенилоксидтетракарбонной и пиромеллитовой кислот

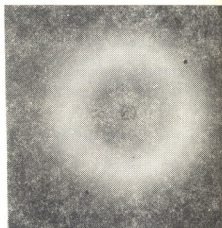
Химическая формула структурного звена полимеров	г лог.	T _{размгч} , °C	Растворимость в
	0,51	74°	тетрахлорэтане, дихлорэтане, нитробензоле, м-крезоле
	1,38	290°	м-крезоле

Анализ таблицы показывает, что наличие шарнирного кислорода в ароматической части звена приводит к резкому снижению термостойкости полимера и повышенной растворимости.

Рентгеновские исследования полиалканамидов I и II обнаружили различия в способности к кристаллизации этих полимеров.



а



б

Рис. 1. Рентгенограммы пленок полиалканамидов

а) на основе пиромеллитовой кислоты и 1,12-додекамтилендиамина

б) на основе дифенилоксидтетракарбонной кислоты и 1,12-додекамтилендиамина

Полимер I имеет слабокристаллическую структуру, в то время как полимер II обладает высокой степенью упорядоченности, что можно видеть из сравнения рентгенограмм (рис. 1).

Полимер I весьма легко аморфизуется как в процессе отлива пленок из раствора, так и при быстром охлаждении расплава в жидком азоте. В противоположность полимеру I, полимер II не удается амор-

физовать ни при отливе пленок, ни при быстром охлаждении расплава. Пленки этих двух полимеров резко отличаются по способности к одноосной ориентации, а также кристаллизации путем отжига. Так, аморфную пленку полимера I можно растянуть при комнатной температуре до 800%, однако она очень слабо кристаллизуется в процессе последующего отжига. В то же время пленки полимера II при комнатной температуре растягиваются лишь на 100—150%, однако в процессе одновременной вытяжки и отжига при температуре 250° можно получить хорошо ориентированные и высоко кристаллические образцы. Рентгенограммы вытянутых и отожженных пленок этих полимеров были сопоставлены между собой. Рис. 2. показывает, что только в случае полимера II получена четкая текстур-рентгенограмма.

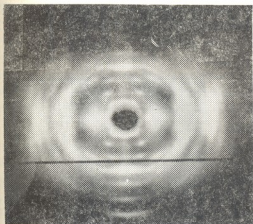


Рис. 2. Рентгенограмма ориентированной и отожженной пленки полимера на основе пиромеллитовой кислоты и 1, 12—додекамтилендиамина

Рис. 3. Электронная микрофотография пленки полимера II, отлитой на стеклянную подложку и отожженной при 180—200°

Надмолекулярная структура полимера I и II исследовалась также методом электронной микроскопии. При этом для вытянутых и прогретых пленок полиалканимида I признаков кристалличности обнаружено не было ни на электронно-микроскопических изображениях, ни с помощью микродифракционных картин.

Легкая кристаллизация полимера II при отливе пленок на твердую подложку приводит к образованию сферолитной структуры, показанной на рис. 3. Пленки с такой структурой обладают весьма слабой способностью к ориентационной вытяжке, однако на границах между сферолитами иногда обнаруживаются надмолекулярные образования в виде стопок параллельных слоев с периодичностью $\sim 250 \text{ \AA}$ (рис. 4). Пленки, образовавшиеся из раствора на поверхности воды, имеют фибриллярную структуру и поддаются вытяжке при температуре 150—180°. Одновременная ориентация и отжиг этих пленок при 200° позволили получить кристаллические ориентированные образцы с четко выраженной фибриллярной структурой и периодичностью контрастных участков размером $\sim 200 \text{ \AA}$ вдоль фибрилл (рис. 5).

Сопоставление электронно-микроскопического изображения и микродифракции с одного и того же участка объекта показывает, что поскольку меридианальный рефлекс, определяющий периодичность макромолекулы, располагается вдоль фибрилл и макромолекулы полимера также расположены вдоль фибрилл, то наблюдаемая периодичность представляет собой чередование кристаллических и аморфных участков, то-есть так называемый большой период [3]. Малоугловые рентгенограммы, снятые с растянутых образцов, показали, что размер большого периода (рис. 6) составляет $\sim 200 \text{ \AA}$, что хорошо совпадает с периодичностью, наблюдаемой на фибриллах в электронный микроскоп. Отметим, что морфология кристаллических ориентированных пленок полиалканимида на основе пиромеллитовой кислоты и 1,12-додекаметилендиамина подобна структуре пленок полиалканимида на основе 3,4,3',4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты и 1,8-октаметилендиамина, однако в первом случае контраст изображения большого периода значительно выше, и контрастирование объекта путем оттенения тяжелыми металлами уже не требуется.



Рис. 4. Электронная микрофотография межеферолитной области в пленке полимера II

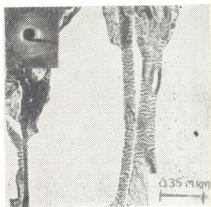


Рис. 5. Электронная микрофотография фибриллярной структуры и большого периода в ориентированной пленке полиимида на основе пиромеллитовой кислоты и 1,12-додекаметилендиамина

Таким образом, сопоставление полимера, синтезированного на основе 3,4,3',4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты и 1,12-додекаметилендиамина, с ранее изученными полиалканимидами с меньшей длиной алифатического участка звена [2], подтверждает, что способность к кристаллизации достигает максимума при 8 метиленовых группах в звене, а дальнейшее повышение гибкости макромолекулы при увеличении числа метиленовых групп приводит к ослаблению кристаллизваемости. Это может быть компенсировано за счет введения более жестких фрагментов в кислотный компонент звена, как это имеет место для полимера на основе пиромеллитовой кислоты и 1,12-додекаметилендиамина. Полимер приобретает высокую способность к кристаллизации и ориентационной вытяжке, а теплостойкость его повышается более чем на 100° по сравнению с полимером, содержащим дифенилоксидную группировку.

პოლიალკანიმიდების სტრუქტურის ელემენტარული და
რენტგენოლოგიური კვლევა

რ ე ზ ი უ მ ე

ელექტრონომიკროსკოპული და რენტგენოსკოპული დიფრაქციის მეთოდებით შესწავლილია 1,12 — დოდეკანიამინისა და ორი არომატული მჟავის — 3,4,3',4'-დიფენილოქსიდტეტრაკარბონისა და პირომელიტის — საფუძველზე მიღებული პოლიალკანიმიდების აფსკების მორფოლოგია.

ნაჩვენებია, რომ ალიფატური დიამინისა და დიფენილოქსიდტეტრაკარბონის მჟავას საფუძველზე მიღებულ პოლიმერებს, რომელთა დიამინში მეთილენის ჯგუფის რაოდენობა 8-ზე ნაკლებია, აქვთ კრისტალიზაციის უნარი. მეთილენის ჯგუფის რიცხვის გაზრდა ამ რაოდენობის ზევით იწვევს კრისტალიზაციის უნარის შემცირებას. ამასთანავე მცირდება მათი თბომედევობა, ხსნადობა კი იზრდება. პოლიმერი ადვილად გადადის ამორფულ მდგომარეობაში. პოლიმერის ამორფული აფსკი შეიძლება გაიჭიმოს ოთახის ტემპერატურაზე, მისი შემდგომი გამოწევის პროცესში კი იგი ძალიან სუსტად კრისტალდება.

პოლიმერის მკვეთრ კომპონენტში ხისტი ფრაგმენტების შეყვანა, მაგალითად, დიფენილოქსიდტეტრაკარბონის მჟავას პირომელიტის მჟავით შეცვლა, ზრდის პოლიმერის კრისტალიზაციისა და ორიენტირებული გაჭიმვის უნარს. მყარ ზედაპირზე მიღებული აფსკები სფეროლიტური სტრუქტურით და ორიენტირებული გაჭიმვის მცირე უნარით ხასიათდებიან. წყლის ზედაპირზე წარმოქმნილ აფსკებს კი აქვთ ფიბრილარული სტრუქტურა და ადვილად იჭიმებიან 150—180° ტემპერატურაზე. ამასთანავე მნიშვნელოვნად იზრდება პოლიმერების თბომედევობა.

V. V. KORSHAK, T. M. BABCHINITSER, D. K. KHOTELASHVILI, Ya. V. GENIN,
N. D. MIKADZE

ELECTRON—MICROSCOPIC AND X—RAY STUDIES OF THE
POLYALKANIMIDE STRUCTURES

Summary

The morphology of polyalkanamide films on the basis of 1,12-dodecylmethylenediamine and two aromatic acids — 3,4,3',4', diphenyloxiditetracarboxylic and pyromellitic acids was studied by the methods of electron microscopy and X-ray diffraction.

It was shown that polymers on the basis of aliphatic diamine and diphenyloxiditetracarboxylic acid, with the number of methylene groups in diamine smaller than 8, have an ability to crystallization. An increase of methylene groups beyond this number leads to weakening of crystallizability. Simultaneously heat resistance is decreased and solubility increased. The polymer is easily subjected to amorphism. An amorphous film can be stretched at



room temperature, however, it is weakly crystallized in the process of its following annealing.

Introduction of rigid fragments into the acid component, for instance, replacement of diphenyloxitetra-carbonic acid by pyromellitic one promotes an increase of polymer ability to crystallization and orientation stretching. Films obtained on a solid basis have the spherolytic structure, having a weak ability to orientation stretching. Films formed on the water surface have the fibrillar structure and are stretched easier at the temperature of 150–180°C. The thermal resistance of polymers is also considerably increased.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Коршак В. В., Цванкин Д. Я., Бабчинцер Т. М., Казарян Л. Г., Генин Я. В., Виноградова С. В., Выгодский Я. С., Чурочкина Н. А., *Высокомолек. соед.* А17, 2 (1976)
 2. Виноградова С. В., Чурочкина Н. А., Выгодский Я. С., Коршак В. В. *Высокомолек. соед.* А13, 5 (1971).
 3. Герасимов В. Н., Цванкин Д. Я., *Высокомолек. соед.* А11, 2 (1969).
-

УДК 541.1

В. С. ЧАГУЛОВ, Е. З. ГЕОРГАДЗЕ, Р. Н. КУХАРСКИЙ, И. С. ДОМУХОВСКАЯ,
Ц. А. ЧУБИНИДЗЕ

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЛИСТИРОЛА, ЛЕГИРОВАННОГО ХЕЛАТНЫМ КОМПЛЕКСОМ ЕВРОПИЯ

Для получения оптических волокон, используемых в качестве рабочего элемента в оптических квантовых генераторах (ОКГ), усилителях и элементах интегральной оптики, применяют материалы (стекло), активированные комплексами редкоземельных элементов (РЗЭ).

При получении аналогичных волокон из полимерных материалов в качестве активной добавки к ним используются некоторые хелаты европия [1—6]. В частности, в работе [7] была подтверждена возможность применения полимерных материалов (полистирола) в качестве основы для введения активных добавок хелатов РЗЭ.

С целью изучения влияния хелатов РЗЭ на некоторые физико-химические константы легированного ими полистирола необходимо было провести следующие работы:

1. определить оптимальное количество хелатного комплекса, обеспечивающего максимальную люминесценцию волоконных световодов;
2. определить остаточный мономер стирола в полистироле, легированном хелатом европия

В работе использовались образцы полистирола, легированного различными хелатами европия:

- I — $Eu(TTA)_3$ Фен — фенантролин теноилтрифторацетонат;
- II — $Eu(TTA)_4$ НР — гидрoпиперидин теноилтрифторацетонат;
- III — $Eu(TTA)_3$ ДП — дипиридил теноилтрифторацетонат.

Сведений о полярoграфических методах определения хелатных комплексов европия, введенных в полистирольную основу, в литературе нами не обнаружено. Однако наличие иона европия Eu^{+3} и сама структура хелатов в этом соединении позволяет использовать полярoграфический метод для его определения.

В настоящее время полярoграфический метод используется для анализа полимеров. В данном исследовании используется методика, предложенная Безуглым В. Д. [9]. Эта методика предназначена для определения остаточного мономера.

Работа проводилась на полярoграфе ОН-102 с использованием ртутного капельного электрода и насыщенного каломельного электрода (в качестве электрода сравнения). На фоне 0,05 М раствора йодистого тетрабутиламмония в 96%-ном этаноле хелатные комплексы дают волны при потенциалах, более положительных, чем волна стирола, для которого $E = -2,38$ В. Так, для комплекса $Eu(TTA)_3$ Фен была обнаружена волна при $E = -1,48$ В. То, что эта волна принадлежит именно хелату, было проверено снятием полярoграмм данного хелата с различной концентрацией и построением калибровочного графика (рис. 1). Полярoграммы других двух комплексов более размыты и плохо воспроизводимы. Поэтому дальнейшие исследования проводились с хелатом $Eu(TTA)_3$ Фен.

Результаты исследований показали, что полярографические волны хелата $Eu(TTA)_3\text{Фен}$ и стирола расположены на довольно значительном расстоянии друг от друга, с потенциалами $E^{1/2} = -1,48 \text{ В}$ и $E^{1/2} = -2,38 \text{ В}$ соответственно (рис. 2), и взаимно не влияют друг на друга.

Поскольку волна хелата не мешает определению стирола, то определение остаточного мономера стирола в полистироле, активированном комплексом европия, проводилось по методике, описанной в работе [9].

По полученным полярограммам были рассчитаны количества остаточного мономера. Эти результаты были проверены известным методом потенциометрического титрования [10]. Полученные данные сведены в таблице 1.

Результаты определения остаточного мономера полярографическим методом удовлетворительно совпадают с данными потенциометрического титрования.

При снятии полярограмм фильтратов, которые полярографировались для определения остаточного мономера, была обнаружена волна, характерная для хелатного комплекса с потенциалом полуволны $E^{1/2}$ около $-1,5 \text{ В}$. Это указывает на то, что либо не весь хелат вошел в структуру полистирола, либо он при растворении навески в растворителях

(бензол, толуол) и последующем осаждении полимера спиртовым раствором фона проходит в фильтрат вместе с растворителем.

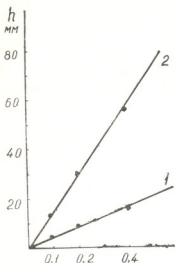


Рис. 1. Калибровочный график для хелата европия $Eu(TTA)_3\text{Фен}$. Чувствительность прибора: 1— $S=16$; 2— $S=4$

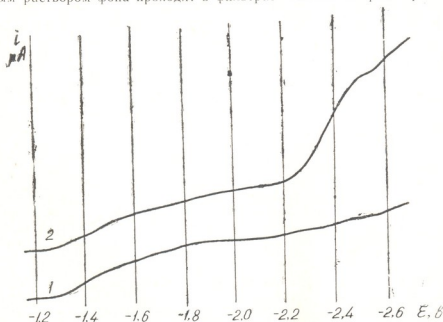


Рис. 2. 1—Полярограмма хелата $Eu(TTA)_3\text{Фен}$; $S=8$; 2—Полярограмма хелата $Eu(TTA)_3\text{Фен}$ с добавкой в ячейку $3 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ раствора стирола в бензоле; $S=8$

Дополнительно была исследована волна хелата европия в фильтрате с остаточным мономером и зависимость этой волны от концентрации хелатного комплекса в полистироле. Из рис. 3 видно, что при увеличении концентрации хелатного комплекса Eu^{+3} от 0,1 до 0,4 вес. % волна растет до определенной величины, последующее повышение концентрации не дает изменения в высоте полярографической волны.

Таблица 1
Определение остаточного мономера в полистироле

Образцы	Количество остаточного мономера, определенного полярографическим методом, %	Количество остаточного мономера, определенного методом потенц. титрования, %
I	1,01	1,1
II	0,99	1,05
III	0,94	1,05

Поскольку активирование полистирола проводилось с целью получения материала, обладающего люминесцентными свойствами, то в работах [7,8] нами изучено влияние концентрации активной добавки (хелатов РЗЭ) на интенсивность люминесценции и показано, что изменение концентрации сказывается на величине люминесценции, которая растет с концентрацией и достигает максимума при 0,4—0,5 вес. % хелатного комплекса, а затем остается постоянной.

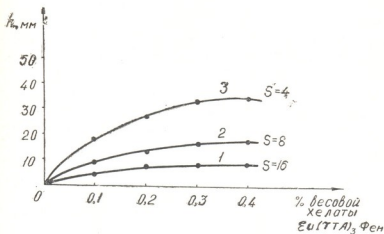


Рис. 3. Зависимость высоты волны хелата $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Фен}$ от его весового процента в полистироле. 1, 2, 3—разные чувствительности прибора

Таким образом, полярографическое определение количества хелатного комплекса в полистироле, легированном хелатом европия для получения люминесцирующих полимерных материалов, подтвердило, что оптимальной концентрацией активной добавки хелата РЗЭ является 0,4 вес. %.

ევროპიუმის ხელაბური კომპლექსით ლაზირებული პოლისტიროლის
პოლაროგრაფული ანალიზი

რეზიუმე

შესწავლილია ევროპიუმის ხელატური კომპლექსის $\text{Eu}(\text{TТА})_3\text{Phen}$ პოლაროგრაფიული აღდგენა ვერცხლისწყლის წვეთოვან ელექტროდზე. განსაზღვრულია ამ კომპლექსის ნახევარტალის პოტენციალი და შესწავლილია დამოკიდებულება ტალის სიმაღლესა და ხელატის კონცენტრაციას შორის.

დადგენილია, რომ პოლისტიროლის აქტივაციისათვის ევროპიუმის ხელატის ოპტიმალური კონცენტრაცია არის 0,4 წონ.%. ეს მონაცემები სრულ შესაბამისობაშია პოლიმერის ლუმინესცენციის სიდიდეზე ხელატის კონცენტრაციის ზეგავლენის შესწავლისას აღრე მიღებულ შედეგებთან.

განსაზღვრულია ევროპიუმის ხელატით გააქტივებულ პოლისტიროლში ნარჩენი მონომერის პროცენტული შემცველობა. პოლაროგრაფული მეთოდით მიღებული შედეგები შემოწმებულია პოტენციომეტრული ტიტრაციის ცნობილი მეთოდით. ორივე გზით მიღებული შედეგები დამაკმაყოფილებლად ემთხვევა ერთმანეთს.

V. S. CHAGULOV, E. Z. GEORGADZE, R. N. KUKHARSKI,
I. S. DOMUKHOVSKAYA, Ts. A. CHUBINIDZE

POLAROGRAPHIC ANALYSIS OF POLYSTYRENE DOPED BY THE
CHELATE COMPLEX OF EUROPIUM

Summary

Polarographic reduction of the chelate complex of europium $\text{Eu}(\text{TТА})_3\text{Phen}$ was studied by a mercury drop electrode. The potential of the half-wave of this complex was determined and the dependence of the wave height on its concentration was studied.

It was established that for activation of polystyrene, the optimum concentration of europium chelate is 0.4 wt.%. The data are in agreement with the data obtained previously on the influence of chelate concentration on the value of polymer luminiscence.

The percent content of the residual monomer was determined in polystyrene activated by europium chelate. The results obtained by polarographic method were checked by the known method of potentiometric titration. The data obtained by means of these two methods give a satisfactory agreement.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Lempicki A., Samelson H. Phys. Lett. 4, 133 (1963).
2. Lempicki A., Samelson H. Appl. Phys. Lett. 2, 8, 159—161 (1963).
3. Whittaker B. Nature. 228, 10, 157—159 (1970).

4. Wolff N. E., Pressley R. V. Appl. Phys. Lett. 2, 8, 152—154 (1963).
 5. Huffman E. H. Nature, 203, 4952, 1373—1374 (1964).
 6. Huffman E. H. Phys. Lett. 7, 4, 237—239 (1963).
 7. Вардосანიძე უ. ნ., გვათა შ. შ., გეორგაძე ე. ზ., კაპანაძე ვ. ი., მუმლაძე ვ. ვ., ხანეიჭიშვილი ვ. ა., ჩავჭანიძე ვ. ვ., ჩაგულოვ ვ. ს., ჩხიკვიშვილი ლ. ვ. Сообщения АН ГССР, 63,3 (1971).
 8. გეორგაძე ე. ზ., კაპანაძე ვ. ი., კუხარსკიი რ. ნ., ჩაგულოვ ვ. ს. Сообщения АН ГССР, 79, 3 (1975).
 9. Безуглый В. Д., Полярография в химии и технологии полимеров. Изд. «Химия», М. (1969).
 10. Баландина В. А., Бурвич Д. Б., Клещева М. С., Никитина В. А., Николаева А. П., Новикова Е. М. Анализ полимеризационных пласт-масс. Изд. «Химия», Л. (1967).
-



УДК 661.183.2

В. А. ШИБАЕВ, Л. Б. СЕВРЮГОВ, Д. С. ЧИПАШВИЛИ, И. А. ВАСИЛЬЕВ,
Б. Т. ПЛАЧЕНОВ**ИЗМЕРЕНИЕ АБСОЛЮТНЫХ КОЛИЧЕСТВ ПАРАМАГНИТНЫХ
ЦЕНТРОВ В ТВЕРДЫХ ПРОДУКТАХ КАРБОНИЗАЦИИ
СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ**

Измерение абсолютных количеств парамагнитных центров в образце является одной из основных задач при исследовании эффекта ЭПР в твердых продуктах карбонизации различных типов синтетических полимеров.

Из теории ЭПР [1] следует, что количество парамагнитных центров в образце пропорционально площади под кривой, отображающей зависимость коэффициента поглощения K от напряженности магнитного поля H .

$$N = a \cdot S = a \int_{-\infty}^{\infty} K(H) \cdot dH \quad (1)$$

где N — количество центров, a — коэффициент пропорциональности, $K(H)$ — коэффициент поглощения, H — напряженность магнитного поля.

Для повышения чувствительности измерений обычно измеряют не $K(H)$, а величину b , пропорциональную первой производной от K по H :

$$b = a_1 \cdot \frac{dK}{dH} \quad \text{или} \quad \frac{dK}{dH} = \frac{b}{a_1}$$

Для записи зависимости этой величины от напряженности магнитного поля H применяют линейную развертку H , т. е. напряженность магнитного поля меняют по закону:

$$H = H_0 + a_2 \cdot t$$

где H_0 — начальная напряженность магнитного поля, t — время развертки, a_2 — коэффициент пропорциональности.

Тогда

$$dH = a_2 \cdot dt$$

Подставляя эти значения в равенство (1), получаем:

$$N = a_3 \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} b(t) dt dt$$

где $a_3 = \frac{a \cdot a_2^2}{a_1}$ — суммарный коэффициент пропорциональности, $b(t)$ — величина сигнала ЭПР на ленте самописца, t — текущее время измерения.

Так как вдали от положения резонанса, определяемого равенством

$$h\nu = \beta gH,$$

коэффициент поглощения $K^{15} \rightarrow 0$, то обычно измерения проводятся в таких пределах изменения H ($H_{нач} - H_{кон}$), чтобы величины $b(t_0)$ и $b(t_k)$ были на уровне шума прибора, тогда

$$N = a_3 \int_{t_0}^{t_k} \int_{t_0}^{t_k} b(t) dt^2 + \varepsilon N \cong a_3 \int_{t_0}^{t_k} \int_{t_0}^{t_k} b(t) dt^2, \quad (2)$$

где t_0 и t_k — соответственно время начала и конца опыта, εN — погрешность измерения, обусловленная наличием шума прибора.

Для того, чтобы исключить неизвестный коэффициент a_3 , обычно проводят 2 измерения: вначале снимают сигнал ЭПР эталона, а затем — сигнал ЭПР образца.

Тогда для эталона

$$N_{э\tau} \cong a_3 \int_{t_{01}}^{t_{k1}} \int_{t_{01}}^{t_{k1}} b_{э\tau}(t) dt^2,$$

для образца

$$N_{обр} \cong a_3 \int_{t_{02}}^{t_{k2}} \int_{t_{02}}^{t_{k2}} b_{обр}(t) dt^2.$$

Если $N_{э\tau}$ известно, то

$$N_{обр} = N_{э\tau} \cdot \frac{\int_{t_{02}}^{t_{k2}} \int_{t_{02}}^{t_{k2}} b_{обр}(t) dt^2}{\int_{t_{01}}^{t_{k1}} \int_{t_{01}}^{t_{k1}} b_{э\tau}(t) dt^2} = N_{э\tau} \cdot \frac{S_{обр}}{S_{э\tau}}, \quad (3)$$

где

$$\left. \begin{aligned} S_{обр} &= \int_{t_{02}}^{t_{k2}} \int_{t_{02}}^{t_{k2}} b_{обр}(t) dt^2 \\ S_{э\tau} &= \int_{t_{01}}^{t_{k1}} \int_{t_{01}}^{t_{k1}} b_{э\tau}(t) dt^2 \end{aligned} \right\} \text{— площади под кривыми поглощения.}$$

Очевидно, что формула (3) справедлива, если диапазон развертки магнитного поля и коэффициент усиления прибора одинаков при регистрации сигналов ЭПР эталона и образца. Однако, это не всегда возможно, так как сигналы ЭПР от эталона и образца могут чрезвычайно сильно отличаться по форме. Влияние диапазона развертки можно учесть, так как его величина обычно известна, т. е. известен коэффициент a_2 .

$$a_2 = \frac{H_k - H_0}{t_k - t_0} = \frac{\Delta H}{\Delta t},$$

где ΔH — диапазоны развертки, Δt — время развертки (const); тогда

$$\begin{aligned} N_{обр} &= N_{эт} \cdot \frac{a \cdot a_2^2_{обр}}{a_1_{обр}} \cdot S_{обр} / \frac{a \cdot a_2^2_{эт} \cdot S_{эт}}{a_1_{эт}} = N_{эт} \cdot \frac{a_2^2_{обр}}{a_2^2_{эт}} \cdot \frac{a_1_{эт}}{a_1_{обр}} \cdot \frac{S_{обр}}{S_{эт}} = \\ &= N_{эт} \cdot \left(\frac{\Delta H_{обр}}{\Delta H_{эт}} \right)^2 \cdot \frac{a_1_{эт} \cdot S_{обр}}{a_1_{обр} \cdot S_{эт}} = N_{эт} \cdot \left(\frac{\Delta H_{обр}}{\Delta H_{эт}} \right)^2 \cdot \frac{a_1_{эт} \cdot b_{обр} \cdot S_{обр} / b_{обр}}{a_1_{обр} \cdot b_{эт} \cdot S_{эт} / b_{эт}} = \\ &= N_{эт} \cdot \left(\frac{\Delta H_{обр}}{\Delta H_{эт}} \right)^2 \cdot \frac{a_1_{эт} \cdot a_1_{обр} \cdot dK_{обр} / dH}{a_1_{обр} \cdot a_1_{эт} \cdot dK_{эт} / dH} \cdot \frac{S_{обр} / b_{обр}}{S_{эт} / b_{эт}} = \\ &= N_{эт} \cdot \left(\frac{\Delta H_{обр}}{\Delta H_{эт}} \right)^2 \cdot \left(\frac{dK_{обр}}{dH} / \frac{dK_{эт}}{dH} \right) \cdot \frac{S_{обр} / b_{обр}}{S_{эт} / b_{эт}}. \end{aligned}$$

Если имеется возможность записывать одновременно сигнал ЭПР от образца и от эталона, то коэффициент a_1 будет для образца и эталона одинаков. Взяв какие-либо характерные точки спектров образца и эталона (например, максимальный размах записи — h), будем иметь:

$$\left(\frac{dK_{обр}}{dH} / \frac{dK_{эт}}{dH} \right) = \left(\frac{h_{обр}}{a_1} / \frac{h_{эт}}{a_1} \right) = \left(\frac{h_{обр}}{h_{эт}} \right).$$

Тогда

$$N_{обр} = N_{эт} \cdot \left(\frac{\Delta H_{обр}}{\Delta H_{эт}} \right)^2 \cdot \left(\frac{h_{обр}}{h_{эт}} \right) \cdot \frac{S_{обр} / h_{обр}}{S_{эт} / h_{эт}}.$$

В этом случае необходимо определить:

$h_{обр} / h_{эт}$ — отношение максимальных размахов сигналов ЭПР для образца и эталона в одном опыте,

$S_{обр} / h_{обр}$ — отношение площади к высоте (const) для образца,

$S_{эт} / h_{эт}$ — отношение площади к высоте (const) для эталона.

Отношение $S_{эт} / h_{эт}$ является характеристикой сигнала ЭПР эталона и может быть измерено один раз. Отношение $h_{обр} / h_{эт}$ легко определяется из одновременной записи сигналов ЭПР образца и эталона.

Отношение $S_{обр} / h_{обр}$ требует значительно более трудоемкой обработки. Если $h_{обр}$ можно измерить непосредственно по записи сигнала ЭПР на самописце, то определение $S_{обр}$ требует двойного интегрирования величины $b(t)$ по времени. До сих пор эта операция проводилась численным интегрированием записи сигнала ЭПР вручную или на ЭЦВМ. Такая методика занимает много времени и не позволяет контролировать результаты измерений в ходе опыта. Поэтому нами предложено определение $S_{обр}$ проводить на аналоговой машине МН-7.

Выбор аналоговой машины МН-7 обусловлен ее малыми габаритами. Максимально допустимое время решения — 200 сек позволяет проводить двойное интегрирование одновременно со снятием спектра, так как наиболее употребительное время развертки 3 мин. т. е. меньше допустимого. Точность решения 1—2% вполне удовлетворительна, так как ошибка измерения количества центров вследствие конечных пределов интегрирования согласно теории достигает 40—50%.

Исходными уравнениями для построения схемы были следующие:

$$S = K^2 \int_0^t \int_0^t b(t) dt^2;$$

$$h = b(t)_{\max} - b(t)_{\min}.$$

Для того, чтобы преобразовать показания самописца ($b(t)$) в напряжение (аналоговая машина МН-7 оперирует с напряжениями, пропорциональными исследуемым величинам), вал реохорда самописца был жестко соединен с осью проволочного переменного сопротивления типа ПЛ 2.1.2 кОм. На это сопротивление подавалось постоянное напряжение +100 В с МН-7 (рис. 1). Так как нуль самописца устанавли-

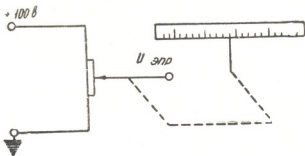


Рис. 1. Принципиальная схема соединения самописца и дополнительного переменного сопротивления

вается в произвольной, удобной для опыта точке, то напряжение $U_{\text{эпр}}$, снимаемое с подвижного контакта сопротивления, связано с величиной сигнала ЭПР $b(t)$ следующим уравнением:

$$U_{\text{эпр}} = K \cdot b(t) + U_{\text{см}},$$

где K — коэффициент пропорциональности; $U_{\text{см}}$ — напряжение смещения, равное напряжению на выходе схемы преобразования при отсутствии сигнала ЭПР ($b = 0$).

Нам необходимо получить величину S , равную:

$$S = K^2 \int_0^t \int_0^t b(t) dt^2 = \int_0^t \int_0^t U_b \cdot dt^2, \quad \text{где } U_b = K \cdot b(t).$$

Решение этого уравнения реализуется следующей схемой (рис. 2).

Экспериментально подобранные передаточные коэффициенты обеспечивают устойчивую работу схемы, где $U_{оп} = -U_{см}$.

В этом случае порядок работы следующий. В начале опыта с помощью $U_{оп}$ на диапазоне 2,5 В устанавливается напряжение на выходе 12 усилителя, равное нулю. При одновременном пуске развертки магнитного поля и машины МН-7 на выходе 6 усилителя должно

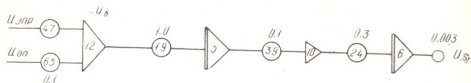


Рис. 2. Схема двойного интегрирования сигнала ЭПР

было бы получиться напряжение, пропорциональное S . Однако оказалось, что регистрируемое напряжение менялось в очень широких пределах случайным образом. Анализ схемы показал, что основным источником погрешности является недостаточная точность компенсации $U_{см}$. В связи с этим возникла необходимость в автоматической компенсации $\Delta U_{см}$.

Предположим, что $\Delta U_{см} = \text{const}$, т. е. дрейфа нуля усилителя схемы регистрации сигнала ЭПР нет.

Тогда на вход 5 усилителя подается напряжение $-0,1 U_b + \Delta U_{см}$. На выходе этого усилителя имеем:

$$U_5 = \int_0^{t_k} 0,1 \cdot U_b \cdot dt - \Delta U_{см} \cdot t_k,$$

а на выходе 6 усилителя:

$$\begin{aligned} U_6 &= 0,03 \int_0^{t_k} U_5 dt = 0,003 \int_0^{t_k} \int_0^{t_k} U_b dt^2 - 0,03 \frac{\Delta U_{см} \cdot t_k^2}{2} = \\ &= 0,003 U_S - 0,015 \cdot \Delta U_{см} \cdot t_k^2. \end{aligned}$$

Рассмотрим, каким физическим величинам пропорциональны напряжения на интеграторе 5 (рис. 2), если $\Delta U_{см} = 0$.

Если на вход 5 усилителя подается напряжение, пропорциональное первой производной от коэффициента поглощения по величине магнитного поля (dK/dH), то в таком случае напряжение на усилителе 5 пропорционально самому коэффициенту поглощения K . Как известно, вдали от положения резонанса $K \rightarrow 0$. Поэтому можно принять, что в конце интегрирования

$$\int_0^{t_k} U_b \cdot dt = 0.$$

В таком случае, если $\Delta U_{см} \neq 0$, то

$$U_3 \text{ конечн} = -U_{см} \cdot t_h$$

и, следовательно,

$$0,003 U_S = U_6 + 0,015 \Delta U_{см} \cdot t_h^2 = U_6 - 0,015 U_3 \cdot t_h.$$

Если каким-либо образом получить величину $U_t = K \cdot t_h$, то тогда можно автоматически компенсировать влияние $\Delta U_{см}$. Очевидно, что $U_{t_{max}} = K \cdot t_{max}$; $t_{max} = 200$ сек, $U_{t_{max}} = 100$ В, тогда

$$K = \frac{U_{t_{max}}}{t_{max}} = \frac{100}{200} = 0,5 \text{ В/сек},$$

т. е. $t = \frac{U_t}{K} = 2 U_t$. Тогда

$$0,003 U_S = U_6 - 0,03 U_3 \cdot U_t = U_6 - 3 U_3 \cdot U_t.$$

В этом случае полная схема интегрирования выглядит следующим образом (рис. 3):

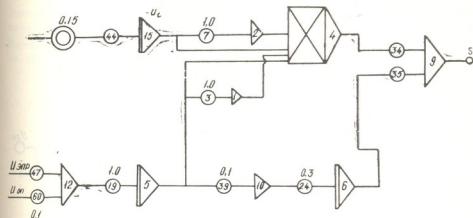


Рис. 3. Полная схема интегрирования сигнала

Величина сопротивления 44 подбирается таким образом, чтобы за время опыта (3 мин) напряжение на 15 усилителе ($-U_t$) было порядка 75–90 В. Затем, не включая самописец, устанавливают его движок посреди шкалы. С помощью $U_{он}$ (одно из гнезд начальных условий) устанавливают нуль на выходе 12 усилителя. Смещают движок самописца в любую сторону на 20% и пускают в ход МН-7. Когда напряжение на 6 усилителе подойдет к 100 В, машину останавливают. С помощью сопротивления 34 устанавливают на выходе 9 усилителя нуль. Нажимают кнопку «исходное положение», а затем «пуск». В этом случае при возрастании напряжения на выходе 6 усилителя от 0 до 100 В напряжение на выходе 9 усилителя колеблется около нуля в пределах ± 3 В.

Искомая величина h равна:

$$h = b(t)_{\max} - b(t)_{\min} = \frac{U_{b_{\max}}}{K} - \frac{U_{b_{\min}}}{K} = \frac{1}{K} (U_{b_{\max}} - U_{b_{\min}}).$$

Если $\Delta U_{\text{см}} = \text{const}$, то

$$\begin{aligned} h &= \frac{1}{K} [(U_{b_{\max}} + \Delta U_{\text{см}}) - (U_{b_{\min}} + \Delta U_{\text{см}})] = \\ &= \frac{1}{K} [(U_{\text{впр}} - U_{\text{он}})_{\max} - (U_{\text{впр}} - U_{\text{он}})_{\min}] = \\ &= \frac{10}{K} (U_{12_{\max}} - U_{12_{\min}}). \end{aligned}$$

Таким образом, чтобы найти h , необходимо определить величину максимального и минимального напряжения на выходе 12 усилителя. В этом случае следует создать устройство, напряжение на выходе которого изменялось бы следующим образом: увеличивалось с увеличением $U_{\text{вх}}$ от U_0 до $U_{\text{вх}}$, если $U_{\text{вх}} > U_0$, оставалось бы постоянным и равным достигнутому значению $U_{\text{вх}_{\max}}$, если $U_{\text{вх}} < U_{\text{вх}_{\max}}$.

Полная схема регистрации h показана на рис. 4.

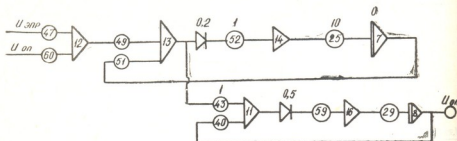


Рис. 4. Полная схема регистрации h

Отношение напряжений на выходе 9 и 8 усилителей равно

$$\frac{U_9}{U_8} = \frac{0,003 U_S}{U_h} = \frac{0,003 K \cdot S}{K \cdot h} = 0,003 S/h$$

или

$$S/h = \frac{1000}{3} U_9/U_8.$$

Эксперименты показали, что при регистрации одиночного сигнала таким способом при 20 измерениях $\Delta(S/h)$ составляет порядка 10%, $\Delta(S/h)_{\max}$ — порядка 25—40%.

Основным источником погрешности является дрейф нуля всей установки. Если за время измерения дрейф составит 1%, т. е.

$$\Delta U_{\text{см}} = 0,01 t + b,$$

то после двойного интегрирования получим:

$$\Delta U_S = 0,003 \left(\int_0^{t_R} \int_0^{t_R} U_{cm} \cdot dt^2 - \frac{t_R}{2} \int_0^{t_R} U_{cm} \cdot dt \right) =$$

$$= 0,003 \left(\int_0^{t_R} \int_0^{t_R} (10^{-2} \cdot t + b) dt^2 - \frac{t_R}{2} \int_0^{t_R} (10^{-2} \cdot t + b) dt \right) = - \frac{10^{-5} \cdot t_R^3}{4}.$$

Если время интегрирования ~ 200 сек, то

$$\Delta U_S = - \frac{10^{-5} \cdot (2 \cdot 10^2)^3}{4} = - \frac{10^{-5} \cdot 8 \cdot 10^6}{4} = -20 \text{ В},$$

что составляет 20% от максимальной величины U_S (100 В) и соответственно увеличивается с уменьшением U_S . Причиной дрейфа нуля является, по-видимому, не МН-7, а система регистрации установки РЭ-1301, вероятнее всего — усилитель низкой частоты.

Ленинградский технологический институт
имени Ленсовета.

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

Поступило 23.III.1976

ბ. შიბაიძე, ლ. სპირიძე, მ. შიპაშვილი, ი. პასილავი,
ბ. კლაჩინოვი

პარამაგნიტური ცენტრების აბსოლუტური რაოდენობის განსაზღვრა სინთეზური
პოლიმერების კარბონიზაციის მუარ პროდუქტებში

რ ე ზ ი უ მ ე

განხილულია პარამაგნიტური ცენტრების აბსოლუტური რაოდენობის გათვლის მეთოდთა სინთეზური პოლიმერების კარბონიზაციის მუარ პროდუქტებში სერიული რადიოსპექტრომეტრი-РЭ—1301 და ანალოგური მანქანის МН—7-ის საშუალებით. გათვლის მაქსიმალურად დასაშვები დრო —200 წამი იღევა ელექტრული პარამაგნიტური რეზონანსის სიგნალის ორჯერადი ინტეგრირების საშუალებას სპექტრის გადაღების პროცესში.

აქამდე ელექტრული პარამაგნიტური რეზონანსის სიგნალის ინტეგრირების ოპერაცია სრულდებოდა ხელით ან „ODRA—1303“ მარკის ელექტრონულ-გამომთვლელ მანქანაზე. ასეთი მეთოდითა მოითხოვს დიდ დროს და არ იღევა გათვლის შედეგების შემოწმების საშუალებას ცდის მსვლელობისას.

გათვლის სიზუსტე —1—2% სრულიად დამაკმაყოფილებელია, რამდენადაც პარამაგნიტური ცენტრების რაოდენობის განსაზღვრის ცთომილება ინტეგრირების სასრულ საზღვრებში თეორიის თანახმად აღწევს 40—50%.

MEASUREMENTS OF THE ABSOLUTE NUMBERS OF PARAMAGNETIC CENTRES IN SOLID PRODUCTS OF CARBONIZATION OF SYNTHETIC POLYMERS

Summary

The technique for measurements of the absolute numbers of paramagnetic centres in the solid products of carbonization of synthetic polymers is suggested in the work with the use of a serial radiospectrometer PE-1301 and an analog computer MH-7. The maximum permitted time for solution is 200sec, that allows to make double integration of the detected EPR signal simultaneously with obtaining the spectrum. So far this operation was made by the numerical integration of the EPR signal record by hand or by "ODRA-1303". Such a technique takes much time and does not permit to control the measurement results during the experiment.

The accuracy of the solution of 1–2% is quite good, since the error of the measurement of the number of paramagnetic centres due to the finite limits of integration is 40–50% according to the theory.

It was found that at treatment of a single EPR signal by the above described method at 20 measurements gives the following $\Delta(S/h)$ is 10% and $\Delta(S/h)_{\max}$ is of the order of 25–40%. It is noted that the main source of errors at measurements is the drift of the unit zero. The reason of the drift of zero is, evidently, not MH-7, but the system of recording of the radiospectrometer RE-1301, most probably the low frequency amplifier is to be blamed.

შეჯამება — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Блюменфельд Л. А., Воеводский В. В., Семенов А. Г. Применение электронного парамагнитного резонанса в химии. Новосибирск, СО АН СССР, 89, 1962.

УДК 541.183

О. М. МДИВНИШВИЛИ, Л. В. МАХАРАДЗЕ, Е. М. ПОНДОЕВА,
Н. П. ВЯХИРЕВ, Е. А. КАЛИНОВСКАЯ

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ КАТИОНОВ НА ТЕРМИЧЕСКУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ ИОНООБМЕННЫХ ЦЕНТРОВ И ВНУТРИКРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ НАБУХАНИЕ МОНТМОРИЛЛОНИТА

Наиболее эффективным способом регулирования свойств глин является их модифицирование различными катионами. В работе [1] отмечалось, что наличие в структуре глин изоморфных замещений в октаэдрических и тетраэдрических слоях и возникновение, вследствие этого, отрицательных зарядов, локализованных соответственно в глубине и на поверхности кристалла, должно приводить к различному по прочности связи закреплению катионов и как следствие, к различным свойствам глин. Эти различия особенно сильно проявляются при термической обработке глин, когда гидратные слои разрушаются и взаимодействие катиона с поверхностью усиливается. При этом в зависимости от природы катиона и характера его взаимодействия с глинистым минералом может иметь место нейтрализация заряда в различных структурных позициях минерала, что должно по разному влиять на коллоидно-химические особенности глин. Определяющими факторами в поведении обменных катионов при нагревании следует считать заряд и радиус катиона. Несмотря на то, что этот вопрос имеет как научное, так и большое практическое значение, работ в этом направлении выполнено сравнительно немного [1—4]. Целью выполненной работы было изучение влияния радиуса и заряда обменного катиона на термическую стабильность ионообменных центров и уязвкость полученных данных с кристаллохимическими особенностями монтмориллонита.

Объектом исследования служил монтмориллонит асканского месторождения, полученный путем выделения тонкой фракции (менее 1 мкм) из природного образца. Такая фракция содержала 96% монтмориллонита при определении его по методу, описанному в работе [5]. Изучению подвергался монтмориллонит, модифицированный катионами Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Sn^{4+} , а также водородная форма монтмориллонита, полученная из его аммонийной формы путем прокаливания при 400°C. Замещение обменного комплекса одним каким-либо катионом осуществлялось по общепринятой методике обработкой нормальными растворами соответствующих хлоридов (в случае хрома-сульфата) с последующей тщательной отмывкой полученных замещенных образцов до отрицательной реакции на хлор- и сульфат-ионы. Исключение составляла методика подготовки оловянной формы. Учитывая, что четырехвалентное олово в результате гидролиза может образовывать в растворе гидроксокомплексы, раствор SnCl_4 (рН=0,35) пропускался вначале через катионит в водородной форме. Затем катионит отмывался до отрицательной реакции на ион хлора, и через него пропускалась раз-



бавленная (0,5%) суспензия глины. Такой способ получения Sn-формы позволяет увеличить степень насыщения ионообменных центров катионными формами олова, хотя и в этом случае не исключена возможность частичного насыщения адсорбционных центров глины сложными ионами олова, образующимися в результате гидролиза.

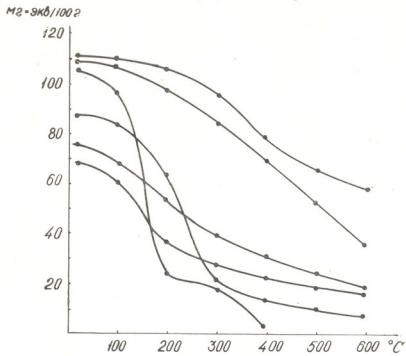


Рис. 1. Влияние температуры и состава обменных катионов на термическую стабильность обменных центров монтмориллонита

На рисунке 1 представлены кривые изменения обменной емкости монтмориллонита, насыщенного различными катионами, при прогреве глины в течение двух часов при различных температурах. Как видно на этом рисунке, минимальное уменьшение обменной емкости при прокаливании наблюдается в образцах, насыщенных натрием и кальцием, однако, даже в этом случае, после прокаливании при 500°, обменная емкость уменьшается на 30—40%. Значительно сильнее снижается обменная емкость после прокаливании монтмориллонита, обработанного солями трехвалентного хрома и алюминия. При этом наблюдается снижение обменной емкости даже в непрокаленных образцах, что связано, очевидно, с перезарядкой активных центров на ребрах частиц, которая имеет место в кислой среде, обусловленной гидролизом солей алюминия и хрома [6, 7]. Однако характер изменения емкости после прокаливании Al-, Cr-монтмориллонита и Na-, Ca-монтмориллонита сходен между собой, хотя и отличается по величине. Наиболее резкое изменение емкости после прокаливании наблюдается при насыщении обменного комплекса монтмориллонита катионами лития и олова. При этом, в случае Li-монтмориллонита резкое уменьшение емкости наблюдается в интервале температур 100—200°, а в случае Sn-монтмориллонита в интервале температур 100—300°. Представляло интерес проследить как меняются межпакетные расстояния (d_{001}) в монтмориллоните, насыщенном катионами Li⁺, Na⁺, Ca²⁺, Al³⁺, Cr³⁺, Sn⁴⁺ при прокаливании в интервале температур



100—600°. Эти данные, полученные с помощью рентгенографического анализа до и после насыщения образцов глицерином, приведены на рис. 2. Как видно из приведенных кривых, только в случае Li-монтмориллонита наблюдается симбатность в изменении обменной емкости и способности к внутрикристаллическому набуханию монтмориллонита,

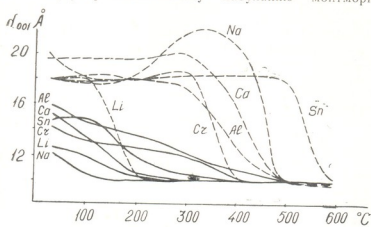


Рис. 2. Влияние температуры и состава обменных катионов на внутрикристаллическое набухание монтмориллонита. Сплошная кривая—после прокалывания, пунктирная кривая—после набухания прокаленных образцов

прокаленного при различных температурах. Для большинства изученных образцов началом необратимого уменьшения межпакетного промежутка надо считать температуру 300—350°, причем полное сжатие пакетов наблюдается для монтмориллонита, насыщенного хромом при 400°, натрием, кальцием и алюминием — при 500°, а оловом — при 600°. Сравнение кривых, приведенных на рисунках 1 и 2, позволяет заключить, что во всех изученных образцах, за исключением литиевой формы, снижение обменной емкости начинается раньше, чем сжатие пакетов. Наиболее четко это проявляется в случае хромовой и оловянной форм. Так, при 300°, когда Cr- и Sn-монтмориллониты еще полностью сохраняют способность к внутрикристаллическому набуханию, их обменная емкость составляет только 20—26 мг-экв на 100 г, в то время как литиевая форма, теряющая способность к внутрикристаллическому набуханию уже при 200°, сохраняет при 300° еще 16—17 мг-экв обменноспособных катионов, то есть примерно столько же, сколько оловянная форма. Необходимо отметить, что, предполагая вероятность миграции катионов при прокаливании вглубь кристаллической решетки на свободные вакансии, нельзя исключить также возможности изоморфного замещения этими катионами катионов в октаэдрических позициях. Наибольшая вероятность такого изоморфного замещения, в нашем случае, имеется при получении хромосодержащей глины, так как известно, что трехвалентный хром, сходный по свойствам с алюминием, часто замещает его в минералах. Поэтому нами была изучена термическая стабильность ионообменных центров монтмориллонита, многократно насыщенного катионами Cr³⁺. Для того, чтобы повысить вероятность вхождения ионов хрома (III) в кристаллическую решетку монтмориллонита, термическая обработка хромовой глины осуществлялась в гидротермальных условиях. В этих опытах была принята следующая методика обработки монтмориллонита раствором сульфата хрома (III). Исходный образец трехкратно обрабатывался нормальным раствором сульфата хрома (III), и избыток соли

отмывался до отрицательной реакции в фильтрате на Cr^{3+} (с дифенилкарбазидом, после окисления персульфатом). Из полученной хромовой формы монтмориллонита готовилась 10% суспензия, которая прогревалась в автоклаве при 200° в течение 6 часов. Прогретая суспензия отфильтровывалась, глина высушивалась на воздухе и подвергалась анализу на содержание Cr^{3+} (общего и обменного). Количество обменного Cr^{3+} определялось его вытеснением из обменного комплекса хлористым барием. Одновременно определялась обменная емкость по методу Бабко-Аскинази в модификации Алешина [8]. Образцы после анализа вновь подвергались обработке сульфатом хрома и гидротермальной обработке, как описано выше. Такая обработка была проведена многократно. Полученные результаты приведены на рисунке 3. Из этих данных следует, что при гидротермальной обработке монтмориллонита, обменный комплекс которого предварительно насыщен трехвалентным хромом, происходит миграция ионов хрома с обменных позиций. Количество мигрирующих ионов хрома, по мере заполнения вакансий в кристаллической решетке, постепенно уменьшается и они вновь начинают накапливаться в обменных позициях кристалла. Общая обменная емкость, при данных условиях обработки, практически не меняется, оставаясь на уровне 90—80 мг-экв на 100 г глины.

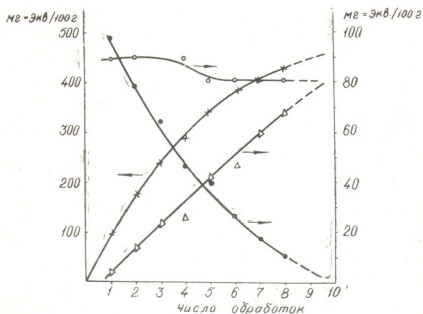


Рис. 3. Многократное насыщение монтмориллонита хромом (III). ● — обменная емкость, ○ — относительное увеличение содержания хрома в глине, X — общее содержание хрома в глине, △ — количество обменного хрома после обработки при 200°C .

Рассматривая полученные результаты, можно сделать вывод, что однозначной зависимости между зарядом в слоях и внутрикристаллическим набуханием монтмориллонита не наблюдается. Можно выделить три случая, в которых эта зависимость проявляется по-разному. В первом случае (Na-, Ca-форма), при еще достаточно высоком заряде слоев (60—70 мг-экв) уже полностью отсутствует (при 500°C) внутрикристаллическое набухание; во втором случае (Sn-, Cr-форма), на-



оборот, при значительном снижении зарядов слоев (20—25 мг-экв) еще полностью сохраняется внутрикристаллическое набухание и, наоборот, в третьем случае (Li-форма), когда изменение зарядов слоя и внутрикристаллического набухания происходит симбатно. Если сравнить радиусы катионов, то создается впечатление, что катионы с малыми радиусами ($<0,7 \text{ \AA}$) снижают ионообменную способность монтмориллонита при прокаливании сильнее, чем катионы с большими радиусами ($>0,9 \text{ \AA}$). Однако прямой зависимости между радиусом малых катионов и степенью их влияния на термическую стабильность ионообменных центров не наблюдается. Опыт с водородной формой монтмориллонита показал, что ион водорода незначительно снижает ионообменную способность монтмориллонита и она сохраняется на уровне 80 мг-экв после прокаливании при 400°C . Наконец, в работе [3] показано, что такие катионы, как Ca^{2+} и Hg^{2+} радиусы которых соответственно равны $0,80 \text{ \AA}$ и $1,12 \text{ \AA}$, при нагревании глины до 120°C практически не десорбируются, хотя первоначальная обменная емкость сохраняется неизменной. Это говорит о том, что адсорбция на глинах катионов, способных образовывать комплексы, содержит в себе еще много неясного и требует дополнительного изучения. Спорным является также вопрос о тех местоположениях, которые занимают мигрирующие с обменных позиций катионы в структуре монтмориллонита. На основании результатов, полученных при многократной обработке монтмориллонита сульфатом хрома (III), можно подсчитать общее количество хрома, которое адсорбируется монтмориллонитом при его предельном насыщении. Экстраполируя кривые, приведенные на рисунке 3, таким предельным насыщением можно считать 10-кратную обработку, так как при этом прекращается миграция хрома с обменных позиций и он полностью насыщает обменные центры, расположенные на поверхности. Общее количество хрома в глине при таком насыщении составляет 11% Cr_2O_3 , а химический анализ на содержание алюминия показывает, что его количество в монтмориллоните после многократной обработки сульфатом хрома снижается всего лишь с 16,5% Al_2O_3 до 14,0 Al_2O_3 . Таким образом, можно считать, что ионы хрома (III), мигрируя с обменных позиций, только частично замещают алюминий в октаэдрических слоях, остальная же часть ионов хрома либо должна занимать пустоты диоктаэдрической структуры, либо замещать железо и магний в октаэдрах. Однако в любом из этих случаев должна происходить нейтрализация избыточного отрицательного заряда октаэдрического слоя, а следовательно и уменьшение величины ионообменной способности монтмориллонита, что в эксперименте не наблюдалось. Поэтому нельзя исключать также возможность образования на поверхности глинистых частиц оксидов или других соединений хрома, которые нам не удалось зафиксировать методами рентгенофазового анализа и и. к. — спектроскопии. Приведенные данные по миграции катионов с обменных позиций и многократное высвобождение обменных центров для последующей адсорбции катионов пока еще не находят однозначного объяснения. Поэтому дальнейшие исследования этого вопроса могут оказать существенную помощь в разработке научно обоснованных способов оценки степени изоморфных замещений в различных структурных позициях кристаллической решетки глинистых минералов и в выяснении закономерностей адсорбции тяжелых металлов глинами, что может иметь важное практическое значение.

კათიონის ბუნების გავლენა მონტმორილონიტის იონიზაციის ცენტრების თერმულ სტაბილურობაზე და შიგნითადაცხვარებაზე

რეზიუმე

100—600°C ტემპერატურულ ინტერვალში შესწავლილია გახურებული მონტმორილონიტის იონიზაციის ცენტრების (Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Sn^{4+}) რადიუსისა და მუხტის გავლენა იონიზაციის ცენტრების თერმულ სტაბილურობაზე და შიგნითადაცხვარებაზე. მიღებული შედეგები გვიჩვენებს, რომ მონტმორილონიტის შრეების მუხტისა და შიგნითადაცხვარებაზე შორის ერთმნიშვნელოვანი დამოკიდებულება არ არსებობს. გამოყოფილია სამი შემთხვევა, რომლებშიც ეს დამოკიდებულება მკაფიოდ გამოვლინდა. პირველ შემთხვევაში (Na^+ , Ca^{2+}) შრეების საკმაოდ მაღალი მუხტის არსებობისას (60—70 მგ-ზე 100 გ) მყარდება პაკეტების შეუქცევადი შეკუმშვა (500°C), მეორე შემთხვევაში (Cr^{3+} , Sn^{4+}) შრის მუხტის მნიშვნელოვანი შემცირებისას (20—25 მგ-ზე 100 გ) მთლიანად შენახულია შიგნითადაცხვარება, მესამე შემთხვევაში (Li^+) შრის მუხტის შემცირება და შიგნითადაცხვარება სიმბატურად მიმდინარეობს.

იზომორფიზმის რაოდენობრივი შეფასებისათვის უფრო მყარ მონაცემებად უნდა ჩაითვალოს ის, რომელიც საშუალებას იძლევა გაეთვალისწინოთ მუხტის ცვლილება შიგნითადაცხვარების შენარჩუნებით, როცა ყველა იონიზაციის ცენტრები კათიონებისთვის მისაწვდომია.

Cr-მონტმორილონიტის მაგალითზე დადგენილია, რომ ჰიდროთერმალურ პირობებში (200°C) შესაძლოა იონიზაციის ცენტრებიდან ქრომის მიგრაცია კრისტალური მესერის სიღრმეში. მრავალჯერადი დამუშავებით შეიძლება მიღწეულ იქნეს სტრუქტურული პოზიციების და იონიზაციის ცენტრების ზღვრული გაჯერება ქრომით. შთანთქმული ქრომის საერთო რაოდენობა 4—4,5-ჯერ აღემატება მინერალის იონიზაციის ცენტრების რაოდენობას, რომელიც ასეთი დამუშავების პირობებში უმნიშვნელოდ იცვლება. ეს შეიძლება დაკავშირებულია კრისტალის ზედაპირზე ქრომის ოქსიდური ან სხვა ფორმის შენარჩუნების წარმოქმნასთან.

O. M. MDIVNISHVILI, L. V. MAKHARADZE, E. I. PONDOEVA,
N. P. VYAKHIREV, E. A. KALINOVSKAYA

EFFECT OF THE CATION NATURE ON THE THERMAL STABILITY OF ION EXCHANGE CENTRES AND INTRACRYSTAL SWELLING OF MONTMORILLONITE

Summary

The influence of the radius and the charge of an exchange cation (Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Sn^{4+}) on the thermal stability of ion exchange centres and intracrystal swelling of montmorillonite, calcinated in the temperature



range from 100 to 600°C, were studied. The obtained results show that there is no ambiguous dependence between the saturation and intracrystal swelling of montmorillonite. Three cases are isolated in which the dependence is manifested in a different way. In the first case (Na^+ , Ca^{2+}) at sufficiently high saturation (60—70mg-equiv per 100g) irreversible compression of packets (500°C) takes place; in the second case (Cr^{3+} , Sn^{4+}) at the considerable decrease of saturation (20—25mg-equiv) intracrystal swelling is fully preserved; in the third case (Li^+), a decrease of saturation and of intracrystal swelling takes place symbiotically. Most rigorous data for the quantitative estimation of isomorphism must be considered that which permit to take into account a change of the exchange capacity with the conservation of intracrystal swelling when all the ion exchange centres are accessible for cations.

It has been established on the example of Cr-montmorillonite that under hydrothermal conditions (200°C) migration of chromium(III) from the exchange centres to the depth of the crystal lattice may take place. The limiting saturation of the structure positions and exchange centres of montmorillonite by chromium(III) is achieved after many fold treatment. The total amount of the absorbed chromium is 4—4,5 times as high as the exchange capacity of the mineral, which changes slightly under the conditions of such a treatment. It may be connected with the formation of oxide or other forms of chrome compounds on the surface of crystals.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА -- REFERENCES

1. Мдивнишвили О. М., Махарадзе Л. В., Вяхирев Н. П. Сб., Глины, их минералогия, свойства и практическое значение. Изд. «Наука», М., 119—122 (1970).
2. Мерабишвили М. С., Мдивнишвили О. М., Панцулая Т. В., Вяхирев Н. П. Труды КИМС, сер. техн., V (7), 39—44 (1963).
3. Кульчицкий Л. И. Вопросы геохимии подземных вод (Сб., посвящ. 100-летию акад. В. И. Вернадского) нов. серия, 9, 253—266, Изд. «Недра» (1964).
4. Васильев Н. Г., Овчаренко Ф. Д., Бунтова М. А. ДАН СССР, 213, 5, 1113—1115 (1973).
5. Аكوпова М. Я., Мерабишвили М. С., Мачабели Г. А., Мдивнишвили, О. М., Багдасарашвили Э. З. Труды КИМС, сер. техн. VIII (10), 141—150 (1969).
6. Мдивнишвили О. М., Уридия Л. Я. Сб. «Глины, их минералогия, свойства и практическое значение». Изд. «Наука», М., 105—110 (1970).
7. Сименидо А. В., Гриценко Т. М. ДАН СССР, 195, 1, 146—150 (1970).



ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 546.27

Ф. Н. ТАВАДЗЕ, Д. Л. ГАБУНИЯ

О ВОЗМОЖНЫХ ПРИЧИНАХ АНОМАЛИИ
ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ β -БОРА ВБЛИЗИ 300°

При изучении температурной зависимости электрофизических свойств β -бора вблизи 300°C обнаружен ряд аномалий: релаксационный (при 260°C) и перелаксационный (при 300°C) пики внутреннего трения [1]; скачкообразное изменение электропроводности [2, 3] и коэффициента термического расширения [2]; термический коэффициент ширины запрещенной зоны [4] и термоэде [5] изменяются сложным образом; температурный ход энтальпии в районе 200—300°C изъяснен аномалиями [6]; вблизи 300°C обнаружены тепловые эффекты [7].

Имеются различные трактовки причин наблюдаемых изменений: аномалии связываются с внутренней кристаллической структурой β -бора [3,8], возможностью появления изотопического эффекта или с электронными переходами, аналогичными изоморфным фазовым превращениям в церии, цезии и хроме [9]. В некоторых работах рассматривается возможность влияния примесей в совокупности с имеющимися в β -боре структурными дефектами на аномальное поведение электрофизических свойств [5,9]. Наличие термического эффекта при 300°C объясняется предположением о перегруппировке боратов и образованием стеклообразной фазы [7].

На наш взгляд, представляется интересным рассмотреть возможные причины аномалии электрофизических свойств β -бора вблизи 300°C.

Для выяснения характера аномальных изменений и объяснения их причин, в последнее время проведен ряд исследований. Эксперименты по изучению влияния термической обработки на электросопротивление, термоэде и относительное удлинение β -бора позволили установить критическую температуру 300°C, выше и ниже которой термообработка приводит к значительным различиям в результатах [5, 10]. Изменение температуры закалки от 300°C до 500°C, а также времени выдержки перед закалкой почти не влияет на характер аномалии электрофизических свойств. Выяснено, что большое влияние имеет лишь скорость охлаждения образцов в области критической температуры. При закалке образцов ниже критической основную роль начинает играть не температура закалки, а время выдержки образцов при данной температуре и их тепловая предыстория.

С этими данными хорошо согласуются результаты работы [11], где выполнено одновременное измерение температурного хода поглощения (при $\lambda=1,54$ мкм) и электросопротивления образцов, закаленных выше температуры аномалии: наряду с аномальным изменением электросопротивления в образцах β -бора наблюдается аномальное возрастание оптического поглощения вблизи 300°C.

Сложный характер кривых нагрева, температурных зависимостей электросопротивления, термоэде, относительного удлинения оптического поглощения, а также изменение электросопротивления в процессе

изотермической выдержки [5, 10, 11] показывает, что на температурный фактор изменения указанных свойств накладывается процесс изменения концентрации (или подвижности) носителей тока, приводящий к изменению характера температурных зависимостей указанных свойств. В [12] аномалии свойств связываются с процессами взаимодействия остаточных примесей (в основном, кислорода, азота и водорода) с дислокациями и двойниковыми границами и атомами самого бора с различной конфигурацией валентных электронов.

Анализ данных, имеющихся в настоящее время, позволяет высказать предположение, что в наблюдаемых аномальных изменениях свойств β -бора основную роль должен играть кислород. Наблюдаемые эффекты в β -боре весьма похожи на явления, наблюдаемые в кремнии в связи с изменением электрической активности кислорода в процессе термической обработки и возникновением кислородно-кремниевых комплексов.

О преимущественном влиянии кислорода на аномальные изменения электрофизических свойств β -бора вблизи 300°C свидетельствуют следующие данные. Высокая активность бора к кислороду обуславливает его наличие в образцах, полученных зонной плавкой, в значительном количестве (в некоторых до 2,2 вес.%) [2, 5, 10]. Масспектрографические анализы, проведенные в работе [13], также указывают на высокое содержание кислорода в образцах другого происхождения. Следует отметить, что во всех исследованных зонноплавленных образцах имеется идентичная по форме и интенсивности полоса поглощения вблизи 8 мкм, которую приписывают наличию кислорода (или окисла) в боре [4, 14].

В [15] показано, что диспергированием с последующим разделением во фракции по дисперсности, можно выделить из измельченного зонноплавленного бора аморфную фазу, которая, согласно химическому анализу, содержит до 6 вес. % B_2O_3 . При этом установлено, что окись бора может оставаться в боре вплоть до температуры плавления, в результате чего, по-видимому, происходит растворение кислорода или окиси бора в образцах. Известно, что возможно образование твердых растворов низших окислов бора в боре [16]. Вместе с этим, в [17] установлена корреляция между интенсивностью сигнала ЭПР с $g=4,16$ и содержанием в исследуемых образцах B_2O_3 , свидетельствующая об его наличии в зонноплавленном β -боре. Здесь же следует указать, что вблизи 300°C коэффициент термического расширения B_2O_3 скачкообразно изменяется, и происходит переход B_2O_3 в вязкое, стеклообразное состояние [18].

В исследуемых зонноплавленных образцах β -бора обнаружено большое количество макро- и микродвойников, и двойниковых прослоек, а также дислокаций, декорированных примесями. По-видимому, кислород в процессе кристаллизации осаждается на дислокациях, выделяется на границе двойников или зерен представляя собой аморфизированную границу раздела, или находится в виде квазивключений, по-видимому, окисла и является электрически нейтральным. Однако кислороду достаточно после отрыва от дефектов структуры или разложения окисла продиффундировать на очень короткое расстояние, чтобы стать электрически активным. Все это в значительной степени будет влиять и на плотность различного рода ловушек (дефектов) и может стать причиной довольно сложного поведения электрофизических свойств β -бора в процессе термической обработки.

Наличие квазислокальных включений обнаружить рентгенографическим методом трудно из-за сложной рентгенограммы β -бора. Однако аморфизированную фазу можно выделить из бора путем диспергирования и фракционирования [17]. Аномальное изменение межплос-



костных расстояний в β -боре вдоль некоторых кристаллографических направлений наблюдалось в работе [8].

Таким образом, можно предположить, что в процессе нагрева образцов β -бора выше критической температуры (300°C) происходит изменение позиции кислорода в решетке бора, или разложение окисла. В результате закалки сохраняется состояние образцов, при котором кислород становится электрически активным и уменьшает сопротивление бора при комнатной температуре [10]. Замечено, что электрические свойства этих образцов не являются стабильными и изменяются со временем даже при комнатной температуре, т. е. наблюдается эффект «старения». В процессе нагрева закаленных выше 300°C образцов бора изменяется положение атомов кислорода, что приводит к изменению расположения атомов самого бора и структурных дефектов и сопровождается изменением электрической активности кислорода. Процесс этот диффузионный и в значительной степени зависит от скорости нагрева образцов [10]. Изменение электрической активности кислорода в процессе нагрева или отжига вызывает увеличение рассеяния, связанного с рассеянием на ионизированных дефектах (или примесях) и колебаниях решетки. Все это вызывает возрастание электросопротивления в процессе отжига [5], увеличение поглощения [11], изменение термического коэффициента ширины запрещенной зоны [3] и может быть причиной наблюдаемых аномалий электрофизических свойств β -бора вблизи 300°C .

Институт металлургии АН ГССР
им. 50-летия СССР

Поступило 23 IV.1976

ფ. თავაძე, ღ. ბაბუნია

300° სიახლოვეს β -ბორის ანომალური ელექტროფიზიკური თვისებების შესახებ მიზეზების შესახებ

რეზიუმე

β -ბორის ელექტროფიზიკური თვისებების ტემპერატურული დამოკიდებულების შესწავლისას 300° სიახლოვეს აღმოჩენილია რიგი ანომალიებისა. არსებობს შემჩნეული ცვლილებების მიზეზის ახსნის სხვადასხვა ჰიპოთეზა. ამჟამად არსებული მონაცემების ანალიზი გვიჩვენებს, რომ თვისებათა ანომალურ ცვლილებებში ძირითად როლს თამაშობს β -ბორში ქანგბადის არსებობა მინარევის (ქანგეულის კვაზილოკალური ჩანართების ან კომპლექსების) სახით.

გამოთქმულია მოსაზრება, რომ β -ბორის ნიმუშების კრიტიკულ ტემპერატურის ზემოთ (300°C) გახურების პროცესში ხდება ქანგბადის ატომების პოზიციის შეცვლა (ან კვაზილოკალური ჩანართების სახით მყოფი ქანგეულის ან მისი კომპლექსების დაშლა) β -ბორის რთულ გისოსში, რაც იწვევს ქანგბადის ატომების ელექტრული აქტივობის ცვლილებას.

ამ ფაქტორით უნდა განისაზღვროს β -ბორში ელექტროფიზიკური თვისებების საკმაოდ რთული ხასიათი 300°C ახლოს გახურების, მოწვისა და თერმული დამუშავების პროცესში.

ON SOME POSSIBLE REASONS OF THE ANOMALY OF ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF β -BORON CLOSE TO 300°C

Summary

While studying the temperature dependence of the electrophysical properties of β -boron close to 300°C, a number of anomalies were found. There are different treatments of the reasons of the observed changes. The analysis of the available data shows that the main role in the observed anomalous changes of β -boron must be played by oxygen in the form of an admixture (oxide or quasiinclusions).

It is assumed that in the process of β -boron specimen heating higher than the critical temperature (300°C), changes of positions of oxygen admixture atoms or decomposition of oxygen complexes or quasiinclusions take place in the complex lattice of β -boron, accompanied by a change of oxygen electric activity. Rather complicated behaviour of electrophysical properties of β -boron close to 300°C in the processes of heating, annealing or thermal treatment must be caused by this factor.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Тавадзе Ф. Н., Байрамшвили И. А., Метревели В. Ш., Цагарейшвили Г. В. Внутреннее трение в металлах и сплавах. Изд. «Наука», М., 36, 1966.
2. Цагарейшвили Г. В., Цикаридзе Д. Н., Хведелидзе А. Г., Габуния Д. Л., Тавадзе Ф. Н. Вопросы металловедения и коррозии металлов. Изд. «Мецниереба», Тбилиси, 1968.
3. Джамагидзе Ш. З., Швангирадзе Р. Р., Гвилава М. Ф. ФТП, 2, 382 (1968).
4. Джамагидзе Ш. З., Мальцев Ю. А., Швангирадзе Р. Р. ФТП, 2, 387 (1968).
5. Габуния Д. Л., Дугладзе Г. М., Хведелидзе А. Г., Цагарейшвили Г. В. Вопросы металловедения и коррозии металлов. Изд. «Мецниереба», Тбилиси, 1974.
6. Цагарейшвили Г. В., Цагарейшвили Д. Ш., Цикаридзе Д. Н., Жгенти Н. М., Тавадзе Ф. Н. Бор, получение, структура и свойства. Изд. «Наука», М., 65, 1974.
7. Адирович Э. И., Гулямов К. Б., Муминов А., Султанов М. Бор, получение, структура и свойства. Изд. «Наука», М., 63, 1974.
8. Бигвава А. Д., Джамагидзе Ш. З., Кунчулия Э. Д., Монсеенко С. С., Швангирадзе Р. Р. ФТП, 11, 2981 (1969).
9. Цагарейшвили Г. В. Бор, получение, структура и свойства. Изд. «Наука», М., 51, 1957.
10. Тавадзе Ф. Н., Цагарейшвили Г. В., Габуния Д. Л., Хведелидзе А. Г., Дугладзе Г. М., Жгенти Н. М. Исследование материалов для новой техники. Изд. «Мецниереба», Тбилиси, 1971.
11. Анисимов Б. Б., Джамагидзе Ш. З., Швангирадзе Р. Р. Бор, получение, структура и свойства. Изд. «Наука», М., 86, 1974.
12. Цагарейшвили Г. В. Исследование условий образования, структуры и свойств β -ромбоздрического бора. Автореф. докт. дисс., Киев, Институт проблем металловедения АН УССР, 1971.



13. Куеллерон, Тевенот Ф., Виала Дж. Бор, получение, структура, свойства. Изд. «Наука», М., 27, 1974.
 14. Gaule G. K., Breslin S. T., Patty R. B., Boron, Warszawa, v. 3, PWN, (1970).
 15. Цома Я. П., Габуния Д. Л., Книшев Э. А., Кобяков В. А. Порошковая металлургия, 3, 123, (1973).
 16. Borax to Borons, Advances in chemistry series, N32, Editor R. E. Gould. Amer. Chem. Soc., Appl. Publication, p. 42, (1961).
 17. Хачапуридзе Р. А. Механическая и электрическая релаксация в β -ромбическом боре. Автореф. канд. диссерт. Воронеж, Политехнический институт, 1975.
 18. Басин А. С., Багинский А. В., Проводников В. А. Исследование теплофизических свойств растворов и расплавов. Новосибирск, 122, 1974.
-

УДК 662.71

У. Д. БРЕГВАДЗЕ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОБЛУЧЕННОЙ ДРЕВЕСИНЫ, ПРЕДНАЗНАЧЕННОЙ ДЛЯ КОНЬЯЧНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Известно, что на предварительно облученной древесине коньячный спирт созревает значительно быстрее, чем на естественно ферментированной [1].

Практическое применение данного метода требует выяснения характера химических изменений, сопровождающих облучение.

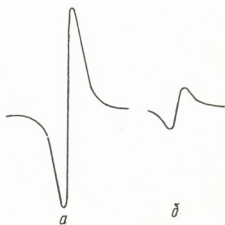
Настоящая работа посвящена изучению некоторых изменений, происходящих в дубовой древесине под действием высоких доз (до 50 Мрад) гамма-излучения.

Основная задача заключалась в сравнительной оценке облученного и ферментированного образцов древесины с целью выявления специфических изменений, которые могли бы происходить в древесине под действием радиации.

Исследование проводили на древесине дуба Иберской породы, которую в виде стружек и опилок облучали на радиационной установке с источником Co^{60} во Всесоюзном НИИ консервной и овощесушильной промышленности. Мощность дозы облучения равнялась 800 рад/сек.

В качестве основного метода исследования был использован ЭПР, обладающий достаточно высокой чувствительностью определения продуктов радиолиза. Спектры ЭПР снимали с помощью электронного парамагнитного анализатора РРЕ.

Рис. 1. ЭПР-спектры образцов дубовой древесины, облученной дозой 50 Мрад. а—через 2 суток после облучения; б—через 1 год после облучения



Спектр ЭПР дубовой древесины представляет симметричный сигнал большой интенсивности (рис. 1). Появление этого сигнала, вероятно, связано с наличием свободных радикалов высокомолекуляр-



ных соединений, главным образом, целлюлозы. Указанные соединения обладают высокой устойчивостью, способностью к длительному существованию при комнатной температуре. Периодические определения показали, что содержание высокомолекулярных радикалов в облученной древесине не меняется значительно при хранении в течение 5–6 месяцев, после чего постепенно падает. На рис. 1 представлены ЭПР-спектры образцов дубовой древесины облученной дозой 50 Мрад (а-через 2 суток, б- через 1 год после облучения). Коэффициент усиления 200. Через год хранения при комнатной температуре остаточное количество свободных радикалов в дубовой древесине, облученной дозой 50 Мрад, составляет 15–20% от исходного значения.

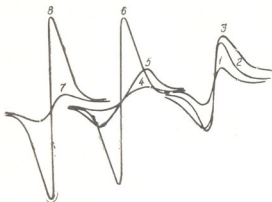


Рис. 2. ЭПР-спектры образцов дубовой древесины, облученной дозами: 1—0 (исходный); 2—1 Мрад; 3—5 Мрад; 4—10 Мрад; 5—30 Мрад; 6—40 Мрад; 7—50 Мрад; 8—70 Мрад. Анализ проведен при усилении 400 (для образцов 1—3) и 50 (для образцов 4—8)

Серия опытов была посвящена выявлению зависимости между концентрацией стабильных радикалов дубовой древесины и интегральными дозами облучения. Концентрации стабильных радикалов в древесине выражены в условных единицах. За единицу концентрации взят сигнал ЭПР, который получается от древесины, облученной дозой 1 Мрад.

Результаты анализа показывают (рис. 2), что ЭПР-спектры образцов дубовой древесины имеют, в основном, одинаковый характер, свидетельствующий об одинаковом качественном составе парамаг-

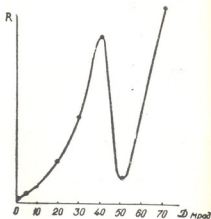


Рис. 3. Изменение суммарного количества стабильных радикалов (R) в древесине в зависимости от дозы облучения

нитных центров в них. Данные спектры значительно отличаются друг от друга по интенсивности, свидетельствующей об изменении содержания стабильных радикалов в древесине в зависимости от дозы облучения.

Заметное количество стабильных радикалов накапливается в древесине при облучении дозой 1 Мрад и растет с повышением дозы облучения (рис. 3). Доза облучения, дающая максимальное количество стабильных радикалов, находится в интервале 38—42 Мрад. Дальнейшее повышение дозы облучения снижает количество парамагнитных центров, достигая минимума при дозе около 50 Мрад, а далее вновь увеличивает.

Аналогичную картину дают результаты исследования [2], проведенного на крахмале. Нелинейный характер зависимости количества стабильных радикалов от интегральной дозы облучения авторы работы [2] объясняют взаимной рекомбинацией указанных частиц под действием высоких доз радиации.

Результаты химического анализа показывают (табл. 1), что содержание основных компонентов в облученной древесине, значительно ниже, чем в ферментированной.

Таблица 1
Результаты химического анализа дубовых стружек, облученных дозой 50 Мрад

Наименование образца	Лигнин, %	Целлюлоза, %	Геммицеллюлоза, %	Смолистые вещества, %	Дубильные вещества, %	Коэффициент окисляемости, %	Радиурологические сахара, %
Необлученные стружки (контроль)	27,40	38,00	15,76	0,70	15,60	6,90	1,15
Облученные стружки	24,60	35,82	6,90	0,68	9,50	2,70	1,65

Как видно из табл. 1, содержание основного компонента — целлюлозы в древесине при облучении последней дозой 50 Мрад снижается с 38,00% до 35,82%. Радиационно-химический выход разложения целлюлозы $G \approx 0,001$.

Вторым по содержанию компонентом дубовой древесины является лигнин, который так же как и целлюлоза, проявляет высокую устойчивость к действующим гамма-излучения. Его содержание при дозе 50 Мрад уменьшается с 27,40% до 24,60%.

Среди продуктов радиолитического распада лигнина были найдены ароматические альдегиды. Разложение лигнина, вероятно, происходит по радикальному механизму [3].

Более чувствительными к действию радиации являются дубильные вещества. Основным типом их радиолитического распада является окисление [3].

Результаты анализа показывают повышение концентрации моносахаридов в облученной древесине. Они являются продуктами радиационной деструкции полисахаридов (целлюлоза, геммицеллюлоза).

С целью выявления специфических для облучения химических изменений и веществ, могущих образоваться при такой обработке, проводили анализы методом инфракрасной спектроскопии.

Необходимость указанного исследования диктовалась отсутствием в доступной литературе данных о ИК-спектрах облученной древесины применительно к коньячному производству. Имеющиеся данные касаются, главным образом, древесины хвойных пород, а из лиственных пород исследована, в основном, береза [4, 5].

Анализы были выполнены на инфракрасном спектрофотометре UR-20, в диапазонах 700—1800 см⁻¹ (призма хлористого лития) и 2000—3500 см⁻¹ (призма фтористого лития). Образцы готовили методом суспендирования (20 мг древесины) в парафиновом масле.

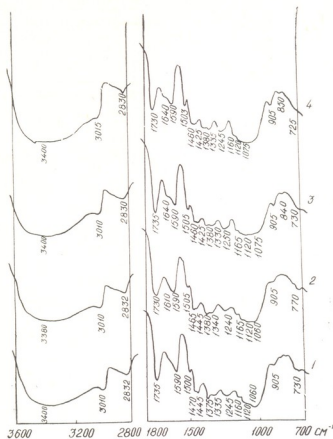


Рис. 4. ИК-спектры поглощения образцов дубовой древесины: 1—необлученной; 2—облученной дозой 50 Мрад; 3—необлученной, находившейся в контакте с коньячным спиртом в течение 1 месяца; 4—облученной, находившейся в контакте с коньячным спиртом в течение 1 месяца

Результаты анализов представлены на рис. 4. Как видно из рисунка, ИК-спектры поглощения сравниваемых образцов очень сходны между собой. Количество и форма полос, соответствующих колебаниям отдельных функциональных групп, в указанных спектрах почти одинаковы. Наблюдается разница лишь в интенсивности соответствующих полос. Это свидетельствует об одинаковом качественном составе сравниваемых образцов древесины. Отсюда следует, что процессы, протекающие в дубовой древесине под действием γ -излучения и при естественной ферментации, не отличаются друг от друга по характеру.

Сравнение ИК-спектров образцов необлученной и облученной древесины показывает небольшую разницу в интенсивности ряда полос поглощения, соответствующих основным компонентам древесины. В спектрах облученной древесины интенсивность этих полос ниже по сравнению с контрольным образцом. Указанное расхождение объ-

ясняется тем, что облучение ускоряет процессы химического превращения основных компонентов древесины, медленно протекающие при естественной ферментации, снижая тем самым содержание этих компонентов в данном материале.

ИК-спектры поглощения облученного и контрольного образцов древесины после контакта с коньячным спиртом также сходны между собой по форме полос поглощения, отличаясь друг от друга по их интенсивности, причем указанная разница больше, чем в спектрах соответствующих образцов до контакта со спиртом.

Отсюда следует, что основные компоненты экстрагируются из облученной древесины в большей степени, чем из необлученной. Следовательно, облучение дозой 50 Мрад значительно повышает растворимость компонентов дубовой древесины.

В спектре облученной древесины интенсивность поглощения в области $1000\text{--}1200\text{ см}^{-1}$, обусловленного наличием полисахаридов, ниже по сравнению с контрольным образцом.

Таким образом, при облучении древесины дозой 50 Мрад содержание полисахаридов снижается в большей степени, чем при естественной ферментации.

Обратная картина наблюдается для полосы 780 см^{-1} , обусловленной моносахаридами. В спектре контрольного образца соответствующий пик очень слаб, а в спектре облученной древесины значительно больше. Отсюда следует, что образование моносахаридов происходит в дубовой древесине как при естественной ферментации, так и под действием радиации, причем в последнем случае более интенсивно.

Интересная картина наблюдается при сравнении спектров образцов древесины после настаивания на них коньячного спирта. Если до контакта со спиртом интенсивность полосы поглощения $1000\text{--}1200\text{ см}^{-1}$, в спектре облученной древесины была меньше по сравнению с необлученной, то после контакта со спиртом картина изменилась в обратную сторону. В такой же последовательности изменился и пик при 905 см^{-1} .

Исходя из этого, можно полагать, что помимо деструкции полисахаридов при облучении, хотя и в меньшей степени, происходит и их полимеризация.

Часть накопленных полимеров нерастворима в коньячном спирте. Растворимые же вещества экстрагируются больше из облученной древесины, чем из необлученной, вследствие чего растет доля нерастворимых полимеров в твердой фазе.

В спектрах древесины, выдержанной 30 суток в коньячном спирте, отсутствует полоса поглощения при 780 см^{-1} . Отсюда следует, что при месячной выдержке древесины в коньячном спирте последний полностью экстрагирует моносахариды.

С целью сравнительной оценки естественно ферментированной и облученной дубовой древесины соответствующие образцы были исследованы методом ядерного магнитного резонанса. Исследование проводили на экстрактах, полученных из одинаковых количеств (по 20 г) сравниваемых образцов древесины. В качестве растворителя применяли дегидрированную воду.

Спектры снимали на радиоспектрометре фирмы «Букер-физик НХ-90Х с использованием Фурье-преобразования на рабочей частоте 90 МГц». В качестве внешнего эталона химического сдвига был использован тетраметилсилан, имеющий резонансный сигнал в более сильном поле, чем большинство протонов органических соединений. Измерение проводили по б-шкале, в которой сигнал ТМС принят за нуль, и химические сдвиги увеличиваются в сторону слабого поля.



Анализ полученных данных указывает на большое сходство сравниваемых образцов. Резонансные линии, соответствующие различным химическим окружениям, одинаковы по форме в спектрах облученной и ферментированной древесины. Это свидетельствует об одинаковом составе сравниваемых образцов.

Наблюдается разница в спектрах по величине резонансных линий, причем они больше у облученного образца. Это свидетельствует о том, что содержание характерных компонентов в экстракте облученной древесины больше, чем в контрольном образце.

Таким образом, результаты физико-химического исследования показывают, что облучение интенсифицирует процессы, медленно протекающие в дубовой древесине при естественной ферментации.

Образцы облученной и ферментированной дубовой древесины не отличаются друг от друга по качественному составу.

Грузинский научно-исследовательский институт пищевой промышленности

Поступило 10.II.1975

შ. ბრეზვამი

კონიაის წარმოებაში გამოსაყენებელი მარქნის ფიზიკურ-ქიმიური გამოკვლევა

რეზიუმე

აღწერილია მუხის მერქანში γ-გამოსხივების ზემოქმედებით მიმდინარე პროცესების შესწავლის შედეგები.

ელექტრონული პარამაგნიტური რეზონანსის მეთოდის საშუალებით დადგენილია, რომ 50 მრადით დასხივებული მუხის მერქანი შეიცავს სტაბილურ თავისუფალ რადიკალებს, რომლებსაც შეუძლიათ ხანგრძლივად არსებობა ოთახის ტემპერატურაზე. სტაბილური რადიკალების რაოდენობა მერქანში იზრდება დასხივების დოზის მიხედვით.

ქიმიური ანალიზის შედეგები გვიჩვენებენ, რომ ცელულოზის, ლიგნინის, მთრიმლაკე ნივთიერებების და ჰემიცელულოზის შემცველობა დასხივებულ მერქანში უფრო ნაკლებია, ვიდრე ბუნებრივად დაფერმენტებულში. რაც შეეხება მონოსაქარიდებს, მათი შემცველობა, პირიქით, იზრდება დასხივების შედეგად. ინფრაწითელი სპექტროსკოპიის მეთოდით გამოკვლევისას დადგენილია, რომ მუხის მერქნის დასხივების შედეგად იზრდება მისი კომპონენტების ხსნადობა. მერქნის ინფრაწითელი სპექტრები გვიჩვენებენ, რომ ძირითადი კომპონენტების კონცენტრაციები მცირდება დასხივების გავლენით, რაც თანხმობაშია ქიმიური ანალიზების შედეგებთან. ეს პროცესი მიმდინარეობს ბუნებრივი ფერმენტაციის დროსაც, მაგრამ ნაკლები ინტენსიობით.

ბირთვული მაგნიტური რეზონანსის (ბმრ) მეთოდით გამოკვლევის შედეგები გვიჩვენებს, რომ მუხის მერქნის დასხივება აღდებს მისი კომპონენტების ხსნადობას. ბმრ-სპექტრების შედარება ცხადყოფს, რომ დასხივებული და დაფერმენტებული მუხის მერქნის ნიმუშები არ განსხვავდებიან ერთმანეთისაგან თვისობრივი შედეგებით.

ფიზიკურ-ქიმიური გამოკვლევის შედეგები მოწმობენ, რომ გამა-სხივებით დასხივება აჩქარებს ბუნებრივი ფერმენტაციისას ნელა მიმდინარე პროცესებს და არ ცვლის მათ მიმართულებას.

PHYSICO-CHEMICAL STUDIES OF IRRADIATED WOOD PREPARED
 FOR COGNAC PRODUCTION

Summary

The present work concerns the studies of chemical changes taking place in oak wood, prepared for cognac production, under the action of gamma-radiation.

Stable radicals, which can live for a long time at room temperature, were found by the EPR method in the oak wood irradiated by the dose of 50 Mrad. It has been established that the amount of the stable radicals is increased with the irradiation dose.

The results of the chemical analysis show that the content of cellulose, lignine, tanning substances and gammicelluloses is considerably lower in the irradiated wood in comparison with that in fermented one. The content of monosaccharides is, on the contrary, increased at wood irradiation.

It was established, using the method of the infra-red spectroscopy, that irradiation of the oak wood causes an increase of the solubility of its main components. IR-spectra of the oak wood show a decrease of the content of the main components under the action of irradiation, in the agreement with the results of the chemical analysis. Some decrease of the main component concentrations is also observed at the natural fermentation, but to a smaller extent. IR-spectra of the oak wood show the destruction of polysaccharides with the formation of monosaccharides under the action of gamma-radiations.

The results of the physico-chemical studies show that the treatment by gamma-radiation intensifies the processes of oxidation and destruction, taking place slowly in the oak wood at the natural fermentation. Irradiated and fermented specimens of wood do not differ by their qualitative composition.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Брегвадзе У. Д. Влияние гамма-излучения на безалкогольные напитки и вино-коньячные изделия. Изд. «Пищевая промышленность» М., 1970.
2. Коротченко К. А. Радиационная обработка пищевых продуктов. Сб. статей, Автомиздат, М., 153—163, (1971).
3. Фрейдин А. С. Действие ионизирующей радиации на древесину и ее компоненты. Гослесбумиздат, М., 1961.
4. Картлинъ В. Б., Эриниш П.П. Химия древесины, 7, 83—93 (1971).
5. Холькин Ю. И., Степанова Л. П., Мочалина М. Д., Вараскина Т. Н., Химия древесины, 8, 107—117 (1971).

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 549.09

Г. В. ЦИЦИШВИЛИ, Г. А. БЛОХ, С. Е. РАПЧИНСКАЯ, А. Ю. КРУПЕННИКОВА,
 А. Н. МАГЛАПЕРИДЗЕ, М. Н. БУРДЖАНАДЗЕ

НАПОЛНИТЕЛЬ РЕЗИН ИЗ ПРИРОДНОГО АЛЮМОСИЛИКАТА

Минеральные кремнеземные наполнители в ряде случаев могут успешно конкурировать, а иногда и превосходить по качеству такие белые наполнители как, например, более активные двуокись титана, окись цинка и др. Получение ультрадисперсного кремнезема (аэросила) методом парофазного гидролиза четыреххлористого кремния — процесс сравнительно сложный, связанный с затратой специального химического реактива. Значительно дешевле, но менее дисперсны минеральные наполнители на основе двуокиси кремния, получаемой из жидкого стекла.

Нами разработан эффективный способ получения кремнийсодержащего тонкодисперсного бесцветного порошка с использованием кислых вулканических пород, в том числе и перлита, богатые месторождения которого разведаны на территории Грузинской ССР.

Как показали эксперименты, щелочной показатель порошка находится в зависимости, а, следовательно, и регулируется объемом воды, затраченной на его промывку. Такого рода корреляция дает возможность

Таблица 1
 Свойства вулканизатов полихлоропрена в присутствии добавки

Свойства	Режим вулканизации 143°, мин.	Кремнийсодержащий компонент, вес. ч.										
		0,25	1,0	5,0	10,0	20,0	40	60	80	100	130	0,0
Предел прочности при разрыве, кгс/см ²	30	182	219	223	229	197	195	114	89	76	54	220
	40	197	216	238	234	200	197	114	88	72	56	
	50	190	170	169	176	185	191	—	86	65	—	
Напряжение при удлинении 300%, кгс/см ²	30	19,5	18,8	20,5	21,4	22,9	26,8	32,3	37,4	44,2	38	19,5
	40	21,4	20,9	20,0	20,1	23,6	29,4	34,0	39	46,6	33	
	50	21,2	20,9	21,5	20,1	23,9	29,3	—	39,3	41,7	—	
Относительное удлинение, %	30	821	857	825	838	805	745	705	642	565	412	750
	40	824	835	852	857	785	720	715	607	518	394	
	50	805	775	745	785	734	710	—	592	510	—	
Остаточное удлинение, %	30	18,4	14,4	16	16,8	18,4	18,4	20	18,4	18,4	12,8	10
	40	16,8	16,8	15	19,2	16,0	20,0	19,2	19,2	16,8	13,6	
	50	12,8	16	14,4	15,2	14,4	17,6	—	17,6	19,2	—	
Твердость по ТМ—2	30	42	43	45	45	50	56	63	70	74	80	44
	40	44	43	46	47	50	58	63	70	72	81	
	50	44	44	46	48	51	57	—	70	74	—	
Эластичность по отскоку, %	30	48	46	47	46	43	38	34	28	27	22	37
	40	48	45	48	46	40	36	30	27	25	21	
	50	46	48	47	46	43	36	—	27	24	—	

подбора наполнителя с видоизмененными свойствами для каждого конкретного случая его использования.

Одной из наиболее перспективных областей применения доступного кремнийсодержащего порошка, как наполнителя, представляется резиновая промышленность. Результаты предварительных испытаний синтезированного образца в процессах вулканизации каучука показали, что этот тип добавки способен конкурировать с достаточно дефицитной белой сажей, даже превосходя ее в отдельных случаях по некоторым показателям усиливающих свойств. Данные по апробированию опытного образца наполнителя в смесях на основе наиритов приведены в таблице. Рассмотрение полученного материала дает основание заключить, что введение малых количеств наполнителя (0,25—5,0 вес. ч.) приводит, как и в случае использования порошка цеолита, к повышению модуля прочности, снижению относительного удлинения. При увеличении дозировки до 20—40 вес. ч. вулканизаты приобретают высокую прочность (190—220 кгс/см²) и эластичность, превышая по качеству резины с серийным минеральным наполнителем — белой сажей БС-50. Дальнейшее увеличение доли кремнеземного компонента способствует повышению модуля, но одновременно вызывает резкое (в 3—4 раза) снижение прочности, уменьшение относительного удлинения, усиление твердости и ухудшение эластичности вулканизатов. Варьированием добавляемых количеств кремнийсодержащего наполнителя от 0,25 до 130 вес. ч. можно выделить стабильную область (1,0—40,0 вес. ч.), которой соответствуют оптимальные свойства светлых вулканизатов.

Результаты проведенных испытаний кремнийсодержащего порошка в смесях на основе полихлоропрена подтверждают заключение о том, что по комплексу свойств, придаваемых вулканизатам, указанный наполнитель не уступает белой саже БС-50 и, следовательно, вопрос рентабельности его применения в производстве резины должен найти положительное решение.

Институт физической и органической
химии им. П. Г. Меликишвили АН ГССР.
Днепропетровский химико-технологический институт
им. Ф. Э. Дзержинского.

Поступило 13.VI.1976

ბ. ციციშვილი, ბ. ბლოზი, ს. რაპინსკაია, ა. კრუპნიკოვა,
ა. გალავრიძე, მ. ბურჯანაძე

ზუნაბრიძე ალუმოსილიკატიდან მიღებული რეზინის შემავსებელი

რ ე ზ ი მ ე

ცნობილია თხევადი მინის გამოყენების საფუძველზე მიღებული მინერალური შემავსებლები.

კვლევის შედეგად დამუშავებულია უფრო, წვრილდისპერსული ფხვნილისებრი შემავსებლის მიღების მეთოდი მკავე ვულკანური ქანების გამოყენებით.

სინთეზირებული შემავსებლის ერთ-ერთ მეტად პერსპექტიულ გამოყენების სფეროს წარმოადგენს რეზინის წარმოება. კაუჩუკის ვულკანიზაციის პროცესებში ჩატარებული გამოცდის შედეგებმა გვიჩვენა, რომ ამ ტიპის კომპლექსური თვისებების მქონე დანამატი არა მარტო კონკურენციას უწევს თეთრ მურს, არამედ ზოგიერთი თვისებების გამაძლიერებელი მაჩვენებლების მიხედვით აღემატება კიდევაც მას.



FILLER MADE OF ALUMINOSILICATE FOR RUBBER

Summary

We have worked out the method of obtaining of colourless powder containing silicon with the use of acid volcano rocks.

One of most perspective regions of use of powder containing silicon as filler is resin industry. The results of the made tests in the process of rubber vulcanization have shown that such an admixture by the complex of properties given to vulcanizates can compete with fine colloidal silica, sometimes even being better by some indices of intensifying properties.

УДК 547.546.3

Л. Д. МЕЛИКАДЗЕ, Э. А. УШАРАУЛИ, Л. М. КОРТАВА,
И. Дж. МЧЕДЛИШВИЛИ

ПИКРАТЫ АРИЛАДАМАНТАНОВ

Некоторые полициклические конденсированные ароматические углеводороды образуют с пикриновой кислотой молекулярные соединения — пикраты, с характерной окраской и температурой плавления. Потому пикраты часто используются для идентификации ароматических углеводородов в различных моторных топливах и нефтяных фракциях [1].

В связи с этим, представляют интерес способность ариладамантанов образовывать пикраты, а также свойства последних.

Нами изучено взаимодействие пикриновой кислоты со следующими ариладамантановыми углеводородами, синтезированными в лаборатории химии нефти института физической и органической химии АН ГССР [2, 3, 4]: 1-фенил-, 1-(*p*-толил)-, 1-(4-*o*-ксилил)-, 1-(1-нафтил)-, 1-(7-2-метилнафтил)-, 1-(2-флуоренил)-, 1-(2-фенантрил)- и 1-(2-антрил)-адамантаны.

Исследуемые углеводороды растворяли в горячем бензоле или в этиловом спирте и в молярном соотношении 1:1 добавляли пикриновую кислоту, растворенную в бензоле или в этиловом спирте соответственно. При охлаждении из раствора выпадали кристаллы, которые отделяли, сушили, а затем определяли их температуры плавления.

Установлено, что 1-фенил-, 1-(*p*-толил)- и 1-(4-*o*-ксилил)-адамантаны, так же как и бензол, толуол и ксилол, пикратов не образуют, тогда как другие производные ариладамантанов с конденсированными ароматическими кольцами с пикриновой кислотой дают довольно устойчивые пикраты с характерной окраской и определенной температурой плавления.

Исследовалось также влияние некоторых растворителей (ацетона, этилового спирта, этилового эфира) на стабильность пикратов. В таблице 1 даны результаты исследования и характеристика пикратов, в том числе, и соответствующих ароматических углеводородов, известных по литературе [1].

Сравнение этих данных показывает, что пикраты ариладамантанов характеризуются более высокой температурой плавления, чем пикраты соответствующих ароматических углеводородов. Вместе с тем, пикраты ариладамантанов менее устойчивы по отношению к этиловому спирту. Все пикраты одинаково хорошо растворяются в этиловом эфире и не разлагаются им.

Характеристика пикратов арладамантанов и соответствующих ароматических углеводородов

Наименование углеводорода	Характеристика пикратов							
	Окраска	Т-ра плавления, °С	Растворимость			Влияние растворителей		
			в ацетоне	в этил. спирте	в диэтил. эфире	ацетон	этиловый спирт	диэтиловый эфир
Бензол	пикратов не	образует	—	—	—	—	—	—
Толуол	"	—	—	—	—	—	—	—
0—ксилол	"	—	—	—	—	—	—	—
нафталин	светло-желтый	150—151	слабо	слабо	хорошо	не влияет	не влияет	не влияет
2—метилнафталин	желтый	112—113	хорошо	хорошо	"	"	разлагает	"
флуорен	оранжевый	75—76	"	"	"	"	не влияет	"
фенатрен	желтый	142	слабо	"	"	"	"	"
антрацен	красный	138—139	хорошо	"	"	разлагает	разлагает	"
1—фениладамантан	пикратов не	образует	—	—	—	—	—	—
1—(p-ксилол)—адамантан	"	—	—	—	—	—	—	—
1—(4-0—ксилол)—адамантан	"	—	—	—	—	—	—	—
1—(1—нафтал)—адамантан	желтый	158—160	хорошо	хорошо	хорошо	не влияет	частично разлагает	не влияет
1—(7—2—метилнафталин)—адамантан	желтый	144—145	"	"	"	"	"	"
1—(2—флуоренил)—адамантан	оранжевый	160—161	слабо	слабо	"	"	"	"
1—(2—фенатренил)—адамантан	желто-коричневый	178—179	плохо	плохо	"	частично разлагает	"	"
1—(2—антрац)—адамантан	красный	144—145	хорошо	слабо	"	"	"	"

Таким образом, в результате изучения действия пикриновой кислоты на ариладамантановые углеводороды установлено, что ариладамантаны с конденсированными ароматическими кольцами образуют пикраты с характерной окраской и определенной температурой плавления.

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

Поступило 15.VII.1976

ლ. მელიქაძე, ე. უშარაული, ლ. კორტავა, ი. მხედლიშვილი

არილადამანტანების პიკრატები

რ ე ზ ი უ მ ე

შესწავლილია პიკრინმჟეავს ურთიერთქმედება არილადამანტანური რიგის ნახშირწყალბადებთან. დადგენილია, რომ კონდენსირებული არომატული ბირთვების შემცველი არილადამანტანები — 1-(1-ნაფტილ), 1-(7,2-მეთილნაფტილ)-, 1-(2-ფლუორენილ)-, 1-(2-ფენანტრილ) და 1-(2-ანტრილ) ადამანტანები წარმოქმნიან პიკრატებს, რომლებიც ხასიათდებიან გარკვეული ლღობის ტემპერატურით და შეფერვილობით. რაც შეეხება 1-ფენილ-, 1-პ-ტოლილ- და 1-(4-ო-ქსილილ) ადამანტანებს, ეს ნახშირწყალბადები ბენზოლის, ტოლუოლის და ქსილოლის ანალოგიურად პიკრატებს არ წარმოქმნიან.

L. D. MELIKADZE, E. A. USHARAULI, L. M. KORTAVA, I. J. MCHEDLISHVILI

ARYLDAMANTINE PICRATE

Summary

The action of picric acid on hydrocarbons of aryladamantine row was studied. It was established that aryladamantines with the condensed aromatic rings—1-(1-naphthyl)—, 1-(7,2-methylnaphthyl)—, 1-(2-fluoronyl)—, 1-(2-phenanthryl) and 1-2(2-anthryl)— adamantines form picrates with the specific colour and melting temperature, as to 1-phenyl—, 1-(p-methyl)— and 1-(4-o-xylele)— adamantines, these hydrocarbons the same as benzol, toluene, xylene do not form picrates.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Исагулянд В. И., Егорова Г. М. Химия нефти, изд. «Химия», 228, 1969.
2. Stetter H., Schwarz M., Hirschhorn A. Ber., 92, 1629 (1959).
3. Степанов Ф. Н., Даниленко Г. И., Диколенко Е. И., Новикова М. И. Вести. Киевск. политехн. ин-та, сер. хим. машиностр. и технол., 6, 59—64 (1969).
4. Меликадзе Л. Д., Схиртладзе Н. Н., Дзамукашвили А. А., Гецадзе М. П. Известия АН ГССР, серия химическая, том 1, 2, 132 (1975).



ХРОНИКА

НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ В Г. ЗЕСТАФОНИ

4—5 марта 1977 года в г. Зестафони состоялась республиканская научно-практическая конференция на тему: «Об использовании на Зестафонском заводе ферросплавов Чхатурских бедных марганцевых руд и осадков марганца в реке Квирила». Она была созвана Зестафонским райкомом Компартии Грузии, Государственным Комитетом Совета Министров Грузинской ССР по науке и технике, Зестафонским заводом ферросплавов, Грузинским политехническим институтом имени В. И. Ленина, Институтом металлургии Академии наук ГССР и редакцией газеты «Коммунисти».

Конференцию вступительным словом открыл первый секретарь Зестафонского райкома партии тов. Б. А. Мерквиладзе.

На конференции с докладом выступили заместитель управляющего горнорудным комбинатом «Чхатурмарганец» В. К. Суламанидзе, директор Зестафонского завода ферросплавов А. А. Цкитишвили, главный экономист Грузинского государственного института по проектированию металлургических заводов Д. Г. Нискубин, академик АН ГССР Р. И. Агладзе, директор Кавказского института минерального сырья И. Гомелаури, заведующий отделом Госплана ГССР Г. Г. Накаидзе, доцент ГПИ им. В. И. Ленина С. М. Мазмишвили, старшие научные сотрудники Института металлургии АН ГССР О. Д. Хещурнани, Г. У. Николайшвили и другие.

Доклады были посвящены состоянию сырьевой базы Чхатурского месторождения в настоящее время и в перспективе, вопросам использования низкосортных марганцевых концентратов в производстве углеродистого ферромарганца и силикомарганца, технико-экономическим показателям использования бедных чхатурских марганцевых руд в условиях Зестафонского завода ферросплавов, разработке технологии получения рудных и рудоугольных брикетов и различных видов агломератов из низкосортных марганцевых концентратов, изучению электросопротивления, минералогического состава и термографическому исследованию низкосортных концентратов и электролитическому обогащению марганцевых руд.

Конференция показала, что в настоящее время усилиями грузинских ученых и производственников разработаны эффективные методы добычи и обогащения бедных марганцевых руд, их предварительной подготовки к плавке и выплавке различных марок ферросплавов.

Конференция приняла рекомендации, направленные на ускорение решения вопроса использования бедных руд Чхатурского месторождения в производстве марганцевых ферросплавов.

В работе республиканской научно-практической конференции принял участие секретарь ЦК КП Грузии З. А. Чхеидзе.

После конференции состоялось объединенное заседание бюро первичных партийных организаций Зестафонского завода ферросплавов и Института металлургии АН ГССР, на котором была обсуждена тематика научно-исследовательских разработок, проводимых институтом металлургии на ЗФЗ, с целью увеличения эффективности сотрудничества между этими организациями.

6²⁵/192

7-13



Цена 70 коп.

76 203