

184-J
1982

25

ISSN—0132—0071

საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მოცნე

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

ქიმიკა

სერიი
СЕРИЯ

ХИМИЧЕСКАЯ

1982 N 1

თბილისი ტომი
- ТБИЛИСИ - ТОМ
TBILISI VOL.

8



ՃԱՐՈՑԵՄԷՈ
ՆՈՑՆՈՐՈՅՅՆ

საბჭოთავო სსრ მეცნიერებათა აკადემიის ხაზზე
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИНСКОЙ ССР

ქართული
ენების მეცნიერება

ქიმიკოსების სერია СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ტომი 8, № 1
Том 8, № 1

ქართული ენის მეცნიერება 1975 წელს
Журнал основан в 1975 году

საბჭოთავო სსრ მეცნიერებათა აკადემიის ხაზზე
ИЗДАТЕЛЬСТВО «МЕЦНИЕРЕБА» ТБИЛИСИ 1982



ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ
ՏՈՒՆԱԳՐԱԿԱՆ
ԱԿԱԴԵՄԻԱ

ՀԵՏԵՐՈԳԵՆՆԵՐ
ՎԱՅՄԱՆԱԿԱՆ ԿՐԻՍՏԱԼՆԵՐ

Գրքի համար
1 11-8

Գրքի համար 111-8
Կրիստալների և կոմպոզիտների ինստիտուտ

Հրատարակում է Կրիստալների և կոմպոզիտների ինստիտուտը

© Издатель АН СССР
Серия химическая. 1982



Леонид Ильич Брежнев

Генеральный секретарь ЦК КПСС,
Председатель Президиума Верховного Совета СССР

К 75-летию со дня рождения

УДК 62-00
ПБ-00101033

17306



საბჭოთავო მეცნიერებათა აკადემია

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემია

საბჭოთავო მეცნიერებათა აკადემიის მეცნიერებათა აკადემიის
საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მეცნიერებათა აკადემიის
საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მეცნიერებათა აკადემიის
საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მეცნიერებათა აკადემიის

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემია

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Р. Н. Агадзе, А. Ш. Авакьян, Т. Г. Андроникашвили (зам. редактора),
Л. В. Аренидзе, Ф. Н. Брерчек (ученый секретарь), К. Г. Джапаридзе
(зам. редактора), Э. П. Кемерелидзе, К. С. Кутаиселидзе, Н. А. Лавина,
Л. Д. Меликшадзе, Н. Я. Периселашви, Ф. Н. Тавадзе, Г. В. Цахаришвили
(редактор), В. Д. Цахаришвили.

Ответственный секретарь В. В. Шубладзе

EDITORIAL BOARD

R. N. Agladze, A. Sh. Avakian, T. G. Andronikashvili (Associate Editor),
Kh. I. Arashidze, F. I. Brerchek (Scientific Secretary), K. G. Japaridze
(Associate Editor), E. P. Kemerialidze, K. S. Kutaiselidze, N. A. Lomidze,
L. D. Melikshadze, N. I. Pirtskhalava, F. N. Tavadze, G. V. Tskhidzevili
(Editor), P. D. Tsakaridzevili.

Executive Secretary V. V. Shubladze

გაზეთი გამოდის 3 თვეში ერთხელ
Журнал выходит раз в 3 месяца

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემია
საქართველოს მეცნიერებათა აკადემია
საქართველოს მეცნიერებათა აკადემია



ՊՈԵՅՅԱԿԵՆ

ՇՐՈՒՄՆԵՐԱՅԻՆ

ՅՈՒՆԵՍԿՈՒՄՈՒՅԻՆ

ՆԱԿԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ԵՎ ՆԱԿԱՐԱՆՈՒԹՅԱՆ ԺՅՈՒՄ

ՆԱԿԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ԵՎ ՆԱԿԱՐԱՆՈՒԹՅԱՆ ԺՅՈՒՄ (I), II, III, IV, V և VI հրատարակումներ (I) Լոնդոնի և Եվրոպայի հայտնի գիտնականների համագործակցության ՄԱԿԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ 11

ԲԱՆԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ԺՅՈՒՄ

Երգիչի և հորիզոնի մասին Վ. Կոնյալյանի և Վ. Կոնյալյանի համատեղ աշխատանքը 12

Երգիչի և հորիզոնի մասին Վ. Կոնյալյանի և Վ. Կոնյալյանի համատեղ աշխատանքը 13

ՊՐԻՆԿԻՍՆԵՐԱՅԻՆ

Երգիչի և հորիզոնի մասին Վ. Կոնյալյանի և Վ. Կոնյալյանի համատեղ աշխատանքը 14

Երգիչի և հորիզոնի մասին Վ. Կոնյալյանի և Վ. Կոնյալյանի համատեղ աշխատանքը 15

ՊՐԻՆԿԻՍՆԵՐԱՅԻՆ

Երգիչի և հորիզոնի մասին Վ. Կոնյալյանի և Վ. Կոնյալյանի համատեղ աշխատանքը 16

Երգիչի և հորիզոնի մասին Վ. Կոնյալյանի և Վ. Կոնյալյանի համատեղ աշխատանքը 17

Երգիչի և հորիզոնի մասին Վ. Կոնյալյանի և Վ. Կոնյալյանի համատեղ աշխատանքը 18

ՊՐԻՆԿԻՍՆԵՐԱՅԻՆ

Երգիչի և հորիզոնի մասին Վ. Կոնյալյանի և Վ. Կոնյալյանի համատեղ աշխատանքը 19

Երգիչի և հորիզոնի մասին Վ. Կոնյալյանի և Վ. Կոնյալյանի համատեղ աշխատանքը 20

Երգիչի և հորիզոնի մասին Վ. Կոնյալյանի և Վ. Կոնյալյանի համատեղ աշխատանքը 21

Երգիչի և հորիզոնի մասին Վ. Կոնյալյանի և Վ. Կոնյալյանի համատեղ աշխատանքը 22





ՀԱՐՑԵՅՈՒ
ՅՈՑՆՈՐՈՅՑՑ

СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Броузел Ф. И., Договадзе Л. Д. Механизм сорбции и десорбции
ионов (III), ионов (II) и бораля (II) на ЭДТА-формах адвантитов 7

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Кашарова Р. Д., Харалдзе Д. П., Авакшисвили Л. М., Звализви-
ла М. М. Синтез и ИК-спектральное исследование актиновированных фе-
нильных эфиров десорбционными кислот 13
- Джанашидзе К. Г., Авакшисвили В. О., Майсурадзе Д. П.,
Наурашвили Т. И., Леладзе Д. Л. Получение фторированного
полимера и некоторые сополимеры стирола 22

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Хвощев С. С. Некоторые особенности изотермической сорбции ионолитом 26
- Цахурава Ф. Г., Авакшисвили А. Ш., Майсурашвили Л. В., Хоче-
рия М. А. Электроосновательные фториды соединенной карбоната на
фоне расплава KCl-NaCl 31
- Абашидзе Т. Д., Цагарейшвили Д. Ш. Расчет высокотемпературных
теплоемкостей ионных кристаллических неорганических соединений по их
стандартным теплоемкостям 39

ТЕХНОЛОГИЯ

- Джанашидзе Л. И., Абашидзе В. И., Кавурян Л. Ш. Электи-
ческий Na⁺, K⁺, NH₄⁺, Ca²⁺, Ba²⁺, поликарбоната и осадки двуокиси
марганца на электротехнических характеристиках элементов Mn-системы 48
- Козманшвили Д. Г., Харатишвили Г. Э., Джанашидзе Г. Д.,
Цахурава Г. В., Андриашвили Т. Г. Использование пре-
родных ионолитов для производства кремнеоса 55
- Моделидзе О. Е., Кикачелишвили Ц. В., Чичинадзе Я. Р., Ше-
стер Е. М., Шарашидзе Н. В. Стеклообразование и некоторые свой-
ства полуразоблаженных стекол на основе боратно-ванадиевой системы
для переклюкающих устройств 61

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

- Броузел Ф. И., Марваншвили М. В. Механизм процесса сорбции и
десорбции ионов вольфрама (VI) на ионолитах, модифицированных комплек-
сами III 67
- Парцхалишвили Г. Л. Расчет параметров прямоугольно-ступенчатого на-
лада при отделении одного компонента многокомпонентной смеси от малых вре-
меней 71
- Мухоманян О. В., Мелидзе С. М., Эсартян Н. Г., Харатишвили
Д. М., Цахурава О. А. Гетерофункциональные конденсатные 1-гидрокси-
дигетерофункциональные триэтиленовые с органикlorоалканаму 75
- Отандзе К. А., Байрамшвили Н. А., Цагарейшвили Г. В.,
Табушидзе М. Л. Определение водорода в долькарбонате алюминия 77



CONTENTS
 შპპიბეზი
 ზიზიპიპიპიპი

INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

Brouček F. I., Deganadze L. D. Chromatographic separation of beryllium from calcium and magnesium on EDTA-forms of anionites 11

ORGANIC CHEMISTRY

Katsarava R. D., Kharadze D. P., Avalishvili L. M., Zaulishvili M. M. Synthesis and IR-spectral study of activated phenyl esters of dicarboxylic acids 21

Djaparidze K. G., Ananiashevili V. O., Maisuradze D. P., Nanuchashvili T. I., Loladze D. L. Obtaining of a photochromium polymer and of some styrene copolymers 24

PHYSICAL CHEMISTRY

Khrushchev S. S. Some features of energetics of adsorption by anionites . . . 21

Tsklauri O. G., Avaliani A. Sh., Masurashvili I. V., Khoperia M. A. The Electroreduction of fluoride complexes of [nickelium against the background of KCl-NaCl melt 38

Abashidze T. D., Tsagarashvili D. Sh. Calculation of high temperature heat capacities of ionic crystalline inorganic compounds using their in standard heat capacities 46

TECHNOLOGY

Djaparidze L. N., Abashidze E. I., Kikuriya L. Sh. Effect of Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{++} , Ba^{++} ions found in deposits of manganese dioxide on electric characteristics of MZ system 53

Kozmanishvili D. G., Kharatishvili G. Z., Djaparidze G. D., Tskitishvili G. V., Andronikashvili T. G. Use of natural anionites in premix production 59

Modbadze O. E., Kikacheishvili Ts. V., Chichinadze I. B., Shekhter E. M., Sharashidze N. B. Formation of glass and some properties of semiconductive glasses on the basis of borate-ratadium system for switching devices 65

SHORT COMMUNICATIONS

Brouček F. I., Mirianashvili M. V. Mechanism of sorption and elution of tungsten (VI) on anionites modified by complexon III 70

Parisakhashvili G. L. Calculation of the parameters of rectangular-step cascade at separation of one component of isotopic mixture from small impurities 74

Mukhantani O. V., Meladze S. M., Esartiya I. G., Khanashvili L. M., Tskhakaya O. A. Heterofunctional condensation of 1-hydroxypentaoxyacyclopentasiloxanes with organocyclotrioxanes 76

Oganesov K. A., Baïramashvili I. A., Tsagarashvili G. V., Tabutsidze M. L. Determination of hydrogen in aluminum decaboride 79

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

3471359:0
318:517.013.33

УДК 543.54

Ф. И. ВРОЧЕК, Л. Д. ДОГОНАДZE

МЕХАНИЗМ СОРБЦИИ И ДЕСОРБЦИИ КАЛЬЦИЯ (II),
МАГНИЯ (II) И БЕРИЛЛИЯ (II) НА ЭДТА-ФОРМАХ
АНИОНИТОВ

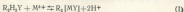
Разработанные ранее одним из авторов данной статьи теоретические основы метода комплексобразовательно-сорбционной хроматографии на модифицированных лигандами анионитах [1] позволяют прогнозировать механизмы сорбции и десорбции ионов металлов в хроматографических системах «ион металла — анионит, модифицированный лигандом».

В настоящем сообщении, в соответствии с [1], рассматриваются механизмы ранее экспериментально изученных нами в динамических условиях [2—4] процессов сорбции и десорбции ионов бериллия (II), кальция (II) и магния (II) на анионитах АВ-16 и АВ-17, модифицированных анионами этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА, H_4Y , где Y^{4-} — анион ЭДТА). В соответствии с поставленной задачей — разработкой хроматографических методов разделения этих элементов сорбция кальция (II) и магния (II) изучалась при pH 2, 6, 10 и 12, а сорбция бериллия — при pH 2, 6 и 13,5.

При рассмотрении механизма сорбции ионов указанных металлов на ЭДТА-формах анионитов нами приняты во внимание следующие факторы: 1) состояние ионов сорбируемых металлов в водных растворах в зависимости от величины pH и концентрации [5, 6]; 2) состав и устойчивость комплексов, образуемых ионами этих металлов с ЭДТА при различных величинах pH [6—9]; 3) формы существования ЭДТА в растворах в зависимости от pH [6].

1. Механизм сорбции кальция (II) и магния (II)

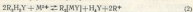
1.1. Условия сорбции: pH 2, состояние ЭДТА — H_4Y, H_3Y^-, H_2Y^{2-} ; состав комплексов — $[MY]^{2-}$ (где M^{2+} — Ca^{2+} или Mg^{2+}); кальций и магний находится в растворе в виде гидратированных двухзарядных катионов.



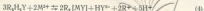
где R^+ — макрокатион матрицы анионита,

H_2Y^{2-} — анион-модификатор (ЭДТА),

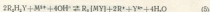
R_1H_2Y — исходная форма модифицированного анионита.



1.2. Условия сорбции: pH 6; состояние ЭДТА — H_2Y^{2-} , HY^{3-} ; состав комплексов — $[\text{MY}]^{2-}$; кальций и магний — в виде гидратированных двухзарядных катионов.

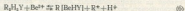


1.3. Условия сорбции: pH 10 или 12 (аммиачный раствор); состояние ЭДТА — HY^{3-} (pH 10); Y^{4-} (pH 10); состав комплексов — $[\text{MY}]^{2-}$; кальций и магний — в виде гидратированных двухзарядных катионов.



2. Механизм сорбции бериллия (II).

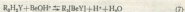
2.1. Условия сорбции: pH 2; состояние ЭДТА — см. условия 1.1; состав комплексов — $[\text{BeHY}]^+$; бериллий — в виде двухзарядного гидротированного катиона.



2.2. Условия сорбции: pH 6; состояние ЭДТА — см. условия 1.2; состав комплекса — $[\text{BeY}]^{2-}$; бериллий (II) — в виде гидратированного двухзарядного катиона и гидроксокатиона BeOH^+ .

Схема сорбции Be^{2+} на $\text{R}_2\text{H}_2\text{Y}$ может быть представлена уравнением (1).

Схема сорбции Be^{2+} на R_2HY суммарно может быть представлена уравнением (4).

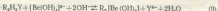


2.3. Условия сорбции: колонка с ЭДТА-формой аннионита кетирована по величине pH = 10 раствором NH_4OH ; состояние ЭДТА — см. условия 1.3; бериллий — в виде двухзарядного гидратированного катиона.

Взаимодействие катионов Be^{2+} , вводимых в колонку с раствором NH_4OH (pH 10) с образованием труднорастворимой $\text{Be}(\text{OH})_2$, осаждающейся в верхней части слоя сорбента:



2.4. Условия сорбции: pH 13,5; состояние ЭДТА — см. условия 1.3; бериллий — в виде аннионов $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$, BeO_4^{2-} и комплексы с ЭДТА не образует.



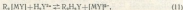
3. Механизмы десорбции в изученных системах

При изучении процессов десорбции кальция (III), магния (III) и бериллия (II) из ЭДТА-форм аннионитов нами в качестве десорбентов исследовались растворы комплексона III ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$), NaOH , NH_4OH различных концентраций, а также растворы смесей этих веществ.

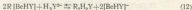
Ниже приводятся разработанные нами схемы механизмов десорбции в изученных системах.

3.1. Десорбция растворами комплексона III (0,5н $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$).

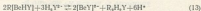
Десорбция нормальных комплексона состава $[\text{MY}]^n$ (где $\text{M}^{2+} - \text{Ca}^{2+}$, Mg^{2+}) может быть описана уравнением:



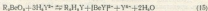
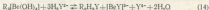
а десорбция протонированного комплекса $[\text{BeHY}]^-$ — уравнением:



С учетом возможности последующего взаимодействия десорбированного комплекса $[\text{BeHY}]^-$ с комплексоном III:

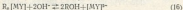


Десорбция бериллат-ионов может быть представлена в виде уравнений:



3.2. Десорбция раствором щелочи (5% NaOH).

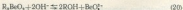
Десорбция нормальных комплексов состава $[\text{MY}]^n$ (где $\text{M}^{2+} - \text{Ca}^{2+}$, Mg^{2+}) может быть представлена схемой:



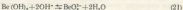
Десорбция протонированных и нормальных комплексов бериллия может быть представлена схемами:



Десорбция бериллат-иона 5% раствором NaOH :

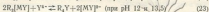
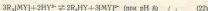


Десорбция гидроксидов бериллия, образующейся в колонке по уравнению (8):

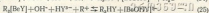
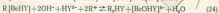


3.3. Десорбция смесями $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ (0,1; 0,3 и 0,5 н) + NaOH (рН 8; 12; 13,5).

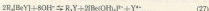
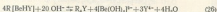
Десорбция комплексона $[\text{MY}]^n$ (где $\text{M}^{2+} - \text{Ca}^{2+}$, Mg^{2+}), с учетом состояния $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ в растворе при рН 8 и рН > 12 [6], может быть представлена уравнениями:



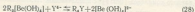
Десорбция комплексов $[BeHY]^-$ и $[BeY]^{2-}$ при pH 8:



Десорбция комплексов $[BeHY]^-$ и $[BeY]^{2-}$ смеси $Na_2H_2Y + NaOH$ при pH 12 и 13,5:



Десорбция бериллат-ионов может быть представлена уравнениями (19), (20) и схемой:

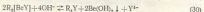
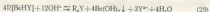


3.4 Десорбция смеси Na_2H_2Y (0,1 и; 0,3 и) + NH_4OH (pH 8; 10; 12; 13,5)

Десорбция комплексов $[MY]^{2-}$ (где $M^{2+} = Ca^{2+}, Mg^{2+}$) может быть представлена уравнениями (22) (при pH 8; 10) и (23) (при pH 10; 12 и 13,5).

Десорбция комплексов $[BeHY]^-$ и $[BeY]^{2-}$ при pH 8 может быть представлена уравнениями (24) и (25).

Образование осадка $Be(OH)_2$ в колонке при десорбции комплексов $[BeHY]^-$ и $[BeY]^{2-}$ смеси Na_2H_2Y (0,3 и) + NH_4OH (pH 10) может быть описано уравнениями:



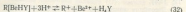
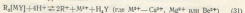
Гидроксид берилла может быть десорбирован из колонки 5%-ым раствором $NaOH$ по уравнению (21).

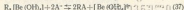
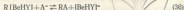
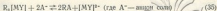
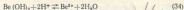
Десорбция комплексов $[BeHY]^-$ и $[BeY]^{2-}$ смеси $Na_2H_2Y + NH_4OH$ (pH 12 и 13,5) может быть описана уравнениями (26) и (27).

Десорбция комплексов $[MY]^{2-}$ (где $M^{2+} = Ca^{2+}, Mg^{2+}$) может быть представлена уравнениями (19), (20) и (28).

3.5 Десорбция кальция (II), магния (II) и берилла (II) другими десорбентами

Десорбция кальция (II), магния (II) и берилла (II) из ЭДТА-форм аннионтов может быть также осуществлена растворами кислот или солей по уравнениям:





Выявленные сходства и различия в механизмах сорбции катиона бериллия (II), магния (II) и бериллия (II) в изученных хроматографических системах позволили разработать новые хроматографические методы разделения смесей Be—Ca, Be—Mg и Be—Ca, Mg, а также методы отделения бериллия от ряда других элементов.

Грузинский политехнический институт им. В. И. Ленина

Получено 25.11.1980

შ. ბროუჩეკი, ლ. დოგონაძე

ბერლიუმის (II), მაგნიუმის (II) და კალციუმის (II) სორბციის პროცესების შექმნისში ანიონების AB—16 და AB—17 ეთილენდიამინტეტრაკეტორ ფორმებზე სტადიალზე pH-ის დროს (2; 6; 8; 10; 12 და 13,5) აგრეთვე ზემოაღნიშნული ელემენტების დესორციის შექმნისში ანიონების მდტა-ფორმებზე. მდტა-ის სწრაფი, ნატრიუმის ტუბოლ, ამოყვით და მდტა-ს და ასევე აგრეთვეების ნარევიები.

რეზიუმე

აღნიშნულია კალციუმის (II), მაგნიუმის (II) და ბერილიუმის (II) სორბციის პროცესების შექმნისში ანიონების AB—16 და AB—17 ეთილენდიამინტეტრაკეტორ ფორმებზე სტადიალზე pH-ის დროს (2; 6; 8; 10; 12 და 13,5) აგრეთვე ზემოაღნიშნული ელემენტების დესორციის შექმნისში ანიონების მდტა-ფორმებზე. მდტა-ის სწრაფი, ნატრიუმის ტუბოლ, ამოყვით და მდტა-ს და ასევე აგრეთვეების ნარევიები.

გამოიღებულა: შედეგები და განმარტება სორბციის და დესორციის შექმნისშენს შორის. რომელიც სწავლავს ახლავა პროცნობიერებულ აქნის შექმნული ელემენტების ქრომატოგრაფიული დაცილების პროცესები ანიონების მდტა-ფორმებზე.

F. I. BROUCHEK, L. D. DOGONADZE

CHROMATOGRAPHIC SEPARATION OF BERYLLIUM FROM CALCIUM AND MAGNESIUM ON EDTA-FORMS OF ANIONITES

Summary

On the basis of the data obtained while studying processes of beryllium-calcium and magnesium desorption from EDTA forms of anionites the methods for chromatographic separation of the mixtures «beryllium-calcium», «beryllium-magnesium» and «beryllium—calcium, magnesium» with the use

of EDTA forms of anionites AB—16 and AB—17 as sorbents have been developed and described.

Verification of these techniques on model mixtures shows their sufficient efficiency and importance for practice.

04105020

СТАТЬИ И ОТЗЫВЫ — ЛИТЕРАТУРА — КРИТИКА

04105020

1. Броучек Ф. И. Известия АН СССР, серия химическая, 2, № 4, 228 (1976).
2. Броучек Ф. И., Бершанли Л. А., Деметрашвили Р. А., Джиджаредзе Е. В., Догонадзе Л. Д., Мирзаканшвили М. В. и др. Аналитический доклад XVIII научно-техн. конф. проф.-препод. состава вузов Закавказских республик, Баку, 64, 1973.
3. Броучек Ф. И., Догонадзе Л. Д. Тезисы докл. XVIII республиканской научно-техн. конф. проф.-препод. состава ГПИ им. В. И. Ленина в работников производства, Тбилиси, ч. II, 64, 1974.
4. Броучек Ф. И., Догонадзе Л. Д. Известия АН СССР, серия химическая, 2, № 2, 181 (1976).
5. Плющев В. Е., Степина С. В., Федоров П. Н. Химия технологии редких рассеянных элементов. Часть I. Изд. «Высшая школа», 166, 172, 173, 1975.
6. Пришибил Р. Комплексоны в аналитической химии. И.-Л., М., 63, 1960.
7. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. Изд. «Химия», 158, 1970.
8. Эверест Д. Химия бериллия. Изд. «Химия», 75, 1968.
9. Новоселова А. В., Баранова Л. Г. Аналитическая химия бериллия. Изд. «Наука», 126, 1966.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

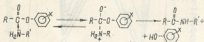
საქართველოს
 მეცნიერებათა

УДК 547.582.2

Р. Д. КАЦАРАВА, Д. П. ХАРАДЗЕ, Л. М. АВАЛИШВИЛИ, М. М. ЗААЛИШВИЛИ

СИНТЕЗ И ИК-СПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
 АКТИВИРОВАННЫХ ФЕНИЛОВЫХ ЭФИРОВ
 ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

В последние годы все возрастающее внимание исследователей, работающих в области поликонденсации, привлекает «метод активированных эфиров», позволяющий успешно синтезировать высокомолекулярные полиамиды в мягких условиях [1—3]. Суть метода заключается в том, что в результате введения электроноакцепторных групп в фенольный остаток резко возрастает реакционная способность соответствующего сложного эфира в реакции аминолита, протекающей по схеме [4]:



где X — электроноакцепторный заместитель.

Поскольку природа заместителя X определяет кислотные свойства соответствующего фенола, можно ожидать, что в реакции аминолита существует корреляция между реакционной способностью сложного эфира и pK_a фенола, на основе которого он получен. С другой стороны из литературы известно [5], что рост электроноакцепторных свойств заместителя, связанного с карбонильной группой, приводит к возрастанию в их ИК-спектрах частоты карбонильного колебания ($\bar{\nu}_{\text{CO}}$). Исходя из вышесказанного, следует ожидать корреляцию между $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ сложного эфира и pK_a соответствующего фенола.

В настоящем сообщении синтезирован ряд активированных диэфиров дикарбонных кислот и исследованы их ИК-спектры.

Структура и некоторые характеристики полученных диэфиров приведены в таблице 1; тут же приводятся значения $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ диэфиров в см^{-1} . Легко заметить отсутствие какой-либо корреляции между pK_a фенола и приведенными значениями $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ сложного эфира, что можно объяснить различным влиянием кристаллической решетки на величину карбонильного поглощения. Чтобы снять эффекты межмолекулярного взаимодействия, ИК-спектральные исследования полученных диэфиров проводили в среде органических растворителей различной природы, таких как 1,4-диоксан, хлорбензол, N,N-диметилформамид, гексаме-

тилфосфортриамид, диметилсульфоксид. Спектры снимали при комнатной температуре при концентрации раствора 0,125 моль/л. Контрольными опытами показано, что разбавление раствора не оказывает влияния на величину $\bar{\nu}_{\text{CO}}$, что свидетельствует об отсутствии межмолекулярной агрегации изученных диэфиров в среде использованных раство-

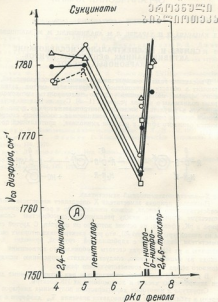


Рис. 1. А — ИК-спектры активированных диэфиров в диметил- (□), N,N-диметилформамиде (○), диметилсульфоксиде (●), гексаметилапфосфортриамиде (△). А — сукциматы, Б — адипаты, В — фталаты

рителей. Полученные результаты приведены в таблице 2 и графически представлены на рис. 1. (А, Б, В). Как видно из приведенных данных, между $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ и pK_a использованных фенолов ни в одном из изу-

ческих случаев нет линейной зависимости, и кривые носят ярко выраженный V-образный характер, причем их форма претерпевает и зависит от природы дикарбоновой кислоты, и от природы используемого растворителя. При анализе данных, приведенных в таблице 2, на

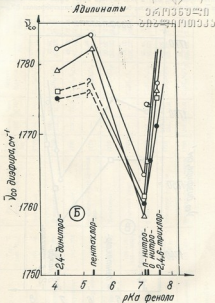


Рис. 1. В. Адиянаты

рисунке 1 (А, Б, В), обращает на себя внимание тот факт, что $\bar{\nu}_{\text{C=O}}$ о-нитрофенольных эфиров (pK_a о-нитрофенола 7,21), вопреки ожидаемому, на 5—10 cm^{-1} выше значения $\bar{\nu}_{\text{C=O}}$ полученных для п-нитрофенольных эфиров (pK_a п-нитрофенола 7,16); $\bar{\nu}_{\text{C=O}}$ диефиров, полученных на основе

наименее кислого (в данной серии) 2, 4, 6-трихлорфенола ($pK_a = 7,59$) значительно выше, чем $\bar{\nu}_{CO}$ диэфиров на основе более кислых о- и п-нитрофенолов. Аналогично $\bar{\nu}_{CO}$ бис-пентахлорфеноловых эфиров (pK_a пентахлорфенола 5,3) в ряде случаев имеет более высокие значения, чем $\bar{\nu}_{CO}$ диэфиров на основе более кислого 2,4-динитрофенола ($pK_a = 4,1$).

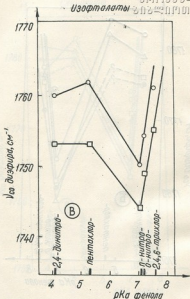


Рис. 1. В. Изопропанолаты

Однако если сравнивать диэфиры, одинаково замещенные в орто-положении, то все же наблюдается рост $\bar{\nu}_{CO}$ с увеличением (pK_a) фенола. Так, например, $\bar{\nu}_{CO}$ пентахлорфеноловых эфиров выше, чем $\bar{\nu}_{CO}$ соответствующих 2, 4, 6-трихлорфеноловых эфиров, а $\bar{\nu}_{CO}$ 2,4-динитро-

17306



Сводные анкетированные данные

№ п/п № анкеты

№ п/п	№ анкеты	Девизы	Угол, °	Пол, %	Рассказчик по анкетированию	Число детей в семье	Число детей	Число братьев и сестер	Вариант ответа	Варианты ответов			
										А	Б	В	С
1	10	Семья — это любовь	10	—	Мать	1	—	—	Самостоятельно	100	—	—	—
2	11	Семья — это любовь	10	—	Мать	1	—	—	Самостоятельно	100	—	—	—
3	12	Семья — это любовь	10	—	Мать	1	—	—	Самостоятельно	100	—	—	—
4	13	Семья — это любовь	10	—	Мать	1	—	—	Самостоятельно	100	—	—	—
5	14	Семья — это любовь	10	—	Мать	1	—	—	Самостоятельно	100	—	—	—
6	15	Семья — это любовь	10	—	Мать	1	—	—	Самостоятельно	100	—	—	—
7	16	Семья — это любовь	10	—	Мать	1	—	—	Самостоятельно	100	—	—	—
8	17	Семья — это любовь	10	—	Мать	1	—	—	Самостоятельно	100	—	—	—
9	18	Семья — это любовь	10	—	Мать	1	—	—	Самостоятельно	100	—	—	—
10	19	Семья — это любовь	10	—	Мать	1	—	—	Самостоятельно	100	—	—	—
11	20	Семья — это любовь	10	—	Мать	1	—	—	Самостоятельно	100	—	—	—
12	21	Семья — это любовь	10	—	Мать	1	—	—	Самостоятельно	100	—	—	—
13	22	Семья — это любовь	10	—	Мать	1	—	—	Самостоятельно	100	—	—	—
14	23	Семья — это любовь	10	—	Мать	1	—	—	Самостоятельно	100	—	—	—
15	24	Семья — это любовь	10	—	Мать	1	—	—	Самостоятельно	100	—	—	—
16	25	Семья — это любовь	10	—	Мать	1	—	—	Самостоятельно	100	—	—	—
17	26	Семья — это любовь	10	—	Мать	1	—	—	Самостоятельно	100	—	—	—
18	27	Семья — это любовь	10	—	Мать	1	—	—	Самостоятельно	100	—	—	—
19	28	Семья — это любовь	10	—	Мать	1	—	—	Самостоятельно	100	—	—	—
20	29	Семья — это любовь	10	—	Мать	1	—	—	Самостоятельно	100	—	—	—
21	30	Семья — это любовь	10	—	Мать	1	—	—	Самостоятельно	100	—	—	—
22	31	Семья — это любовь	10	—	Мать	1	—	—	Самостоятельно	100	—	—	—
23	32	Семья — это любовь	10	—	Мать	1	—	—	Самостоятельно	100	—	—	—
24	33	Семья — это любовь	10	—	Мать	1	—	—	Самостоятельно	100	—	—	—
25	34	Семья — это любовь	10	—	Мать	1	—	—	Самостоятельно	100	—	—	—
26	35	Семья — это любовь	10	—	Мать	1	—	—	Самостоятельно	100	—	—	—
27	36	Семья — это любовь	10	—	Мать	1	—	—	Самостоятельно	100	—	—	—
28	37	Семья — это любовь	10	—	Мать	1	—	—	Самостоятельно	100	—	—	—
29	38	Семья — это любовь	10	—	Мать	1	—	—	Самостоятельно	100	—	—	—
30	39	Семья — это любовь	10	—	Мать	1	—	—	Самостоятельно	100	—	—	—
31	40	Семья — это любовь	10	—	Мать	1	—	—	Самостоятельно	100	—	—	—
32	41	Семья — это любовь	10	—	Мать	1	—	—	Самостоятельно	100	—	—	—
33	42	Семья — это любовь	10	—	Мать	1	—	—	Самостоятельно	100	—	—	—
34	43	Семья — это любовь	10	—	Мать	1	—	—	Самостоятельно	100	—	—	—
35	44	Семья — это любовь	10	—	Мать	1	—	—	Самостоятельно	100	—	—	—
36	45	Семья — это любовь	10	—	Мать	1	—	—	Самостоятельно	100	—	—	—
37	46	Семья — это любовь	10	—	Мать	1	—	—	Самостоятельно	100	—	—	—
38	47	Семья — это любовь	10	—	Мать	1	—	—	Самостоятельно	100	—	—	—
39	48	Семья — это любовь	10	—	Мать	1	—	—	Самостоятельно	100	—	—	—
40	49	Семья — это любовь	10	—	Мать	1	—	—	Самостоятельно	100	—	—	—
41	50	Семья — это любовь	10	—	Мать	1	—	—	Самостоятельно	100	—	—	—

* χ^2 критическое по 274



ՅՈՒ-Բ.Ա.Ց. քաղաքապետարան	101-102	Ներքինի նախարարություն	1750	—	—	$C_{16}H_{14}O_2$	41,20 (98,17)	1,40 (3,84)	—	42,60 (94,01)
ՅՈՒ-ՊՊԱԿԱՅԻՆ քաղաքապետարան	103-104 (103-104-Բ)	Կարմիր լեռ	1750	20,4 (20,4)	20,4 (20,4)	$C_{16}H_{14}O_2$	40,20 (98,36)	1,40 (3,64)	—	41,60 (94,00)
Զարգացման	105-106 (105-106-Բ)	Գյուղատնտեսական նախարարություն	1750	—	—	$C_{16}H_{14}O_2$	41,20 (98,17)	1,40 (3,84)	—	—
ՅՈՒ-Ս.Ս. քաղաքապետարան	107-108	Հասարակական	1750	20,4 (20,4)	20,4 (20,4)	$C_{16}H_{14}O_2$	40,20 (98,36)	1,40 (3,64)	4,00 (9,00)	—
ՅՈՒ-Թ.Ս. քաղաքապետարան	109-110	Հասարակական	1750	20,4 (20,4)	20,4 (20,4)	$C_{16}H_{14}O_2$	40,20 (98,36)	1,40 (3,64)	4,00 (9,00)	—
ՅՈՒ-Զ.Զ. քաղաքապետարան	111-112 (111-112-Բ)	Հասարակական	1750	20,4 (20,4)	20,4 (20,4)	$C_{16}H_{14}O_2$	40,20 (98,36)	1,40 (3,64)	4,00 (11,00)	—
ՅՈՒ-Զ.Գ.Ս. քաղաքապետարան	113-114	Գյուղատնտեսական նախարարություն	1750	—	—	$C_{16}H_{14}O_2$	40,20 (98,36)	1,40 (3,64)	—	41,60 (94,00)
ՅՈՒ-ՊՊԱԿԱՅԻՆ քաղաքապետարան	115-116	Հասարակական	1750	20,4 (20,4)	20,4 (20,4)	$C_{16}H_{14}O_2$	40,20 (98,36)	1,40 (3,64)	—	41,60 (94,00)
ՅՈՒ-Պ.Ս. քաղաքապետարան	117-118	Հասարակական	1750	20,4 (20,4)	20,4 (20,4)	$C_{16}H_{14}O_2$	40,20 (98,36)	1,40 (3,64)	—	41,60 (94,00)
ՅՈՒ-Զ.Գ.Ս. քաղաքապետարան	119-120	Հասարակական	1750	20,4 (20,4)	20,4 (20,4)	$C_{16}H_{14}O_2$	40,20 (98,36)	1,40 (3,64)	4,00 (11,00)	—

фениловых эфиров выше $\bar{\nu}_{\text{C=O}}$ о-нитрофениловых эфиров. Таким образом, при наличии одинаковых орто-заместителей рост pK_a фенола все же приводит к увеличению $\bar{\nu}_{\text{C=O}}$ соответствующего сложного эфира. Для сравнения в таблице 2 приводятся также значения $\bar{\nu}_{\text{C=O}}$ несложных фениловых эфиров, которые, как и следовало ожидать, значительно ниже частот карбонильных валентных колебаний сложных эфиров на основе более кислых фенолов.

Значения $\bar{\nu}_{\text{C=O}}$ активированных эфиров

Д а т а ф и р	$\bar{\nu}_{\text{C=O}} \pm 2\text{см}^{-1}$				
	Растворитель				
	1,4-диоксан	ДМФА	ДМСО	Хлор-бензол	ГМФА
Бис-2, 4, 6-трихлорфенилсульфинат	1780	1780	1776	1780	1780
Бис-о-нитрофенилсульфинат	1774	1772	1771	1775	1775
Бис-п-нитрофенилсульфинат	1767	1763	1763	"	1768
Бис-метилхлорфенилсульфинат	1783	"	1780	1782	1781
Бис-2, 4-динитрофенилсульфинат	1778	1778	780	"	1780
Бифенилсульфинат	1760	1740	"	"	—
Бис-2, 4, 6-трихлорфенилсульфинат	1777	1776	1771	1777	1772
Бис-о-нитрофенилсульфинат	1774	1766	1766	1775	1774
Бис-п-нитрофенилсульфинат	1764	1761	6760	"	1758
Бис-метилхлорфенилсульфинат	1784	"	"	1783	1784
Бис-2, 4-динитрофенилсульфинат	1782	1776	1776	1783	1783
Дифенилсульфинат	1742	1737	—	—	—
Бис-2, 4, 6-трихлорфенилсульфинат	1761	1755	—	—	—
Бис-о-нитрофенилсульфинат	1754	1749	—	—	—
Бис-п-нитрофенилсульфинат	1750	1744	—	—	—
Бис-метилхлорфенилсульфинат	1762	1753	—	—	—
Бис-2, 4-динитрофенилсульфинат	1760	1753	—	—	—

* Не растворяется при комнатной температуре.

На основании вышесказанного можно предположить, что отсутствие линейной корреляции между pK_a фенола и $\bar{\nu}_{\text{C=O}}$ соответствующих сложных эфиров связано с различным влиянием орто-заместителей в фенильном остатке на указанные характеристики. Возможно, что высокие значения $\bar{\nu}_{\text{C=O}}$ орто-замещенных эфиров связаны не только с индукционными силами, действующими по связям, но и с влияниями пространственного поля, возникающего между электронными системами орто-заместителей и кислородного атома карбоксильной группы



где $X = -\text{Cl}, -\text{NO}_2$

(так это наблюдалось ранее для β -галогзамещенных алифатических сложных эфиров [5]) причем влияние двух орто-атомов хлора выше, чем эффект, вызванный одной орто- NO_2 группой.

Все исходные соединения очищали по стандартным методикам и их константы соответствовали данным литературы.

Синтез активированных эфиров. 0,2 моля соответствующего фенола и 0,2 моля третичного амина (например, пиридина) растворяли в 300—400 мл органического растворителя, не смешивающегося с водой (бензол, хлорбензол, хлорформ, эфир и т. д.). И-но порцию добавляли 0,1 моля дихлорангидрида дикарбоновой кислоты. Промежуточные продолжали в течение 2—3 часов. Выпавший в осадок гидрохлорид основания отфильтровывали, фильтрат удерживали в объеме на элементом испарителя, полученный продукт промывали ледяной водой и сушили.

Аналогичным образом осуществляли синтез эфиров в среде смешивающихся с водой растворителей (например, ацетон, дioxан и т. д.). В этом случае значительно упрощается процесс выделения продукта реакции — диэфиры выпадают в осадок при влипании реакционного раствора в воду со льдом. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали 2—3 раза водой и сушили. Растворители для перекристаллизации и характеристики полученных диэфиров приведены в таблице 1.

УФ-спектры соединений снимали на приборе «Spectord UV—Vis», в 1,2-дихлорэтане при концентрации раствора $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

ИК-спектры снимали при комнатной температуре на приборе «Spectord — 71 IR». В качестве стандартных использовали полосы 1601 см^{-1} и 1944 см^{-1} полистирола.

Институт физикохимии АН ГССР

Получено 07.05.1961

А. ДИМАЗИДИ, В. КИЛИДИ, Т. ДИМАЗИДИ, А. ЧАКРАБОРТИ

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АКТИВИРОВАННЫХ ЭФИРОВ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ
С ДИЭФИРАМИ

А Б С Т Р А К Т

Синтезированы и исследованы свойства активированных эфиров, полученных из бензойной и терефталовой кислот и пиридина, пиридина, 2,4-динитро-, 2,4,6-трихлор- и пентахлорбензолов. Исследованы также ингибирующая способность соединений в отношении ферментов пенициллиназы (V_{max}) и амилазы. Выводы: 1,4-диоксан, клороформ, пиридин, N,N-диметилформамид, диметилсульфоксид, диметилформамид и диметилсульфоксид, диметилсульфоксид, диметилсульфоксид и диметилсульфоксид. pK_a и V_{max} соединений зависят от их строения.

Выводы: соединения, имеющие pK_a и V_{max} значения, имеют ингибирующую способность в отношении ферментов пенициллиназы и амилазы. Выводы: соединения, имеющие pK_a и V_{max} значения, имеют ингибирующую способность в отношении ферментов пенициллиназы и амилазы.

SYNTHESIS AND IR-SPECTRAL STUDY OF ACTIVATED PHENYL ESTERS OF DICARBOXYLIC ACIDS

Summary

3671357

312301191933

A number of activated diesters of the basis of succinic, adipic, isophthalic, terephthalic acids and *o*-nitro-*p*-nitro, 2,4-dinitro, 2,4,6-trichlor and pentachlorophenols were synthesized. Their IR-spectra were studied in the region of carbonyl valent absorption ($\bar{\nu}_{\text{C=O}}$) in the medium of different solvents-1, 4-dioxane, chlorobenzene, *N,N*-dimethylformamide, dimethylsulfoxide, hexamethylphosphorotriamide. The absence of the linear correlation between acidity of phenols ($\text{p}K_{\text{a}}$) and the value of $\bar{\nu}_{\text{C=O}}$ was established. It was found that the curves of dependences of $\bar{\nu}_{\text{C=O}}$ on $\text{p}K_{\text{a}}$ are of γ -shape character and their shapes practically depend neither on the nature of dicarboxylic acid nor on the properties of the solvents used. A suggestion is made that the absence of linear correlation between $\text{p}K_{\text{a}}$ of phenol and $\bar{\nu}_{\text{C=O}}$ for the corresponding esters is caused by the effect of space field appearing between electron systems of ortho-substituent and oxygen atom of the carbonyl group.

СВОБОДНОЕ — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Overberger G. G., Sehenka J. J. *Polymer. Sci.*, 7A-1, 2875 (1969).
2. Ogata N., Sano K., Jijima K. *J. Polymer. Sci. Polymer. Chem. Ed.*, 11, 1095 (1973).
3. Катарова Р. Д., Кхарадзе Д. П., Авалишвили Л. М., Андроникова Г. Г., Зарадзиали М. М., *Высшаяшая хим.*, XXXI, № 12, 2296 (1979).
4. Meager F. M., Smith J. H., *Tetrahedr. Lett.*, 4163 (1970).
5. Б е л а н к Л., *Инфракрасные спектры сложных веществ*, Изд. «СЗ», М. (1963).
6. Hill J. W., *J. Am. Chem. Soc.*, 52, 4113 (1930).
7. Djodjevic E., Carriere F., Sekiguchi H., *C. R. Acad. Sc. Paris, C*—384, 833 (1977).
8. Imai R. M. J., *Prakt. Chem.*, 313, 389 (1970).
9. Hasegawa M., Suzuki Y., *Kogyo Kagaku Zasshi*, 68, 2441 (1965).

К. Г. ДЖАПАРИДЗЕ, В. О. АНАНИАШВИЛИ, Д. П. МАПСУРАДЗЕ,
Т. Н. НАНУКАШВИЛИ, Д. Л. ЛОЛАДЗЕ

ПОЛУЧЕНИЕ ФОТОХРОМНОГО ПОЛИМЕРА И НЕКОТОРЫХ СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА

В последнее время большое внимание уделяется созданию новых несеребряных светочувствительных веществ, в которых под действием света происходят различные фотофизические и фотохимические процессы. Такие вещества называются фотохромными. Наибольшее распространение нашли органические фотохромные материалы, обладающие рядом интересных свойств.

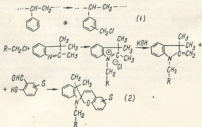
Фотохромные вещества, как правило, вводятся растворением в различные полимерные матрицы. Однако такие материалы обладают существенными недостатками, заключающимися в ограниченной растворимости фотохромных веществ в полимерной матрице, а также в их постепенном выкристаллизовывании в процессе эксплуатации.

Ряд исследований посвящен синтезу и изучению свойств полимеров, содержащих в главной или боковой цепи макромолекулы химически связанные фотохромные группы [1, 2].

Целью настоящей работы являлось получение и исследование фотохромного спирохромн-полистирола и некоторых его сополимеров.

Фотохромный полистирол был получен путем его полимераналогичных превращений. Полистирол был выбран ввиду его высокой прозрачности, хороших пленкообразующих свойств и хорошей растворимости в различных растворителях.

Первоначально в полистирол вводились хлорметальные группы, способные к дальнейшим превращениям. Затем к хлорметальным группам присоединяли основание Фишера, обрабатывали раствором щелочи и различными производными салцилового альдегида; в результате был получен полимер, обладающий фотохромными свойствами. Превращения полистирола протекали по схемам 1 и 2.



где R—радикал полистирола; S—заместитель NO₂; OCH₃; H₂.

При проведении экспериментов было выявлено, что наиболее оптимальным является содержание Cl в хлорметилированном полистироле, равное 6—7% от веса полимера. Такое содержание Cl соответствует чередованию хлорметильных групп в среднем через каждые 4—5 звеньев. При более высоком содержании Cl происходит быстрое ухудшение растворимости конечного продукта, вплоть до полного его структурирования в случае исчерпывающе-хлорметилированного полистирола (содержание Cl = 21%). Уменьшение содержания Cl ниже указанного приводит к ухудшению фотохромных свойств полимера.

Хлорметилирование полистирола осуществляли монохлордиметиловым эфиром (соотношение полистирол-эфир 1:8) с безводным ZnCl₂ в качестве катализатора при температуре 50°C. Продолжительность процесса 1 час.

Подбор условий для получения четвертичной аммониевой соли хлорметилированного полистирола с основанием Фишера показал, что оптимальными являются температура среды 70—72°C и продолжительность процесса 7—7,5 ч. Повышение температуры приводит к структурированию продукта, а понижение — к резкому уменьшению степени превращения. Взаимодействие полимера с основанием Фишера проводили при отсутствии растворителя в азотных ампулах в среде азота. После завершения реакции продукт осаждали в этаноле.

Полученную четвертичную соль полимера сначала обрабатывали 20% водным раствором KOH при 50—60°C в течение 30 минут, удаляли избыток щелочи, а затем добавляли концентрированный спиртовой раствор одного из проинвальных салицилового альдегида (3-нитро-, 3,5-динитро-, 5-нитро-3-метоксисалицилового альдегида) при 80—90°C в течение 30 минут.

Таблица 1
Некоторые свойства синтезированных продуктов

Название продукта	содержание Cl, %	содержание N, %	алдегид	λ макс. пленки в видимой области спектра УФ-облучения, мμ
Хлорметилированный полистирол	4,35	—	—	—
ФХ полистирол	следи	3,29	3-нитросалициловый	600
—	следи	4,68	3,5-динитросалициловый	560
—	следи	3,17	3-нитро-, 5-метоксисалициловый	595
Сополномер 4-гидроксибензил хлористого со спирта	5,73	—	—	—
ФХ сополномер	следи	3,08	3-нитросалициловый	600
Сополномер 4-гидроксибензил хлористого с метилометакрилатом	5,32	—	—	—
ФХ сополномер	следи	2,84	3-нитросалициловый	595
—	следи	3,67	3,5-динитросалициловый	520

В качестве растворителя во всех случаях применялся дioxан, осадителя — этанол.

Очищенный от примесей и высушенный продукт представлял собой хорошо растворимый в различных растворителях, пленкообразующий, прозрачный полимер, обладающий фотохромными свойствами.

Некоторые характеристики промежуточных продуктов и фотохромного полистирола даны в таблице 1.

Представляло несомненный интерес получение мономера, в данном случае стирола, содержащего хлорметильную группу, так как это позволяло бы получать различные сополимеры, способные к превращению в фотохромный полимер, а изменением соотношения придавать конечному полимеру требуемые свойства, такие как эластичность, прозрачность, адгезию и т. д.

Такой мономер, — 4-этилен-бензил хлористый, был получен по методике, описанной в литературе [3].

Радикальной сополимеризацией указанного мономера со стиролом, метилметакрилатом, бутилметакрилатом были получены сополимеры с различным молярным соотношением сомономеров. В качестве инициатора применяли перекись бензоила.

Как и следовало ожидать, сополимеры легко превращались в фотохромный полимер в условиях, описанных выше.

Введение в состав сополимера метилметакрилата вызвало повышение полярности среды, окружающей фотохромные группы, в результате чего конечный полимер повел себя при облучении УФ-светом аналогично твердому раствору спирохромов в полиметилметакрилатной матрице.

Применение в качестве сомономера бутилметакрилата повышало эластичность фотохромного сополимера.

Некоторые свойства сополимеров даны в таблице 1.

Институт химической АН ГССР

Получено 26.08.1980

A. KAVRASHVILI, Z. MAMUKHOSSELI, Z. KALASHVILI, G. SHALVASHVILI, S. SHALVASHVILI

MOLECULAR WEIGHTS AND VISCOSITIES OF STYRENE COPOLYMERS WITH CHLOROMETHYL GROUPS

საზღვრები

პოლიმერის პოლიმერანალოგიური გარდაქმნების გზით მიღებული ფოტოქრომული პოლიმერია.

სინთეზირებულია 4-ეთილენ-ბენზილ-ქლორიდის თანამონომერები მეთილმეტაკრილატთან, ბუტილმეტაკრილატთან და სტიროლთან. ამ თანამონომერების პოლიმერანალოგიური გარდაქმნების გზით მიღებულია ფოტოქრომული თვისებების მქონე პოლიმერები.

თანამონომერების ცვლით შესაძლებელია ეარეველორობო პოლიმერის ასეთი თვისებები, როგორცაა ადგენა, ელასტიკობა და სხვ.

K. G. DJAPARIDZE, V. O. ANANIASHVILI, D. P. MAISURADZE,
T. I. NANUCASHVILI, D. L. LOLADZE

OBTAINING OF A PHOTOCROMIUM POLYMER AND OF SOME STYRENE COPOLYMERS

Summary

A polymer with photochromium properties was obtained by polymer analogues conversions.

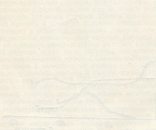
First chloromethyl groups are introduced into polystyrene and Fisher base is added to them. The obtained quarternary salt of polymer is treated first

by KOH solution then by a solution of one of salicylic aldehyde derivatives (5-nitro, 3,5-dinitro; 5-nitro-3-methoxyn of salicylic aldehydes). Purified from impurities and dried product is a film like transparent polymer changing its colour at UV-irradiation.

To control the polymer properties copolymers 2,4-dihydroxybenzyl chloride with methacrylate, butylmethacrylate and styrene were obtained. They can be converted to photochromium copolymers by the above mentioned method.

СОДЕРЖАНИЕ — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Smets, G. Pure Appl. Chem. 50, 1 (1978).
2. Ермакова В. Д., Арсенов В. Д., Червашин М. И., Киселева П. П. Ученые записки, 46, 292, (1977).
3. Муллоева К. М., Канд. дисс., Ташкентский политехнический институт, Ташкент 1978.



ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.183.5

С. С. ХВОЩЕВ

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЭНЕРГЕТИКИ АДСОРБЦИИ
 ЦЕОЛИТАМИ

ПРОБЛЕМА ИДЕНТИЧНОСТИ ОБРАЗЦОВ ЦЕОЛИТОВ

Накопленный к настоящему времени экспериментальный материал по теплотам адсорбции газов и паров цеолитами весьма обширен, но неравноценен и во многих случаях данные, полученные разными авторами для одних и тех же систем цеолит-адсорбат, плохо согласуются между собой. В качестве примера на рис. 1 приведены результаты измерений теплот адсорбции N_2 цеолитом NaX [1—3]. Как видно из рис. 1 расхождение между экспериментальными данными, полученными разными авторами, касается не только собственно величин теплот адсорбции, но и даже общего направления изменений с ростом запов-

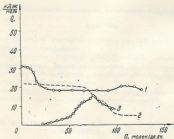


Рис. 1. Зависимость теплот адсорбции от заполнения по данным разных авторов [1—3]

нения. Недавно были опубликованы новые экспериментальные данные [4—6] по теплотам адсорбции CO_2 цеолитами разных структурных типов. Изотермы теплот адсорбции, полученные в этих работах, столь необычны для физической адсорбции и настолько отличаются от данных, полученных ранее [7—9], что вряд ли целесообразно их в настоящее время даже обсуждать.

Помимо обычных трудностей, характерных для адсорбционных измерений, существует ряд специфических причин, обуславливающих часто наблюдающуюся невоспроизводимость результатов измерений теплот адсорбции цеолитами. Среди этих причин следует в первую очередь назвать неполную идентичность образцов, используемых в различных факторах.

Далеко не во всех случаях опубликованные [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9] данные сопровождаются точными сведениями о химическом составе исследованных образцов. Часто авторы ограничиваются лишь упоминанием типов или промышленных марок цеолитов, не указывая при этом химического состава. Между тем, небольшие различия в содержании катионов разной природы в ионообменных формах цеолитов, наличие сверхстехиометрических щелочей или, напротив, некоторого дефицита катионов, возникающего обычно при отмывке, примеси (особенно примеси поливалентных металлов), а также различия в числе катионов в элементарной ячейке цеолита, обуславливаемые различной отношением SU/AI в решетке, могут привести к существенным изменениям теплот адсорбции. Достаточно сказать, что введение в цеолит NaX некоторого количества ионов Ag^+ приводит к почти трехкратному росту теплоты адсорбции CO в области небольших загрузок [10].

С другой стороны, в пределах одного и того же структурного типа цеолитов образцы даже очень близкого состава могут существенно различаться по адсорбционным свойствам. Известно, например, две модификации синтетического Na -морданита — узкопористый и широкопористый [11]. При практически одинаковых химических составах синтетических шабазитов, полученных в натриево- и калиевоалюмосиликатных системах, их молекулярно-ситовые характеристики заметно различаются [12, 13]. По-видимому, среди цеолитов одного и того же структурного типа могут встречаться образцы, кристаллические решетки которых деформированы в разной степени или включают разного рода дефекты в нарушении ближнего порядка. Нельзя исключать и того, что ионообменные катионы в цеолитах близкого состава могут занимать различные позиции в решетках, поскольку известно, что в определенных условиях катионы изменяют свои позиции. Цеолиты одного и того же состава, но с разным распределением катионов по позициям в кристаллической решетке могут быть получены искусственным путем, в частности, при использовании эффекта Спилларда-Чалмерса [14]. Распределение катионов в элементарных ячейках гетерононных форм цеолитов может, по-видимому, зависеть и от того, в каком порядке эти катионы вводятся в решетку. Так, в [15] показано, что одинаковый химический состав еще не определяет одинаковую каталитическую активность иттриевых, частично декатионированных цеолитов типа Y . Существенное значение имеет порядок введения иона иттрия и аммония.

Тонкие структурные различия (как и присутствие небольших примесей), как правило, не могут быть выявлены с помощью обычных рентгеновских методов исследования поликристаллических материалов и, наоборот, рентгеноаморфность цеолита не является еще доказательством необратимой деструкции решетки, но может указывать лишь на ее необычно сильную деформацию. Так бариевые формы цеолитов типа A рентгеноаморфны, но полученные из них обратным обменом иттриевые формы вполне кристаллически [16]. По-видимому, надежная идентификация цеолитов может быть осуществлена лишь при использовании комплекса экспериментальных методов — рентгеновских, спектральных, адсорбционных.

Идентификация цеолита представляет серьезные затруднения и в том случае, когда неизвестна предыстория данного образца. В зависимости от условий химического модифицирования (ионный обмен, де-

катионирование) могут быть получены образцы, довольно резко различающиеся по свойствам, но близкие по составу. Так в [17—19] показано, что состояние катионов некоторых переходных металлов (Cu^{2+} , Ni^{2+}) в цеолитах может быть существенно различным для образцов, полученных в разных условиях ионного обмена. При этом катионы этих металлов стабилизируются в каркасе цеолита как в виде членированных ионов или слабых магнитных ассоциатов, так и в виде сильных ассоциатов, включающих внутрештоточный кислород, а также в виде окисной фазы металла на внешней поверхности кристаллов. Различия в соотношениях указанных форм стабилизации катионов в решетке определяют и различия в адсорбционных (и каталитических) свойствах соответствующих образцов. Так в [20] установлено, что если при обмене отсутствует гидролиз катионов Ni^{2+} , адсорбция CO на цеолитах NiY не сопровождается окислением CO , тогда как при адсорбции CO на цеолитах NiY , приготовленных в условиях, способствующих гидролизу катионов, даже при низких температурах (173 К) наблюдается образование карбонатно-карбоксилатных структур и CO_2 с одновременным восстановлением Ni^{2+} до Ni^+ , что связывается авторами [20] с присутствием внутрештоточного кислорода.

В последнее время широкое распространение получили методы ионного обмена с промежуточным прогреванием. Такой прогрев способствует получению ионных форм с высокой степенью замещения на некоторые катионы [21]. Однако, прогрев часто проводят при весьма высоких температурах (вплоть до 700°C), что может приводить к частичному разрушению образца, поскольку термостабильность цеолитов во многих случаях довольно резко зависит от их состава.

Контроль сохранности кристаллической решетки приобретает особое значение при работе с декатионированными цеолитами, а также с цеолитами, содержащими переходные металлы, поскольку их термостабильность меняется в широких пределах в зависимости от химического состава и условий подготовки. Цеолиты перед измерениями часто дегидратируют в вакууме при $800\text{--}900\text{ К}$. При этом обычно указывают, что, судя по рентгеновским данным, образцы в этих условиях не теряют кристаллическости. Это не является, однако, достаточным основанием для заключения о том, что не произошло частичной деструкции решетки, т. е. с ростом числа циклов «дегидратация — гидратация» адсорбционная емкость декатионированных цеолитов может снижаться. Лишь в тех случаях, когда предельные адсорбционные объемы декатионированных цеолитов по отношению к малым молекулам и, прежде всего, по отношению к молекулам H_2O , количественно соответствуют величинам для исходных Na-форм, можно утверждать, что заметное разрушение решетки отсутствует. Такого рода сопоставления, однако, практически никогда не делаются при исследовании адсорбции и тем лет адсорбции на декатионированных цеолитах. Даже если есть полная уверенность в том, что в процессе термообработки декатионированного цеолита заметное разрушение решетки не имело места, нельзя исключать возможности определенных локальных изменений структуры. Как впервые было показано в [22], при определенных условиях термообработки кристаллов фюзитов часть атомов алюминия выходит из тетраэдров $[\text{AlO}_4]^-$ и располагается в виде катионов Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ или $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ в больших полостях фюзитов (при этом получают так называемые ультрастабильные формы). Такая перестройка приводит, естественно, к значительным изменениям химии поверхности внутрикристаллических полостей цеолитов, а, следовательно, может приводить к изменениям их адсорбционных свойств. Полностью исключить выход алюминия из тетраэдров при термообработке доволь-

но трудно, и авторы [23] поэтому считают, что для глубоко декатнированных фоказитов этот процесс практически во всех случаях должен иметь место.

С другой стороны, изменение условий термообработки приводит к изменению общего числа и состояния протонов в их интракристаллических полостях. Если температуры вакуумированной обработки сравнительно низка, цеолит, как правило, удерживает значительное количество молекулярной воды. Остаточные молекулы H_2O не только экранируют наиболее активные адсорбционные центры, а могут радикально изменить молекулярно-ситовые свойства цеолита, блокируя окна интракристаллических полостей, как это имеет место, например, в случае цеолита NaA [24]. Вместе с тем, присутствием небольших количеств H_2O может заметно изменять распределение ионообменных катионов между различными позициями в решетке. В частности, в случае фоказитов с целочисленными катионами рост содержания H_2O до 10—12 мол./мл. яч. ведет к переходу части катионов из гексагональных призм в кубооктаэдры цеолитов [25].

В некоторых случаях изменения положений катионов в решетке, происходящие по мере дегидратации, резко влияют на теплоты адсорбции. Так, обрабатывая фоказиты, содержащие ионы Nd^{3+} , в токе гелия или воздуха при 500°C, авторы [26, 27] наблюдали, что теплоты адсорбции C_2H_6 и CO , вычисленные из газохроматографических данных, постепенно снижались с ростом продолжительности термообработки, достигая постоянных значений лишь после 12—16 часов прогрева. Эти постоянные значения были в 1,5—2,0 раза ниже теплот адсорбции, найденных после прогрева в течение 4-х часов. По мнению авторов [26, 27] это свидетельствует о том, что при дегидратации исследованных ими цеолитов, идет медленный процесс перехода ионов Nd^{3+} из больших полостей цеолитов, где они доступны молекулам адсорбата, в кубооктаэдры, т. е. в позиции, недоступные для большинства адсорбатов. Близость постоянных значений теплот адсорбции C_2H_6 на цеолите $NdNaY$ и на частично декатнированном цеолите [26], в общем, подтверждает эти представления. В то же время прогрев цеолита $NdNaY$ при 750°C приводит к резкому росту теплоты адсорбции C_2H_6 , что, как предполагается в [26], связано с обратным выходом Nd^{3+} из кубооктаэдров в большие полости при очень высоких степенях дегидратации.

При высоких температурах термообработки декатнированных цеолитов и цеолитов, содержащих поливалентные катионы, наряду с процессом дегидратации развиваются и процессы дегидроксилирования, приводящие к изменению соотношения протонодонорных и электроакцепторных центров в решетке, и это может проявляться в существенных изменениях адсорбционных свойств таких цеолитов. В качестве примера можно сослаться на данные [28], согласно которым удерживаемый объем C_2H_6 на декатнированном фоказите растет с ростом температуры термообработки от 550° до 600°C, тогда как удерживаемый объем C_2H_6 снижается. Авторы [28] предполагают, что бензол адсорбируется преимущественно на апротонных центрах, число которых растет при дегидроксилировании, а этилен взаимодействует в основном с протонными центрами.

Существенное влияние на состояние поверхности интракристаллических полостей и каналов цеолитов, а следовательно, и на их адсорбционные свойства может оказывать и среда, в которой осуществляется дегидратация цеолита. Так, прогревание цеолитов на воздухе может сопровождаться поглощением из воздуха некоторого количества CO_2 с образованием в полостях цеолитов весьма стабильных карбонатов или карбоксилатов [29]. Для декатнированных форм цеолитов, а также, по-видимому, и для некоторых цеолитов с поливалентными

катионами, термообработка на воздухе или в парах воды способствует выходу части алюминия из тетраэдров [33]. В случае цезия с катионами переходных металлов термообработка в окислительной или восстановительной атмосфере приводит к изменению валентного состояния катионов, в частности, к их восстановлению до металла с последующей миграцией атома металлов к внешней поверхности кристаллов цеолитов (см. обзор [30]).

Наконец, некоторые структурные изменения могут происходить и в кристаллах цеолитов и в процессе самой адсорбции. В [31] показано, что длительное выдерживание некоторых цеолитов — NaY и NaX при повышенных температурах приводит к постепенному снижению адсорбционной емкости, что связывается авторами с процессом миграции катионов в этих условиях. Процессами миграции катионов в решетке цеолитов могут объясниться, по мнению автора [32], и своеобразные изменения состояния адсорбата, найденные им при исследовании адсорбции C_2H_2 на цеолите NaY и CO_2 — на цеолите HY при -80°C . Как видно из рис. 2, после откачки при 300°C изотерма адсорбции C_2H_2 имеет волнообразный характер по отношению к оси давлений и при достижении некоторого давления (соответствующего точке 3 на рис. 2) наблюдается самопроизвольная десорбция части адсорбированного вещества и устанавливается новое состояние равновесия. После завершения этого процесса может быть измерена равновесная изотерма адсорбции, которая, как видно из рис. 2, идет заметно ниже первоначальной. Первоначальный же участок изотермы (до точки 3) может быть воспроизведен после откачки при 300°C и, следовательно, процесс является обратимым.

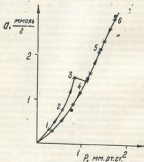


Рис. 2. Изотерма адсорбции этилена

Следует заметить, что сама возможность структурных изменений (прежде всего миграция катионов в процессе адсорбции) обуславливает одну из принципиальных отличий цеолитов от других адсорбентов. До сих пор естественно казалось предположение, что активные центры локализованы (закреплены) на поверхности адсорбента, и примени-

тально к «обычным» адсорбентам это, по-видимому, справедливо. Когда же исследуется адсорбция на цеолитах, такое допущение становится неравномерным, поскольку катионы, которые обычно занимают активными центрами, могут в некоторых случаях заменять свои положения в решетке в процессе адсорбции. Это приводит к серьезным изменениям как с точки зрения общего понимания адсорбционного процесса, так и в смысле его термодинамического описания в таких случаях. Становятся бессмысленными, например, простые расчеты термодинамических функций адсорбированного вещества, поскольку они обычно основаны на допущении неизменности соответствующих параметров адсорбента.

Институт химии
АН СССР, г. Ленинград

Получено 05.04.1981

№ 13738330

ფორმალური კლასიფიკაცია: 66.04.01, 66.04.02, 66.04.03, 66.04.04, 66.04.05, 66.04.06, 66.04.07, 66.04.08, 66.04.09, 66.04.10, 66.04.11, 66.04.12, 66.04.13, 66.04.14, 66.04.15, 66.04.16, 66.04.17, 66.04.18, 66.04.19, 66.04.20, 66.04.21, 66.04.22, 66.04.23, 66.04.24, 66.04.25, 66.04.26, 66.04.27, 66.04.28, 66.04.29, 66.04.30, 66.04.31, 66.04.32, 66.04.33, 66.04.34, 66.04.35, 66.04.36, 66.04.37, 66.04.38, 66.04.39, 66.04.40, 66.04.41, 66.04.42, 66.04.43, 66.04.44, 66.04.45, 66.04.46, 66.04.47, 66.04.48, 66.04.49, 66.04.50, 66.04.51, 66.04.52, 66.04.53, 66.04.54, 66.04.55, 66.04.56, 66.04.57, 66.04.58, 66.04.59, 66.04.60, 66.04.61, 66.04.62, 66.04.63, 66.04.64, 66.04.65, 66.04.66, 66.04.67, 66.04.68, 66.04.69, 66.04.70, 66.04.71, 66.04.72, 66.04.73, 66.04.74, 66.04.75, 66.04.76, 66.04.77, 66.04.78, 66.04.79, 66.04.80, 66.04.81, 66.04.82, 66.04.83, 66.04.84, 66.04.85, 66.04.86, 66.04.87, 66.04.88, 66.04.89, 66.04.90, 66.04.91, 66.04.92, 66.04.93, 66.04.94, 66.04.95, 66.04.96, 66.04.97, 66.04.98, 66.04.99, 66.04.100

ცეოლიტების სიმკვების ადორბირების პრობლემა

რეზიუმე

განალიზებულია ექსპერიმენტული მონაცემების არათანხაობის მიზეზები, რაც ხშირად ელინდება ხოლმე ცეოლიტების ადორბირებულ თვისებათა შესწავლის დროს.

გამოიღებოდა ცეოლიტების სიმკვების ქიმიურ შედგენილობათა შორის მცირე განსხვავებებსა და მათი არასრული სტრუქტურული იდენტურობის, აგრეთვე ქიმიური მოდიფიკაციებისა და დეჰიდრატაციის პრობლემების შესწავლებული გეგმები.

S. S. KHVOSCHEV

SOME FEATURES OF ENERGETICS OF ADSORPTION BY ZEOLITES

Problem of identity of zeolite samples

Summary

The reasons of frequently observed discrepancies of the results of experiments on adsorption properties of zeolites are discussed. A potential effect of small differences in the chemical composition and not complete structural identity of samples as well as the conditions of chemical modification and dehydration on their adsorption properties are considered.

As a rule, fine structural differences cannot be found by means of the conventional X-ray methods of studies of polycrystalline materials, while roentgen-amorphism of zeolite is not an evidence of the irreversible lattice destruction, showing only its extraordinary strong deformation.

The identification of a zeolite is also very difficult when the prehistory of a given sample is unknown.

The medium in which dehydration takes place can considerably affect the state of the surface of intracrystalline voids and channels of zeolites and hence their adsorption properties.

Structural changes can also occur in zeolite crystals in the course of the very adsorption.

The possibility of structural changes distinguishing zeolites from adsorbents results in great difficulties in the sense of the general understanding of the adsorption process and in the thermodynamical description of the latter.

СООБЩЕНИЯ — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Васько Л. А., Сергачевский В. В. Изв. АН СССР, сер. хим., 6, 1248 (1975).
2. Rouquerol F., Parlyka S., Rouquerol J. *Thermochim. Colloq. Intern. CNRS*, 201, 547, (1972).
3. Dupont-Pavlovsky N., Bastick J. *Bull. Soc. Chim. France*, 1, 24, (1970).
4. Cartraud P. *Thermochim. Acta*, 16, 2, 197 (1976).
5. Cartraud P., Coignet A., Chauveau B. *Molecular sieves*, II, Amer. Chem. Soc. Symp. Ser. 40, Washington, 367 (1977).
6. Cartraud P., Chauveau B., Bernard M., Coignet A., *J. Therm. Anal.*, 1, 51 (1977).
7. Barrer R. M., Coughan B. *Molecular sieves*, London, 233 (1968).
8. Агулов Н. Н., Аристов Б. Г., Киселев А. В., Курдюкова Л. Я. *ЖФХ*, 43, 10, 2678 (1968).
9. Хомен С. С., Жданов С. П. Изв. АН СССР, сер. хим., 10, 2143, (1975).
10. Дмитриев О. М., Киселев А. В., Минеева Л. В., Муртаев Г. Г., Попова Г. Л., Шубаева М. А. *Кислоты и катализ*, 5, 15, 4, 988 (1974).
11. Sand L. B. *Molecular sieves*, London, 71 (1968).
12. Жданов С. П., Вунтарь-Самулевич Н. Н., Овсенко М. Е. *ДАН СССР*, 161, 2, 384 (1965).
13. Склизин В. Е., Хомен С. С., Жданов С. П. Изв. АН СССР, 1, 19 (1970). 14.
14. Lai P. P., Rees L. V. *J. Chem. Soc. Farad. Trans.*, 1, 72A, 1809 (1976).
15. Росоловская Е. Н., Толчанов К. В., Жаворонков М. Н., Рознов О. Н., *ДАН СССР*, 190, 3, 610 (1970).
16. Sherry H. S. *J. Phys. Chem.*, 70, 4, 1332 (1966).
17. Боресков Г. К., Бобров Н. Н., Максимов Н. Г., Ануфриенко В. Ф., Нова К. Г., Шестакова Н. А. *ДАН СССР*, 201, 887 (1971).
18. Максимов Н. Г., Ануфриенко В. Ф., Нова К. Г., Шестакова Н. А. *Ж. структур. химия*, 13, 1020 (1972).
19. Максимов Н. Г., Нова К. Г., Ануфриенко В. Ф., Кузнецова П. Н., Бобров Н. Н., Боресков Г. К., *ДАН СССР*, 217, 1, 135 (1974).
20. Бобров Н. Н., Давыдов А. А., Нова К. Г. *Кислоты и катализ*, 16, 5, 1272 (1975).
21. Maher P. K., McDaniel C. V. *pat. USA*, № 3402966, 1968.
22. McDaniel C. V., Maher P. K., *Molecular Sieves*, London, 185 (1968).
23. Jacobs P., Uytterhoeven J. B. *J. Catalysis*, 23, 3, 193 (1971).

О. Г. ШЕКЛАВРИ, А. Ш. АВАЛИАНИ, Л. В. МАСУРАШВИЛИ, М. А. ХОПЕРИЯ

ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ ФТОРИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЦИРКОНИЯ НА ФОНЕ РАСПЛАВА KCl-NaCl

В предыдущей работе [1] на основании осциллополюрографических измерений была предложена схема процесса электровосстановления ZrF_4^{2+} . Целью настоящих исследований являлась проверка применимости предложенной схемы и получение дополнительной информации об электрохимических свойствах комплексного аниона ZrF_4^{2-} .

Поляризационные измерения проводились в трехэлектродной ячейке. Микрокатод (торец виланного в тугоплавкое стекло перополлимера) поляризовался в стационарном потенциодинамическом режиме относительно связанного электрода сравнения.

В первую очередь следует отметить наличие двух волн на вольтграммах, соответствующих восстановлению как ZrF_4^{2+} , так и ZrF_4 . При этом первая волна процесса электровосстановления ZrF_4^{2+} характеризуется низкой воспроизводимостью, а соответствующая плотность предельного тока не растет пропорционально концентрации введенных в расплав ZrF_4^{2+} (рис. 1). Рассчитанные из экспериментальных данных значения i_p/nFC являются заниженными по сравнению с диффузионными

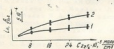


Рис. 1. Зависимость $i_p - C_{ZrF_4^{2+}}$ процесса электровосстановления (1 — первая волна, 2 — вторая волна) в стационарном потенциодинамическом режиме поляризации на фоне расплава KCl-NaCl, $t = 700^\circ C$

ми константами (табл. 1). Эти особенности соответствуют данным, приведенным в [1], и аналогичны [2], что подтверждает предложенную схему электродного процесса с участием фторидного комплекса с предшествующей химической стадией.

Таким образом, в общем случае при изучении процесса электровосстановления сложных фторсодержащих комплексов, участвующих в гомогенных равновесиях, следует учитывать возможное влияние предшествующей реакции диссоциации на скорость электродного процесса в целом.

В области потенциалов первой волны электрохимически активная форма образуется в результате сопряженной химической реакции.

Анализ стационарных вольтрограммы проводился с помощью известных вольтрографических соотношений. На рис. 2 видно, что вольтрограммная характеристика электродного процесса с участием ZrF_4 описывается уравнением, учитывающим необратимость стадии переноса заряда. Величина αn , определенная из графической зависимости $\varphi - \lg \frac{i}{i_0 - i}$, составляет 0,70. Если допустить, что $n=2$, тогда $\alpha n = 0,35$.

Значения поперечных кинетических констант скорости восстановления ZrF_4 в стационарном потенциодинамическом режиме поляризации на фоне расплава KCl—NaCl, $t=700^\circ\text{C}$

C × 10 ³ мол/см ³	i × 10 ⁴ А/см ²	K ₀ = $\frac{i_0}{nFC} \times 10^3$ см/сек			
		n=1	n=2	n=3	n=4
4	2,7	7,0	3,3	2,3	1,7
8	4,0	5,2	2,6	1,7	1,3
12	4,5	4,9	1,9	1,3	1,0
16	5,0	3,2	1,6	1,1	0,8
20	5,5	2,8	1,4	0,9	0,7
24	5,7	2,5	1,2	0,8	0,6
28	6,0	2,2	1,1	0,7	0,6

что близко к значению аналогичного коэффициента для TiF_4 [3], имеющего сложную структуру. Вторая волна, очевидно, соответствует второй ступени восстановления, после которой следует волна, обуслов-

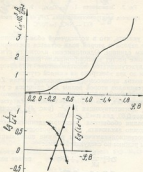


Рис. 2. Анализ вольтрограммы процесса электровосстановления ZrF_4 на фоне расплава KCl—NaCl, $t=700^\circ\text{C}$.

ленная восстановлением комплекса и осложненная каталитическим эффектом [1, 4]. В результате этого предельный ток не достигается.

Для подтверждения вышесказанного рассуждения о механизме электродного процесса с сопряженной химической реакцией [3] проанализированы также стационарные вольтамперные характеристики катодного процесса с участием ZrF_4 . Для данного случая на вольтамперограмме наблюдается наличие двух соизмеримых волн. При этом первая волна формируется в области потенциалов первой волны катодного процесса с участием ZrF_6^{2-} . Это, в свою очередь, указывает на применимость предложенной схемы [3] процесса электровосстановления комплексного аниона. В данном случае скорость электродного процесса растет пропорционально введенной концентрации ZrF_4 . Это указывает на то, что при данных потенциалах скорость электродного процесса подчиняется закономерностям диффузионной кинетики.

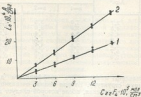


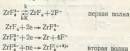
Рис. 3. Зависимости 1. $i_0 = C_{ZrF_4}$, 2. $i_0 + i_1 = C_{ZrF_4}$ процесса электровосстановления ZrF_4 на фоне расплава $KCl - NaCl$, $t = 700^\circ C$

Следует указать, что в исследуемой области концентрации соотношение высот первой и второй волн остается постоянным и приблизительно равным единице. Одновременно плотность суммарных предельных токов тоже растет пропорционально концентрации ZrF_4 , что указывает на двухступенчатое восстановление тетрафторида циркония с потреблением по два электрона на каждой ступени.

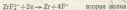
Вторая волна процесса электровосстановления ZrF_4 формируется в районе потенциалов второй волны для процесса с участием ZrF_6^{2-} .

Анализ вольтамперной характеристики катодного процесса восстановления показывает, что она тоже описывается тем же уравнением, что и волна, соответствующая ZrF_6^{2-} (рис. 4). Рассчитанное значение α_p составляет 0,60, для $n = 2$, $a = 0,30$.

На основании обобщения вышесказанного экспериментального материала можно заключить, что электровосстановление ZrF_6^{2-} в стационарном потенциодинамическом режиме поляризации происходит в кинетическом режиме по следующей схеме:



Процесс электровосстановления ZrF_4 протекает в диффузионном режиме двухступенчато:



Используя калибровочные зависимости $i_p - C_{ZrF_4}$ и $i_p - C_{ZrF_2^{\cdot -}}$ можно рассчитать константу устойчивости продукта разложения электроосновной реакции:

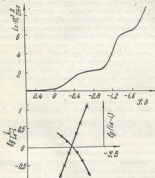


Рис. 4. Анализ вольтграммы процесса электровосстановления ZrF_4 на фоне расплава $KCl-NaCl$, $t = 700^\circ C$.



Рассчитанное значение после математической обработки с доверительной вероятностью 0,95 составляет $(5,8 \pm 2,0) \cdot 10^6 \text{ см}^2/\text{моль}^2$.

Наститут неорганической химии и
электрохимии АН СССР

Получено 05.05.1981

Л. ПИЩЕВНИКОВ, А. ЗИЗЕНКО, М. КОЗЛАЧЕНКО, В. КУРБАЛОВ

ОБРАЗОВАНИЕ НЕСТАБИЛЬНОГО ПРОМЕЖУТОЧНОГО ПРОДУКТА ПРИ ЭЛЕКТРОРЕДУКЦИИ ZrF_4 В РАСТВОРЕ

Аннотация

Исследована реакция восстановления ZrF_4 в расплаве $KCl-NaCl$ при $700^\circ C$. Показано, что в процессе восстановления ZrF_4 образуется промежуточный продукт $ZrF_2^{\cdot -}$, который является неустойчивым и разлагается на Zr и F^- .

საინანი ელექტროფულ პროცესებს სტაციონარული კონცენტრაციული მახასიათებლების ანალიზი ვარაუდობს, რომ იმავე შემთხვევაში პარალელური შედარებითი პოტენციალების ინტერვალში შედარებითი კონცენტრაციის განსაზღვრა ხორციელდება ციკლონების ტეტრაფლუორიდზე. ასევე ფარის რეპარაციისთვის ელექტროფლუორინაცია ხდება იმ სფერებზე, რომლებზეც ელექტრონების გადახლეჩა მოითხოვს სფერებზე. ZrF_4 -ის აღდგენის პროცესი სინთეზის ენობილდება დიფუზიური კინეტიკის განმარტებით.

ტეტრაფლუორიდის აღდგენის ფარის პროცესის პარალელურ სფერებს წინ უსწრებს ქიმიური სტადია — კომპლექსის აგრძელო დისოციაციო ელექტროფლუორინაციის მიმდინარეობის კინეტიკის რეგონში. აგრძელო დისოციაციის სტადია, რომლის შედეგითაც ხდება ელექტროფლუორინაციის ნაწილადების (ZrF_4 -ის) წარმოქმნა, მიმდინარეობს სარტელო სფეროთ. ასე შეეძლება ელექტროფლუორინაციის შეიჯ სფერებს, იგი გარდელადება კომპლექსური ანიონის აღდგენით და კატალიტიური ეფექტით.

ფრტადდება განმარტებული იმ გარემოებაზე, რომ ციკლონების ფრტადება კომპლექსის ელექტროფლუორინაციის ფარის სტაციონარული პირობებში სეპარირი შეიძლება ქიმიური რეაქციის ელექტროფულ პროცესზე გავლენის შედეგობისში მიღება.

O. G. TSIKLAURI, A. SH. AVALIANI, L. V. MASURASHVILI, M. A. KHOPERIA

THE ELECTRORESTORATION OF FLUORIDE COMPLEXES OF ZIRCONIUM AGAINST THE BACKGROUND OF $KCl-NaCl$ MELT

Summary

Cathode processes with ZrF_7^{2-} and ZrF_4 were studied in stationary potentiodynamic regime of polarization.

The analysis of voltamper characteristics of electrode processes shows that in both cases the internal two electrons reduction is carried out on ZrF_4 . Moreover, the electrorestoration of tetrafluoride is going in two stages in diffusion regime.

The second stage is complicated by the restoration of complex anion and by catalytic effects.

For the first time the attention in this work is paid to necessity of considering the influence of attended chemical reaction on electrode process while the electrorestoration of fluoride complex of Zirconium.

შეხვედრის — ლიტერატურა — REFERENCES

1. Циклаური О. Г., Шалова В. Н., Двали Н. В., Вачейшвили Н. С. Сообщения АН ГССР, 97, № 2, 349 (1976).
2. Авалანი А. Ш., Циклаური О. Г., Шалова В. Н., Двали Н. В., Сообщения АН ГССР, 92, № 3, 449 (1976).
3. Циклаური О. Г., Авалანი А. Ш., Двали Н. В. сб. «Материалы второй республиканской конференции молодых ученых», т. 1, Тбилиси, 95 (1976).
4. C. W. Mellor and S. Senderoff, J. Electrochemical Society, 113, № 1—3, 60 (1966).

საქართველოს
 მეცნიერებათა
 აკადემიის
 სსრ-ის
 სსრ-ის

УДК 536.63

Т. Д. АВАШИДЗЕ, Д. Ш. ЦАГАРЕШВИЛИ

**РАСЧЕТ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ТЕПЛОЕМКОСТЕЙ
 НОВЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ
 СОЕДИНЕНИЯ ПО ИХ СТАНДАРТНЫМ ТЕПЛОЕМКОСТЯМ**

К настоящему времени известен ряд методов [1—7] приближенного расчета высокотемпературных ($T > 298$ К) теплоемкостей (C_p) кристаллических неорганических веществ, в основе которых лежат различные аппроксимации и исходные данные. В частности [1], расчет функции $C_p(T)$ осуществляется с помощью стандартной (т. е. $T = 298$ К) энтропии и температуры плавления (T_m) вещества; в работе [2] исходными параметрами для составления высокотемпературных уравнений $C_p = C_p(T)$ служат стандартная теплоемкость ($C_{p,298}$), характеристическая температура Дебая (θ) и (T_m) соединения; в уравнении $C_p = C_p(T)$, предложенном в [3, 4], производная $(dC_p/dT)_p$ является функцией температуры первого фазового перехода (превращения или плавления); в [5] описана методика, позволяющая высокотемпературные C_p твердых веществ находить по величинам их $C_{p,298}$, $(dC_p/dT)_{298}$ и T_m ; в [5] получены также уравнения, с помощью которых возможна приближенная оценка значений C_p кристаллов в интервале температур $0 - T_m$, используя при этом данные по их $C_{p,298}$, θ и T_m ; в [6] предложена методика расчета высокотемпературных C_p неорганических соединений на основании величин $C_{p,298}$ и T_m ; в [7] полуэмпирическим путем найдена обобщенная форма известного уравнения Мауера-Калла [8], позволяющая производить прогнозирование функции $C_p(T)$ твердых тел при высоких температурах при помощи их $C_{p,298}$ и T_m .

В данной работе предпринята попытка найти новое уравнение $C_p = C_p(T)$, на основании которого можно было бы вычислять высокотемпературные значения C_p новых кристаллических неорганических соединений лишь по величинам их $C_{p,298}$. При этом ограничимся рассмотрением соединений, не имеющих полиморфные превращения в интервале температур $0 - T_m$, и спектр частот которых может быть аппроксимирован с характеристической температурой Дебая.

Для описания функции $C_p(T)$ рассматриваемых соединений в интервале температур $0 - T_m$ (пренебрегая при этом в целях упрощения различными вкладами в общую теплоемкость вещества, кроме решеточных и ангармонических вкладов) нами предлагается эмпирическое уравнение следующего вида

$$C_p = \frac{a + bT}{1 + (c/T)^2} \quad (1)$$

где a , b и c — постоянные величины, а C_p — γ -атомная молярная теплоемкость соединения.

Уравнение (1) соответствует известным экспериментальным фактам и результатам ангармонической теории теплоемкости твердых веществ. В частности, при весьма низких температурах ($T \ll \tau$) уравнение (1) переходит в соотношение $C_p = a(T/\tau)^2$, т. е. оно будет удовлетворять известному закону T^3 Дебая [9]; при высоких температурах ($T \gg \tau$) членом $(c/T)^2$ в выражении (1) можно пренебречь, вследствие чего получаем уравнение прямой линии $C_p = a + bT$, которое согласуется с результатами ангармонической теории теплоемкости кристаллов [10—13] и подтверждается многочисленными экспериментальными исследованиями функции $C_p(T)$ твердых тел при высоких температурах [14]. Таким образом, уравнение (1) построено правильно, так как удовлетворяет граничные условия; следовательно, при промежуточных температурах его следует рассматривать как интерполяционное уравнение.

С целью апробации уравнения (1) были найдены подгоночные значения постоянных a , b и c для NaCl и α -Al₂O₃ используя при этом экспериментальные данные по их теплоемкостям в интервале 0— $T_{\text{пл}}$ приведенные в справочниках [14, 15]. В табл. 1 сопоставлены расчетные ($C_{p(\text{рас.})}$) и экспериментальные ($C_{p(\text{эксп.})}$) значения теплоемкостей названных веществ.

Результаты апробации уравнения (1)

NaCl				α -Al ₂ O ₃			
$a=5.49; b=1.95 \cdot 10^{-2}; c=65 \text{ K}$				$a=5.00; b=2.8 \cdot 10^{-2}; c=200 \text{ K}$			
TK	C_p — кал / г-атом. К		Δ %	TK	C_p — кал / г-атом. К		Δ %
	расч. (1)	ис. [14, 15]			расч. (1)	ис. [14, 15]	
10	0.02	0.02	0	50	0.078	0.072	+7.7
25	0.30	0.23	-9.1	100	0.56	0.51	-9.2
50	1.75	1.86	+5.9	150	1.52	1.53	+0.7
100	4.45	4.18	-6.7	200	2.58	2.44	-5.7
150	5.35	5.19	+3.1	250	4.02	3.78	-6.3
200	5.68	5.61	+1.3	300	4.73	4.67	+1.3
250	6.01	5.93	+0.7	400	5.28	5.28	-1.9
300	6.24	6.37	-0.5	500	5.75	5.99	-2.4
400	6.65	6.65	-0.1	600	6.10	6.19	-1.5
500	7.05	7.25	0	800	6.43	6.46	-0.5
1073	7.58	7.57	+0.1	2303	6.64	6.76	+1.2

Как видно из табл. 1, уравнение (1) позволяет с удовлетворительной точностью аппроксимировать $C_p(T)$ данные новых кристаллов в широком интервале температур. Наиболее значительные относительные расхождения Δ между $C_{p(\text{рас.})}$ и $C_{p(\text{эксп.})}$ наблюдаются в области температур $0,1 \Theta < T < 0,3 \Theta$. Заметим, что уравнение Дебая [9] для темпера-

турной зависимости изобарной теплоемкости (C_p) кристаллов значительно отклоняется от экспериментальной кривой $C_p(T)$ также в этой области температур [16].

На основании анализа накопленного к настоящему времени теоретического и экспериментального материала по функции $C_p(T)$ ионных кристаллических неорганических соединений представляется возможным трехпараметрическое уравнение (1) преобразовать в однопараметрическое. В частности, эмпирическим путем найдено [17], что для большинства твердых веществ справедливо приближение $\alpha=5,5$. Следовательно, с учетом этой аппроксимации при температуре $T=\Theta$ из уравнения (1) получаем

$$b = \frac{C_{p0}[1 + (\tau/\Theta)^2] - 5,5}{\Theta}, \quad (2)$$

где C_{p0} — г-атомная изобарная теплоемкость вещества при $T=\Theta$.

С помощью уравнения (2) можно установить непосредственную связь между постоянными b и τ . С этой целью необходимо проделать следующие элементарные вычисления; в частности, сопоставляя уравнения $C_p = a(T/\tau)^2$ и $C_p = 464,5(T/\Theta)^2$ [9] (принимая при этом $C_p = C_v$, и $\alpha = 5,5$), находим взаимосвязь между τ и Θ в виде соотношения

$$\tau = 0,228 \Theta. \quad (3)$$

Далее оценим значение теплоемкости C_{p0} кристаллов с помощью выведенного в [5] квазиэтермодинамического соотношения $C_p = C_v + 0,2 C_{pm} (T/T_m)^{1/2}$, где C_{pm} — теплоемкость вещества в точке плавления; при температуре $T=\Theta$ оно примет вид

$$C_{p0} = C_{v0} + 0,2 C_{pm} (\Theta/T_m)^{1/2}. \quad (4)$$

Вспользуемся следующими аппроксимациями: $C_{v0} = C_{v0}$ (по Дебай) = 5,68 кал/г—атом·К [18] и $C_{pm} = 7,35$ кал/г—атом·К [6]; значение отношения Θ/T_m для различных ионных неорганических кристаллов обычно колеблется в пределах 0,1—0,6; подстановка в (4) вышеприведенных значений теплоемкостей C_{v0} и C_{pm} , а также средней величины отношения $(\Theta/T_m)^{1/2} = 0,35$, приводит к результату $C_{p0} = 5,98$ кал/г—атом·К; заметим, что в [19] эмпирическим путем также найдено, что теплоемкость C_{p0} многих твердых тел приблизительно равна $6,0 \pm 0,2$ кал/г—атом·К.

Подставляя в (2) значение Θ из (3) и используя приближение $C_{p0} = 5,98$ кал/г—атом·К, находим

$$b = 0,125/\tau. \quad (5)$$

Комбинируя соотношения (1) и (5) (с учетом аппроксимации $\alpha=5,5$) окончательно получаем искомого однопараметрическое уравнение для температурной зависимости изобарной г-атомной теплоемкости ионных неорганических кристаллов

$$C_p = \frac{5,5 + 0,125(T/\tau)}{1 + (T/\tau)^2}. \quad (6)$$

Как видно из уравнения (6), C_p твердых тел в интервале температур $0 - T_m$ является универсальной функцией отношения T/τ ; постоянную τ следует рассматривать как некоторую характеристическую температуру, взаимосвязанную с температурой Дебая соотношением (3). Из (6) нетрудно найти, что при температуре $T = \tau$ изобарная γ -атомная теплоемкость всех кристаллических веществ достигает значения $\sim 2,81$ кал/г-атом·К.

Для определения из (6) значений постоянной τ твердых тел по экспериментальным величинам их C_p целесообразно воспользоваться составленной нами табл. 2, в которой приведены найденные из уравнения (6) числовые данные функции $C_p = f(T/\tau)$ с шагом, допускающим линейную интерполяцию с погрешностью, не превышающей $\pm 0,1\%$.

Таблица 2
Значения вычисленные из уравнения (6) функции
 $C_p = f(T/\tau)$

$\frac{T}{\tau}$	C_p	$\frac{T}{\tau}$	C_p	$\frac{T}{\tau}$	C_p	$\frac{T}{\tau}$	C_p	$\frac{T}{\tau}$	C_p
40	10,500	15	7,373	3,0	5,685	1,00	2,813	0,50	0,418
39	10,375	14	7,347	2,9	5,659	0,98	2,796	0,48	0,404
38	10,250	13	7,322	2,8	5,635	0,96	2,778	0,46	0,393
37	10,125	11	6,990	2,7	5,596	0,94	2,760	0,44	0,383
36	10,000	12	6,870	2,6	5,511	0,92	2,658	0,42	0,368
35	9,875	10	6,743	2,5	5,463	0,90	2,596	0,40	0,354
34	9,750	9,5	6,680	2,4	5,409	0,88	2,574	0,39	0,341
33	9,625	9,0	6,616	2,3	5,348	0,86	2,550	0,38	0,329
32	9,500	8,5	6,552	2,2	5,279	0,84	2,526	0,37	0,297
31	9,375	8,0	6,487	2,1	5,201	0,82	1,991	0,36	0,247
30	9,250	7,5	6,422	2,0	5,111	0,80	1,892	0,35	0,228
29	9,125	7,0	6,357	1,9	5,007	0,78	1,801	0,34	0,219
28	9,000	6,5	6,293	1,8	4,887	0,76	1,707	0,33	0,192
27	8,875	6,0	6,221	1,7	4,746	0,74	1,613	0,32	0,176
26	8,750	5,5	6,151	1,6	4,581	0,72	1,519	0,31	0,160
25	8,625	5,0	6,076	1,5	4,387	0,70	1,427	0,30	0,146
24	8,499	4,8	6,045	1,45	4,278	0,68	1,336	0,29	0,132
23	8,374	4,5	6,013	1,40	4,159	0,66	1,247	0,28	0,119
22	8,249	4,4	5,980	1,35	4,031	0,64	1,159	0,27	0,107
21	8,124	4,2	5,945	1,30	3,891	0,62	1,073	0,26	0,0950
20	7,999	4,0	5,908	1,25	3,741	0,60	0,989	0,25	0,0851
19	7,874	3,8	5,868	1,20	3,579	0,58	0,910	0,24	0,0754
18	7,749	3,6	5,825	1,15	3,405	0,56	0,832	0,23	0,0659
17	7,623	3,4	5,778	1,10	3,219	0,54	0,757	0,22	0,0568
16	7,498	3,2	5,728	1,05	3,021	0,52	0,686	0,21	0,0480

Уравнение (6) позволяет путем подбора одного или нескольких значений постоянной τ аппроксимировать функцию $C_p(T)$ рассматриваемых нами кристаллов в широком интервале температур с приемлемой для практических целей точностью. Подтверждением сказанного могут служить данные табл. 3, которая содержит результаты аппроксимации экспериментальных кривых $C_p = C_p(T)$ различных новых неорганических кристаллов с помощью уравнения (6).

В данной работе исследована возможность расчета высокотемпературных теплоемкостей новых кристаллических неорганических соединений по уравнению (6) с помощью одного значения постоянной τ , определяемой из табл. 2, по величине измеренной на низкотемператур-

Результаты аппроксимации экспериментальных кривых $C_p - C_p(T)$ [5,14,15,20] некоторых новых кристаллов с помощью Уравнения (6)

KF $\tau = 70 \text{ K}$			KCl $\tau_1 = 75 \text{ K}$ $\tau_2 = 62 \text{ K}$			MgO $\tau = 175 \text{ K}$			T K	M ₂ Al ₂ O ₇ $\tau_1 = 250 \text{ K}$ $\tau_2 = 145 \text{ K}$		M ₂ SiO ₇ $\tau_1 = 220 \text{ K}$ $\tau_2 = 115 \text{ K}$		M ₂ SO ₇ $\tau_1 = 200 \text{ K}$ $\tau_2 = 110 \text{ K}$	
TK	C _p		TK	C _p		TK	C _p			C _p - кал/г-атом. К					
	(6)	ис.		(6)	ис.		(6)	ис.		(6)	ис.	(6)	ис.	(6)	ис.
25	0,24	0,27	10	0,04	0,04	25	0,016	0,015	50	0,123	0,126	0,221	0,224	0,62	0,65
50	1,49	1,51	25	0,59	0,65	50	0,126	0,11	100	0,80	0,78	1,18	1,11	1,95	1,85
100	4,33	3,78	50	2,42	2,52	100	0,38	1,02	150	1,82	1,74	2,19	2,12	2,91	2,89
150	5,24	4,87	100	4,69	4,68	150	2,18	2,24	200	2,74	2,66	2,91	2,94	3,64	3,70
200	5,62	5,40	150	5,46	5,43	200	3,38	3,26	250	4,04	3,96	3,95	4,03	4,62	4,69
250	5,95	5,86	200	5,79	5,78	250	4,75	4,52	300	4,84	4,74	4,71	4,73	5,25	5,32
300	6,18	6,20	250	6,14	6,16	300	5,34	5,15	350	5,55	5,42	5,51	5,34	5,88	5,86
350	6,38	6,43	300	6,40	6,23	350	5,79	5,68	400	5,86	5,77	5,77	5,67	6,22	6,15
400	6,56	6,64	350	6,64	6,40	400	6,01	5,95	450	6,06	6,03	6,12	5,93	6,48	6,37
450	6,74	6,81	400	6,88	6,62	450	6,18	6,15	500	6,23	6,25	6,31	6,15	6,71	6,56
500	6,92	6,97	450	7,12	6,85	500	6,34	6,32	550	6,38	6,46	6,48	6,36	6,91	6,74
550	7,28	7,27	500	7,35	7,09	550	6,49	6,47	600	6,51	6,66	6,64	6,56	7,15	6,91
600	7,52	7,46	550	7,92	7,70	600	6,63	6,62	650	6,65	6,86	6,19	6,76	7,36	7,08

вом калориметре стандартной теплоемкости. Найденные значения характеристических температур t для некоторых кристаллических неорганических соединений приведены в табл. 4. Эти данные также значения средних ($\bar{\Delta}$) относительных отклонений (в рассматриваемом температурном интервале) рассчитаны из уравнения (6) величин теплоемкостей ($C_{p(\text{расч.})}$) исследованных веществ по экспериментальным ($C_{p(\text{эксп.})}$). В качестве $C_{p(\text{расч.})}$ использованы материалы по высокотемпературным C_p твердых веществ, почерпнутый из известных справочников [14, 17, 20, 21] и периодических изданий последних лет.

Таблица 4

Значения относительных отклонений между вычисленными из уравнения (6) и экспериментальными величинами высокотемпературных теплоемкостей для некоторых типов неорганических кристаллов

Вещество	t К	$\bar{\Delta}$ %	Температурный интервал	Вещество	t К	$\bar{\Delta}$ %	Температурный интервал
BaO	69,3	$\pm 1,3$	298—2000	H ₂ O ₂	115,5	$\pm 4,1$	298—1600
CaO	148,3	$\pm 1,4$	298—2000	Er ₂ O ₃	143,0	$\pm 3,0$	298—1600
MnO	136,1	$-1,3$	298—1800	Tm ₂ O ₃	108,6	$\pm 2,1$	298—1600
BeO	281,7	$\pm 2,8$	298—1000	Yb ₂ O ₃	114,4	$\pm 3,9$	298—1600
SrO	131,9	$-2,0$	298—1200	La ₂ O ₃	187,4	$\pm 0,5$	298—1600
VO	122,1	$-8,4$	298—1800	FeO ₂	202,0	$\pm 2,3$	298—1400
ZnO	171,3	$-2,0$	298—2000	TiO ₂	198,7	$\pm 3,3$	298—1800
MgO	190,4	$\pm 0,7$	298—1600	SeO ₂	210,6	$-3,9$	298—1200
Ca ₂ O	158,5	$\pm 5,5$	298—1500	H ₂ O ₂	172,3	$\pm 2,2$	298—2000
Al ₂ O ₃	235,9	$\pm 0,9$	298—1800	Ta ₂ O ₅	163,3	$\pm 1,3$	298—2000
B ₂ O ₃	284,4	$\pm 3,0$	298—725	Ga ₂ O ₃	223,2	$\pm 0,5$	298—1200
Ca ₃ O ₂	198,0	$\pm 1,7$	298—1600	Co ₂ O ₃	162,7	$\pm 1,3$	298—1600
Si ₂ O ₂	191,6	$\pm 1,3$	298—1600	Mo ₂ O ₃	192,9	$\pm 2,7$	298—1000
Y ₂ O ₃	164,6	$\pm 0,4$	298—1600	Ta ₂ O ₅	184,5	$\pm 1,9$	298—2000
La ₂ O ₃	141,9	$\pm 0,4$	298—1600	LiF	166,8	$-6,8$	298—1125
Sm ₂ O ₃	118,3	$-6,0$	298—1600	NaF	105,7	$-4,5$	298—1285
Eu ₂ O ₃	89,0	$\pm 2,3$	298—1600	KF	82,8	$-2,9$	298—1130
Gd ₂ O ₃	154,4	$\pm 1,9$	298—1500	NaCl	69,7	$\pm 0,4$	298—1674
Tb ₂ O ₃	99,3	$\pm 0,3$	298—1800	KCl	53,7	$\pm 2,7$	298—1643
Dy ₂ O ₃	110,0	$\pm 2,7$	298—1600	AgCl	60,2	$-3,7$	298—728
TiH ₂	46,4	$\pm 1,0$	298—725	MgCl ₂	100,0	$\pm 1,4$	298—987
NiCl ₂	94,6	$\pm 0,6$	298—1300	ZnCl ₂	126,3	$\pm 1,6$	298—600
HfCl ₄	55,7	$-1,1$	298—771	ZnBr ₂	130,3	$\pm 3,3$	298—667
CrCl ₃	99,3	$-2,4$	298—1088	ZrF ₄	161,1	$-1,4$	298—1225
MgF ₂	163,7	$-2,2$	298—1236	UF ₄	108,0	$\pm 1,7$	298—1300
CaCl ₂	87,6	$\pm 1,0$	298—1053	UCl ₄	87,4	$-1,4$	298—863
FeCl ₂	57,3	$-4,0$	298—650	UBr ₄	79,5	$-2,6$	298—792
Ni ₂ Cl ₂ O ₄	202,0	$\pm 0,2$	298—1800	Pb ₂ SiO ₄	179,5	$-1,6$	298—1600
FeCo ₂ O ₄	187,4	$\pm 1,5$	298—1800	Ca ₂ B ₂ O ₇	217,5	$\pm 2,2$	298—1760
Zn ₂ TiO ₄	179,0	$-2,4$	298—1800	Ca ₃ B ₂ O ₈	228,4	$\pm 3,3$	298—1580
Mg ₂ TiO ₄	198,7	$\pm 4,0$	298—1800	CaB ₂ O ₆	274,7	$\pm 4,3$	298—1260
MgTiO ₃	198,7	$\pm 1,5$	298—1800	Ca ₂ P ₂ O ₇	250,4	$\pm 4,4$	298—1435
Al ₂ TiO ₃	222,4	$\pm 0,9$	298—1800	LiAlO ₂	219,1	$\pm 1,8$	298—1800
Ba ₂ TiO ₄	150,5	$\pm 3,1$	298—2000	CaAl ₂ O ₇	215,2	$\pm 2,1$	298—1800
BaTiO ₃	164,6	$\pm 2,1$	298—1802	CaAl ₂ O ₇	224,1	$\pm 2,6$	298—1800
Mg ₂ SiO ₄	220,7	$\pm 2,9$	298—1800	Ca ₂ Mg ₂ O ₇	187,4	$\pm 2,7$	298—1800
Al ₂ SiO ₅	243,3	$\pm 2,6$	298—1600	MgAl ₂ O ₄	224,9	$\pm 2,3$	298—1800
CaSiO ₃	217,5	$\pm 1,0$	298—1450	NaFeO ₂	153,6	$-10,2$	298—1400
ZrSiO ₄	236,8	$\pm 3,1$	298—1800	SrZrO ₃	162,0	$\pm 2,1$	298—1600
Na ₂ SiO ₃	194,8	$\pm 5,7$	298—1361	La ₂ WO ₆	161,1	$\pm 1,7$	298—1500

Как видно из табл. 4, средние отклонения $\bar{\Delta}$ в большинстве случаев колеблются в пределах $\pm 3-5\%$. Заметим, что максимальное отклонение величин $C_p(\text{рас})$ от $C_p(\text{теор})$ лишь для 6 веществ достигает $\pm 10-15\%$, а для остальных соединений приблизительно равно $(1,5-2)\Delta$. Таким образом, уравнение (6) позволяет при наличии стандартной теплоемкости, измеренной с помощью высокотемпературного калориметра, производить прогнозирование высокотемпературных C_p неорганических соединений от 298 К вплоть до температуры их плавления с удовлетворительной для практических целей точностью.

При составлении высокотемпературных уравнений температурной зависимости свободной энергии Гиббса образования твердых соединений из простых веществ принято [14, 21] использовать эмпирическое уравнение Майера-Келли [8]

$$C_p = a + bT - cT^{-1}, \quad (7)$$

постоянные которого a , b и c можно определять с помощью соотношения (6); при этом следует отметить, что a и b уравнения (7) можно приравнять к аналогичным коэффициентам уравнений (1) и (6), а постоянную c определять из (7) при $T = 298$ К. Учитывая сказанное, уравнению (7) можно придать следующий вид:

$$C_p = 5,5 + 0,125 \frac{T}{\tau} - \left(5,5 + \frac{37,25}{\tau} - C_{p(298)} \right) \left(\frac{298}{T} \right)^2. \quad (8)$$

Проверочные расчеты показали, что вычисленные из (8) и (6) высокотемпературные значения C_p совпадают в пределах $\pm 1\%$.

В заключение следует заметить, что если для рассматриваемого соединения не известно значение стандартной теплоемкости, но имеются данные по Θ , найденные по упругим постоянным или на основании закона T^2 Дебая, то характеристическую температуру τ можно оценить с помощью соотношения (3). Однако в этом случае следует ожидать увеличение погрешности прогнозируемых по уравнению (6) значений высокотемпературных C_p на $\pm 1-2\%$.

Институт металлургии
им. И.В. Гурьева СССР АН СССР

Получено 05.05.1981

REFERENCES

1. *Теплоемкости неорганических соединений при высоких температурах*. М.: Наука, 1978.

$$4.3^2 + 0.3^2$$

შემოქმედებულია მკვლევარ-ინჟინერ კახეთელთა ინჟინერული ნაწილის
შემაჯავრობის საბუნებისმეტყველო ცენტრის მიერ (C_p) ტემპერატურის (T) დამოკიდებულების
გამოსაყველი ძალი სიმარტივითა და სიზუსტით.

$$C_p = \frac{a + bT}{1 + (T/\tau)^2} \quad (1)$$

სადა a, b, c — შედგენი სიდიდეები OK-დან საერთოს უღონის წიგტილიაზე ტემპერატორულ ინტერვალში (თუ ნივთიერება არ ებრუნება სიმრედიდან ვარდენის); τ — მასისათვის ტემპერატურის განტოლება (1) სივრცითი სი-
 სარული პირობები: ძლიერ დაბალ ტემპერატურისას $T \ll \tau$ იგი ებრუნება ცნობილ
 თანფარდობაში $C_p = a \left(\frac{T}{\tau} \right)^3$ ხოლო მაღალ ტემპერატურებზე $T \gg \tau$ გადადის

ნება სწორი ხაზის განტოლებაზე $C_p = a + bT$.

ცნობილი ემპირიკული განტოლების საფუძველზე განტოლება (1) გა-
 რდაწმლილი ერთსახეობის განტოლებაზე:

$$C_p = \frac{a[5,5 + 0,125(T/\tau)]}{1 + (\tau/T)^3} \quad (2)$$

სადა a — ატომის რიცხვი მოლეკულაში, ხოლო τ — მასისათვის ტემპერა-
 ტურის, რაც განისაზღვრება თანფარდობიდან $\tau = 0,228 \Theta$ (Θ — უგბის ტემპერა-
 ტურის). შედგენილია $C_p = a \left(\frac{T}{\tau} \right)^3$ ფუნქციის მნიშვნელობათა ცხრილი, რაც სი-
 ზედალეს ვეახლავს ნივთიერების სტანდარტული $T = 298 \text{ K}$ სიმობტევიდობების
 სიდიდის მიხედვით განესაზღვროთ τ პარამეტრის მნიშვნელობა.

სახეფენია, რომ თუ τ პარამეტრის მნიშვნელობას განესაზღვრავთ $C_{p,298}$ -ის
 მიხედვით, მაშინ შესაძლებელია (1) განტოლების საშუალებით ეყვანყაროშია თი-
 ნური ქისტალების მაღალტემპერატორული $T \geq 298 \text{ K}$ სიმობტევიდობები
 $\pm 5\%$ -ის სიზუსტით.

T. D. ABASHIDZE, D. SH. TSAGAREISHVILI

CALCULATION OF HIGH TEMPERATURE HEAT CAPACITIES OF IONIC CRYSTALLINE INORGANIC COMPOUNDS USING THEIR STANDARD HEAT CAPACITIES

Summary

A new empirically found three parameter equation of temperature dependence of isobaric heat capacity C_p of ionic crystalline inorganic compounds is

$$C_p = \frac{a + bT}{1 + (\tau/T)^3} \quad (1)$$

where a, b and c are constants over the range of temperatures from OK to the melting point of a substance (if it does not experience polymorphous transformations); τ is a characteristic temperature. Eq. (1) satisfies the following boundary conditions: at very low temperatures ($T \ll \tau$) it gives the known relation $C_p = a(T/\tau)^3$, while at high temperatures ($T \gg \tau$) it is transformed into the equation of a straight line $C_p = a + bT$.

On the basis of the known experimental data Eq. (1) is transformed into a single parameter equation

$$C_p = \frac{n[5,5 + 0,135 (T/\tau)]}{1 + (\tau/T)^2} \quad (2)$$

where n is the number of atoms in a compound molecule and τ is the characteristic temperature determined from the relation $\tau = 0,238 \Theta$ (Θ — Debye temperature). A table of the values of the function $C_p = f(\tau/T)$ is compiled, permitting to determine the values of the parameter τ by the value of the standard ($T = 298\text{K}$) heat capacity of the substance.

It is shown that if the value of the parameter τ is determined by $C_{p,298}$ value, it is possible, using Eq. (2), to calculate high temperature ($T > 298\text{K}$) heat capacities of ionic crystals with an accuracy of $\pm 5\%$.

СТОРОЖИВО — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Ландау Н. А. Расчет высокотемпературных теплоемкостей твердых неорганических веществ по стандартной энтропии. АН СССР, Тбилиси, 1962.
2. Цагарейшвили Д. Ш., Гвиделсони Г. Г. Сообщения АН СССР, 37, 3, 581 (1962).
3. Иванова Л. И. Ж. физ. химии, 35, 2120 (1961).
4. Иванова Л. И. Изв. вузов. Цветная металлургия, 4, 45 (1960).
5. Цагарейшвили Д. Ш. Методы расчета термических и упругих свойств кристаллических неорганических веществ, изд. «Металлургия», Тбилиси, 1977.
6. Kubaschewski O., Uvali H. High Temp. — High Pressure, 9, № 3, 361 (1977).
7. Ожвадзе И. С., Надарадзе А. А., Цагарейшвили Д. Ш. Изв. АН СССР, серия химическая, 3, 3, 254 (1975).
8. Maier G., Kelley K. K. J. Am. Chem. Soc., 52, 3243 (1932).
9. Debye P. Ann. Phys., (4), 39, 789 (1912).
10. Лейбфрид Г., Людвиг В., Теория ангармонических эффектов в кристаллах, изд. ИЛ, М., 1963.
11. Лейбфрид Г. Макроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов, Физматгиз, М.-Л., 1963.
12. Вейсс Р. Физика твердого тела, Атомиздат, М., 1968.
13. Федоров В. В., Соловьев Г. С., Бухатов В. Г. Ж. физ. химии, 47, 3, 522, (1973).
14. Kelley K. K., U. S. Bur. Mines, Bull., 584, (1960).
15. Kelley K. K., King E. G., U. S. Bur. Mines, Bull. 592, (1961).
16. Смирнов А. А. Молекулярно-кинетическая теория металлов, «Наука», М., 1966.
17. Крестовников А. Н., Вадимиров Л. П., Гуляницкий В. С., Фишер А. Я. Справочник по расчетам равновесий металлургических реакций, Металлургиядат, М., 1963.
18. Краткий справочник физико-химических величин, под ред. К. П. Яковенко и А. А. Радаева, изд. «Химия», М.-Л., 1965.
19. Глазов В. М., Жаров В. В. Ж. физ. химии, 52, 5, 1139 (1978).
20. Наумов Г. Б., Рыженко Б. Н., Ходаковский Н. Л. Справочник термодинамических величин, Атомиздат, М., 1971.
21. Kubaschewski O., Evans E. L., Alcock C. B. Metallurgical Thermochemistry, London, (1967).

ТЕХНОЛОГИЯ



УДК 661.183.5.541.544

А. Н. ДЖАПАРИДЗЕ, Э. Н. АВАШИДЗЕ, Л. Ш. КАКУРИЯ

ВЛИЯНИЕ ИОНОВ Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , СОДЕРЖАЩИХСЯ В ОСАДКАХ ДВУОКИСИ МАРГАНЦА, НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕМЕНТОВ МЦ-СИСТЕМЫ

Электротехнические показатели марганцево-цинковых (МЦ) химических источников тока зависят, в основном, от качества промышленной двуокиси марганца.

Электролитическая двуокись марганца (ЭДМ) является наиболее активным материалом для положительного электрода МЦ элементов и батарей [1, 2].

Наряду с высокой электрохимической активностью ЭДМ обладает и достаточно высокой сорбционной способностью [3—5].

Сорбционная способность ЭДМ, как и все остальные физико-химические свойства, зависит от условий ее получения [6—8]. Известно, что сорбционные свойства $\gamma\text{-MnO}_2$ связаны со степенью гидратации этого соединения и обусловлены неупорядоченностью кристаллической решетки MnO_2 .

SO_4^{2-} -ионы относятся к числу тех ионов, сорбция которых оказывает отрицательное влияние на емкостные характеристики элементов, изготовленных из ЭДМ.

В осадке ЭДМ, выпускаемой опытно-промышленным цехом Руставского химического завода, количество SO_4^{2-} достигает 2—2,6% (по промывке). Нами установлено, что электрические характеристики двуокисомарганцевого электрода, а в целом и химического источника тока зависят не только от содержания в продукте SO_4^{2-} -ионов, но и от способа их выщелачивания.

С целью выщелачивания SO_4^{2-} -ионов из осадков ЭДМ проведены исследования с использованием щелочных растворов — Na_2CO_3 , K_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{Ba}(\text{OH})_2$, [9].

В настоящей работе исследована зависимость емкостных характеристик элементов МЦ-системы от количества ионов Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} и Ba^{2+} , содержащихся в осадках ЭДМ после их обработки.

Обработка ЭДМ проводилась при температуре 80° в зависимости от концентрации выщелачивающих растворов (рН 8—12) и времени выщелачивания. Результаты исследований показали, что содержание SO_4^{2-} -ионов в образцах MnO_2 уменьшается с увеличением концентрации выщелачивающих растворов и времени перемешивания.

Осадки ЭДМ, полученные после обработки щелочными растворами, промывались горячей водой до нейтральной реакции и исследовались химическим, рентгенографическим, термографическим и эллипсометрическими методами. Результаты влияния указанных катионов приведены в таблицах 1 и 2.

Установлено, что продолжительность обработки осадков и увеличение содержания карбонатов в пределах добавляемых концентраций ве-

значительно влияют на сорбционную способность MnO_2 (табл. 1). При этом содержание ионов натрия в осадке MnO_2 значительно больше, чем содержание ионов калия. Однако изменение емкости по добавляемой источнику тока в большей степени зависит от содержания ионов калия (табл. 1). В случае обработки осадков карбонатом аммония емкость элементов существенно выше, чем при обработке карбонатами калия и натрия. Следует отметить, что промывку осадков MnO_2 карбонатными растворами в пределах добавляемых концентраций можно считать целесообразной, так как при этом емкость элементов осадков в пределах, а то и выше допустимых значений (1,25 А·ч).

Таблица 1

Влияние ионов натрия, калия, аммония на различные характеристики элементов ЭДМ (режим разряда анодной, номинальное сопротивление 117 Ом)

Время пропускания тока, мин	Концентрация обрабатывающего раствора, $MnCO_3$ г-ионов/л Mn^{2+}	Емкость, А·ч			рН	Концентрация ионов Na^+ в осадке, %	Концентрация обрабатывающего раствора K_2CO_3 г-ионов/л K^+	Емкость, А·ч			рН	Концентрация ионов K^+ в осадке, %	Концентрация обрабатывающего раствора $(NH_4)_2CO_3$ г-ионов/л NH_4^+	Емкость, А·ч			рН
		Предельная емкость разряда, час	ЭДС	Продолжительность разряда, час				Предельная емкость разряда, час	ЭДС	Продолжительность разряда, час				ЭДС			
15	$3 \cdot 10^{-4}$	1,44	144	1,66			$3 \cdot 10^{-4}$	1,44	144				1,44	144			
30		1,44	144	1,36				1,44	144				1,44	144			
45		1,44	144	1,66				1,44	144				1,44	144			
60		1,44	144	1,66				1,44	144				1,44	144			
75	$9 \cdot 10^{-4}$	1,40	144	1,66				1,44	144				1,44	144			
90		1,40	144	1,66				1,34	144				1,40	144			
105		1,40	144	1,66				1,34	144				1,40	144			
120		1,40	144	1,66				1,34	144				1,40	144			
135		1,40	144	1,66				1,34	144				1,40	144			
150		1,40	144	1,66				1,34	144				1,40	144			
165		1,38	144	1,66				1,30	120				1,38	120			
180		1,38	144	1,66				1,30	120				1,38	120			

При обработке осадков ЭДМ растворами $NaOH$ (табл. 2) количество ионов Na^+ , перешедших в осадок, возрастает. Увеличение содержания ионов Na^+ в осадке ЭДМ вызывает лишь незначительное изменение емкостных характеристик элементов. Если же в качестве обрабатывающих растворов применяются гидроксиды кальция или бария, то сравнительно больше сказывается влияние ионов металла, перешедшего в осадок MnO_2 . Емкость элементов при этом остается в пределах величин, допускаемых стандартом, однако по величине они уступают образцам с содержанием ионов Na^+ и K^+ (табл. 2).

С целью установления влияния указанных катионов, перешедших в осадок MnO_2 , на структуру двуокиси марганца образцы подвергались рентгенографическому, термогравиметрическому и эллипсометрическому анализам.

Рентгенографические исследования образцов показали, что применяемая нами обработка двуокиси марганца, в основном, не вызывает изменения кристаллической решетки MnO_2 . С другой стороны, столь малая степень замещения указанными катионами не могла способствовать существенному изменению параметров структуры MnO_2 и, следовательно, не может быть обнаружена рентгенографическим анализом. Однако четкость характерных линий дифрактограмм образцов MnO_2 после их длительной обработки растворами Na_2CO_3 , K_2CO_3 , $(NH_4)_2CO_3$,



Таблица 2
0411353210

Влияние ионов Na^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} на реологические характеристики клонатов 336
(режим разряда звездный, внешнее сопротивление 117 Ом)

Время выдерживания, мин	10	15	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Количество обработанного раствора NaOH г-моль/л Na^+	0	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40	0,45	0,50
Емкость, А · ч	144	144	144	144	144	144	144	144	144	144	144
Продолжительность разряда, час	144	144	144	144	144	144	144	144	144	144	144
ЗДС	1,66	1,66	1,66	1,66	1,66	1,66	1,66	1,66	1,66	1,66	1,66
pH	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
Количество ионов Na^+ в осадке, %	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Количество обработанного раствора CaSO_4 г-моль/л Ca^{2+}	0,0	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40	0,45	0,50
Емкость, А · ч	144	144	144	144	144	144	144	144	144	144	144
Продолжительность разряда, час	144	144	144	144	144	144	144	144	144	144	144
ЗДС	1,66	1,66	1,66	1,66	1,66	1,66	1,66	1,66	1,66	1,66	1,66
pH	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
Количество ионов Ca^{2+} в осадке, %	0,0	0,25	0,50	0,75	1,00	1,25	1,50	1,75	2,00	2,25	2,50
Количество обработанного раствора BaSO_4 г-моль/л Ba^{2+}	0,0	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40	0,45	0,50
Емкость, А · ч	144	144	144	144	144	144	144	144	144	144	144
Продолжительность разряда, час	144	144	144	144	144	144	144	144	144	144	144
ЗДС	1,66	1,66	1,66	1,66	1,66	1,66	1,66	1,66	1,66	1,66	1,66
pH	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
Количество ионов Ba^{2+} в осадке, %	0,0	1,00	1,40	1,80	2,20	2,60	3,00	3,40	3,80	4,20	4,60

NaOH, Ca(OH)₂ и Ba(OH)₂, говорит о лучшей степени кристаллически указанных образцов (рис. 1). Обнаружены также отличающиеся дополнительные дифракционные максимумы.

Изменения на дериватограммах исходных и обработанных образцов MnO₂ появляются лишь на кривой, соответствующей образцам, обработанным раствором Na₂CO₃, 1-720° — андом, которому на кривой ТГ соответствует потеря веса (рис. 2).

ЭЛЕКТРОФИЗИКА

Таблица 3

Оптические показатели ЭДМ-3, обработанной щелочными растворами, при λ=579 мμ

Обрабатываемый раствор	Концентрация обработ. раствора, г—ком/л	Время обработки, мин	l	2φ	n	κ	K	R, %
Na ₂ CO ₃	3·10 ⁻⁴	5	71°15'	20°00'	2,72	0,32	0,89	26,30
		30	70°53'	17°06'	2,75	0,37	0,84	26,00
		60	70°42'	18°30'	2,71	0,30	0,81	25,00
	9·10 ⁻⁴	5	70°29'	18°20'	2,70	0,26	0,70	23,80
		30	69°20'	16°00'	2,64	0,23	0,58	21,67
		60	69°10'	20°00'	2,47	0,32	0,79	22,60
K ₂ CO ₃	3·10 ⁻⁴	5	70°30'	19°45'	2,65	0,32	0,85	24,60
		30	69°57'	19°00'	2,58	0,34	0,88	25,43
		60	70°40'	19°00'	2,67	0,30	0,80	24,31
	9·10 ⁻⁴	5	71°25'	16°00'	2,35	0,26	0,61	25,80
		30	68°30'	20°00'	2,39	0,32	0,77	20,68
		60	68°30'	14°00'	2,46	0,26	0,64	20,52
NaOH	3·10 ⁻⁴	5	71°15'	19°00'	2,84	0,24	0,68	25,40
		30	71°23'	16°00'	2,85	0,26	0,73	25,63
		60	71°40'	16°00'	2,69	0,26	0,70	23,82
	9·10 ⁻⁴	5	71°20'	14°00'	2,87	0,22	0,63	26,73
		30	71°23'	19°30'	2,82	0,22	0,60	26,00
		60	70°41'	19°00'	2,72	0,24	0,66	23,75
(NH ₄) ₂ CO ₃	1·10 ⁻⁴	5	71°25'	18°00'	2,39	0,32	0,63	22,99
		30	68°30'	21°00'	2,36	0,33	0,74	20,4
		60	67°34'	18°45'	2,27	0,29	0,65	18,40
	3·10 ⁻⁴	5	69°00'	18°00'	2,42	0,27	0,65	20,13
		30	69°00'	13°00'	2,54	0,20	0,51	20,20
		60	70°41'	19°00'	2,73	0,24	0,66	20,60
Ca(OH) ₂	1·10 ⁻⁴	5	68°00'	16°00'	2,47	0,25	0,62	20,47
		30	69°27'	18°00'	2,53	0,27	0,68	21,67
		60	69°48'	19°00'	2,56	0,29	0,74	24,39
	3·10 ⁻⁴	5	71°30'	18°00'	2,84	0,24	0,62	24,33
		30	71°52'	19°00'	2,86	0,30	0,86	26,85
		60	70°52'	13°30'	2,80	0,21	0,58	24,40
Ba(OH) ₂	1·10 ⁻⁴	5	71°25'	20°00'	2,76	0,24	0,94	26,50
		30	70°40'	19°00'	2,71	0,30	0,81	25,00
		60	70°50'	19°00'	2,70	0,32	0,86	25,14
	9·10 ⁻⁴	5	70°37'	19°00'	2,69	0,30	0,81	24,65
		30	70°53'	18°00'	2,73	0,28	0,76	24,00
		60	71°30'	19°30'	2,82	0,28	0,80	26,75
H ₂ O	"	60	70°00'	18°30'	2,68	0,30	0,80	21,70

Так как применение эллипсометрического метода может внести дополнительную ясность в выявление структурных изменений MnO₂, нами был применен также и этот метод. Эллипсометрическим методом были определены оптические константы (n — показатель преломления, κ — поглощения, главный эллипс 2φ, главный угол падения l и др.) исходных и обработанных образцов MnO₂. Нами обнаружено, что оптические показатели обработанных образцов заметно отличаются от та-

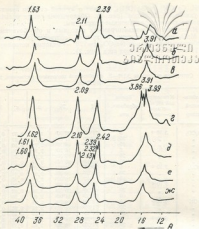


Рис. 1. Дифрактограммы ЗДМ, обработанной: а) H_2O ; б) Na_2CO_3 ($9 \cdot 10^{-2}$ г Na^+); в) K_2CO_3 ($9 \cdot 10^{-2}$ г K^+); г) $NaOH$ ($9 \cdot 10^{-2}$ г Na^+); д) $(NH_4)_2CO_3$ ($9 \cdot 10^{-2}$ г NH_4^+); е) $Ca(OH)_2$ ($1 \cdot 10^{-2}$ г Ca^{2+}); ж) $B(OH)_3$ ($3 \cdot 10^{-2}$ г B^{3+}).

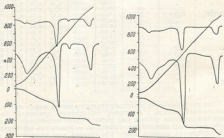


Рис. 2. Дифференциальные термограммы ЗДМ, обработанной: а) H_2O ; б) Na_2CO_3 ($9 \cdot 10^{-2}$ г Na^+).

ковид исходной MnO_2 (табл. 3). Однако по полученным данным можно лишь отметить, что содержание указанных катионов в образцах MnO_2 , по-видимому, вызывает изменение в структуре двуокиси вследствие частичного изоморфного замещения.

Институт неорганической химии
и электрохимии АН СССР

04.03.69
1969-03-03
208-1110133

წ. ჯაფარიძე, ე. ი. აბაშიძე, ლ. შ. კაკურია

Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{++} , Ba^{++} -ის მანძილის მქონე მანგანის დიოქსიდის ელექტრიკური მახასიათებლების შეცვლის შესახებ

საკითხები

უღებეს შედეგებს ანალიზი გვიჩვენებს, რომ მანგანუმბორტყვიდან SO_4^{--} -ის გამოტოვება მნიშვნელოვან სატარებელ Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{++} და Ba^{++} შესაძლებლობებს $pH=8-12$ სიღრმეებში.

Na^+ , NH_4^+ და K^+ -ის შემცველი მნარებელი დამზადებისას მანგანუმბორტყვიდან დამზადებულ ელემენტებს ელემენტების ტევადობის მატვრებლები თითქმის ეკვლილი რჩება და შეესაბამება 1,28—1,32 ა. სთ. ელემენტების ტევადობის უფრო მეტწილია K^+ -ის მისთან Na^+ -თან შედარებით. ა.გ. მაგალითად, 0,28% K^+ და 0,48% Na^+ -ის შემცველი რტყვიდან დამზადებულ ელემენტების ტევადობა შესაბამისად ტოლია 1,32 და 1,30 ა.სთ. ამონიუმის იონების შემცველი რტყვიდან დამზადებულ ელემენტების ტევადობა ადამატებს სატარებისა და კალანების იონების შემცველი რტყვიდან დამზადებულ ელემენტების ტევადობას.

Ba^{++} და Ca^{++} -ის შემცველი მანგანუმბორტყვიდან დამზადებულ ელემენტების ტევადობის მატვრებლები შედარებით მეტია და შეესაბამება 1,25—1,28 ა.სთ.

მოვლავად იმისა, რომ დამზადებულ და გამოსავალი დამზადებულ რტყვის ვარდამტების მატვრებლები ერთმანეთისაგან განსვადებები მნარებით დამზადების შედეგად მიღებულ მანგანუმბორტყვის მოდიფიკაციის რტყვებს და შეესაბამება $\gamma-MnO_2$.

L. N. DZHAPARIDZE, E. I. ABASHIDZE, L. SH. KAKURIYA

EFFECT OF Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{++} , Ba^{++} IONS FOUND IN DEPOSITS OF MANGANESE DIOXIDE ON ELECTRIC CHARACTERISTICS OF MZ SYSTEM

Summary

It has been found that electric characteristics of a dioxide manganese electrode and of the current chemical source as a whole depend not only on the content of SO_4^{--} -ions in EDM, but also on the way of their leaching.

The results of studies showed that it is expedient to wash EDM with alkaline solutions pH=8-12. It should be noted that after washing the presence of the above-mentioned cations in EDM composition was found. The treatment of EDM with solutions containing Na^+ , NH_4^+ , and K^+ ions almost does not cause a decrease of the value of element capacities and corresponds to 1.38-1.32 Ah. As it is seen variation of capacity (depending on different sources depends, to a great extent, on the content of K^+ ions (at the content of 0.28 % K^+ ions and 0.48% sodium ions in manganese dioxide, the capacity of the elements is 1.32 and 1.38 Ah, respectively). In the case when deposits are treated with ammonium carbonate the capacity of the elements is appreciably higher than at treatment with potassium or sodium carbonates.

The value of element capacities, prepared from EDM, treated with a solution containing Ba^{2+} and Ca^{2+} ions, although are decreased, remain, however, within tolerable values (1.25-1.26 Ah).

It was found that optical indices of treated samples differ from those of the initial manganese dioxide, but the crystalline lattice of manganese dioxide γ -modification remains unchanged.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ — LITERATURE — REFERENCES

1. Барогский В. С., Флеров В. Н. Новые данные достижения в области химических источников тока. Госэнергоиздат, М., 1963.
2. Дамье В. Н., Рысушкин Н. Ф. Производство окислительных амальгамных источников тока. М., «Высшая школа», 1975.
3. Volkberg W. C. *Electrochim Sci*, 106, 9, 835 (1960).
4. Era A., Takehara K. *Electrochim Acta*, 12, 1199 (1967).
5. Dreifshmann E. *Electrochim Acta*, 7, 267 (1962).
6. Дамье В. Н., Меджеридзе Э. А. *Электрохимия*, 4, 280 (1968).
7. Леонтьев Г., Володкин В. В. Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 4, 738 (1968).
8. Лагидзе Н. И., Джамаридзе Дж. И., Джамаридзе Л. Н., Сообщения АН ГССР, 63, 3 (1968).
9. Джамаридзе Л. Н., Какурва Л. Ш., Абашидзе Э. Н., Чагуладзе Р. В. Известия АН ГССР, серия химических, 3, 4, (1977).

УДК 636.085.55.094.67

Д. Г. КОЗМАНИШВИЛИ, Г. З. ХАРАТИШВИЛИ, Г. Д. ДЖАПАРИДZE,
 Г. В. ЦВЕЦИШВИЛИ, Т. С. АНДРОНИКАШВИЛИ

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ПРЕМИКСОВ

При производстве полноценных комбикормов необходимо вместе с увеличением объема сырья для комбикормов увеличить производство и обогащительных добавок, так называемых премиксов, которые вместе с наполнителем содержат биологически активные вещества — витамины, ферменты, микроэлементы и т. д.

Производство премиксов связано с правильным подбором наполнителя, который должен иметь нейтральную реакцию и способствовать уменьшению степени контактирования микроэлементов, уменьшению возможности участия их в химических реакциях [1, 2].

Кроме этого, частицы наполнителя должны иметь свойства, способствующие образованию однородной смеси [2].

В настоящее время в качестве наполнителей премиксов применяют различные продукты, например, измельченную кукурузу, разные отруби, но в основном применяют пшеничные отруби, которые имеют низкие технологические свойства и создают ряд трудностей при работе премиксов.

Исследованиями последних лет показано, что внесение в комбикорма в качестве диетических добавок природных цеолитов, в основном клинфиллолитсодержащих туфов, оказывает благоприятное влияние на увеличение живого веса и сохранность поголовья сельскохозяйственной птицы и животных. Кроме того, использование таких комбикормов при кормлении сельскохозяйственной птицы и животных способствует значительной экономии зерновых культур [3—6].

Ранее проведенными экспериментами установлено, что природные цеолиты Дзегвского месторождения Грузинской ССР со средним размером частиц 0,45 мм обладают хорошей сыпучестью и отвечают всем требованиям, предъявляемым к наполнителю [7].

В данной работе приведен экспериментальный материал, посвященный возможности использования природного цеолита (клинфиллолитсодержащего туфа месторождения Дзегва Грузинской ССР) в качестве наполнителя при производстве премиксов и по кормлению сельскохозяйственных животных комбикормами, обогащенными премиксами, выработанными на основе цеолитов.

С этой целью были изготовлены опытные партии премиксов: для кур-несушек на основе рецепта П—3—1; для поросят-отъемышей на основе рецепта П-51-1; для молодняка крупного рогатого скота на основе рецепта П—63—1 и специальный премикс для агнет.

Опытные премиксы были приготовлены с применением цеолита Дзегвского месторождения, а контрольные премиксы выработывались на основе пшеничных отрубей.

Некоторые данные о технологических показателях изделий и пищевых отрубей при использовании их в качестве наполнителей премиксов приведены в таблице 1.

Как в опытных, так и в контрольных премиксах кроме приведенных в таблице показателей изучались сыпучесть, распределение витаминов в общей массе, дозирование и гранулометрический состав. Изучались также сохранность биологически активных веществ (в частности качества премиксов при длительном хранении в течение 6 месяцев).

Физико-механические свойства наполнителей

Таблица 1

Наполнитель	Влажность, %	Средний размер частиц, мм	Объемная масса, кг/м ³	Сыпучесть, балл.	Угол естественного откоса	Распыляемость, %			
						при расходе воздуха, д/мин			
						1,5	3,0	4,5	6,0
Цезолит	7,6	0,47	1000	8,5	40,0	0,69	1,60	2,11	2,84
Отруби пшеничные	10,1	0,51	359	3,0	46,0	0,61	1,20	3,15	4,27

Исследования показали, что природные цеолиты имеют лучшие физико-механические свойства, чем пшеничные отруби (табл. 1), так премиксы, изготовленные на основе цеолитов, также сохраняют эти свойства. Премиксы, изготовленные на основе цеолитов, однородные, имеют наилучшую сыпучесть (8,5 балла при 12-балльной оценке), угол естественного откоса на 6° меньше и распыляемость наименьшего калибра, чем у премиксов, изготовленных на основе пшеничных отрубей.

Изучением сохранности витаминов А, Е, В₂ в процесс хранения опытных премиксов в течение 6 месяцев, при влажности 8, 10 и 15% установлено, что с увеличением содержания влаги в премиксах, активность витаминов заметно снижается, но с меньшей интенсивностью в премиксах, изготовленных на основе цеолитов. Так, после 6-ти месячного хранения в премиксах, изготовленных на основе пшеничных отрубей, содержание витамина А при влажности 8, 10 и 15% составляло соответственно 88,1, 85,7 и 75,3% (процент премикса П-2-1), а в тех же премиксах, изготовленных на основе цеолитов, при хранении в тех же условиях сохранность витамина А была 89,1, 90,5, 82,8%. Таким образом, приведенные данные свидетельствуют о том, что в премиксах, изготовленных на основе цеолитов, при всех влажностях (8, 10 и 15%), лучше сохраняется витамин А в течение 6-ти месячного хранения, чем в премиксах на основе отрубей. Аналогичные результаты получены и в отношении сохранности витаминов Е и В₂.

Распределенность отдельных компонентов в общей массе исследуемых премиксов изучалась определением железа, марганца, меди, кобальта и витамина В₂ в смеси.

С этой целью изучались два рецента (П-51-1 и П-2-1) по смешиванию различных соотношений компонентов с наполнителем. Смешивание производилось в соотношениях 1:5, 1:5, 1:30 на механическом смесителе типа А9 ДСГ-0,1.

Оказалось, что наилучшим соотношением компонентов с наполнителем является от 1:5 до 1:10 при смешивании в течение 4—5 минут. В таких соотношениях в процессе смешивания коэффициент неоднородности распределения в премиксах солей микроэлементов и витаминов В₂ стабилизируется, т. е. равномерность распределения изучаемых

компонентов хорошая и удовлетворяет требованиям, хорошо переносится при вводе в комбикорма, как на тарельчатом, так и на ленточном дозаторах.

По определению эффективности применения цеолита в качестве наполнителя премиксов были проведены опыты по кормлению обогащенными испытуемыми премиксами на курах-несушках, бройлерных цыплятах, молодняке крупного рогатого скота в общей

Таблица 2

Основные результаты кормления сельскохозяйственных животных в племне с использованием премиксов на основе цеолита

Вид животных	Показатели	Г р у п п а	
		контрольная	опытная
Молодняк крупного рогатого скота	Живая масса, кг		
	в начале опыта	106 ± 2,1	106,7 ± 2,4
	в конце опыта	201,7 ± 3,29	204,3 ± 3,47
	Среднесуточный прирост 1 год, кг	0,790	0,810
	в % к контролю	100	102,7
Поросята-опытники	Живая масса, кг		
	в начале опыта	14,32 ± 0,26	14,28 ± 0,17
	в конце опыта	49,0 ± 0,59	51,0 ± 0,61
	Среднесуточный прирост 1 год, кг	0,45	0,52
	в % к контролю	100	115,5
Ягнаты	Живая масса, кг		
	в начале опыта	13,02 ± 0,07	13,92 ± 0,08
	в конце опыта	28,7 ± 0,05	29,58 ± 0,05
	Среднесуточный прирост, г	177	183
	в % к контролю	100,0	103,4
Куры-несушки	Получен выстрег шерсть, кг	1,09	1,1
	Сохранность поголовья, %	86,83	87,50
	Средняя яйценоскость, %	42,1	43,2
	Получено яиц на 1 ср. несушку, штук	95,06	96,82
	Получено живой массы, кг	4,695	4,802
	Выход инкубационных яиц, %	77,5	79,8
	Выходимость, %	90,0	95,24
	Стоимость клубничной на получение 1000 шт. яиц, руб. коп.	34—36	33—32

Для каждого вида животных выработывались комбикорма одинакового состава в двух партиях: первая — для контрольной группы, в которой вводили премикс в количестве 1%, изготовленный на основе пшеничных отрубей, а вторая партия — для опытной группы, которая обогащалась таким же количеством премикса, изготовленного на основе цеолита.

Кормление проводилось по принятым методикам, в хозяйственных условиях на 300 голов кур-несушек породы белый леггорн в те-

чение 6 месяцев; на 20 голов молодняка крупного рогатого скота в течение 120 дней; на 20 голов поросят-отъемышей в течение 78 дней и на 200 голов ягнят в течение 88 дней.

В опытах велось наблюдение за здоровьем, сохранностью, развитием животных и птицы, а также учитывались изменения живой массы и продуктивности подопытных животных. Основные результаты кормления изложены в таблице 2.

Данные таблицы 2 показывают, что использование премиксов, изготовленных на основе цеолитов, благоприятно влияет как на здоровье и развитие животных и птицы, так и на их продуктивность.

Так, например, прирост живой массы кур в опытной группе составил на 29 г больше, чем в контроле; яйценоскость превышала на 1,2%, а полученная яичная масса была на 107 г больше, чем в контроле. Лучшим оказалось и качество яиц: содержание витамина А было на 0,695 мкг/г больше, а витамина В₂ на 0,03 мкг/г больше, чем в контроле.

Несколько лучшими оказались в опытной группе и инкубационные качества полученных яиц: выход пригодных для инкубации — на 2,3% больше, выводимость на 5,24% больше, чем в контроле. Кроме этого, в опытной группе стоимость потребленных комбикормов на получение 100 яиц составила на 98 коп. меньше, чем в контрольной группе.

В опыте на молодняке крупного рогатого скота в опытной группе получен прирост живой массы на 20 г или на 2,7% больше при меньшем (на 0,1 кг) расходе кормовых единиц на каждый килограмм прироста.

При кормлении поросят-отъемышей в опытной группе в конце опыта живая масса превосходила на 5 кг контроль, а среднесуточный прирост живой массы был на 72 г или на 15% больше, чем прирост живой массы животных контрольной группы. При этом на каждый кг прироста затрачено на 0,460 кг кормовых единиц или на 19 коп. меньше, чем в контрольной группе. Такие же положительные результаты получены и при скармливании ягнтятам комбикормов с содержанием премикса, изготовленного на основе цеолитов.

В целом, на полученных результатов следует, что использование премиксов, изготовленных на основе каолинтолитосодержащих туфов, приводит к весьма положительным эффектам при кормлении сельскохозяйственных животных и птицы комбикормами, содержащими вышеуказанные премиксы.

Грузинский филиал Всесоюзного
научно-исследовательского института
комбикормовой промышленности,

Институт физиологии и биохимической химии
им. П. Г. Мелашвили АН ГССР

Поступило 24.07.1981

კ. ბერიძე, ნ. ბერიძე, ნ. ჯანაშია, ნ. ბერიძე,
მ. ბერიძე

საქართველოს საერთოდად მეცნიერებათა აკადემიის ქიმიკობის ინსტიტუტი

ჩეხი

სსსრ-ის საერთოდად მეცნიერებათა აკადემიის ქიმიკობის ინსტიტუტი
ზოოლოგიური ფილიალი წითელწყურებისა და მესოცელემენტების განყოფილება

ზღვრადღება სპეციალური ნარევები, ე. წ. პრემიქები. პრემიქების წარმოების შემსუბუქებლად იმართება სხვადასხვა სახის შრომები, დარჩენილი მათგანად, კარგი ასოჯი მათათუად გამოიყენება ხეობლის, კარგი ნაძვლსაყ მათათუებს ედვი ტექნოლოგიური თვისებები — კარგი ცუენადობა, მუდგეწელობა აბათანბარია, ცუენადობა — ედვი — მუდგეწე დონორღება და შოედლობათა წონა მუდგე აქვს.

პრემიქების

შემსუბუქებლობა პრემიქების წარმოებაში შემსუბუქებლობა ცუოლითის გამოყენების შესაძლებლობა ცუოლითის სუფთაობა, ცუოლითის გამოყენების ტექნოლოგიური პროცესი, დონორ-მუდგეწეობის თვისებები, ებტანების და სხვადასხვა მიკროელემენტების განაწილების მუდგეწეობა, მუდგეწეობის დროს მათი ცუენადობა და ცუოლითის სუფთაობაზე დამუდგებელი პრემიქებით გამოდგეწეებული კომპონირებული საყეებით ყეების გაყენება, ყეარცმდებელი ფრანკელის, ასბლერტლი ვოქების, მარეალი ჩქოსანი პრემიქების და ცეხრის ნორმირდებლის პროდუქტუელობაზე.

დამუდგებლობა, რომ მუდგეწეობის ცუოლითის გამოყენებით დამუდგებულ პრემიქებში 6 თვის განმადლობაში A, B₂ და E ვიტამინი ირბება უფრო უდროესად, ედვი კარგი სუფთაობაზე დამუდგებულ პრემიქებში, ასევე დროს აქვს უდროესი ტექნოლოგიური თვისებები — კარგი ცუენადობა, არ ივობება, მასში შემსუბუქებელი კომპონენტები კარგად ნაწილდება, კომპონირდებულ საყეებში შეყენებისას კარგად დონორღება.

ცუოლითის სუფთაობაზე დამუდგებელი პრემიქებით გამოდგეწეებული კომპონირდებული საყეებით ყეარცმდებელი ფრანკელის ასბლერტლი ვოქების, მარეალი ჩქოსანი პრემიქების და ცეხრის ნორმირდებლის ყეების მუდგეწეობა იქნა პროდუქტუელობის შედარებით უდროესი ნარევენებობა, ედვი კარგი სუფთაობაზე დამუდგებელი პრემიქებით გამოდგეწეებული კომპონირდებული საყეების გამოყენებისას.

D. G. KOZMANISHVILI, G. Z. KHARATISHVILI, G. D. DJAPARIDZE,
G. V. TSITSISHVILI, T. G. ANDRONIKASHVILI

USE OF NATURAL ZEOLITES IN PREMIX PRODUCTION

Summary

During the process of production of the mixed food, for the purpose of enriching the mixed food with biologically active substances and microelements special mixtures are prepared the so-called premixes, intended for the feeding of cattle and poultry. Different products such as grinded corn, brans, mainly wheaten, brans which have had technological properties and create a number of difficulties in premix production, are used as the fillers of premixes. A possibility to use clinoptilolite-containing tufts of the Dagevi deposits (Georgian SSR) as the fillers of premixes with natural zeolites has been studied.

The questions, connected with technological processes of preparation of such premixes, their physico-chemical properties, distribution of vitamins and other microelements, and with their preservation for prolonged storage, and what is the main thing it is connected, with the influence of premixes,

prepared on the basis of natural zeolites, on the productivity and preservation ability of layer-hens, well-fed pigs, younger animals of the beef cattle and lambs, have been studied.

It has been established that during six months the vitamins A, B₁ and E are better preserved, in the premixes, prepared on the basis of natural zeolites, than in the premixes where brans had been used as fillers. Besides, it has been shown, that the salts of microelements and vitamins in these premixes are evenly distributed and well dosed while including into mixed food.

It has been found that the use of premixes, prepared on the basis of clinoptilolite-containing tufts, affects favourably the health and development of cattle and poultry, and also on their productivity.

СТОБОРОВАНОС — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Зельнер, В. Р. Снежиков Н. А. Сельское хозяйство за рубежом, № 4, 17. (1975).
2. Денисов Н. И., Михайлов П. А. Вестник сельскохозяйственной науки, № 9, 112. (1972).
3. Митрион Г. А., Фишман Р. Н. *Soil Animal Science*, 45, 1183. (1977).
4. Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г. Прямые затраты и возможности их использования в народном хозяйстве, 53, изд. КГНТ СМ ГССР, Тбилиси, 1978.
5. Квашала И. Ф., Микауладзе Э. Г., Урушадзе А. И., Цолая В. Ф., Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г., Маджугаладзе Н. Г. Комбикорм для молодняка сельскохозяйственной птицы, Авт. свид. № 733618, 1980.
6. Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г., Багашвили М. Г., Качетадзе В. В., Козманшвили Д. Г., Харетишвили Г. З., Парлагашвили Ю. Р., Гелишвили Л. А., Коридзе Э. И. Кормовая смесь для молодняка крупного рогатого скота. Авт. свид. № 825085, 1981.
7. Багашвили М. Г., Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г., Чавчава И. К. Сообщения АН ГССР, т. 96, 2, 361. (1979).



საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის ბიულეტენი

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИНСКОЙ ССР

УДК 621.315.592

О. Е. МОДЕБАДЗЕ, Ц. В. КИКАЧЕРШВИЛИ, Э. К. ЧИЧИНАДЗЕ,
Е. М. ШЕХТЕР, Н. В. ШАРАШИДЗЕ

СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СТЕКОЛ НА ОСНОВЕ БОРАТНО- ВАНАДНЕВОЙ СИСТЕМЫ ДЛЯ ПЕРЕКЛЮЧАЮЩИХ УСТРОЙСТВ

Проблемы физики стеклообразных полупроводников (СП) в данное время широко исследуются во многих странах мира [1—18].

В этой области достигнуты определенные успехи. Вместе с тем, решение задачи нестабильности некоторых параметров приборов на основе оксидных стекол, применяемых в ЭВМ, следует решать в комплексе с исследованием технологии условий синтеза и подбором составов стеклообразных полупроводников.

Если исходить из гипотезы о том, что при переходе из высокоомного в низкоомное состояние в СП происходит упорядочение (кристаллизация) в проводящем слое вещества, то следует тщательно изучить фазовый состав образующегося кристаллического слоя в СП. Нередко одни и те же компоненты в одинаковых стехиометрических соотношениях при разных условиях термообработки образуют разные кристаллические соединения, которые, естественно, характеризуются разными электрическими и другими свойствами.

Следовательно, для достижения стабильных параметров приборов на основе СП важно знать не только поведение электронов проводимости, но и необходимо найти такую систему стекла (в с таким соотношением компонентов), которая под действием поля (или термообработки) в идентичных условиях будет выделяться в одну и ту же кристаллическую фазу, характеризующуюся стабильными физико-химическими свойствами. Об основах подбора состава СП в возможном механизме переключения в синтезированных составах указывалось ранее [17, 18]. Вместе с тем, чтобы решать проблему стабильности оксидных СП, по-видимому, в первую очередь следует изучить кристаллизационные свойства СП при различном содержании в них переходных элементов.

В данной работе изложены результаты изучения стеклообразования в тройной системе $B_2O_3-V_2O_5-CaO$, некоторых физических свойств стекол данной системы, а также даны результаты проведенного рентгенографического анализа кристаллических фаз, образующихся при термообработке стекол указанной системы.

На рис. 1 приведена диаграмма стеклообразования в тройной системе $CaO-B_2O_5-V_2O_5$.

Стекла варилась в адуловых тиглях емкостью 100 мл в силиковой печи в слабо восстановительной среде при фиксированной температуре варки $1200^\circ C$; продолжительность варки составляла 45 мин.

На рис. 2 и 3 приведены частотные зависимости диэлектрической проницаемости и удельной электропроводности для стекол 1 и 5 (таблица 1). Спектры снимались при фиксированном направлении с помощью мостовой схемы. Приведенные данные получены на образцах с серебряными электродами. Эти данные показывают, что наиболее стабильными электрическими параметрами характеризуются те стекла, в составе которых после кристаллизации содержится наибольшее количество выделяющихся кристаллических фаз.

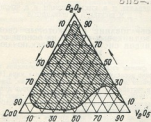


Рис. 1. Диаграмма стеклования в системе $V_2O_5-V_2O_4-CaO$

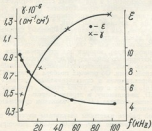


Рис. 2. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости и удельной электропроводности для стекла 1

С целью выяснения состава кристаллических фаз, образование которых возможно в переключающем элементе на основе кальций-боратно-ванадатного состава (BVC) при переходе элемента с высокоомного в низкоомное состояние, все образцы стекол (1—5, таблица 1) подвергались термической обработке вблизи температуры размягчения

(300—500°C) в течение 1—2 часов. Закристаллизованные образцы изучались с помощью рентгенофазового анализа.

На рис. 4, 5 приведены рентгенограммы закристаллизованных образцов стекол 1 (рис. 4а), 2 (рис. 4б), 5 (рис. 5а) и 6 (рис. 5б). Как показывают приведенные рентгенограммы, при незначительном изменении соотношения в содержании ингредиентов в стекле резко меняется состав кристаллической фазы, так как в случае стекла 1 кристаллическая фаза СП соответствует формуле CaV_2O_7 , образующая собой представляет собой кристаллическую $[\text{VO}_2]$ (триклинная структура).

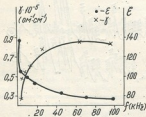


Рис. 3. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости и удельной электропроводности для стекла 5.

В образце 2 основную фазу представляет, как $[\text{VO}_2]$ так и находит кальция $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$, но вместе с тем проявляется и V_2O_5 .

Составы борато-ванадиевых стекол

Таблица 1

№№ стекол	Содержание окислов, вес %				Молекулярная формула
	CaO	B_2O_3	V_2O_5	V_2O_3	
1	26,45	21,26	25,33	27,62	$2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{CaO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$
2	18,69	23,25	27,69	30,36	$2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{CaO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$
3	18,05	11,33	26,74	43,88	$\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 1,5\text{V}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO}$
4	15,75	9,79	28,32	51,14	$\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{V}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO}$
5	12,77	7,94	37,62	41,47	$\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{V}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO}$
6	21,89	9,08	21,62	47,42	$\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{V}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO}$

В образце 3 (рентгенограмма не приводится) основную фазу составляет V_2O_5 (орторомбическая окись ванадия); в образце 4, наряду с V_2O_5 , начинает проявляться и $\text{Ca}_{0,11}\text{V}_2\text{O}_7$.

В образце 5, как и в образце 4, присутствуют $\text{Ca}_{0.17}\text{V}_2\text{O}_7$ и V_2O_5 , т. е. в этом смысле идентичны лишь образцы 4 и 5.

Следует также отметить, что для приведенных стекол в данных условиях термообработки кристаллическая фаза составляет 20–30%.

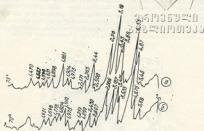


Рис. 4. Рентгенограммы закристаллизованных образцов стекол:
а — стекла 1, б — стекла 2

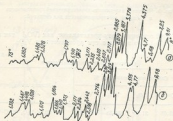


Рис. 5. Рентгенограммы закристаллизованных образцов стекол:
а — стекла 5, б — стекла 6

На основе приведенных данных рентгенографического анализа можно сделать вывод, что при незначительном изменении состава стекла существенно изменяется выделяющаяся при кристаллизации СП кристаллическая фаза, и поэтому, если при синтезе СП строго не соблюдать стехиометрического соотношения компонентов, составляющих исследуемых стекол, то под действием поля и температуры будет

возможным образованием не идентичных кристаллических фаз, характеризующихся разными физико-химическими и соответственно, отличающимися электрическими свойствами, что и будет способствовать нестабильности значений порогового напряжения.

Приведенные данные (рис. 1—5) можно использовать при разработке технологии промышленного освоения СП для изготовления, например, пороговых переключателей.

Институт кибернетики
АН УССР

26.03.67
Подпись: 26.03.67
218-1110133

П. ШИВАРАД, С. КИКАЧЕИШВИЛИ, С. ЧИЧЕНАДZE, В. ШЕХТЕР, Н. ШАРАШИДZE

ФОРМАЦИЯ СТЕКЛО-ВАНИДИУМОВОГО СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ БОРАТО-ВАНИДИУМОВОЙ СИСТЕМЫ ДЛЯ ПЕРЕКЛЮЧАТЕЛЕЙ

Аннотация

Изучено образование неидентичных кристаллических фаз — B_2O_3 — V_2O_5 — CaO — системы в процессе формирования СП. Приведены данные, свидетельствующие о том, что образование неидентичных кристаллических фаз приводит к нестабильности значений порогового напряжения переключателей.

Изучено образование неидентичных кристаллических фаз — B_2O_3 — V_2O_5 — CaO — системы в процессе формирования СП. Приведены данные, свидетельствующие о том, что образование неидентичных кристаллических фаз приводит к нестабильности значений порогового напряжения переключателей.

Изучено образование неидентичных кристаллических фаз — B_2O_3 — V_2O_5 — CaO — системы в процессе формирования СП. Приведены данные, свидетельствующие о том, что образование неидентичных кристаллических фаз приводит к нестабильности значений порогового напряжения переключателей.

O. E. MODEBADZE, TS. V. KIKACHEISHVILI, I. B. CHICHENADZE, E. M. SHEKHTER
N. B. SHARASHIDZE

FORMATION OF GLASS AND SOME PROPERTIES OF SEMICONDUCTIVE GLASSES ON THE BASIS OF BORATE-VANADIUM SYSTEM FOR SWITCHING DEVICES

Summary

The problems of physics of vitreous semiconductors (VS) at the present time are widely studied in many countries of the world.

Hence, for reaching stable parameters of devices on VS basis, it is important to know not only the behavior of conduction electrons, but it is necessary to find such a system of glass (and with such a ratio of components) which under the action of field (or thermal treatment) under identical conditions, would form the same crystal phase characterized by stable physico-chemical properties.

Studies of glass formation in the ternary system $B_2O_3-B_2O_3-CaO$, some physical properties of glasses are described in this paper as well as roentgen phase analysis of crystal phases formed at thermal treatment of glasses. On the basis of the data of roentgen phase analysis a conclusion can be drawn that when glass composition is slightly changed the VS crystalline phase, formed at crystallization, considerably changes and therefore if the stoichiometric ratio of the glass components is not strictly maintained, then various crystal phases can be formed under the action of field and temperature. These phases are characterized by different physico-chemical and correspondingly different electric properties and that favors unstable values of the voltage threshold.

ССОДЕРЖАНИЕ — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Ovchinsky S. R. Phys. Rev. Lett. 21, p. 1456, (1968), 36, p. 1469, (1976).
2. Mott N. F., Davis E. A. Electronic Processes in Non-Crystalline Materials-Oxford Univ. Press, (1971).
3. Ovchinsky S. R., Fritzsche H. J. IEEE Trans. Electron Devices, V. ED-20, 91, (1973).
4. Peterson K. E., Adler D., J. Appl. Phys., V. 47, p. 354, (1976).
5. Kastner M., Adler D., Fritzsche H. Phys. Rev. Lett. 37, p. 1884, (1976).
6. Kendall E. M. J. Can. Phys. V. 46, p. 2508, (1968).
7. Adler D. Электроника, 20, 10 (1970).
8. Коломиев В. Т., Лебедев Э. А. Радиотехническая электроника, 8, 12 (1963).
9. Ovchinsky S. R. Patent USA, 3721, 591 K1, 307—885, 1966.
10. Cohen M. H., Fritzsche H., Ovchinsky S. Phys. Rev. Letters, V. 23, 1665, (1969).
11. Drabke C. F., Seaton J. F., Angel A. Phys. Status Solidi, V. 33, 193, 1969.
12. Гамаев В. Н., Базаров В. Л., Извещения ВУЗов, Физика, 10, 7 (1968).
13. Вадюк Г. Н., Воеводин И. Н., Лопатин Г. С. Электронная техника. Серия VI, Микроэлектроника, вып. 3, 49 (1971).
14. Михайлов М. Д. Автореферат канд. диссертации, Л., 1976.
15. Коломиев В. Т. ФТТ, 7, 359, 713 (1964).
16. Лукин А. Р. Автореферат канд. диссертации, Рига, (1975).
17. Модебадзе О. Е., Чалчандиев В. В., Бродский М. И. Авторское свидетельство № 529798. Бюллетень изобретений и открытий, № 33 (1976).
18. Модебадзе О. Е. Перекристаллизация боратно-кальциевых стекол, Док. ВИННТИ, № 1591—75.

Содержание статьи, опубликованной в журнале "Радиотехническая электроника", № 12, 1976 г., не должно рассматриваться как одобрение или не одобрение со стороны редакции. Редакция не несет ответственности за содержание статей, опубликованных в журнале. Редакция не несет ответственности за содержание статей, опубликованных в журнале.

В журнале опубликованы статьи, посвященные различным аспектам физики полупроводников и диэлектриков. В частности, в статье О. Е. Модебадзе и В. В. Чалчандиева описаны результаты исследований перекристаллизации боратно-кальциевых стекол. Авторы сообщают о том, что при изменении состава стекла и условий кристаллизации образуются различные кристаллические фазы, которые отличаются друг от друга физико-химическими и электрическими свойствами. Это приводит к нестабильности порогового напряжения. Авторы также упоминают о патентных документах, связанных с их исследованиями.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ



УДК 543.54

Ф. Н. БРОУЧЕК, М. В. МИРМАНАШВИЛИ

**МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССОВ СОРБЦИИ И ЭЛЮИРОВАНИЯ
 ВОЛЬФРАМА (VI) НА АНИОНТАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ
 КОМПЛЕКСОНОМ III**

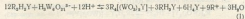
Теоретические основы метода комплексобразовательно-сорбционной хроматографии на модифицированных лигандами анионатах [1] служат основой для прогнозирования механизмов сорбции и десорбции ионов металлов в этом виде хроматографии.

Полученные нами экспериментальные данные [2—4] о процессах сорбции и десорбции вольфрама (VI) в динамических условиях на модифицированных комплексомом III ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$) анионатах позволили в соответствии с [1] разработать схемы указанных процессов с учетом состояния вольфрама (VI) в водных растворах [5], состава и устойчивости его комплексов с $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ [6] и состояния этилендиаминтетрауксусовой кислоты (ЭДТА, H_4Y) в зависимости от величины pH раствора [7].

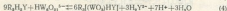
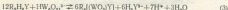
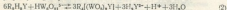
В хроматографической системе «вольфрам (VI) — анионит, модифицированный комплексомом III» механизмы сорбции и элюирования могут быть представлены в виде следующих основных схем.

1. Механизм сорбции вольфрама (VI)

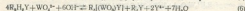
1.1. Условия сорбции: pH 2; состояние ЭДТА — H_2Y ; H_2Y^- ; H_3Y^{2-} ; состояние вольфрама (VI) — $\text{H}_2\text{W}_6\text{O}_{21}^{2-}$; состав комплекса — $[(\text{WO}_3)_6\text{Y}]^{2-}$.



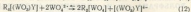
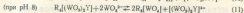
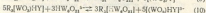
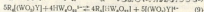
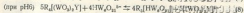
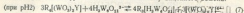
1.2. Условия сорбции: pH 6; состояние ЭДТА — H_2Y^- ; HY^{3-} ; состояние вольфрама (VI) — $\text{HW}_6\text{O}_{21}^{3-}$; состав комплексов — $[(\text{WO}_3)_6\text{Y}]^{3-}$; $[(\text{WO}_3)_6\text{HY}]^{3-}$.



1.3. Условия сорбции: pH ≥ 8 ; состояние ЭДТА — HY^{3-} ; Y^{4-} ; состояние вольфрама (VI) — WO_4^{2-} ; состав комплексов $[(\text{WO}_3)_6\text{Y}]^{3-}$; $[(\text{WO}_3)_6\text{Y}]^{4-}$.



Одновременно с сорбцией вольфрама (VI) по описанным выше комплексообразовательным механизмам в верхних слоях сорбента, насыщенных ЭДТА-комплексами вольфрама (VI), при поступлении в колонку новых порций вольфрамосодержащего раствора может иметь место сорбция вольфрамаг-ионов по механизму аннионного обмена:



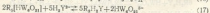
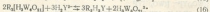
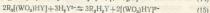
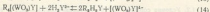
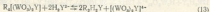
2. Механизм элюирования вольфрама (VI) в изученных системах

При исследовании процессов десорбции вольфрама (VI) из ЭДТА-форм аннионитов в динамических условиях нами в качестве элюентов изучались растворы Na_2H_2Y (0,3—0,4н), HCl (6н), смесь $0,2н Na_2H_2Y + 3н HCl$, $NaOH$ (1; 5 и 10%), NH_4OH (5 и 10%), смесь $NaOH$ (5 и 10%) + $NaCl$ (5%) и NH_4OH (5%) + NH_4Cl (1; 3 и 6н).

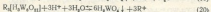
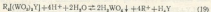
Как показали эксперименты, Na_2H_2Y десорбирует вольфрам (VI) с весьма низкой скоростью. Вольфрам в элюате появляется только после пропуска его через колонку 100 мл 0,4н Na_2H_2Y . Соляная кислота (очевидно, вследствие разрушения ЭДТА-комплексов) вольфрам (VI) практически не десорбирует. Смесь Na_2H_2Y с HCl десорбирует вольфрам медленно. Количественное элюирование вольфрама (VI) объемами элюентов 100—200 мл, удобными для последующего анализа на содержание этого элемента, было достигнуто с помощью остальных указанных выше элюентов.

Механизм десорбции вольфрама (VI) в изученных нами хроматографических системах может быть представлен в виде следующих основных схем.

2.1. Десорбция раствором Na_2H_2Y .



2.2. Взаимодействие с HCl в фазе аннионита.



2.3. Десорбция смесью ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} + \text{HCl}$).

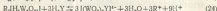
Образование H_4Y в растворе элемента по уравнению:



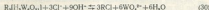
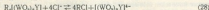
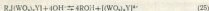
Затем — образование в колонке труднорастворимой H_2WO_4 по уравнению (19)-(20), взаимодействии H_4Y с H_2WO_4 в образующиеся растворимых комплексов:



Суммируя уравнения (19) и (22) и (20) и (22), получим (для типового случая предварительной сорбции вольфрама при pH 2):



2.4. Десорбция растворами щелочей (NaOH , NH_4OH) и их смесей с солями ($\text{NaOH} + \text{NaCl}$ и $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$)



Выявленные нами механизмы сорбции и элюирования вольфрама (VI) в изученных системах позволили разработать хроматографические методы отделения этого элемента от ряда переходных металлов: железа (III), никеля (II), меди (II), марганца (II), ванадия (IV) и хрома (III).

Грузинский политехнический институт им. В. И. Ломоносова

Получено 25.06.1981

შ. ბატრაძის, ზ. ხაიბაბეიშვილის

შეიკვლია (VI) ელემენტის და ელემენტის ანალოგების სორბირება
სტანდარტული III სტანდარტულ ანალოგებზე ელემენტის სორ-

ბირება შეიკვლია pH 2-ზე და 10-ის დროს ელემენტებზე გამოყენებული EDTA-ს, მარტინოვის, ნატრიუმის ტიტრის, ასევე მსხარევი EDTA-ს და ამ ტყვეტების ნაჩვენები და აღნიშნული ტიტრებისა და შესაბამისი ქლორიდების ნაჩვენები სქემების შემუშავების დროს მუდმივობაში მიღებული ელ-

ფრამის (VI) და EDTA-ს შევსებულობა სხვადასხვა pH-ის ფარგლებში. შედეგად
სისტემებში წარმოქმნილი კომპლექსების შედგენილობა და მდგრადობა.

ამონიტების EDTA-ფორმებზე ვოლფრამის სორბირება/გამო-
ვლენებელი სტრატონის სფერებზე დაემატებოდა 13 ელემენტის ქრომატო-
გრაფიული დაიკლების შედეგები მთელი ჩვეულებრივი შედეგებისა
გან.

3491359-11
308-0191033

F. I. BROUCHEK, M. V. MIRIANASHVILI

MECHANISM OF SORPTION AND ELUTION OF TUNGSTEN (VI) ON ANIONITES MODIFIED BY COMPLEXON III

Summary

The schemes of mechanisms of sorption and desorption of tungsten (VI) on anionites, prepared in this country, modified with complexon III anion were developed. Tungsten (VI) sorption was studied at pH 2; 6; 8 and 10. Solutions of EDTA, hydrochloric acid, sodium hydroxide, ammonia, EDTA mixtures with these reagents and mixtures of the above mentioned alkalis with corresponding chlorides were studied as eluents. While developing schemes have taken into account states of tungsten (VI) and EDTA at different pH, composition and stability of complexes formed in studied systems.

The found differences in sorption behavior of tungsten (VI) permitted to develop the methods of its chromatographic separation from a number of transient metals on EDTA forms of anionites.

სტრატონი — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Броучек Ф. И. Известия АН ГССР, серия химическая, 2, № 4, 295 (1976).
2. Броучек Ф. И., Веришвили Л. А., Леметрашвили Р. А., Джинчарадзе Е. В., Догондзе Л. Д., Мирянашвили М. В. и др. Ассортимент для ИТИ научно-тех. конф. проф.-преод. составе ВУЗов Закавказских республик, Баку, 64, 1973.
3. Мирянашвили М. В., Саганелидзе А. М. Материалы докладов IV республиканской научно-тех. конф. молодых ученых Тбилиси, 173, 1973.
4. Эрцетани Д. Н., Броучек Ф. И., Орлова О. В., Саганелидзе А. М., Мирянашвили М. В. Труды ПНИ им. В. И. Ленина, Химия и зем. геология, № 3, (1971), 28 (1974).
5. Кандаков П. С., Коршуков В. Г., Федоров П. Н., Кисляков Н. П. Химия и геология редких и рассеянных элементов. Часть III. Высшая школа, 326, 328, 1976.
6. Prah Va Thich, Podlahova J. Collect. Czech. Chem. Commun. 40, № 2, 347 (1975). Пер. по РЖХим, 14892, 1975.
7. Пришвина Р. Комплексная химическая анализе, И.-Л., № 62, 1969.

УДК 621.039.2

Г. Л. ПАРЦАХАШВИЛИ

РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ ПРЯМОУГОЛЬНО-СТУПЕНЧАТОГО КАСКАДА ПРИ ОТДЕЛЕНИИ ОДНОГО КОМПОНЕНТА ИЗОТОПНОЙ СМЕСИ ОТ МАЛЫХ ПРИМЕСЕЙ

Расчет параметров прямоугольно-ступенчатых каскадов в общем случае связан с большими трудностями. До настоящего времени не существует достаточно хорошо отработанной методики прямого расчета параметров каскада. В многочисленной литературе [1-3] описаны лишь расчеты ступенчатым методом. Сначала рассчитывается каскад непрерывного профиля, так называемый «Q каскад», а потом он аппроксимируется прямоугольно-ступенчатым каскадом.

При получении особо чистых изотопов или веществ из многокомпонентных смесей концентрация целевого изотопа во всей длине каскада намного превышает концентрацию остальных компонентов. В таких случаях намного упрощается методика расчета и можно получить решения в виде аналитических выражений.

Целью настоящей работы является описание разработанной нами методики расчета и получение формул для данного случая.

Как известно [1-3], процесс разделения многокомпонентных изотопных смесей в стационарном режиме описывается следующей системой дифференциальных уравнений:

$$\frac{dx_i}{dz} = x_i \sum_{j=1}^n a_{ij} x_j + \frac{P}{Q} x_i - \frac{Px_{ip}}{Q}, \quad (1)$$

$i = 1 \div n$

где: x_i — концентрация i -го компонента в молярных долях; z — координата или номер ступени; n — число компонентов разделяемой смеси; a_{ij} — коэффициент обогащения i -го компонента относительно j -го; P и Q — потоки орошения в отбора соответственно; x_{ip} — концентрация i -го компонента в потоке отбора.

Допустим, что концентрация n -го компонента во всей установке гораздо больше, чем концентрация остальных компонентов, тогда, исключая x_n из системы уравнений (1), при условии, что $\sum_{j=1}^n x_j = 1$ и с учетом свойств a_{ij} (они аддитивны и антисимметричны) получим:

$$\frac{dx_i}{dz} = x_i \left(\frac{P}{Q} + a_{ii} - \sum_{j=1}^{n-1} a_{ij} x_j \right) - \frac{Px_{ip}}{Q}$$

$i = 1 \div (n - 1).$

Через a_i обозначены коэффициенты обогащения i -го компонента относительно p -го.

В связи с тем, что

$$x_1 \ll x_2 \ll 1 \text{ и } a_1 x_1 \ll a_2$$

в правой части уравнения (2) можно пренебречь x_1 по сравнению с a_1 , и система дифференциальных уравнений принимает следующий простой вид:

$$\frac{dx_i}{ds} = x_i \left(\frac{p}{G} + a_i \right) - \frac{p}{G} x_{i+1} \quad (3)$$

$$i = 1 + (n - 1)$$

т. е. система уравнений распадается на $n-1$ самостоятельных уравнений, интегрирование которых не представляет сложности.

Интегрирование уравнений (3) в случае колонны с бесконечным резервуаром дает формулы:

$$x_{i+1} = x_i \frac{p + G a_i}{p + G a_i e^{-N(a_i + p/G)}} \quad (4)$$

$$x_i(s) = x_{i0} \frac{p + G a_i e^{-N(s(a_i + p/G))}}{p + G a_i e^{-N(s_0(a_i + p/G))}} \quad (4a)$$

где: x_{i0} — концентрация i -го компонента в начале колонны, т. е. в питающем потоке колонны; N — число теоретических тарелок в колонне.

Уравнение (4) дает возможность построить зависимости концентрации от числа ступеней в колонне для всех компонентов, кроме p -го, а концентрация p -го находится из условия

$$x_p = 1 - \sum_{i=1}^{n-1} x_i \quad (5)$$

На основе такой зависимости можно определять нужное число ступеней N в колонне для получения желаемой концентрации.

Уравнение (4a) дает возможность построить зависимости концентрации произвольного компонента от номера ступени для заданной колонны.

Надо отметить, что значение величин x_{i0} , a_i , p и x_{i+1} при расчетах является заданным, а G выбирается из условия оптимизации параметров.

Интегрирование уравнений (3) в случае каскада из двух (в обогащающей и отщепляющей) секций для концентрации i -го компонента в точке питания — x_{i0} дает:

$$x_{i0} = x_{i1}/a_{i1} \quad x_{i0} = x_{i2}/a_{i2} \quad (6)$$

где

$$x_{i1} = \frac{p + G a_{i1} e^{-N_1(a_{i1} + p/G)}}{p + G a_{i1}} \quad (7)$$

$$x_{i2} = \frac{G a_{i2} e^{-N_2(a_{i2} + p/G)} - w}{G a_{i2} - w}$$

x_{i0} — концентрации i -го компонента в потоке отвала — w , N_p и N_w — числа ступеней обогащающей и отвальной секций соответственно.

С помощью материального баланса i -го компонента в каскаде

$$F x_{iF} = p x_{iP} + w x_{iW} \quad (8)$$

можно исключить x_{i0} из системы (6) и для x_{iP} и x_{iW} получаем:

$$x_{iP} = \frac{1 + p/w}{x_{i0}/x_{i0} + p/w} x_{iF} \quad (9)$$

$$x_{iW} = \frac{1 + w/p}{x_{i0}/x_{i0} + w/p} x_{iF} \quad (10)$$

Полученные соотношения (9—10) дают возможность расчета концентрации i -го компонента x_{iP} и x_{iW} для заданного каскада, т. е. когда известны значения величин N_p , N_w , p , G , w , x_{i0} .

Для получения значений концентрации i -го компонента изотопа в произвольной точке каскада можно использовать следующие формулы для секции обогащения

$$x_i(x) = x_{iP} \frac{G a_i e^{-(N-\alpha)(1+p/G)} + p}{G a_i + p} \quad (11)$$

для секции отвала

$$x_i(x) = x_{iW} \frac{G a_i e^{-\alpha(1-w/G)} - w}{G a_i - w} \quad (12)$$

При расчете установки, допуская, что в точке питания для определенного i -го компонента выполняется условие — $x_{iP} = x_{iW}$, можно рассчитывать число ступеней N_p и N_w по формулам:

$$N_p = - \frac{1}{\alpha + p/G} \ln \left[\frac{x_{iP}}{x_{i0}} \frac{p}{G a_i} \left(1 - \frac{x_{i0}}{x_{iP}} \right) \right] \quad (13a)$$

$$N_w = \frac{1}{\alpha - w/G} \ln \left[\frac{x_{i0}}{x_{iW}} + \frac{w}{G a_i} \left(1 - \frac{x_{i0}}{x_{iW}} \right) \right] \quad (13b)$$

Значение величины G определяется из условия оптимальности установки. После определения N_p и N_w по соотношениям (9) и (10) определяются x_{iP} и x_{iW} для остальных компонентов.

Приведенным методом нами были рассчитаны параметры установки для получения изотопов ^{15}O и ^{15}N высокой чистоты, которые легли в основу для построения установки. Результаты, полученные на установке, совпадают с результатами расчета.



სტატიის №

ბათუმის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

მოცემულია მრავალკომპონენტური იზოტოპური ნარევის ვამპოდი სწორ-
 კუთხის საფეხურების კასკადის პარამეტრების გამოსათვლელი ფორმულებების
 გამოყენების და კასკადის პარამეტრების განაწილების შეთავაზება ამ შემთხვე-
 ვისათვის, როდესაც ნარევის ერთერთი კომპონენტის კონცენტრაცია გასულ-
 ზით სტრატეგია დანარჩენის კონცენტრაციას.

გამოიღვლია ფასობელი რეზერვუარის შეიქმნა და იმის (კამფაიტებისა
 და ვალანტების) სექციის შეიქმნა კასკადი.

© L. PARTSAKHASHVILI

CALCULATIONS OF THE PARAMETERS OF
 RECTANGULAR-STEP CASCADE AT SEPARATION OF ONE
 COMPONENT OF ISOTOPIC MIXTURE FROM SMALL
 IMPURITIES

Summary

The paper gives the technique of calculations of the parameters of rect-
 angular-step cascades for separation of multicomponent isotopic mixtures
 in the case when the concentration of one component is much higher than
 those of other components along the whole cascade length.

A cascade with an infinite reservoir and cascade of two sections (enri-
 ching and stacking) are considered.

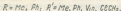
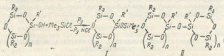
შავადაშვილი — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Колодольцев Н. А., Мищенко В. П., Николаев Б. И., Су-
 лаверидзе Г. А., Третьяк С. А. Атомная энергия, 29, выд. 4, 425 (1970).
2. Кучеров Р. В., Мищенко В. П. Атомная энергия, 19, 363 (1965).
3. Парцхაიშვილი Г. ლ. Сообщения АН СССР, 63, 1, 53 (1971).
4. Ревин А. М. Теория разделения изотопов в колоннах. Атомиздат, М., 1960.
5. Cohen K. Theory of Isotope Separation, New-York, 1951.

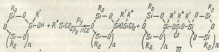
О. В. МУХАНИАНИ, С. М. МЕЛАДЗЕ, Н. Г. ЗАРТИЯ,
Л. М. ХАНАНАШВИЛИ, О. А. ЦХАКАЯ

**ГЕТЕРОФУНКЦИОНАЛЬНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ
1-ГИДРОКСИПЕНТАОРГАНОЦИКЛОТРИСИЛОКСАНОВ С
ОРГАНОХЛОРСИЛАМИ**

Исследована гетерофункциональная конденсация (ГФК) 1-гидрокси-пентаорганоциклотрисилоксанов с органохлорсиланами. Обнаружено, что ГФК 1-гидрокси-пентаорганоциклотрисилоксанов с триметилхлорсиланом в присутствии акцептора хлористого водорода-парадихлора протекает как с образованием блокированных 1-триметилсилилокси-пентаорганоциклотрисилоксана, так и бициклических соединений по схеме:



ГФК 1-гидрокси-пентаорганоциклотрисилоксанов с органохлорсиланами при соотношении исходных компонентов 1:1 протекает как с образованием 1-органодихлорсилилокси-пентаорганоциклотрисилоксанов, так и межмолекулярно с образованием бициклических соединений по схеме:



Состав и строение синтезированных соединений подтверждены функциональным и элементным анализом, определением молекулярной массы, а также ИК- и ПМР-спектрами.

Проведена полимеризация 1-триметилсилоксипентаорганочлоротри-
силоксана в присутствии 0,1 N раствора KOH и селтеризации линей-
ные органосилоксаны с триметилсилоксигруппами в ~~образовании~~

Полимеризация органихлорсилосанов со структурой I во всег-
да приводит к образованию растворимых полимеров.

Тбилисский государственный университет

26.04.1980
208-0090933

რ. მუხბანიანი, ს. მელაძე, ი. ესარტიყა, ლ. მ. ხანანაშვილი, ო. ა. ტყეშაკაყა

1-ტრიმეთილსილოქსიპენტაორგანოციკლოტრისილოქსანის მარცვლოვანი პოლიმერის მიღების შესახებ

რეზიუმე

შესწავლილია 1-ჰიდროქსიპენტაორგანოციკლოტრისილოქსანის სეგვარი-
ფუნქციონალური კონფენსაციის ტრამეილქლორსილანთან მიზანშეწონი-
ბისა. ნაგვენებია, რომ აქვეყნა მიზანშეწონის როგორც 1-ტრამეილქლორ-
სიპენტაორგანოციკლოტრისილოქსანის, ასევე ზოცოლეტი ნეგაგების წარმო-
ქმნა.

სეგვარიფუნქციონალური კონფენსაციის აქვეყნა 1-ჰიდროქსიპენტაორგ-
ანოციკლოტრისილოქსანის ორგანოხლორსილანებთან მიზანშეწონის 1-
ორგანოხლორსილოქსიპენტაორგანოციკლოტრისილოქსანის მიღებით და ზო-
ცოლეტაშეწონის კონფენსაციით ზოცოლეტი ნეგაგების წარმოქმნა.

O. V. MUKHANIANI, S. M. MELADZE, I. G. ESARTIYA, L. M. KHANANASHVILI
O. A. TSKHAKAYA

HETEROFUNCTIONAL CONDENSATION OF 1-HYDROXY PENTAORGANOCYCLOTRISILOXANES WITH ORGANOCHLORSILANES

Summary

The heterofunctional condensation of 1-hydroxypentaorganocyclo-
trisiloxane with trimethylchlorosilane in the presence of pyridine has been stu-
died. It was shown that the reaction proceeded with the formation of both 1-
trimethylsiloxypentaorganocyclotrisiloxanes and bicyclic compounds.

The heterofunctional condensation of 1-hydroxypentaorganocyclo-
trisiloxane with organochlorosilanes proceeded with the formation of 1-orga-
nodichlorosiloxypentaorganocyclotrisiloxanes and was accompanied by in-
termolecular condensation with the formation of bicyclic compounds.

საქართველოს

საბუნებისმეტყველო

УДК 643.842—44.46:621.762:669.781

К. А. ОГАНЕЗОВ, Н. А. БАЙРАМАШВИЛИ, Г. В. ЦАГАРЕШВИЛИ,
М. А. ТАВИНДЗЕ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА В ДОДЕКАБОРИДЕ АЛЮМИНИЯ

Водород в твердом теле находится в различных формах: адсорбированной и окклюзированной (в твердом растворе и в виде межкристаллического соединения). Влияние каждой из них на те или иные свойства материала различно. Однозначная оценка степени влияния водорода на свойства материала, без количественного определения концентрации отдельных форм, затруднена. Трудность такой оценки усугубляется отсутствием методики раздельного определения концентрации отдельных форм водорода.

При анализе общего количества водорода известным методом вакуум-нагрева экстракцию водорода проводят в условиях температуры, не превышающей 1000°C, считая, что весь водород экстрагирован из пробы. Однако нами было установлено, что вакуумная экстракция окклюзированного водорода во многих элементах и соединениях требует более высокой температуры.

В настоящей работе количественное определение водорода в различных материалах производилось методом термокинетического анализа [1]. Термокинетический метод анализа позволяет судить о различных состояниях в анализируемом веществе водорода, удаляемого из пробы раздельно при различных температурах, и об его количестве в этих состояниях.

Для количественного учета разных форм водорода важное значение имеет подбор времени экстракции. В случае недостаточного времени наблюдается частичное перераспределение адсорбированной формы водорода в высокотемпературной области, т. е. в окклюзированной форме, и, наоборот, при увеличении времени экстракции водород, находящийся в различных формах, может максимально экстрагироваться при сравнительно низких значениях температуры.

Изучение перераспределения различных форм водорода при экстракции в интервале времени 3—7 секунд в материале, в частности, в сплаве додекаборида алюминия (AlB_{12}), показало, что наиболее оптимальным является время экстракции 5 секунд.

На рис. 1 представлена зависимость концентрации адсорбированного водорода в порошкообразном додекабориде алюминия от удельной поверхности порошка. Из рисунка следует, что содержание адсорбированного водорода линейно зависит от удельной поверхности порошка в заданных координатах и отсекаемый этой прямой на ось ординат отрезок соответствует концентрации окклюзированного водорода. Эти данные хорошо коррелируются с данными термокинетического анализа порошка додекаборида алюминия с удельной поверхностью 50 м²/кг для адсорбированной и окклюзированной форм водорода (рис. 2, I и II линии соответственно).

С помощью термоаналитической кривой экстракции были оценены концентрации адсорбированной и окислорожденной формы водорода в синтетической смеси додекаборида алюминия. На рис. 3 приведены кривые зависимости концентрации экстрагированного водорода от температуры экстракции для порошка алюминия (кривая 1), порошка бора

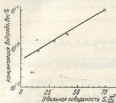


Рис. 1. Зависимость концентрации экстрагированного водорода от удельной поверхности порошка додекаборида алюминия

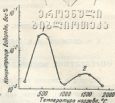


Рис. 2. Термоаналитическая кривая экстракции водорода из порошка додекаборида алюминия

(кр. 2) и порошка додекаборида алюминия (кр. 3). Видно, что температура экстракции адсорбированного водорода после синтеза AlB_{12} не изменилась, в то время, как концентрация возросла на порядок. Температура экстракции окислорожденного водорода повысилась до 1700—1900°C. Пологий максимум на кривой, соответствующей додекабориду

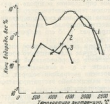


Рис. 3. Зависимость концентрации экстрагированного водорода от температуры нагрева для порошков синтетического додекаборида алюминия в отдельных его компонентах

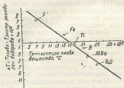


Рис. 4. Характеристическая кривая для оценки температуры экстракции окислорожденного водорода по температуре плавления металла

алюминия, указывает на то, что в результате синтеза не было достигнуто получение однофазного соединения AlB_{12} , что подтверждено рентгенофазовым анализом. В случае однофазной системы, например, карбида бора, на термоаналитической кривой был получен достаточно ост-

რეი მაქსიმუმ, расположенный на 700—800 градусов ниже температуры плавления.

На рис. 4 приводится зависимость разности температур плавления материала в экстракции водорода от температуры плавления материала для некоторых элементов и соединений. По этой зависимости возможно нахождение для различных материалов температуры экстракции окисленного водорода.

НИИ стабильных изотопов,
г. Тбилиси

საქართველოს
საზოგადოებრივი მეცნიერებათა
აкадеმიის ინსტიტუტი

А. ОГАНЕЗОВ, И. А. БАЙРАМШАВИЛИ, Г. В. ЦАГАРЕИШВИЛИ, М. Л. ТАБУТСИДЗЕ

DETERMINATION OF HYDROGEN IN ALUMINIUM
DODECABORIDE

საშუალო

თერმოკინეტიკური ანალიზის მეოთხედი წყალბადის განსაზღვრის პროცესში დაფუძნდა აღმოჩენის დოდეკაბორიდთან (AlB₁₂) წყალბადის ექსტრაქციის დრო მიღწეული მასალიდან ადორბირებული და ოკლუზირებული წყალბადის გამოყოფა განსაზღვრებულ და მათი კინეტიკურების განსაზღვრა აღმოჩენის დოდეკაბორიდის სინთეზის ნარევის თერმოკინეტიკური პროცესის სინთეზით შეფასებულა ნარევიდან AlB₁₂-ის სინთეზის სისრულე.

სხვადასხვა მასალაში ოკლუზირებული წყალბადის ექსტრაქციის ტემპერატურების შესწავლობით აგებულა მახასიათებელი მრუდი, რომლითაც შესაძლებელია ნებისმიერი მასალისათვის ოკლუზირებული წყალბადის ექსტრაქციის ტემპერატურის განსაზღვრა ამ მასალის დროის ტემპერატურის მიხედვით.

K. A. OGANEZOV, I. A. BAIKRAMASHVILI, G. V. TSAQAREISHVILI,
M. L. TABUTSIDZE

DETERMINATION OF HYDROGEN IN ALUMINIUM
DODECABORIDE

Summary

In previously developed technique for determination of hydrogen in a solid, separate removal of adsorbed and occluded hydrogen forms from aluminium dodecaboride was reached and the concentrations of these forms were quantitatively estimated. The thermokinetical curves of hydrogen extracti on from a synthetic mixture of aluminium dodecaboride permitted to follow the phase formation in hydrogen.

Using the found values of extraction temperature of occluded hydrogen for a number of materials, the characteristic curve of estimates of extraction temperature of occluded hydrogen is given for other substances according to their melting points.

СТОБРАЖЕНИЯ — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Оганезов К. А., Байрашавили И. А., Цагарейшвили Г. В. Доклады АН СССР, 85, 3, 687 (1977).



საქართველოს
აкадеმიის
გამომცემლობა

გაზეთის გამომცემი

380060, თბილისი-60, კუთუასა ქ. 19, კამბა 16.

ტელ. 37-93-82

ადრეს რედანცია

380060, თბილისი-60, კუთუასა, 19, კამბა 16.

ტელ. 37-93-82

კორექტორი კ. კანტარია

საბჭო ა ნაბრ 12.01.82; პოდპისანო ა პეჩათი 14.04.82; УД 66848; Формат
ბუმატი 70x108^{1/2}₈₀; ბუმატი № 1; ვისოკია პეჩათი; უსა. პეჩ. ა. 5,6; უა-შიდატ. ა. 7,0
ტარაჟი 1170; შიკატი 94; აკატი 90 კოპ.

გამომცემლობა „გაზეთგაზეთ“, თბილისი, 380060, კუთუასა ქ. 19
Издательство «Молдавская», Тбилиси, 380060, ул. Кутузова, 19

საქ. სსრ. სსრკ. გამომცემი სტამბა, თბილისი, 380060, კუთუასა ქ. 19
Типография АН Груз. ССР, Тбилиси, 380060, ул. Кутузова, 19

623/04

Цена 90 коп.



ՀԱՐՈՇԵՄԷՈՒ
ՆՈՋԱՌԱՐՈՒՄՆԵՐ