

784-1
1982

0074
06906040
482-4100330

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

ქიმიკა

სერია
СЕРИЯ
ХИМИЧЕСКАЯ

1982 N 3

თბილისი - თბილისი
- ТБИЛИСИ -
TBILISI - TOM
VOL.

8

საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИНСКОЙ ССР



ქიმიის სერია СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ტომი 8, № 3
Том

ჟურნალი დაარსდა 1975 წელს
Журнал основан в 1975 году

გამომცემლობა „მეცნიერება“ თბილისი 1982
ИЗДАТЕЛЬСТВО «МЕЦНИЕРЕБА» ТБИЛИСИ

სარედაქციო კოლეგია

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

პასუხისმგებელი მდივანი ვ. შუბლაძე

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

17006
Р. И. Агладзе, А. Ш. Авалиани, Т. Г. Андроникашвили (зам. редактора),
Х. И. Арешидзе, Ф. И. Броучек (ученый секретарь), К. Г. Джапаридзе
(зам. редактора), Э. П. Кемертелидзе, К. С. Кутателадзе, Н. А. Ландия,
Л. Д. Меликадзе, Н. И. Пирцхалава, Ф. Н. Тавадзе, Г. В. Цицишвили
(редактор), П. Д. Цискаришвили.

Ответственный секретарь В. В. Шубладзе

EDITORIAL BOARD

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

Executive Secretary V. V. Shubladze

ჟურნალი გამოდის 3 თვეში ერთხელ
Журнал выходит раз в 3 месяца

ქ. შარბაძის სახ. საბ. სსრ
საბუნებისმეტყველების
აკადემიის
გამომცემლობა

შინაარსი

არამრბანული და ანალიზური ძიების

ბასიაშვილი ი. ლატარია ა., მინდინი ე., სალდაძე ნ., სანო-
ძე მ., ჩიტაიშვილი ვ. სილიკატური ანალიზის ძირითადი კომპონენტების
განაწილების მრუდეების სტატისტიკური დახასიათება 171

მრბანული ძიების

ჭუბაბრია მ., მაისურაძე ჯ., ფავლენიშვილი ი., გუგავა მ., ჯა-
ფარიძე კ. 2H-ქრომენ-2-სპირო-21-N-ალკილ(ფენილ)-ინდოლინ-31-სპირო-1'-
ციკლოპენტანების სინთეზი 179

ქაყარაია რ., ხარაძე დ., ავალიშვილი ლ., ზაალიშვილი მ. კარ-
ბონულ მჟავათა ჩანაცვლებული ფენილური ეთერების ინფრა-წითელი სპექტრე-
ტი 184

დოლიძე ა., კოდანაშვილი მ., არეშიძე ქ. ციკლოპქსენური ნახშირწყალ-
ბადების სინთეზი მოდიფიცირებულ ბუნებრივ ცელოზეზე 190

კაფაროვა ა. ინდიუმ-ერიოქრომ შავი T-დიფენილგუანიდინის სისტემაში კომ-
პლექსწარმოქმნის სპექტროფოტომეტრული შესწავლა 195

ფიზიკური ძიების

ცაგარეიშვილი დ., ცაგარეიშვილი გ. β-რომბოედრული ბორის იზობარუ-
ლი სითბოტევადობის იზოთერმული ცვლილების გაანგარიშება მალალ წნეებზე 204

ჯაფარიძე ლ. აბაშიძე ვ. თ., კაკური ა. ლ. Na^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} იონების
გავლენა ელექტროლიზური მანგანუმის ორჯანგის შედგენილობასა და ხარისხზე 209

ტექნოლოგია

გვასალია ლ., კუსრაშვილი მ. მომზადების პირობების გავლენა ნახშირჯან-
გის დაბალტემპერატურული კონვერსიის კატალიზატორის თვისებებზე 214

ნიკოლაიშვილი ზ. ბუნებრივი სერპენტიტების გამოყენება ნიტროზული აირე-
ბის შთანქმისათვის 219

ბუჩუკური ი. ივანოვა თ., ცირკიძე ნ., გელაშვილი მ. მანგანუმის
სულფატის აღდგენა წყალბადით 225

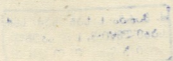
ქელბაქიანი ნ., თარულაშვილი ა., გავნიძე ა. მაისურაძე ბ.
მანგანუმის ლარიბი მადნეულისა და შლამების გამდიდრების შემდეგ მიღებული
მანგანუმის კონცენტრატის ტექნოლოგიური მაჩვენებლები 230

ქუთათელაძე კ., ჭეიშვილი თ., ბერძენიშვილი ი. მინის წარმოქმნა
და ზოგიერთი თვისებები $MnO - B_2O_3 - TiO_2$ სისტემაში 233

მოკლე წერილები

კანდელაკი ა., გვენცაძე ე. სუფსის ნეთობის პირობების გამოკვლევა მანგა-
ნუმთან კატალიზატორზე 236

მუქბანიანი ო., მელაძე ს., ესართია ი., ხანანაშვილი ლ., ცხა-
კაია თ. ორჯანოსილოქსანური თანაბლომიერები დამყნისი ციკლების რეგულა-
რული განლაგებით დიფთილისილოქსანურ ჯაჭვში 239



СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Баснашвили Л. М., Латария А. А., Мииди В. Ю., Салдадзе Н. Г., Санодзе М. Л., Читаишвили В. А. Статистические характеристики кривых распределения основных компонентов силикатного анализа	167
---	-----

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Чубабрия М. Я., Майсурадзе Д. П., Павленишвили И. Я., Гугава М. Т., Джапаридзе К. Г. Синтез 2Н-хромен-2-спиро-2 ¹ N-алкил(фенил)-индолин-3'-спиро-1''-циклопентанов	172
Кацарва Р. Д., Харадзе Д. П., Авалишвили Л. М., Заалишвили М. М. ИК-спектры замещенных фениловых эфиров карбоновых кислот	181
Долидзе А. В., Коданашвили М. В., Арешидзе Х. И. Синтез циклогексеновых углеводородов на модифицированных природных цеолитах	186
Кафарова А. А. Спектрофотометрическое изучение комплексообразования в системе «индий-эриохром черный Т-дифенилгуанидин»	192

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Цагарейшвили Д. Ш., Цагарейшвили Г. В. Расчет изотермического изменения изобарной теплоемкости β -ромбоэдрического бора при высоких давлениях	197
Джапаридзе Л. Н., Абашидзе Э. И., Какурия Л. Ш. Влияние ионов Na^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} на состав и качество электролитической двуокиси марганца (ЭДМ)	206

ТЕХНОЛОГИЯ

Гвасалия Л. И., Кусрашвили М. А. Влияние условий приготовления на свойства медь-хром-марганцевого катализатора низкотемпературной конверсии оксида углерода	211
Николайшвили З. Г. Использование природных серпентинитов для поглощения хвостовых нитрозных газов	217
Бучукури Я. Г., Иванова Т. А., Цирекидзе Н. П., Гелашвили М. В. Восстановление сульфата марганца водородом	221
Келбакиани Н. В., Таругашвили А. С., Гагнидзе А. Н., Майсурадзе Б. Г. Технологические показатели марганцевого концентрата, полученного после обогащения бедных марганцевых руд и шламов	227
Кутателадзе К. С., Чейшвили Т. Ш., Бердзенишвили И. Г. Стеклообразование и некоторые свойства стекол системы $\text{MnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$	231

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Канделаки А. Ш., Гвенцадзе Э. В. Исследование пиролиза супсинской нефти на марганцевом катализаторе	235
Мукбаниани О. В., Меладзе С. М., Эсартня И. Г., Хананашвили Л. М., Цхакая О. А. Органосилоксановые сополимеры с регулярным расположением привитых циклов в диметилсилоксановой цепи	238

CONTENTS

INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

Basiashvili L. M., Latariya A. A., Mindin V. Yu., Saldadze N. G., Sanodze M. L., Chitaishvili V. A. Statistical characteristics of the distribution curves of the main components of the silicate analysis	171
--	-----

ORGANIC CHEMISTRY

Chubabria M. Ya. Maisuradze J. P., Pavlenishvili I. Ya., Gugava M. T., Japaridze K. G., Synthesis of 2H-chromen-2'-spiro-2'-N-alkyl (phenyl)-indolin-3'-spiro-1'-cyclopentanes	180
Katsarava R. D., Kharadze D. P., Avalishvili L. M., Zaalishvili M. M. IR-spectra of substituted phenyl esters of carboxylic acids	185
Dolidze A. V., Kodanashvili M. V., Areshidze Kh. I. Synthesis of cyclohexane hydrocarbons on modified natural zeolites	191
Kafarova A. A. Spectroftometric studies of complexing in the indium—eriochromium black T—diphenylguanidine system	196

PHYSICAL CHEMISTRY

Tsagareishvili D. Sh., Tsagareishvili G. V. Calculations of isothermal change of isobaric heat capacity of β -rhombohedral boron at high pressures	205
Japaridze L. N., Abashidze E. I., Kakuriya I. Sh. Effect of Na^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} ions on the composition and quality of electrolytic manganese dioxide (EMD)	209

TECHNOLOGY

Gvasaliya L. I., Kusrashvili M. A. Effect of the preparation conditions of the properties of copper-chromium-manganese catalyst of carbon monoxide conversion	215
Nikolaishvili Z. G. The employment of the natural serpentinites for the absorbing of nitrose gases	219
Buchukuri Ya. G., Ivanova T. A., Tsirekidze N. P., Gelashvili M. V. Reduction of manganese sulfate by hydrogen.	226
Kelbakiani N. V., Tarugashvili A. S., Gagnidze A. N., Maisuradze B. G. Technological indexes of the manganese concentrate received after the enrichment of the base manganese ores and slimes	230
Kutateladze K. S., Cheishvili T. Sh., Berdzenishvili I. G. Glass formation and some properties of glasses of the system $\text{MnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$	234

SHORT COMMUNICATIONS

Kandelaki A. Sh., Gventsadze E. V. Studies of pyrolysis of the supsin oil on a manganese catalyst	237
Muckbaniani O. V., Meladze S. M., Esartya I. G., Khananashvili L. M., Tskhakaia O. A. Organosiloxane copolymers with regular arrangement of engrafting cyclic fragments in dimethylsiloxane ring	239



НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543:553:519.25

Л. М. БАСИАШВИЛИ, А. А. ЛАТАРИЯ, В. Ю. МИНДИН, Н. Г. САЛДАДЗЕ,
М. Л. САНОДЗЕ, В. А. ЧИТАИШВИЛИ

СТАТИСТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИВЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТОВ СИЛИКАТНОГО АНАЛИЗА

Практика метрологической оценки результатов количественных определений содержания отдельных компонентов в единичных образцах анализируемого материала обычно заключается в расчете относительно небольшого числа статистических параметров [1].

В тех случаях, когда эмпирическое распределение удовлетворительно аппроксимируется нормальным, получаемая в результате подобной обработки результатов аналитических определений информация позволяет количественно оценить достоверность статистических выводов [2].

Однако подобный подход к метрологической оценке числового материала представляется в ряде случаев недостаточно полным, т. к. теряется та часть информации, которая обусловлена взаимосвязью анализируемого объекта с другими аналогичными объектами.

Эта часть информации может оказаться весьма полезной при решении ряда задач — как традиционных, так и выдвинутых или выдвигаемых на повестку дня новыми направлениями в развитии собственно аналитической химии, а также расширяющимся использованием в аналитической химии средств и методов вычислительной техники.

Одной из таких задач является задача создания банков данных, в том числе и по химическим составам геологических образцов.

Не вдаваясь в детали построения подобного банка отметим, что рациональная (в смысле поиска информации [3]) организация его структуры требует знания законов распределения химических составов каждого из компонентов.

В связи с вышеизложенным было проведено определение параметров эмпирических распределений следующих компонентов силикатного анализа: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , MgO , п.п.п. по результатам силикатного анализа 500 образцов.

Расчеты велись по следующим формулам [4]:

— среднее

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}, \quad (1)$$

где n — число определений, x_i — i -е определение
— дисперсия единичного определения

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1} \quad (2)$$

— дисперсия среднего

$$S_x^2 = \frac{S^2}{n}$$

— k-й момент

$$m_k = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^k}{n} \quad (4)$$

— показатель асимметрии (для симметричного распределения $\sqrt{b_1} = 0$)

$$\sqrt{b_1} = \frac{m_3}{(m_2)^{3/2}}$$

— эксцесс (островершинность) — для нормального распределения $b_2 = 3$

$$b_2 = \frac{m_4}{(m_2)^2}$$

Результаты обработки числового материала сведены в таблице I. Анализ этих результатов показывает, что наиболее близко нормальному эмпирическое распределение двуокиси кремния. Распределения для остальных компонентов существенно островершинны и обладают асимметрией.

Т а б л и ц а I

Параметры эмпирических распределений компонентов силикатного анализа (по результатам 500 определений)

№№	Компонент	Среднее ± доверит. интервал, $\alpha=0,95$	Дисперсия единичного	Моменты		Асимметрия	Эксцесс
				третий	четвертый		
1	SiO ₂	54,7 ± 0,3	159,532	-1015,95	113656	-0,5057	4,484
2	Al ₂ O ₃	14,54 ± 0,05	23,008	-13,72	3663	-0,1247	6,947
3	Fe ₂ O ₃	3,92 ± 0,02	7,802	24,05	267	1,107	4,414
4	FeO	3,92 ± 0,03	16,569	216,28	4873	3,217	17,822
5	CaO	6,3 ± 0,1	48,932	1134,22	45579	3,324	19,112
6	MgO	5,1 ± 0,1	46,112	1084,06	33839	3,472	15,978
7	п.п.п.	4,78 ± 0,07	36,439	759,15	24950	3,462	18,866

Так как проведенная обработка числового материала корректна в рамках допущения унимодальности всех распределений, то необходимо было выяснить правомерность сделанного допущения. Для этого были построены гистограммы (полигоны) частот для всех эмпирических распределений.

Построение велось с использованием комплекса программ—макета математического обеспечения банка данных по химическим составам геологических образцов.

Гистограммы частот распределений (рис. 1) двух компонентов SiO₂ и Al₂O₃ обладают четко выраженной полимодальностью, которая, возможно, обусловлена числом отдельных групп образцов, поступивших на анализ в лабораторию. Полученные результаты по статистическим распределениям можно использовать в различных целях, в

том числе для сопоставления межлабораторных ошибок и при построении банков данных по химическим составам геологических образцов.

В первом случае можно ожидать наименьшей межлабораторной ошибки для лабораторий с одинаковыми (близкими) профилями гистограмм, которые, в определенной мере, являются «профилями» лаборатории.

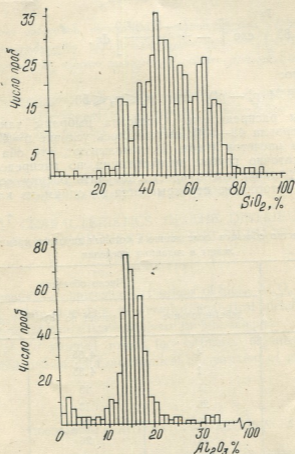


Рис. 1. Гистограмма распределения числа образцов по классам для диоксида кремния и оксида алюминия

Во втором случае возникает возможность априорной оценки длины файла с данными по образцам, содержащим запрашиваемый компонент в пределах от p_1 до p_2 (%).

Точный расчет длины файла может быть проведен при условии, что известно аналитическое выражение для плотности распределения:

$$n = N \int_{p_1}^{p_2} f(x) dx, \quad (7)$$

где $f(x)$ плотность эмпирического распределения данного компонента, аппроксимированная, обычно, теоретическим распределением либо полиномом [5].

N — общее число (длина файла) данных по запрашиваемому компоненту в банке данных.

Для иллюстрации проведем оценку числа ожидаемых соединений при запросе по двуокиси кремния. Рассмотрим два случая: аппрокси-

мация распределения нормальным с $\mu=50,0$ и распределением Симпсона (треугольным).

Для первого случая (7) переписывается так [2]:

$$n = 500 \int_{p_1}^{p_2} \frac{1}{12,6 \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(x-\mu)^2}{(12,6 \sqrt{2})^2} \right] dx =$$

$$= 15,83 \int_{p_1}^{p_2} \exp \left[-\frac{(x-50,0)^2}{319} \right] dx. \quad (8)$$

Для второго:

$$n = 0,24 (p_2^2 - p_1^2) \quad \text{при} \quad p_1 \leq p_2 \leq 50. \quad (9)$$

Параметры распределения Симпсона выбраны таким образом, чтобы для интервала 48—50% выполнялось условие $n=47$.

Результаты расчетов (табл. 2) показывают, что оба распределения дают достаточно грубые приближения, но распределение Симпсона позволяет сравнительно просто получить оценку «сверху», т. е. такую оценку, которая не перекрывается ни одним из классов.

Таблица 2

Количество образцов, содержание в которых двуокиси кремния лежит в заданных пределах

Содержание SiO ₂ , %	Число образцов		
	действительное	расчет по (8)	расчет по (9)
0—10	4	4,35	24
90—100	1	4,35	24
32—34	11	13	31,7
66—68	26	13	31,7
38—40	10	26	31,4
60—62	24	26	31,4
46—48	35	31	45,1
52—54	38	31	45,1
48—50	47	32	47
50—52	40	32	47

Естественно, что подбор распределений для получения оценок «сверху» должен быть проведен для каждого конкретного вида эмпирических распределений.

Вопрос аппроксимирующих распределений, адекватно описывающих эмпирические выборки, представляет очень большой интерес и может быть удовлетворительно решен только исследованием выборок существенно большего объема, чем выборки, использованные в данной работе ($n=500$).

სილიკატური ანალიზის ძირითადი კომპონენტების განაწილების გრუდების
სტატისტიკური დახასიათება

რეზიუმე

სილიკატური ანალიზის ძირითადი კომპონენტების ქიმიურ-ანალიზური განსაზღვრის საფუძველზე 500 სინჯში გამოთვლილია SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , CaO , MgO -ს, ხურებითი დანაკარგის ემპირიული განაწილების პარამეტრები.

მიღებული შედეგების გამოყენება გამოიხატება ლაბორატორიებს შორის ცდომილების განსასაზღვრავად და გეოლოგიური ნიმუშების ქიმიური შედგენილობის მიხედვით მონაცემების ბანკის ასაგებად.

L. M. BASIASHVILI, A. A. LATARIYA, V. Yu. MINDIN, N. G. SALDADZE,
M. L. SANODZE, V. A. CHITAISHVILI

STATISTICAL CHARACTERISTICS OF THE DISTRIBUTION CURVES
OF THE MAIN COMPONENTS OF THE SILICATE ANALYSIS

Summary

The parameters of empirical distributions of SiO_2 , Al_2O_3 , FeO , CaO , MgO are calculated using the data of chemical-analytical determination of the main components of the silicate analysis in 500 samples.

The use of the obtained results for estimates of interlaboratory errors and for accumulation of data on chemical composition of geological samples is discussed.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Рекомендации по метрологической оценке результатов определений. ЖАХ, 33, № 3, 607 (1978)
2. Налимов В. В. Применение математической статистики при анализе вещества, М., ФМ, 1960.
3. Кнут Д. Искусство программирования для ЭВМ, т. 3. Сортировка и поиск, М., «Мир», 1978.
4. Хан Г., Шапиро С. Статистические модели в инженерных задачах, М., «Мир», 1969.
5. Миндин В. Ю., Морозов А. М. Изв. АН ГССР, серия химическая, т. 5, 3, 284 (1979).

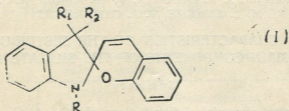
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.7/8

М. Я. ЧУБАБРИЯ, Д. П. МАЙСУРАДЗЕ, И. Я. ПАВЛЕНИШВИЛИ,
 М. Т. ГУГАВА, К. Г. ДЖАПАРИДЗЕ

СИНТЕЗ 2Н-ХРОМЕН-2-СПИРО-2'-N-АЛКИЛ(ФЕНИЛ)- -ИНДОЛИН-3'-СПИРО-1''-ЦИКЛОПЕНТАНОВ

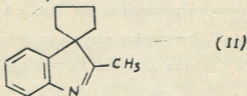
Из известных спирохроменов фото- и термохромные свойства наиболее ярко выражены у спирохроменов индолинового ряда



Исследования многих авторов показали, что способность к фотоиндуцированному обратимому цветонизменению сильно зависит от рода заместителей как в хроеновой, так и в индолиновой части молекул спирохромена.

Нами синтезированы спирохромены индолинового ряда, в молекуле которых заместители в положении 3,3 т. е. R_1 и R_2 , замкнуты между собой в кольцо. Следовательно, в структуре спирохромена появляется дополнительный циклический элемент.

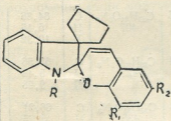
Основной продукт для синтеза спирохроменов, содержащих дополнительный циклический элемент, 2-метилиндолин-3-спиро-1-циклопентан, был синтезирован по методике Фишера [1]. Исходным



продуктом служил фенилгидразон метилциклопентилкетона, циклизация которого в присутствии безводного $ZnCl_2$ в спиртовой среде дает комплексную соль. При обработке щелочью комплексная соль легко превращается в вещество (II), которое с йодалкилами образует четвертичные соли (III), разложением последних щелочью легко выделяются соответствующие свободные метиленовые основания.

Была предпринята попытка синтезировать (II) нагреванием фенилгидразина и метилциклопентилкетона в уксуснокислой среде [2]. Однако вещество (II) авторам удалось получить лишь с незначитель-

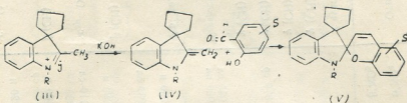
Производные спирохромена

№		Т. пл., °C	Брутто формула и М	Данные анализа		
				Элементы	вычислено, %	найдено, %
1	2	3	4	5	6	7
I	R=CH ₃ ; R ₁ =H; R ₂ =H	84—85	C ₂₁ H ₂₁ ON 303	C H N	83,16 6,93 4,62	83,14 7,18 4,85
II	R=C ₂ H ₅ ; R ₁ =H; R ₂ =H	71—74	C ₂₂ H ₂₃ ON 317	C H N	83,28 7,25 4,42	83,41 7,18 4,53
III	R=CH ₃ ; R ₁ =H; R ₂ =Br	101—102	C ₂₁ H ₁₉ ONBr 382	Br	20,94	21,15
IV	R=C ₂ H ₅ ; R ₁ =H; R ₂ =Br	145—147	C ₂₂ H ₂₁ ONBr 396	Br	20,20	20,32
V	R=CH ₃ ; R ₁ =H; R ₂ =Cl	87—89	C ₂₁ H ₂₀ ONCl 337,5	Cl	10,52	10,47
VI	R=C ₂ H ₅ ; R ₁ =H; R ₂ =Cl	81—83	C ₂₂ H ₂₂ ONCl 351,5	Cl	10,10	10,21
VII	R=CH ₃ ; R ₁ =OCH ₃ ; R ₂ =H	103—104	C ₂₂ H ₂₃ O ₂ N 333	C H N	79,28 6,90 4,20	79,25 7,10 4,27
VIII	R=O ₂ H ₅ ; R ₁ =OCH ₃ ; R ₂ =H	73—75	C ₁₉ H ₂₀ O ₂ N 347	C H N	79,54 7,20 4,03	79,60 7,37 4,11
IX	R=CH ₃ ; R ₁ =H; R ₂ =NO ₂	189—190	C ₂₁ H ₁₉ O ₃ N ₂ 348	C H N	72,41 5,74 8,04	72,23 5,78 7,97
X	R=C ₂ H ₅ ; R ₁ =H; R ₂ =NO ₂	154—155	C ₂₂ H ₂₁ O ₃ N ₂ 362	C H N	72,93 6,08 7,73	73,04 6,25 7,65
XI	R=C ₆ H ₇ ; R ₁ =H; R ₂ =NO ₂	114—115	C ₂₆ H ₂₄ O ₃ N ₂ 376	C H N	73,40 6,38 7,45	73,47 6,43 7,37
XII	R=C ₄ H ₉ ; R ₁ =H; R ₂ =NO ₂	110—111	C ₂₄ H ₂₄ O ₃ N ₂ 390	C H N	73,85 6,67 7,18	73,77 6,75 7,09
XIII	R=C ₆ H ₁₁ ; R ₁ =H; R ₂ =NO ₂	128—130	C ₂₅ H ₂₆ O ₃ N ₂ 404	C H N	74,26 6,93 6,93	74,45 7,24 7,15
XIV	R=C ₆ H ₅ ; R ₁ =H; R ₂ =NO ₂	134—136	C ₂₆ H ₂₂ O ₃ N ₂ 410	C H N	76,10 5,36 6,83	76,27 5,42 6,75
XV	R=CH ₃ ; R ₁ =NO ₂ ; R ₂ =NO ₂	201—202	C ₂₁ H ₁₉ O ₃ N ₃ 393	C H N	64,12 4,83 10,69	64,18 5,01 10,87

1	2	3	4	5	6	7
XVI	$R=C_2H_5; R_1=NO_2; R_2=NO_2$	214—215	$C_{22}H_{21}O_5N_3$ 407	C H N	64,86 5,16 10,32	65,11 5,31 10,25
XVII	$R=C_3H_7; R_1=NO_2; R_2=NO_2$	203—204	$C_{23}H_{23}O_5N_3$ 421	C H N	65,56 5,46 9,98	65,72 5,57 10,12
XVIII	$R=C_4H_9; R_1=NO_2; R_2=NO_2$	176—178	$C_{24}H_{25}O_5N_3$ 435	C H N	66,21 5,75 9,65	66,21 5,69 9,57
XIX	$R=C_5H_{11}; R_1=NO_2; R_2=NO_2$	128—130	$C_{25}H_{27}O_5N_3$ 449	C H N	66,81 6,01 9,35	66,43 6,31 9,43
XX	$R=C_6H_5; R_1=NO_2; R_2=NO_2$	136—138	$C_{26}H_{29}O_5N_3$ 455	C H N	68,57 4,61 9,23	68,61 4,35 9,08
XXI	$R=CH_3; R_1=Br; R_2=NO_2$	213—214	$C_{21}H_{19}O_3N_2Br$ 427	Br	18,73	18,79
XXII	$R=C_2H_5; R_1=Br; R_2=NO_2$	208—209	$C_{22}H_{21}O_3N_2Br$ 441	Br	18,14	18,31
XXIII	$R=C_3H_7; R_1=Br; R_2=NO_2$	166—168	$C_{23}H_{23}O_3N_2Br$ 455	Br	17,58	17,70
XXIV	$R=C_5H_{11}; R_1=Br; R_2=NO_2$	121—123	$C_{25}H_{27}O_3N_2Br$ 483	Br	16,56	16,83
XXV	$R=C_6H_5; R_1=Br; R_2=NO_2$	131—132	$C_{26}H_{29}O_3N_2Br$ 489	Br	16,36	16,24
XXVI	$R=CH_3; R_1=OCH_3; R_2=NO_2$	138—139	$C_{22}H_{22}O_4N_2$ 378	C H N	69,84 5,82 7,40	70,10 5,95 7,31
XXVII	$R=C_2H_5; R_1=OCH_3; R_2=NO_2$	132—134	$C_{23}H_{24}O_4N_2$ 392	C H N	70,41 6,12 7,14	70,12 6,33 7,01
XXVIII	$R=C_3H_7; R_1=OCH_3; R_2=NO_2$	129—130	$C_{24}H_{26}O_4N_2$ 406	C H N	70,93 6,40 6,20	71,22 6,45 6,67
XXIX	$R=C_6H_5; R_1=OCH_3; R_2=NO_2$	170—172	$C_{27}H_{24}O_4N_2$ 440	C H N	73,64 5,45 6,36	73,61 5,38 6,49
XXX	$R=CH_3; R_1=NO_2; R_2=Cl$	107—108	$C_{21}H_{19}O_3N_2Cl$ 382,5	Cl	9,28	9,46
XXXI	$R=C_2H_5; R_1=NO_2; R_2=Cl$	143—145	$C_{22}H_{21}O_3N_2Cl$ 396,5	Cl	8,95	9,15
XXXII	$R=C_3H_7; R_1=NO_2; R_2=Cl$	157—159	$C_{23}H_{23}O_3N_2Cl$ 410,5	Cl	8,67	8,46
XXXIII	$R=C_6H_5; R_1=NO_2; R_2=Cl$	126—127	$C_{26}H_{21}O_3N_2Cl$ 444,5	Cl	7,99	7,58

ным выходом. При синтезе в присутствии $ZnCl_2$ выход вещества (III) весьма удовлетворительный.

Спирохромены были получены по нижеприведенной схеме:



Конденсация производных салицилового альдегида с алкил-2-метилениндолин-3-спиро-1-циклопентаном (IV) в спиртовой среде протекает гладко с образованием соответствующих 6,8 замещенных 2Н-хромен-2-спиро-2-N-алкил-3-спиро-1-циклопентанов с хорошим выходом (табл. 1).

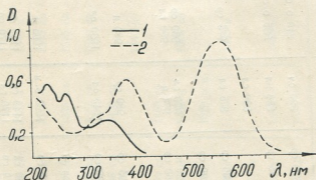
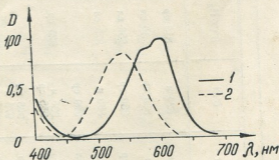


Рис. 1. Спектры поглощения в эталоне ($C=3 \cdot 10^{-5}$ м/л):
1—6-нитро-2Н-хромен-2-спиро-2¹-N-метилениндолин-3-спиро-1^{''}-циклопентана; 2—6-нитро-8-бром-2Н-хромен-2-спиро-2-этилениндолин-3-спиро-1^{''}-циклопентана

Физико-химические исследования показали, что синтезированные спирохромены в основном обладают свойствами, аналогичными другим спирохроменам индолинового ряда. Спирохромены — производные салицилового, 5-хлор, 5-бромсалицилового альдегидов и ортоанилина проявляют фотохромные свойства при низких температурах.

Рис. Спектр поглощения 6-нитро-2Н-хромен-2-спиро-2¹-N-этилениндолин-3-спиро-1^{''}-циклопентана: (1) в толуоле, (2) в эталоне ($C=3 \cdot 10^{-5}$ м/л)



Производные же 5-нитро-, 3,5-динитро-, 3-нитро-5-хлор-, 3-бром-5-нитро- и 3-метокси-5-нитросалициловых альдегидов фотохромы при комнатной температуре. Электронные спектры поглощения окрашен-

Частоты полос поглощения спиррохромов в ИК-области

R-алкол								R-Ph		Отнесение
δ' Br	δ' Cl	δ' OCH ₃	δ' NO ₂	δ' OCH ₃	δ' NO ₂	δ' Br	δ' NO ₂	δ' OCH ₃	δ' NO ₂	
820 н	820 н	815 ср	810 н	810 н	820 ср	820 сл	810 н. сл			χ (CH ₂)
835 н	835 ср	830 сл	840 сл	840 сл	845 ср	850 пл	835 о. сл	830 сл		γ (CH)
850 ср	850 ср	850 сл				860 сл		850 ср		γ (CH)
880 н	880 н	875 сл	870 пл	870 пл	880 ср	875 сл	875 ср	860 ср	870 ср	γ (CH)
890 пл	890 ср				890 ср			880 ср		γ (CH)
935 н	935 н	925 ср	925 ср	930 ср	920 н	920 сл	930 ср	915 ср	940 сл	γ (CH) — O — γ (CH)
955 сл	955 ср		950 ср	950 н	960 ср	970 н	960 пл	940 сл	960 пл	
965 ср	965 сл									Ar. кольцо
975 н	975 н									
985 сл	985 пл	990 о. н	980 сл	990 н	995 ср	980 ср	980 н	995 н	990 н	
1030 ср	1030 ср	1025 ср	1030 ср	1025 ср	1030 ср	1040 сл	1030 ср	1040 ср	1030 сл	β (CH)
1045 сл	1045 сл									
1070 пл	1070 сл							1080 сл	1080 н	
1080 ср		1080 н		1080 пл	1080 ср					ν_{C-O}
1090 ср	1090 ср	1105 н	1095 н	1095 н	1105 ср	1090 о. н	1095 н	1095 н	1110 сл	
1135 н	1135 н	1120 пл	1135 ср	1120 ср	1140 сл	1140 ср	1140 ср	1120 н		β (CH)
1180 н	1175 н	1180 ср	1180 ср	1180 ср	1170 ср	1170 сл	1170 ср	1160 сл	1160 н	
1200 сл	1195 сл	1200 сл	1195 сл	1195 ср	1195 ср	1190 н	1200 ср	1190 сл	1180 ср	
1215 сл	1215 сл	1125 пл	1210 пл	1220 пл	1220 ср	1120 ср	1210 о. н	1215 ср	1220 н	ν_{C-O}
		1240 пл		1240 пл	1240 пл	1255 ср	1240 ср		1240 н	

17006

1260 о. и	1260 о. и										
1270 ср	1270 и	1270 о. и	1280 и	1290 и	1280 и	1270 и	1260 и	1275 и	1280 и		
1305 и	1305 и	1308 ср	1305 сл	1300 пл	1305 ср	1300 и	1300 и	1280 о. и	1300 сл		
1330 ср	1335 ср	1340 пл	1340 о. и	1340 и	1340 ср	1340 ср	1340 пл	1340 о. и			
1360 и	1365 ср	1360 ср	1365 пл	1360 о. и	1370 сл	1375 сл	1375 сл	1375 сл	1370 сл		
1380 сл	1380 ср	1410 и	1395 и	1405 ср	1400 сл	1395 ср	1390 ср	1395 и	1395 ср		
1425 ср	1425 ср	1425 сл	1430 сл	1420 сл	1430 ср	1430 ср					
1440 пл		1440 пл					1440 и		1440 и		
1455 пл	1460 пл	1470 пл	1460 пл	1460 ср	1460 сл	1460 ср		1460 пл			
1485 о. и	1485 о. и	1490 о. и	1485 о. и	1490 о. и	1485 и	1490 и	1505 сл	1480 и			
			1520 ср	1520 и		1520 о. и		1520 о. и	1520 сл		
					1540 и		1545 и		1550 и		
		1580 ср	1580 ср	1580 ср	1570 сл			1585 ср	1595 пл		
1610 и	1610 и	1610 и	1610 и	1610 ср	1610 и	1595 и	1620 и	1610 сл	1620 и		
1650 ср	1650 ср	1650 ср	1650 ср	1650 сл	1650 ср	1650 пл		1660 ср			

$\nu_{C_{10}H_8}-N$
 $\beta (CH)$
 $\nu_{CC_{10}H_8}+A_2NO_2$
 $\beta C-CH_3$
 $\nu_{C_{10}H_8}N+\beta CH_3$
 $\nu_{CC_{10}H_8}+\beta CCH_3$
 $\nu_{CC_{10}H_8}$
 $\nu_{N_2O_2}$
 $\nu_{CC_{10}H_8}$
 $\nu_{CC_{10}H_8}+\nu_{C_{10}H_8}C$
 $\nu C=C_{10}H_8$

В. Давыдов, И. В. Давыдов
 Исследования в области
 химии азотсодержащих
 соединений

ных и неокрашенных форм этих соединений аналогичны спектрам поглощения других спирохромонов индолинового ряда (рис. 1, 2).

Следует отметить, что синтезированные нами спирохромоны обладают относительно лучшей растворимостью, чем их аналоги с не замкнутыми между собой заместителями в положении 3,3 (вещества типа 1).

В отличие от известных индолинспирохромонов [3], которые фотохромны в кристаллическом состоянии при $R \geq C_3H_5$, синтезированные нами спирохромоны фотохромны в кристаллах, когда $R \geq CH_3$. Характерный спектр поглощения для фотоокрашенных кристаллов изображен на рис. 3.

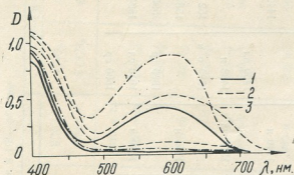


Рис. 3. Спектры поглощения спирохромонов в кристаллическом состоянии: 1—6-нитро-2Н-хромен-2-спиро-2¹-N-метилиндолин-3-спиро-1^{''}-циклопентана; 2—6-нитро-8-метокси-2Н-хромен-2-спиро-2¹-N-метилиндолин-3-спиро-1^{''}-циклопентана; 3—6-нитро-2Н-хромен-2-спиро-2¹-N-пропил-3-спиро-1^{''}-циклопентана.

ИК-спектры исследованных соединений аналогичны ИК-спектрам 3,3-диметилзамещенных индолиновых спирохромонов. Полосы поглощения в ИК-области и соответственные отнесения приводятся в таблице 2.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Комплексная соль 2-метилиндолин-3-спиро-1-циклопентана с $ZnCl_2$. Метициклопентилкетон [4] смешивался с эквимолекулярным количеством свежеперегнанного фенилгидразона при комнатной температуре; при этом реакционная смесь нагревалась. После охлаждения добавлялся двойной объем петролейного эфира, вследствие чего четко отделялся слой воды, количество которой дает возможность судить о выходе фенилгидразона. Слой воды отделялся и отгонялся петролейный эфир. Оставшаяся оранжевого цвета вязкая жидкость откачивалась водоструйным насосом для полного удаления остатка воды и петролейного эфира.

В полученный фенилгидразон добавлялся насыщенный раствор (при $t=50^\circ C$) $ZnCl_2$ в безводном эталоне с таким расчетом, чтобы на каждый моль гидразона приходилось 4,5 моля $ZnCl_2$.

Полученная смесь нагревалась на кипящей водяной бане в течение 6 часов и оставлялась на ночь. Образовавшаяся кристаллическая масса обрабатывалась 2% раствором HCl. Выделившийся мелкокристаллический осадок отфильтровывался и для возможно полного удаления остатков $ZnCl_2$ двухкратно промывался 2% раствором HCl, затем холодным этиловым спиртом и сушился. Выход 65—70%. Коричнево-желтый сырой продукт плавился при 235—237°C. После двухкратной перекристаллизации из этилового спирта светло-желтые кристаллы плавятся при 238—239°C.

Сырой продукт с $t_{пл.}=235-237^\circ C$ вполне пригоден для дальнейшего применения без дополнительной очистки.

2. 2-метилиндолин-3-спиро-1-циклопентан. Комплексная соль 2-метилиндолин-3-спиро-1-циклопентана обрабатывалась избытком 40% раствора КОН, смесь охлаждалась и экстрагировалась эфиром; эфирный экстракт промывался малыми порциями во-

ды и сушился над K_2CO_3 . После отгонки эфира остаток перегонялся в вакууме и собиралась фракция с температурой кипения $107^{\circ}/2$ мм. Выход количественный $n_D^{20} = 1,5728$.

Полученное вначале светло-желтое масло на воздухе постепенно краснеет, поэтому его следует хранить в атмосфере инертного газа.

3. Йодалкилаты 2-метилиндоленин-3-спиро-1-циклопентана. Свежеперегнаный 2-метилиндоленин-3-спиро-1-циклопентан с небольшим избытком йодалкила в атмосфере азота нагревался в запаянной ампуле на водяной бане в течение 4—5 часов. Реакционная масса принимала оранжево-красную окраску. Ампула охлаждалась, из нее извлекалось содержимое, которое перекристаллизовывалось из смеси спирт-амилацетат. Перекристаллизация соли йодбутилата и йодамилата затруднена, поэтому целесообразно применять их без очистки. Выход в каждом случае почти количественный.

4. 1-алкил-2-метилениндолин-3-спиро-1-циклопентан. Для получения свободного основания соответствующий йодалкилат обрабатывали 10% КОН при температуре $50-60^{\circ}C$. Смесь охлаждалась, экстрагировалась эфиром, экстракт сушился над K_2CO_3 , эфир отгонялся и остаток перегонялся в вакууме. Светло-желтые основания на воздухе быстро краснеют. Выход количественный.

Синтез 1-фенил-2-метиленин-3-спиро-1-циклопентана проводился по известной методике [5]. $t_{кип.} = 184-188^{\circ}/1$ мм, $n_D^{20} = 1,6265$. Выход 45%.

Спирохромены индолинового ряда. 0,01 М йодалкилат 2-метил-индолин-3-спиро-1-циклопентана разлагался 10% раствором КОН. Выделившееся свободное основание экстрагировалось эфиром, эфирный экстракт дважды промывался водой по 50 мл; и после отгонки эфира остаток растворялся в 50 мл спирта. К спиртовому раствору добавлялся 0,01 М альдегида (производный салицилового альдегида) растворенного в 25 мл спирта, и нагревался на водяной бане в течение одного часа, реакционная смесь принимала характерную окраску. На следующий день выпавший осадок перекристаллизовывался из спирта (в некоторых случаях из циклогексана).

N-фенил спирохромены были получены аналогично другим спирохроменам, с той лишь разницей, что исходным продуктом служил 1-фенил-2-метиленин-3-спиро-1-циклопентан.

Электронные спектры были сняты на спектрометре СФ-10 в растворах и в кристаллическом состоянии. ИК-спектры снимались на спектрометре UR-10 в виде пасты в вазелиновом масле.

Институт кибернетики
АН ГССР

Поступило 27.05.1981

ა. ზუბაბრია, ჯ. მაისურაძე, ი. ზამბენიშვილი, მ. ბუბაძე, პ. ჯაფარიძე

■ Н-პრომენ-2-სპირო-2'-N-ალკილ(ფენილ)-ინდოლინ-3'-სპირო-1''-ციკლოპენტანის სინთეზი

რეზიუმე

სინთეზირებულია ინდოლინის რიგის სპიროქრომენები, რომელთა მოლეკულაში 3,3 მდგომარეობაში ჩამნაცვლებლები შეკრულ ციკლს ქმნიან, ე. ი. სპიროქრომენის მოლეკულაში წარმოიქმნება დამატებითი ციკლური ფრაგმენტი.

მიღებული ნაერთები ხასიათდება უკეთესი ხსნადობითა და ფოტომგრძობიარობით, ვიდრე მათი არაციკლური ანალოგები.

361036500
20200401000000

SYNTHESIS OF 2H-CHROMEN-2¹-SPIRO-2¹-N-ALKYL(PHENYL)-INDOLIN-
-3¹-SPIRO-1"-CYCLOPENTANES

Summary

Spirochromens of indoline type with the cycle of substituents in 3,3-position have been synthesized.

These substances are characterized by better solvation and photosensitivity, than their analogies without cycle fragment.

The IR-and electron-spectra of these substances have been studied.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Plancher G. Ber., 31, 1458 (1898).
2. Witkor B., Patrick J. B. J. Amm. Chem. Soc., 73, 1558 (1951).
3. Джапаридзе К. Г., Ногайдели А. И., Майсурадзе Д. П. Авторское свидетельство № 21673. Кл. 12р.
4. Nipizecky, Ber., 69. 1820 (1936).
5. Иншакова В. А., Драпкина Д. А., Брудзь В. Г., Плитина И. П. Методы получения химических реактивов и препаратов, ИРЕА, вып. 15, 151 (1967).

—————

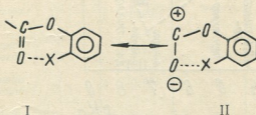


УДК 547.582.2

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

ИК-СПЕКТРЫ ЗАМЕЩЕННЫХ ФЕНИЛОВЫХ ЭФИРОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Ранее нами были изучены ИК-спектры некоторых активированных феноловых эфиров дикарбоновых кислот в среде органических растворителей различной природы [1]. Было высказано предположение, что частота карбонильного валентного колебания ($\bar{\nu}_{\text{CO}}$) сложноэфирной связи зависит не только от электроноакцепторных свойств заместителей фенольного остатка (определяющих и кислотность соответствующих фенолов [2]), но и от взаимодействия между электронными системами орто-заместителей и кислородного атома карбонильной группы:



Указанное взаимодействие приводит к увеличению частоты $\bar{\nu}_{\text{CO}}$, по всей вероятности, за счет уменьшения вклада резонансной структуры II.

Таблица 1

Значения $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ замещенных фенилацетатов и фенилбензоатов
 ($c=0,125$ моль/л)

Э ф и р	$\bar{\nu}_{\text{CO}}$, $\text{см}^{-1} \pm 2\text{см}^{-1}$		
	Бензол	1,4-диоксан	ДМФА
о-Нитрофенилацетат	1779	1778	1773
п-Нитрофенилацетат	1768	1768	1762
2,4-Динитрофенилацетат	1786	1785	1781
2,4,6-Трихлорфенилацетат	1778	1780	1774
Пентахлорфенилацетат	1790	1788	1785
о-Нитрофенилбензоат	1750	1752	1745
п-Нитрофенилбензоат	1746	1746	1740
2,4-Динитрофенилбензоат	1755	1756	1749
2,4,6-Трихлорфенилбензоат	1757	1757	1751
Пентахлорфенилбензоат	1757	1757	1750

ДМФА — N, N-диметилформамид

С целью дальнейшей проверки высказанной гипотезы были изучены ИК-спектры модельных соединений — замещенных фенилацетатов и

фенилбензоатов в среде органических растворителей. Полученные результаты приведены в таблице 1 и графически представлены на рис. 1. Как видно, кривая зависимости $\bar{\nu}_{CO}$ от pK_a фенола и в данном случае, как и ранее [1], независимо от природы растворителя и карбоновой кислоты, носит N-образный характер, и частота карбонильного валентного колебания определяется не только кислотностью фенола, но и наличием орто-заместителя в бензольном кольце фенольного остатка.

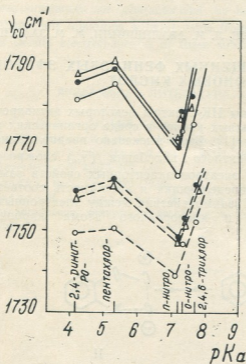


Рис. 1. Зависимость $\bar{\nu}_{CO}$ активированных ацетатов (—) и бензоатов (---) от pK_a фенола в бензоле (Δ), 1,4-диоксане (\bullet), ДМФА (\circ)

Были определены также частоты карбонильных валентных колебаний орто- и пара-хлор-, бром- и метил-замещенных ацетатов, которые приведены в таблице 2 (тут же для сравнения приводится $\bar{\nu}_{CO}$ незамещенного фенилацетата). Из этих данных следует, что $\bar{\nu}_{CO}$ орто-галогензамещенных ацетатов, как и предполагалось, значительно выше

Таблица 2
Значения $\bar{\nu}_{CO}$ орто- и пара-замещенных фенилацетатов ($c=0,125$ моль/л)

Э ф и р	pK_a соответствующего фенола	$\bar{\nu}_{CO}$, cm^{-1} , $\pm 2 cm^{-1}$		
		Бензол	1,4-диоксан	ДМФА
Фенилацетат	10,00	1766	1765	1758
о-Крезилацетат	10,29	1764	1764	1757
п-Крезилацетат	10,26	1765	1764	1757
о-Хлорфенилацетат	8,53	1776	1764	1768
п-Хлорфенилацетат	9,42	1766	1765	1758
о-Бромфенилацетат	8,44	1776	1764	1767
п-Бромфенилацетат	9,36	1766	1765	1757
о-Нитрофенилацетат	7,21	1779	1778	1773
п-Нитрофенилацетат	7,15	1768	1768	1762

значений $\bar{\nu}_{CO}$ пара-замещенных изомеров. Правда, тут необходимо отметить, что кислотность орто-галогенфенолов выше кислотности соот-

ветствующих пара-изомеров, что в свою очередь свидетельствует о большей электроотрицательности орто-галогенфеноксидных группировок, к чему можно было бы приписать более высокие значения $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ орто-галогензамещенных фенилацетатов (известно, что рост электроотрицательности заместителей, непосредственно примыкающих к карбонильной группе, приводит к увеличению частоты валентного колебания последнего [3]). Однако вряд ли в рассматриваемом случае индукционное влияние заместителей является решающим фактором, определяющим частоту карбонильного валентного колебания сложного эфира. Об этом могут свидетельствовать данные, приведенные в таблице 3.

Таблица 3
Зависимость $\Delta\bar{\nu}_{\text{CO}}$ фенилацетатов от $\Delta\rho K_a$ соответствующих фенолов

№ п. п.	Пара фенолов	$\Delta\rho K_a^*$	$\Delta\bar{\nu}_{\text{CO}}^{***}, \text{ см}^{-1}$		
			Бензол	1,4-диоксан	ДМФА
I	1. п—Хлорфенол	-0,87	2	1	1
	2. о—Крезол				
II	1. п—Бромфенол	-0,93	2	0	1
	2. о—Крезол				
III	1. п—Хлорфенол	-0,84	1	1	1
	2. п—Крезол				
IV	1. п—Бромфенол	-0,89	1	0	0
	2. п—Крезол				
V	1. о—Хлорфенол	-0,89	10	9	10
	2. п—Хлорфенол				
VI	1. о—Бромфенол	-0,92	10	10	10
	2. п—Бромфенол				
VII	1. п—Нитрофенол	-3,11	3	4	5
	2. п—Крезол				
VIII	1. п—Нитрофенол	-1,38	-8	-6	-6
	2. о—Хлорфенол				
IX	1. п—Нитрофенол	-1,29	-8	-6	-5
	2. о—Бромфенол				

* $\rho K_a^1 - \rho K_a^2$

** $\bar{\nu}_{\text{CO}}^1 - \bar{\nu}_{\text{CO}}^2$

Как видно, разница в кислотности фенолов $\Delta\rho K_a$ порядка 0,8—0,9 (пары I—IV), практически не сказывается на $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ соответствующих «нормальных» ацетатов (приведенные значения $\Delta\bar{\nu}_{\text{CO}}$ лежат в пределах ошибки эксперимента), в то время как при наличии «орто-эффекта» при тех же значениях $\Delta\rho K_a$ (пары V—VI), частота карбонильного валентного колебания орто-галогензамещенных ацетатов на 10 см^{-1} выше, чем для соответствующих пара-изомеров, независимо от природы растворителя (более низкие значения $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ в ДМФА, по всей вероятности, связаны с известным эффектом снижения колебательных частот в среде полярного растворителя [3]). Отметим также, что п-нитрофенол на три порядка «кислее» фенола и крезолов (см., например, пару VII), однако $\Delta\bar{\nu}_{\text{CO}}$ эфиров составляет всего 3—5 см^{-1} ; тот же п-нитрофенол значительно кислее орто-замещенных хлор- и бромфенолов (пары VIII

ფენოლის მკაცური თვისებებით, არამედ ბენზოლის ბირთვში ჩამნაცვლებლების ადგილმდებარეობითაც.

გამოთქმულია მოსაზრება, რომ ორთო-ჩამნაცვლებული ეთერების $\bar{\nu}_{\text{C=O}}$ -ს მაღალი მნიშვნელობები შეიძლება გამოწვეული იყოს ორთო-ჩამნაცვლებლებისა და კარბონილის ჯგუფის ქანგბადის ატომის ელექტრონული სისტემების სივრცული ურთიერთმოქმედებით.

R. D. KATSARAVA, D. P. KHARADZE, L. M. AVALISHVILI, M. M. ZAALISHVILI

IR-SPECTRA OF SUBSTITUTED PHENYL ESTERS OF CARBOXYLIC ACIDS

Summary

IR-spectra of phenyl acetates and phenyl benzoates solutions containing different electron acceptor substituents in the benzene ring of phenyl residue were studied. It was shown that the frequency of carbonyl valent vibration of an ester ($\bar{\nu}_{\text{C=O}}$) was determined not only by acidity of the appropriate phenol, but also by the position of the substituent in the benzene ring.

An assumption is made that high values of $\bar{\nu}_{\text{C=O}}$ of ortho-substituted esters are caused by the presence of interaction between electron systems of ortho-substituent and carbonyl oxygen through space.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Кацарава Р. Д., Харадзе Д. П., Авалишвили Л. М., Заалишвили М. М. Известия АН ГССР, серия хим., 8, 1, 13, (1982).
2. Biggs A. I., Robinson R. A. J. Chem. Soc., 388, (1961).
3. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул, М., 1963.
4. Колодяжный Ю. В., Васнев В. А., Лапин Н. А., Алиева С. А., Кешелавა М. Г., Гогоუაძე Ц. ა., Виноградова С. В., Коршак В. В. Известия АН СССР, серия хим., 4, 778, (1975).



УДК 547.592.2

А. В. ДОЛИДЗЕ, М. В. КОДАНАШВИЛИ, Х. И. АРЕШИДЗЕ

**СИНТЕЗ ЦИКЛОГЕКСЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТАХ**

Модифицирование природных цеолитов обеспечивает направленное изменение некоторых свойств, что можно использовать для создания перспективных катализаторов. Известно, что ионы переходных металлов влияют на протекание реакции окислительного дегидрирования на синтетических цеолитах [1]. Кроме того, модифицирование позволяет сделать более доступными полости узкопористых природных цеолитсодержащих пород для циклогексановых углеводородов. Показано, что при ионном обмене ионы железа входят как в каркас, так и в ионообменные позиции клиноптилолита [2]. Значительная часть железа находится в виде примеси. Как показало изучение ЭПР-спектров клиноптилолита с ионами трехвалентного железа, на каталитические свойства влияют все ионы, независимо от расположения. В работе [3] найдено, что в отличие от Na-форм синтетических фожазитов, на щелочных катионных формах цеолитов А, шабазите, эрионите и мордените окислительное дегидрирование циклогексана приводит к получению циклогексена с высокой селективностью, тогда как на цеолите типа Y получается в основном бензол. Изучена кинетика реакции окислительного дегидрирования циклогексана в циклогексен в присутствии Na, K-эрионита. Выведено кинетическое уравнение процесса и высказано предположение о том, что лимитирующей стадией является поверхностная реакция между молекулярно адсорбированным O_2 и углеводородом [4]. Влияние замещающего иона на конверсию циклогексана и выход циклогексена были изучены в работе [5]. Из изученных катализаторов (Co^{2+} , Fe^{2+} , и Fe^{3+} -клиноптилолит) наибольший выход циклогексена и селективность процесса были достигнуты при применении клиноптилолита с ионами Fe^{2+} . Хотя при проведении реакции окислительного дегидрирования в основном образуется Fe_2O_3 , но в ходе реакции происходит также восстановление с получением $FeO \cdot Fe_2O_3$. По-видимому, протеканию реакции окислительного дегидрирования способствует наличие обеих фаз. Таким образом, изучение реакции окислительного дегидрирования позволит разработать эффективный способ каталитического синтеза циклоолефинов [6].

Реакция окислительного дегидрирования исследовалась в кварцевом реакторе, подача исходного углеводорода осуществлялась регулируемым микронасосом; воздух поступал через измерительное устройство посредством микрокомпрессора. Насыпной объем катализатора равнялся 3—5 мл, применялась фракция катализатора с размером 2—2,5 мм. Модифицирование природных цеолитсодержащих пород производилось ионным обменом с хлоридами железа. Температуры опытов поддерживались с точностью 2—4°. Анализ катализаторов проводился методом ГЖХ с применением набивной колонки длиной 3 м с дибутиратом триэтиленгликоля на цеолите-545 или с карбоваксом-6000 на хроматоне. Соотношение углеводород:кислород равнялось 1:2. Следует отметить, что изучение протекания реакции окисли-



тельного дегидрирования проводилось при повышенной объемной скорости — 2 час⁻¹. Кроме целевых продуктов в катализате отмечено присутствие диенов, ароматических углеводородов, продуктов разрыва С—С и полного окисления (п.п.о.).

Т а б л и ц а 1

Окислительное дегидрирование циклогексана на модифицированном природном мордените при объемной скорости 2 час⁻¹ и соотношении углеводород: O₂=1 : 2

Т, °С	Конверсия, %	Содержание катализата, масс. %						Селективность, %
		циклогексан	циклогексен	циклогексадиен	бензол	разрыв С—С	п. п. о.	
Модифицирование ионами Fe ²⁺								
300	9,4	90,6	9,1	0	0	0	0,3	96,8
350	18,2	81,8	17,7	0	0	0	0,5	97,3
400	25,3	74,7	23,4	0	0,6	0	1,3	92,5
450	29,1	70,9	24,7	0	1,2	0,7	2,5	84,9
500	41,0	59,0	28,5	2,3	5,1	1,8	3,3	69,5
Модифицирование ионами Fe ³⁺								
350	9,1	90,9	8,6	0	0	0	0,5	94,5
350	20,2	79,8	18,7	0	0,4	0	1,1	92,6
400	26,6	73,4	22,9	0	0,9	0,5	2,3	86,1
450	33,4	66,6	25,8	0,9	2,4	1,2	3,1	77,2
500	44,9	55,1	29,1	3,4	5,7	3,2	3,5	64,8

Т а б л и ц а 2

Окислительное дегидрирование циклогексана на природных цеолитах при объемной скорости 2 час⁻¹ и соотношении углеводород: O₂=1 : 2

Катализаторы	Т, °С	Конверсия, %	Содержание катализата, масс. %				Селективность, %
			циклогексан	циклогексен	бензол	п. п. о.	
Клиноптилолит	350	16,0	84,0	15,4	0	0,6	96,3
	400	23,2	76,8	20,8	0,9	1,5	89,6
Морденит (М)	350	17,3	82,7	16,7	0	0,6	96,5
	400	23,2	76,8	21,8	0	0,4	94,0
М Fe ²⁺	350	18,2	81,8	17,7	0	0,5	97,3
	400	25,3	74,7	23,4	0,6	1,3	92,5
М Fe ³⁺	350	20,2	79,8	18,7	0,4	1,1	92,6
	400	26,6	73,4	22,9	0,9	2,3	86,1

Проведение реакции в указанных условиях, но при соотношении циклогексан:кислород=1:1,5 показало, что конверсия, а также выход циклогексена ниже на 1—6%. Поэтому оптимальным выбрано соотношение 1:2. Как видно из табл. 1, обработка двуххлористым железом морденита дает катализатор с лучшими свойствами, например, при

400° выход циклогексена 23,4% с селективностью 92,5%, тогда как в присутствии морденита, модифицированного ионами Fe²⁺, соответствующие показатели равны 22,9 и 86,1%. С повышением температуры

Таблица 3

Окислительное дегидрирование этилциклогексана на модифицированных цеолитах при объемной скорости 2 час⁻¹ и соотношении углеводород: O₂=1 : 2

Т, °С	Конверсия, %	Содержание катализатора, масс. %						Селективность, %
		этилциклогексан	1-этилциклогексен-1	1-этилциклогексен-2	этилбензол	разрыв С—С	п. п. о.	
Клиноптилолит с ионами Fe ²⁺								
300	10.2	90.6	5.1	3.3	0	1.0	0.8	82.4
350	13.0	88.2	5.8	3.5	0	2.5	1.2	71.5
400	17.9	85.2	6.7	5.1	1.2	2.9	2.0	66.1
450	23.7	78.8	10.3	4.8	1.2	4.9	2.5	63.8
500	32.6	70.8	8.2	4.7	1.7	14.7	3.3	39.6
Морденит с ионами Fe ²⁺								
300	10.2	90.5	5.3	3.7	0	0.5	0.7	88.2
350	13.6	87.5	6.9	4.9	0	0.7	1.1	86.8
400	16.3	85.0	7.8	5.2	0.3	1.7	1.3	79.8
450	25.9	76.2	12.5	7.1	1.0	3.2	2.1	75.7
500	31.2	71.5	9.0	6.8	1.5	11.2	2.7	50.6

Таблица 4

Окислительное дегидрирование этилциклогексана на природных цеолитах при объемной скорости 2 час⁻¹ и соотношении углеводород: O₂=1 : 2

Т, °С	Конверсия, %	Содержание катализатора, масс. %						Селективность, %
		этилциклогексан	1-этилциклогексен-1	1-этилциклогексен-2	этилбензол	разрыв С—С	п. п. о.	
Клиноптилолит								
400	15.9	85.8	5.9	3.6	1.2	3.6	1.7	59.7
450	23.2	79.5	9.0	3.7	1.2	6.6	2.7	54.8
Морденит								
400	16.4	85.7	6.8	4.9	0.8	2.6	1.3	71.3
450	24.4	79.1	11.1	5.7	1.1	4.1	2.4	68.8
Клиноптилолит с ионами Fe ²⁺								
400	17.8	85.1	6.7	5.1	1.1	2.9	2.0	66.1
450	23.6	78.8	10.3	4.8	1.2	4.9	2.5	63.8
Морденит с ионами Fe ²⁺								
400	16.3	85.0	7.8	5.2	0.3	1.7	1.3	79.7
450	25.9	76.2	12.5	7.1	1.0	3.2	2.1	75.7

в последнем случае выход циклогексена преобладает, но при этом резко снижается селективность процесса. Хотя следует признать, что

разница в результатах при использовании модифицирования ионами Fe^{2+} или Fe^{3+} не превышает в среднем 5—10%.

Применение природного цеолита — морденита в качестве катализатора позволяет увеличить выход циклоолефина и селективность процесса на 1—2%. В пересчете на исходное вещество это достигает 10—12%. Если принять во внимание и сравнительно высокую механическую прочность, то для реакции окислительного дегидрирования целесообразнее применение природного морденита.

Таблица 5

Окислительное дегидрирование цис- и транс-1, 4-диметилциклогексанов на мордените, модифицированном ионами Fe^{2+} , при объемной скорости 2 час⁻¹ и соотношении углеводород: кислород — 1 : 2

Т, °С	Конверсия, %	Содержание катализатора, масс. %							Селективность, %
		цис-1, 4-ДМЦ-Гексан	транс-1, 4-ДМЦ-Гексан	1, 4-ДМ-ЦГексены	цикло-диены	пара-кис-лод	разрыв С—С	п. п. о.	
300	19,4	31,1	48,7	16,7	0	0	2,3	0,4	86,1
350	20,9	29,8	48,3	18,1	0	0	2,0	0,8	86,6
400	24,0	28,7	47,3	19,9	0,4	0	2,4	1,3	82,9
450	31,9	21,9	46,2	25,5	1,3	0,6	2,4	2,1	79,9
500	37,6	19,2	44,2	27,2	1,9	2,7	3,0	2,8	72,3


Таблица 6

Окислительное дегидрирование смеси цис- и транс-1, 4-диметилциклогексанов в присутствии природных цеолитов при объемной скорости 2 час⁻¹ и соотношении углеводород: $O_2 = 1 : 2$

Катализатор	Т, °С	Конверсия, %	Содержание катализатора, масс. %				Селективность, %
			цис-1, 4-ДМЦ-Гексан	транс-1, 4-ДМЦ-Гексан	1, 4-ДМ-ЦГексены	побочные продукты	
Клиноптилолит	400	23,9	27,4	48,7	16,0	7,9	66,9
	450	28,2	24,4	47,4	18,4	9,8	65,2
Морденит	400	25,1	27,1	47,8	19,2	5,9	76,5
	450	28,3	24,6	47,1	20,3	8,0	71,7
Морденит с ионами Fe^{2+}	400	24,0	28,7	47,3	19,9	4,1	82,9
	450	31,9	21,9	46,2	25,5	6,4	79,9

Этилциклогексан в изучаемых условиях более устойчив, но побочных продуктов реакции образуется больше по сравнению с реакцией окислительного дегидрирования циклогексана.

Этилциклогексан подвергается превращению с 250°. При этой температуре конверсия составляет 7,6%, а выход этилциклогексенов — 6,9%. Следует также отметить, что выше 450° выход циклоолефинов снижается за счет увеличения доли реакции разрыва С—С. Количество этилциклогексенов при 450° достигает 19,6%, но селективность процесса сравнительно невысокая — 75,7%. По сравнению с клиноптилолитом на модифицированном мордените превышение выхода этилциклогексенов достигает 4,5%, что при пересчете на превращен-

ное составляет 5%, а на образование циклоолефинов  25% (табл. 3).

При одинаковых температурах по сравнению с клиноптилитом в присутствии морденита окислительное дегидрирование этилциклогексана с образованием этилциклогексенов происходит более селективно (на 11—14%), хотя общий выход циклоолефинов незначительно различается. Модифицирование ионами Fe^{2+} благотворно влияет на протекание реакции.

Смесь цис- и транс-1,4-диметилциклогексанов (цис-изомера 40%, а транс-изомера 60%) подвергали окислительному дегидрированию в присутствии природных цеолитов. В катализате отмечено содержание непрореагировавшего исходного углеводорода, диметилциклогексенов, циклодиенов, пара-ксилола, продуктов разрыва C—C и продуктов полного окисления.

Следует отметить, что хотя в таблице 5 содержание в катализате 1,4-диметилциклогексенов показано суммарно, в действительности при анализе отмечено присутствие двух различных диметилциклогексенов. Селективность процесса по отношению к образованию циклоолефинов высокая, например, при 450° селективность не опускается ниже 80%, а выход 1,4-диметилциклогексенов достигает 25,5%.

По данным табл. 6, в реакции окислительного дегидрирования 1,4-диметилциклогексанов селективность и выход циклоолефинов выше в случае использования модифицированного морденита.

Таким образом, природные цеолиты и их модифицированные формы можно использовать для разработки эффективного способа каталитического синтеза циклогексеновых углеводородов, являющихся практически важными продуктами многотоннажного органического и нефтехимического синтеза.

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

Поступило 24.10.1981

ა. დოლიძე, მ. კოძანაშვილი, ჯგ. არაშიძე

ციკლოპექსანური ნახშირწყალბადების სინთეზი მოდიფიცირებულ
გუნებრივ ცეოლიტებზე

რეზიუმე

ციკლოპექსანური ნახშირწყალბადების, კერძოდ, ციკლოპექსანის, ეთილციკლოპექსანისა და 1,4-დიმეთილციკლოპექსანის ქანგვითი დეჰიდრირების რეაქცია შესწავლილია 2 სთ⁻¹ მოცულობითი სიჩქარით, 300—500° ტემპერატურულ ინტერვალში, მოდიფიცირებულ ბუნებრივ ცეოლიტებზე.

ნაჩვენებია, რომ ორვალენტური რკინის იონებით მოდიფიცირება დადებით გავლენას ახდენს რეაქციის მსვლელობაზე, ოპტიმალურ პირობებში ციკლოპექსანიდან მიღებულია 25%-მდე ციკლოპექსენი, 85% სელექტიურობით. ეთილციკლოპექსენების გამოსავალი ოპტიმალურ პირობებში შეადგენს 19,6%, 76% სელექტიურობით, ხოლო 1,4-დიმეთილციკლოპექსენების გამოსავალი შეადგენს 25,5%, 80% სელექტიურობით.

განხილულია რეაქციის მსვლელობაზე რკინის იონების გავლენა.


 SYNTHESIS OF CYCLOHEXANE HYDROCARBONS ON MODIFIED
 NATURAL ZEOLITES

Summary

The reaction of oxidizing dehydration of cyclohexane hydrocarbons in particular of cyclohexane, ethylcyclohexane and 1,4-dimethylcyclohexane is studied at the volume rate 2 hour⁻¹ and in the temperature range from 300°C to 500°C on modified natural zeolites.

It is shown that zeolite modification with bivalent iron ions has a positive influence on the course of oxidizing dehydration reaction. Up to 25% of cyclohexane with 85% selectivity is obtained from cyclohexane under the optimal conditions. Under the optimal conditions the yield of ethylcyclohexanes is 19,6% with 76% selectivity and the yield of 1,4-dimethylcyclohexanes was 25,5% with 80% selectivity.

The effect of iron ions on the course of oxidizing dehydration reaction is considered.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Toshihiko KuBo, Hiroo Tominaga, Taiseki Kunugi. J. Chem. Soc. Jap. Chem. and Ind. chem. № 12, 2257.
2. Баларджишвили Г. И. Канд дис., Тб., 1981.
3. Миначев Х. М., Тагиев Д. Б., Харламов В. В. Изв. АН СССР, сер. хим., № 8, 1931 (1977).
4. Миначев Х. М., Тагиев Д. Б., Зульфугаров З. Г., Харламов В. В. Кинетика и катализ, 20, № 2, 399 (1979).
5. Дolidze А. В., Коданашвили М. В., Арешидзе Х. И. Изв. АН ГССР, сер. хим., 6, 2, 183, (1980).
6. Дolidze А. В., Арешидзе Х. И., Баларджишвили Г. И., Коданашвили М. В. Тр. II Всесоюз. конф. «Применение цеолитов в катализе», 190 (1981).

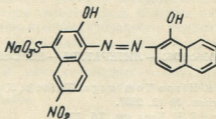


УДК 546.682

А. А. КАФАРОВА

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСОБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ «ИНДИЙ — ЭРИОХРОМ ЧЕРНЫЙ Т — ДИФЕНИЛГУАНИДИН»

Эриохром черный Т (0,0' — диоксинафталин) широко применяется в титриметрическом анализе в качестве индикатора [1], а также для экстракционно-фотометрического определения магния [2].



Цветные реакции ионов алюминия и галлия с эриохром черным Т в присутствии дифенилгуанидина изучены ранее.

В настоящей работе исследована реакция ионов индия с эриохром черным Т в присутствии дифенилгуанидина (ДФГ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворы реагентов и аппаратура

Стандартный 1 М раствор хлорида индия готовили растворением металла особой чистоты в соляной кислоте (1:1). Рабочие $5 \cdot 10^{-4}$ М растворы хлорида индия готовили перед употреблением разбавлением стандартного раствора. Реагент использовался той же концентрации.

В качестве третьего компонента был взят 1 М раствор ДФГ в соляной кислоте.

Кислотность среды создавали при помощи ацетатно-аммиачной, солянокисло-уротропиновой, ацетатно-солянокислой буферных систем. Наилучшие результаты были получены в случае ацетатно-аммиачного буферного раствора.

Оптические плотности измеряли на спектрофотометре СФ-4А в кювете с $l=1$ см в интервале длин волн 380—700 нм и на фотоэлектроколориметре ФЭК-56. Значения рН контролировали на потенциометре ЛПУ-01 со стеклянным электродом.

Предварительные опыты показали, что индий образует с эриохром черным Т фиолетовый комплекс, хорошо экстрагирующийся спиртами (бутиловым, изобутиловым и т. д.) в присутствии ДФГ. Окраска комплекса развивается сразу и экстракты стабильны более суток. При нагревании экстрактов до 85°C наблюдается уменьшение оптической плотности на $\sim 30\%$. Введение инертных электролитов

(NaCl, NaNO₃, Na₂SO₄ и др.) способствует экстракции. Наилучший результат наблюдается при введении NaCl. Поэтому в дальнейшем при экстракции вводили этот электролит в виде 0,25 N раствора. Экстракцию проводили изобутиловым спиртом. Оптимальное соотношение водной и органической фаз — 1:1.

Влияние pH на экстракцию комплекса индия с эриохром черным Т изучалось в интервале pH 1—12 (рис. 1). Как видно из рисунка, комплексобразование индия с эриохром черным Т начинается при pH > 3 и достигает максимума при pH 5 (кривая ΔΔ). Окраска комплекса в широком интервале pH остается фиолетовой, что свидетельствует об образовании продукта одного и того же состава.

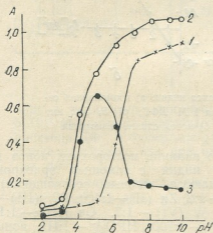


Рис. 1. Влияние pH на светопоглощение экстрактов реагента (1) и комплекса индия (2). 3—кривая ΔΔ. $[InCl_3] = [HR] = 5 \cdot 10^{-4} M$, 1 мл 1 M ДФГ; СФ—4 А; $l = 1$ см; $V_0 = 10$ мл. ст.-изобутиловый спирт

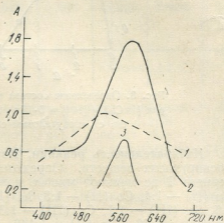


Рис. 2. Спектры поглощения экстрактов реагента (1) и комплекса индия (2). 3—кривая ΔΔ. $[InCl_3] = [HR] = 5 \cdot 10^{-4} M$, 1 мл 1 M ДФГ, СФ—4 А; $l = 1$ см; $V_0 = 10$ мл, pH 5, ст.-изобутиловый спирт

Спектры поглощения. На рис. 2 представлены спектры поглощения экстрактов эриохром черного Т и комплекса индия. Как видно, максимальное поглощение красного экстракта реагента наблюдается при 520 нм, фиолетового комплекса индия — при 600 нм. Контрастность реакции составляет 80 нм.

Состав комплекса. При определении соотношения компонентов в комплексе использовали методы изомольярных серий, молярных отношений и сдвига равновесий (рис. 3).

Всеми методами найдено, что соотношение компонентов в комплексе равно In :эриохром черный Т:ДФГ=1:2:2. Прочность комплекса оценивалась по [3]. Значение $K_{уст.} = 5 \cdot 10^6$. Молярный коэффициент погашения трехкомпонентного соединения индия равен $\epsilon_{MeR} = 3,58 \cdot 10^4$.

Для полной экстракции комплекса индия требуется 1000-кратный молярный избыток ДФГ. Однократная экстракция обеспечивает извлечение комплекса в органическую фазу на ~ 98%.

На основании полученных данных индия с эриохром черным Т был предложен для количественного определения индия.

ХОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИНДИЯ В ОТСУТСТВИИ ПОСТОРОННИХ ИОНОВ

В делительную воронку вводят растворы, содержащие 2,5—25 мкг In , 2 мл $5 \cdot 10^{-4} M$ раствора реагента, 1 мл 0,25 N раствора NaCl, 1 мл 1 M раствора ДФГ и буферным раствором с pH 5 доводят объ-

ем до 10 мл. Прибавляют 10 мл изобутилового спирта и экстрагируют. После отделения органическую фазу фотометрируют на ФЭК-56 при желтом светофильтре в кювете с $l=1$ см на фоне спирта.

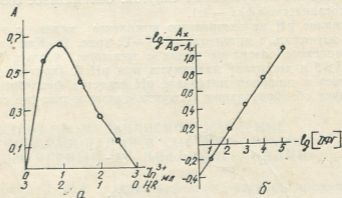


Рис. 3. Определение состава комплекса индия: а) изомольная серия $[InCl_3] = [HR] = 5 \cdot 10^{-4} M$; 1 мл 1 M ДФГ; pH 5; 582 нм; $l = 1$ см; ст.-изобутиловый спирт; б) метод сдвига равновесия

Избирательность реакции. Изучено влияние посторонних ионов и маскирующих веществ. Определению индия с помощью эриохром черного Т не мешают многие ионы (даются весовые соотношения): Cu (II) — 1:4, Co (II) — 1:3, Ni (II) — 1:2, Zn (II) — 1:400, PЗЭ(III) — 1:6, Sc (III) — 1:1, Cr (III) — 1:300, W (VI) — 1:7, Ga (III) — 1:1, Pb (II) — 1:60, Mg (II) — 1:140, SO_4^{2-} — 1:700; HPO_4^{2-} — 1:III, ионы щелочных и щелочно-земельных элементов. Мешают Fe (III), Y(V), Mo (VI), Al (III). Из маскирующих веществ не мешают аскорбиновая (1:800), винная (1:500), сульфосалициловая (1:3500), тиогликолевая (1:10) кислоты, гидроксилламин (1:300), перекись водорода (1:3000), тиосульфат натрия (1:5000), тиомочевина (1:1500). Избирательность реакции можно повысить введением маскирующих веществ. Так, с помощью тиогликолевой кислоты устраняется влияние алюминия.

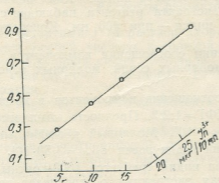


Рис. 4. Калибровочный график для определения индия 2 мл $5 \cdot 10^{-4} M$ р-ра HR; $l = 1$ см, pH 5; 582 нм; ФЭК—56. ст.—реагент

На основании проведенного исследования разработана методика определения индия в присутствии некоторых посторонних ионов. Состав модельной смеси следующий: Zn — 65 мкг, Mg — 24 мкг, Ca — 40 мкг, Cr — 51 мкг, Al — 27 мкг, тиогликолевая кислота — 35 мкг.

ХОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИНДИЯ В МОДЕЛЬНОЙ СМЕСИ

В делительную воронку вводят испытуемый раствор с содержанием индия от 2,5 до 25 мкг, добавляя каждый раз указанные в таб-

Экстракционное фотометрическое определение индия в модельной смеси

с помощью эриохром черного Т $[InCl_2]=[HR]=5 \cdot 10^{-4} M$; 1 мл 1 М ДФГ

$V_0=10$ мл; pH 5, ФЭК—56; 582 нм; $l=1$ см, $\alpha=0,95$, $n=3$

Добавлено, мкг	Кол-во индия, мкг		S^2	S_x	$S_{\bar{x}}$	ϵ_a	$\frac{\epsilon_a \cdot 100}{a}$
	взято	найденно \bar{x}_1					
Zn (65)	5,0	5,02	0,0003	0,0173	0,010	0,0430	0,86
Mg (24)							
Ca (40)	10,0	9,99	0,0012	0,0346	0,020	0,0861	0,86
Cr (51)							
Al (27)	12,5	12,53	0,0471	0,2926	0,2109	0,6625	5,30
Тиогликолевая кислота—35							
Среднее:						$\pm 2,3\%$	

лице 1 количества посторонних ионов. Затем прибавляют 2 мл $5 \cdot 10^{-4}$ М раствора реагента, 1 мл 0,25 N раствора NaCl, 1 мл 1 М раствора ДФГ и буферным раствором с pH 5 доводят объем до 10 мл. Далее поступают, как при определении индия в отсутствии посторонних ионов.

Результаты определения индия в модельной смеси и их статистическая обработка даны в таблице 1. Ошибка определения не превышает $\pm 2,3\%$.

Азербайджанский государственный университет
им. С. М. Кирова

Поступило 0.5.02.1981

ა. კახაროვა

ინდიუმ-ერიოქრომ შავი T-დიფენილგუანიდინის სინთაზური კომპლექსირების
საკვანძო მეთოდი

რეზიუმე

სპექტროფოტომეტრული მეთოდით შესწავლილია რეაქცია ინდიუმის იონებისა და ერიოქრომ T შორის დიფენილგუანიდინის თანაბრებისას. წარმოქმნილი ისფერი კომპლექსი კარგად ექსტრაგირდება ბუთილის, იზობუთილის და სხვა სპირტით. კომპლექსის შეფერვა სწრაფად ვითარდება და დღე-ღამეზე მეტ ხანს რჩება მდგრადი 85° -ზე უფრო მაღალ ტემპერატურაზე გაცხელებისას კომპლექსის ოპტიკური სიმკვრივე დაახლოვებით 30%-ით მცირდება. სხნარში ინერტული ელექტროლიტების შეტანა (NaCl და სხვა.) აღმჯობესებს ექსტრაქციის ხარისხს. ორგანული და წყალფაზის თანაფარდობის ოპტიმალური მნიშვნელობა არის 1:1.

კომპლექსწარმოქმნის ოპტიმალური pH-5, მაქსიმალური შექშთანთქმა შეიმჩნევა 600 ნმ-ზე. რეაქციის კონტრასტულობა 80 ნმ-ია. სხვადასხვა მეთოდით დადგენილია, რომ ინდიუმის, ერიოქრომ შავისა და დიფენილგუანიდინის თანაფარდობები კომპლექსში არის 1:2:2. კომპლექსის შთანთქმის მოლური კოეფიციენტი ტოლია $3,58 \cdot 10^4$.

მოწოდებულია 2,5—25 მკგ ინდიუმის განსაზღვრის ექსტრაქციულ-ფოტომეტრული მეთოდი. განსაზღვრავს ხელს არ უშლის 65 მკგ თუთია, 24 მკგ მაგნიუმი, 40 მკგ კალციუმი, 51 მკგ ქრომი და 27 მკგ ალუმინი. განსაზღვრის ფარდობითი ცდომილება აღწევს $\pm 2,3\%$ -ს.

SPECTROFOTOMETRIC STUDIES OF COMPLEXING IN THE
INDIUM—ERIOCHROMIUM BLACK T—DIPHENYLGUANIDINE SYSTEM

Summary

The reaction of indium ions with eriochromium black T (EbT) in the presence of diphenylguanidine (DPhG) was studied spectrophotometrically. The formed violet complex is well extracted by alcohols (butyl, isobutyl and others). The complex coloring develops immediately and is stable for more than a day. A decrease of the optical density approximately by 30% is observed at heating more than 85°. An addition of inert electrolytes promotes extraction. The best result is obtained when NaCl is added. The ratio of aqueous phase to organic one is 1:1.

The complexing reaches its maximum at pH 5 and 600 nm. The reaction degree of contrast is 80 nm. One product is obtained. The ratio of components found by the methods of isomolar series, shift of equilibria and molar ratios is In:EbT:DPhG=1:2:2. The value of K_{est} is $5 \cdot 10^8$. The molar extinction coefficient of the ternary indium compound is $E_{mCr} = 3.58 \cdot 10^4$.

EbT is proposed for a quantitative determination of indium in the range of In concentration from 2.5 to 25 micrograms in 10ml of isobutyl alcohol. A lot of ions and masking substances do not interfere. An extraction-photometric method for the determination of indium with EbT in the presence of DPhG in an artificial mixture containing 65 micrograms of Zn(II), 24 micrograms of Mg(II), 40 micrograms of Ca(II), 51 micrograms of Cr(III), 27 micrograms of Al(III), 35 micrograms of tioglicol acid is developed. The error of the determination was $\pm 2.3\%$ rel.

REFERENCES — ЛИТЕРАТУРА

1. Бабко А. К., Пятницкий И. В. Количественный анализ, Изд. «Высшая школа», 423, 1968.
2. Золотов Ю. А., Багреев В. В. Ж. аналит. химии, 22, 178 (1967)
3. Адамович Л. П. Ж. аналит. химии, 17, 878 (1962).



ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 536.63

Д. Ш. ЦАГАРЕИШВИЛИ, Г. В. ЦАГАРЕИШВИЛИ

РАСЧЕТ ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ИЗМЕНЕНИЯ ИЗОБАРНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ β -РОМБООЭДРИЧЕСКОГО БОРА ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Исследование различных физико-химических свойств β -ромбоздрического бора в широком интервале температур и давлений имеет исключительно важное значение для расширения областей его использования в современной технике. Однако некоторые свойства бора трудно определить экспериментально (особенно при высоких давлениях), вследствие чего их изучение теоретическим путем является весьма полезным с практической точки зрения.

В предыдущей работе [1] сообщалось о результатах приближенного расчета некоторых термических и упругих свойств β -бора в широком интервале температур и при нулевом давлении. Данная работа посвящена теоретическому определению при различных температурах изменения его изобарной теплоемкости в широком диапазоне давлений.

Для решения поставленной задачи сначала выведем феноменологическое уравнение, позволяющее предсказать изотермическое изменение изобарной теплоемкости при высоких давлениях по величинам изменения объема, используя при этом в качестве исходных данных значения свойств кристаллов при нулевом давлении.

Классическая термодинамика позволяет взаимосвязь между изобарной теплоемкостью C_p и давлением P при постоянной температуре T записать в виде следующего дифференциального уравнения [2]

$$(\partial C_p / \partial P)_T = -\alpha^2 V T [1 + \alpha^{-1} (\partial \ln \alpha / \partial T)_P], \quad (1)$$

где α — термический коэффициент объемного расширения, а V — объем тела при давлении P .

Учитывая термодинамические соотношения [2]

$$C_p - C_V = \alpha^2 V B_T T, \quad (2)$$

$$C_p - C_V = \gamma \alpha C_V T, \quad (3)$$

где C_V — изохорная теплоемкость, B_T — изотермический модуль объемной упругости, а γ — параметр Грюнайзена [3] твердого тела, определяемый из соотношения $\gamma = \alpha V B_T / C_V$, выражению (1) можно придать вид

$$(\partial C_p / \partial P)_T = -B_T^{-1} [(C_p - C_V) + \gamma C_V T (\partial \ln \alpha / \partial T)_P]. \quad (4)$$

Используя общепринятое [4] обозначение для относительного изменения объема кристалла при высоких давлениях $x = V/V_0$, где V_0 — объем тела при $P = 0$, и учитывая соотношение $B_T = -(\partial P / \partial \ln V)_T$, из

уравнения (4) получаем дифференциальное уравнение, выражающее взаимосвязь между C_p и сжатием x при $T = \text{const}$

$$(\partial C_p / \partial \ln x)_T = (C_p - C_v) + \gamma C_v T (\partial \ln \alpha / \partial T)_P. \quad (5)$$

Отыскание функций $C_p(P, T = \text{const})$ или $C_p(x, T = \text{const})$ соответственно по уравнениям (1) и (5) требует их интегрирования; однако данные о зависимости подинтегральных функций от P или от x обычно отсутствуют, вследствие чего необходимо использовать различные аппроксимации, позволяющие приближенно интегрировать соотношения (1) и (5).

Правильное построение уравнения зависимости C_p твердых тел от P (или от сжатия x) затруднено тем обстоятельством, что точно не известно поведение функции $C_p(P, T = \text{const})$ при $P \rightarrow \infty$. Так как α_2 и V положительные величины, то из уравнения (1) можно заключить, что производная $(\partial C_p / \partial P)_T$ будет менять знак в том случае, если при высоких давлениях выполняется следующая система неравенств:

$$\begin{cases} (\partial \alpha / \partial T)_P < 0 \\ |\partial \alpha / \partial T)_P| > \alpha^2. \end{cases} \quad (6)$$

Таким образом, классическая термодинамика не исключает возможность появления минимума на кривой $C_p(P, T = \text{const})$ при высоких давлениях. В работе [5] на базе соотношения (2) качественно охарактеризовано поведение функции $C_p(P, T = \text{const})$ при неограниченном возрастании давления, согласно которой C_p твердых тел первоначально уменьшается с повышением давления, достигает минимума и далее может возрастать благодаря резкому увеличению множителя α^2 . По предположению [6] изобарная теплоемкость кристаллов должна стремиться к нулю при высоких давлениях.

Рассмотрим существующие феноменологические уравнения, связывающие C_p твердых тел с давлением или сжатием x в изотермических условиях. При этом в приведенных ниже соотношениях символы термодинамических величин при $P=0$ будут иметь верхние или нижние индексы «0».

В [7, 8] выражение, заключенное в квадратные скобки в уравнении (1), принято не зависящим от давления; далее, используя уравнения [9] $P = (B_T^0 / \mu_T^0)(x^{-\mu_T^0} - 1)$ и $B_T = B_T^0 + \mu_T^0 P$, а также соотношение $\ln(\alpha / \alpha_0) = (\mu_T^0 - 1) \ln x$ [8], приближенно проинтегрировано уравнение (1), вследствие чего для расчета C_p твердых тел при высоких давлениях получена формула, которую можно записать в следующем виде

$$C_p / C_p^0 = 1 - A(1 - x^{2\mu_T^0 - 1}), \quad (7)$$

где A — коэффициент, определяемый из соотношения

$$A = \frac{C_p^0 - C_v^0}{C_p^0(2\mu_T^0 - 1)} \left[1 + \frac{1}{\alpha_0} \left(\frac{\partial \ln \alpha}{\partial T} \right)_P^0 \right], \quad (8)$$

а μ_T^0 — значение параметра Муриана $\mu_T = (\partial B_T / \partial P)_T$ при $P = 0$.

Из уравнения (7) вытекает, что при $x \rightarrow 0$ отношение C_p / C_p^0 стремится к $(1 - A)$, т. е. при высоких давлениях из (7) не исключена возможность появления отрицательных значений C_p . По-видимому,

более оправдано использовать уравнение (7) для предсказания функции $C_p(x, T = \text{const})$ при небольших давлениях. В [10] установлена взаимосвязь между производной $(\partial C_p / \partial T)_p$ и параметром γ в виде соотношения

$$(\partial C_p / \partial P)_T = -\alpha^2 V T (6\gamma - 1). \quad (9)$$

Однако в [10] не указаны пути интегрирования уравнения (9) и предложено его использовать лишь для расчета начального наклона кривой $C_p(P, T = \text{const})$.

В настоящей работе сделана попытка установить взаимосвязь между C_p и x твердых тел при $T = \text{const}$ с помощью развитого в [2] квазитермодинамического метода, в основе которого лежат дифференциальные уравнения классической термодинамики и экспериментальные факты.

Введем новый параметр ω твердого тела, определяемый из соотношения

$$\omega = (\partial \ln C_p / \partial \ln x)_T \quad (10)$$

и характеризующий функцию $C_p(x, T = \text{const})$.

Уравнение, позволяющее найти числовое значение параметра ω , можно получить из выражения (5); в целях упрощений произведем в нем элементарные преобразования с использованием аппроксимации $C_V / C_p \cong (2C_V - C_p) / C_V$, вследствие чего будем иметь

$$\omega = \frac{C_p - C_V}{C_p} \left[1 - \gamma \frac{C_p}{C_V} \left(\frac{\partial \ln \alpha}{\partial \ln T} \right)_p \right] + \gamma \left(\frac{\partial \ln \alpha}{\partial \ln T} \right)_p. \quad (11)$$

Членом, содержащим $(C_p - C_V)$, можно пренебречь, следовательно, значение параметра ω можно оценить из простого соотношения

$$\omega = \gamma (\partial \ln \alpha / \partial \ln T)_p \quad (12)$$

или при данной температуре и нулевом давлении

$$\omega_0 = \gamma_0 (\partial \ln \alpha / \partial \ln T)_p^0. \quad (13)$$

Для отыскания функции $C_p(x, T = \text{const})$ путем интегрирования соотношения (10) следует учесть зависимость параметра ω от x при $T = \text{const}$.

С целью исследования функции $\omega(x, T = \text{const})$ рассмотрим следующий параметр твердого тела

$$\varepsilon = (\partial \ln \omega / \partial \ln x)_T. \quad (14)$$

Найдем взаимосвязь параметра ε с другими термоупругими свойствами кристалла. С этой целью продифференцируем уравнение (12) по P при $T = \text{const}$. Меняя порядок дифференцирования, а также учитывая выражение (14) и соотношения [2]

$$(\partial \gamma / \partial P)_T = -(\gamma / B_T) (\partial \ln \gamma / \partial \ln x)_T = -q\gamma / B_T, \quad (15)$$

$$(\partial \ln \alpha / \partial P)_T = B_T^{-1} \alpha^{-1} (\partial \ln B_T / \partial T)_p = -\delta_T / B_T, \quad (16)$$

где q — второй параметр Грюнайзена, а δ_T — изотермический параметр Андерсона — Грюнайзена, получим

$$\varepsilon = \frac{\gamma T}{\omega} \left\{ B_T \left[\frac{\partial (\delta_T / B_T)}{\partial T} \right]_p + q \left(\frac{\partial \ln \alpha}{\partial T} \right)_p \right\}. \quad (17)$$



С целью упрощения сложного термодинамического соотношения (17) проанализируем зависимость отношения δ_T/B_T от температуры при $P = \text{const}$. Так как обычно, как параметр δ_T , так и модуль B_T твердых тел являются слабоубывающими функциями температуры [2], то следует предположить, что отношение δ_T/B_T должно быть также слабой функцией температуры. Для подтверждения сказанного были рассчитаны значения отношения δ_T/B_T для меди в широком интервале температур. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1
Значения отношения δ_T/B_T для Си при различных температурах

T, К	100	200	300	400	500	600	700
δ_T [2]	7,53	6,21	5,91	5,81	5,75	5,73	5,71
B_T , Мбар, [11]	1,422	1,387	1,348	1,311	1,269	1,222	1,176
δ_T/B_T , Мбар ⁻¹	5,30	4,48	4,38	4,43	4,53	4,69	4,86

Как видно из табл. 1, отношение δ_T/B_T для Си незначительно изменяется с температурой; следовательно, можно принять $\delta_T/B_T = f(T) = \text{const}$ и членом, содержащим производную $[\partial(\delta_T/B_T)/\partial T]_P$ в выражении (17) пренебречь; если при этом воспользоваться приближением $q = 1$ [2], то из уравнения (17) получим $\epsilon = 1$. Интегрирование соотношения (14) в приближении $\epsilon = \epsilon(x, T = \text{const}) = \text{const} = 1$ приводит к следующей аппроксимации

$$\omega/x = f(x, T = \text{const}) = \text{const} = \omega_0. \quad (18)$$

Таким образом, вдоль кривой $C_p(x, T = \text{const})$ отношение ω/x остается приблизительно постоянной величиной. Для проверки данной аппроксимации проанализируем экспериментальные факты. В работе [12] опытным путем изучена зависимость C_p Al и Си от P при 293 К и в диапазоне давлений 0 — 100 кбар. Используя приведенные в [12] интерполяционные уравнения $C_p/C_p^0 = f(P, T = 293 \text{ К})$, нами были для Al и Си протабулированы значения отношения C_p/C_p^0 в зависимости от сжатия x . При этом функция $P(x, T = 293 \text{ К})$ для Al и Си определялась по следующему изотермическому уравнению состояния твердых тел

$$P = \frac{B_T^0 \ln x}{x} \left[\frac{1}{2} (\mu_T^0 - 2) \ln x - 1 \right], \quad (19)$$

которое получено нами путем разложения при $T = \text{const}$ произведения $P \cdot x$ в ряд Тейлора по положительным степеням $\ln x$ и удержанием первых двух членов названного ряда. В результате апробации уравнения (19) установлено, что оно позволяет с более высокой точностью прогнозировать по величинам B_T^0 и μ_T^0 функцию $P(x, T = \text{const})$ для твердых тел при высоких давлениях, нежели вышеприведенное двухпараметрическое уравнение Мурнагана.

На основании вычисленных нами $C_p/C_p^0 = f(x, T = 293 \text{ К})$ данных и метода конечных отрезков были рассчитаны значения параметра ω для Al и Си при различных сжатиях x , используя при этом соотношение $\omega = \ln(C_{p1}/C_{p2})/\ln(x_1/x_2)$, вытекающее из выражения (10). Найденные значения отношения ω/x для Al и Си приведены в табл. 2.

Значения отношения ω/x для Al и Cu при различных сжатиях

Al	x	1,0	0,99	0,97	0,95	0,93	0,91
	ω	1,31	1,30	1,32	1,27	1,07	0,86
	ω/x	1,31	1,31	1,36	1,34	1,15	0,95
Cu	x	1,0	0,99	0,98	0,97	0,96	0,95
	ω	0,452	0,448	0,445	0,443	0,440	0,388
	ω/x	0,452	0,453	0,454	0,457	0,458	0,408

Как видно из табл. 2, отношение ω/x является слабой функцией x . Таким образом, экспериментальные факты подтверждают справедливость аппроксимации (18).

Интегрируя уравнение (10) с учетом аппроксимации (18), устанавливаем взаимосвязь между C_p и сжатием x при $T = \text{const}$ и высоких давлениях в виде соотношения

$$C_p/C_p^0 = \exp[\omega_0(x-1)]. \quad (20)$$

Из (20) следует, что при $x \rightarrow 0$ значение C_p твердых тел стремится к конечной величине, равной $C_p^0/\exp(\omega_0)$.

Для апробации уравнений (7) и (20) использовались вышеупомянутые экспериментальные C_p ($P, T = \text{const}$) данные, полученные при 293 К и в диапазоне давлений 0—100 кбар для Al и Cu в [12]. Параметр ω_0 рассчитывали по соотношению (13) (см. табл. 3).

Таблица 3
 Результаты расчетов параметра ω_0 по соотношению (13) для Al и Cu при 293 К

Металл	γ_0	$(\partial \ln \alpha / \partial T)_P^0 \cdot 10^4, \text{K}^{-1}$	ω_0 по (13)
Al	2,19 [2]	19,5 [12]	1,25
Cu	1,99 [2]	6,8 [12]	0,40

Подсчеты коэффициента A по соотношению (8) для Al и Cu дали следующие результаты: $A(\text{Al}) = 0,132$ и $A(\text{Cu}) = 0,042$. Величины сжатия x вычислялись по изотермическому уравнению состояния (19). Значения величин B_T^0 и μ_T^0 для Al и Cu брались из [2], а производной $\alpha_0^{-1}(\partial \ln \alpha / \partial T)_P^0$ — из [12]. Отношение $(C_p^0 - C_V^0)/C_V^0$ вычисляли по термодинамическому уравнению: $(C_p^0 - C_V^0)/C_V^0 = \gamma_0 \alpha_0 T / (1 + \gamma_0 \alpha_0 T)$ [2].

В табл. 4 представлены результаты расчета отношения C_p/C_p^0 по уравнениям (7) и (20) для Al и Cu при 293 К и давлений 0—100 кбар. Под Δ_1 и Δ_2 в табл. 4 обозначены относительные расхождения между вычисленными соответственно из уравнений (7) и (20) и экспериментальными величинами отношения C_p/C_p^0 .

Данные табл. 4 показывают, что уравнение (20) превосходит по точности уравнение (7); наряду с этим, при помощи соотношения (20) могут быть вычислены значения отношения C_p/C_p^0 твердых тел при высоких давлениях с достаточной точностью. При этом следует отметить, что уравнение (20) пригодно для предсказания кривой

$C_p(x, T = \text{const})$ в интервале давлений $0 - P_n$, где P_n — давление, при котором рассматриваемое твердое тело претерпевает первое полиморфное превращение.

Таблица 4

Сопоставление вычисленных по уравнениям (7) и (20) и экспериментальных величин [12] отношения C_p/C_p^0 для Al и Cu при 293 К и давлений $0 - 100$ кбар

x	P кбар (19)	C_p/C_p^0 эксп. [12]	C_p/C_p^0 по уравн. (7)	$\Delta_1, \%$	C_p/C_p^0 по уравн. (20)	$\Delta_2, \%$
Al						
0,99	7,6	0,987	0,988	+0,1	0,988	+0,1
0,98	15,5	0,974	0,977	+0,3	0,975	+0,1
0,97	24,1	0,960	0,967	+0,7	0,963	+0,3
0,96	33,1	0,948	0,958	+1,1	0,951	+0,3
0,95	42,7	0,935	0,949	+1,5	0,939	+0,4
0,94	52,9	0,923	0,941	+2,0	0,928	+0,5
0,93	63,7	0,912	0,934	+2,4	0,916	+0,4
0,92	75,1	0,902	0,928	+2,9	0,905	+0,3
0,91	87,2	0,893	0,922	+3,3	0,894	+0,1
0,90	100,1	0,886	0,917	+3,5	0,883	-0,3
Cu						
0,99	13,8	0,996	0,996	0,0	0,996	0,0
0,98	28,4	0,991	0,992	+0,1	0,992	+0,1
0,97	44,0	0,987	0,989	+0,2	0,988	+0,1
0,96	60,5	0,982	0,986	+0,4	0,984	+0,2
0,95	78,2	0,978	0,983	+0,5	0,980	+0,2
0,94	97,0	0,974	0,981	+0,7	0,976	+0,2

Исходя из сказанного, расчет функции $C_p(x, T = \text{const})$ для β -ромбоздрического бора выполнен нами по уравнению (20) в предположении, что в широком интервале давлений бор не претерпевает полиморфные превращения. Необходимое для вычисления по соотношению (13) параметра ω_0 значение билогарифмической производной

Таблица 5

Значения некоторых термических и упругих свойств β -бора в широком интервале температур

T, К	$\frac{C_{0P}, \text{ кал}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	$\alpha_0 \cdot 10^6, \text{ j}$ град $^{-1}$	$V_0,$ см 3 моль	$B^0_T,$ Мбар	μ^0_T	γ_0	$\left(\frac{\partial \ln \alpha}{\partial \ln T}\right)_P^0$	ω_0
50	0,029	0,15	4,613	3,25	5,58	1,88	2,95	5,546
100	0,250	1,17	4,613	3,25	5,04	1,68	2,82	4,737
150	0,785	3,66	4,614	3,25	5,02	1,67	2,197	3,668
200	1,383	6,48	4,615	3,24	5,06	1,68	2,175	3,654
250	2,128	9,78	4,617	3,23	4,99	1,65	1,725	2,846
298	2,67	12,51	4,620	3,22	5,06	1,67	1,320	2,204
400	3,72	17,6	4,627	3,18	5,13	1,68	1,070	1,797
500	4,49	21,5	4,636	3,13	5,20	1,69	0,734	1,240
600	4,99	24,1	4,647	3,08	5,28	1,70	0,598	1,016
800	5,56	27,4	4,671	2,95	5,29	1,68	0,393	0,660
1000	5,95	30,1	4,697	2,81	5,38	1,68	0,398	0,663
1200	6,26	32,5	4,727	2,67	5,46	1,67	0,442	0,738
1400	6,54	34,9	4,759	2,51	5,50	1,65	0,481	0,793
1600	6,82	37,3	4,799	2,36	5,52	1,62	0,579	0,938
2000	7,44	43,4	4,872	2,05	5,71	1,59	0,690	1,097
2400	8,01	49,9	4,963	1,74	5,78	1,52	0,720	1,094



Значения отношения $\gamma = C_p/C_p^0$ для β — ромбоэдрического бора при различных температурах и давлениях
(P даны в единицах 10^{12} дин/см² = Мбар)

Т, К	γ					Т, К	γ						
	0,95	0,90	0,85	0,80	0,75		0,95	0,90	0,85	0,80	0,75		
50	P	0,192	0,452	0,802	1,369	1,889	600	P	0,180	0,423	0,746	1,173	1,729
	γ	0,758	0,574	0,435	0,330	0,250		γ	0,960	0,903	0,859	0,816	0,776
100	P	0,189	0,444	0,775	1,314	1,792	800	P	0,173	0,405	0,713	1,125	1,667
	γ	0,789	0,623	0,491	0,388	0,306		γ	0,967	0,906	0,906	0,870	0,848
150	P	0,189	0,441	0,774	1,312	1,788	1000	P	0,165	0,388	0,685	1,079	1,602
	γ	0,812	0,693	0,577	0,480	0,400		γ	0,967	0,935	0,905	0,875	0,846
200	P	0,189	0,440	0,774	1,312	1,790	1200	P	0,157	0,370	0,654	1,032	1,534
	γ	0,833	0,694	0,578	0,481	0,401		γ	0,964	0,929	0,895	0,863	0,831
250	P	0,188	0,438	0,763	1,301	1,772	1400	P	0,148	0,348	0,616	0,974	1,447
	γ	0,867	0,752	0,652	0,566	0,491		γ	0,961	0,924	0,888	0,853	0,820
298	P	0,187	0,438	0,769	1,305	1,779	1600	P	0,139	0,328	0,580	0,917	1,364
	γ	0,895	0,802	0,718	0,643	0,576		γ	0,954	0,910	0,869	0,829	0,791
400	P	0,185	0,434	0,763	1,197	1,709	2000	P	0,121	0,287	0,510	0,808	1,205
	γ	0,914	0,835	0,764	0,698	0,638		γ	0,947	0,896	0,848	0,803	0,760
500	P	0,183	0,428	0,754	1,185	1,733	2400	P	0,103	0,244	0,435	0,690	1,030
	γ	0,940	0,883	0,830	0,780	0,733		γ	0,947	0,896	0,849	0,803	0,761



$(\partial \ln \alpha / \partial \ln T)_P$ определялось на основании приведенного в [1] уравнения, выражающего при нулевом давлении функцию $\alpha(T, P = \text{const})$ от температуры плавления β -бора. Значения параметра γ_0 при различных температурах находились из термодинамического соотношения [2] $\gamma_0 = \alpha_0 V_0 B_T^0 / (C_p^0 - \alpha_0^0 V_0 B_T^0 T)$. Для подсчета при различных T величин V_0 и B_T^0 использовались предложенные в [1] уравнения $V_0(T, P = \text{const})$ и $B_T^0(T, P = \text{const})$; экспериментальные $C_p^0(T, P = \text{const})$ данные для β -бора брались из [13—15]. Переход от координат $C_p(x, T = \text{const})$ к координатам $C_p(P, T = \text{const})$ осуществляли с помощью уравнения (19). При этом значения параметра μ_T^0 при различных T находились по величинам γ_0 на основании приведенных в [2] квазитермодинамических соотношений.

Значения используемых при вычислениях отношения $y = C_p/C_p^0$ вспомогательных величин в интервале температур 50—2400 К приведены в табл. 5. Результаты расчетов отношения y по соотношению (20) для β -бора в указанном диапазоне температур и при давлениях 0,1—1,9 мбар представлены в табл. 6.

Институт металлургии им. 50-летия СССР АН ГССР

Поступило 05.01.1981

დ. ცაბარაიშვილი, ბ. ცაბარაიშვილი

β-რომბოედრული ბორის იზობარული სითბოტევადობის იზოთერმული ცვლილების განვარტება მაღალ წნევაზე

რეზიუმე

კვაზითერმოდინამიკური მეთოდით მიღებულია ახალი ფენომენოლოგიური განტოლება მყარი სხეულების იზობარული სითბოტევადობის გასაანგარიშებლად მაღალ წნეებზე:

$$C_p/C_p^0 = \exp[\omega_0(x - 1)].$$

სადაც $x = V/V_0$; C_p^0 და V_0 —სხეულს იზობარულ სითბოტევადობა და მოცულობა ნულოვანი წნევის დროს, ხოლო C_p და V რომელიმე P წნევის დროს; ω_0 —პარამეტრია, რომელიც განისაზღვრება თანაფარდობიდან

$$\omega_0 = (\partial \ln C_p / \partial \ln V)_T^0 = \gamma_0 (\partial \ln \alpha / \partial \ln T)_P^0.$$

სადაც α —გაფართოების თერმული კოეფიციენტი, γ_0 —გრიუნაიზენის პარამეტრი. მიწოდებული ფორმულის გამოყენებით განვარტებულია C_p/C_p^0 ფარდობის მნიშვნელობები β -რომბოედრული ბორისათვის 50—2400 К ტემპერატურულ ინტერვალში და 0,1—1,9 მეგაბარი წნევის დიაპაზონში. ბორის მოცულობის წნევისაგან დამოკიდებულება მუდმივ ტემპერატურაზე განსაზღვრულია მყარი სხეულების ახალი ფენომენოლოგიური იზოთერმული მდგომარეობის განტოლების საფუძველზე.

CALCULATIONS OF ISOTHERMAL CHANGE OF ISOBARIC HEAT CAPACITY OF β -RHOMBOHEDRAL BORON AT HIGH PRESSURES

Summary

A quasi-thermodynamic method was used for derivation of a new phenomenological equation for calculations of isothermal change of isobaric capacity of solids at high pressures:

$$C_p/C_p^0 = \exp[\omega_0(x-1)],$$

where x is V/V_0 ; C_p^0 and V_0 are the body isobaric heat capacity and volume at zero pressure, respectively, while C_p and V at the pressure of P ; ω_0 is a parameter determined from the relation

$$\omega_0 = (\partial \ln C_p / \partial \ln V)_T^\alpha = \gamma_0 (\partial \ln \alpha / \partial \ln T)_P^\alpha$$

where α is the thermal coefficient of expansion, γ_0 is Grüneisen parameter. Using the proposed formula we have calculated the values of the ratio C_p/C_p^0 for β -rhombohedral boron in the temperature range from 50 to 2400 K and pressure from 0.1 to 1.9 Mbar.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Tsagareishvili G. V., Tsagareishvili D. Sh., Khvedelidze A. G. J. Less.Common Metals, 75, n. 1, 141—145, (1980).
2. Цагарейшвили Д. Ш. Методы расчета термических и упругих свойств кристаллических неорганических веществ, «Мецნიერება», Тбилиси, (1977).
3. Grüneisen E. Ann. d. Phys., 39, 257, (1912).
4. Жарков В. Н., Калинин В. А. Уравнения состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах, «Наука», М., (1968).
5. Родионов К. П. Физика металлов и металловедение, 3, № 1, 26, (1956).
6. Бриджмен Р., Физика высоких давлений, М.—Л., (1935).
7. Родионов К. П. Журнал технической физики, 36, № 7, 1287, (1966).
8. Родионов К. П. Физика металлов и металловедение, 29, № 6, 1169, (1970).
9. Murnaghan F. D. Proc. Nat. Acad. Sci. U. S., 30, 244, (1944).
10. Bohlín L. High Temp.-High Pressure, 5, n. 5, 581, (1973).
11. Chang Y. A., Hultgren R. J. Phys. Chem., 69, 4162, (1965).
12. Bastide J. P., Loriers-Susse C. High Temp.-High Pressure, 7, 153, (1975).
13. Johnston H. L., Hersh H. N., Kerr E. C. J. Am. Chem. Soc., 73, 1112, (1951).
14. McDonald R. A., Stull D. R. J. Chem. Eng. Data, 7, 84, (1962).
15. Богданов В. И., Векилов Ю. X., Цагарейшвили Г. В., Жгенти Н. М. Физика твердого тела, 12, 3333, (1970).



УДК 541.183+661.183

Л. Н. ДЖАПАРИДЗЕ, Э. И. АБАШИДЗЕ, Л. Ш. КАКУРИЯ

ВЛИЯНИЕ ИОНОВ Na^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} НА СОСТАВ И КАЧЕСТВО ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДВУОКИСИ МАРГАНЦА (ЭДМ)

В статье [1] были представлены результаты испытаний источников тока из образцов ЭДМ, предварительно обработанных щелочными растворами, содержащими ионы Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} и Ba^{2+} .

Целью настоящей работы является исследование влияния ионов Na^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} на показатели процесса электролиза и качества осадка. Электролиз проводился при температуре 95—98°C и плотности анодного тока — 10 МА/см². Анодами служили титановые, катодами — графитированные угольные стержни.

Электролит содержал сульфат марганца (120 г/л) и серную кислоту (20 г/л). Ионы Na^+ и NH_4^+ вводились в раствор электролита в виде Na_2SO_4 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в количестве — от 5,0 до 60 г/л. Влияние ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} изучалось добавлением в раствор сульфата марганца от 2,5 до 6 г/л дигидрата сульфата кальция и от 15 до 100 г/л сульфата магния $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (табл. 1, 2). В процессе электролиза контролировалось напряжение на ванне, устанавливалась модификация анодного продукта. Исследование состава и установление модификации проводились химическим, рентгенографическим и эллипсометрическим методами. Электротехнические характеристики ЭДМ устанавливались путем испытания образцов в элементах источников тока МЦ-системы.

Таблица 1

Влияние ионов Na^+ и Mg^{2+} на состав ЭДМ и разрядные характеристики элементов 336 (режим разряда анодный, внешнее сопротивление 117 Ом)

№№ проб	Концентрация Na_2SO_4 в электролите, г/л	Напряжение на ванне, В	Состав осадка			ЭДС элемента, В	Продолжительность разряда, час	Емкость, А·ч	Конц-ия $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в электролите, г/л	Напряжение на ванне, В	Состав осадка			ЭДС, В	Продолжительность разряда, час	Емкость, А·ч
			Mn общ., %	MnO ₂ окс., %	Na ⁺ , %						Mn общ., %	MnO ₂ окс., %	Mg ²⁺ , %			
1	5	2,2	59,5	90	0,45	1,76	144	1,42	15	2,2	59,8	90	0,24	1,76	120	1,40
2	15	"	59,0	90	0,5	1,76	144	1,42	30	"	59,6	90	0,25	1,76	120	1,42
3	30	"	58,9	89,5	0,57	1,80	144	1,40	60	"	60,0	90	0,32	1,76	144	1,43
4	45	"	58,9	90	0,62	1,84	120	1,27	100	"	59,9	90	0,35	1,76	144	1,40
5	60	"	59,5	90	0,65	1,84	120	1,25								

Из полученных данных можно заключить, что указанные сульфаты в пределах добавляемых концентраций на показатели процесса электролиза (напряжение, содержание MnO_2 в осадке) существенно влияния не оказывают.

Следует отметить, что повышение концентрации сульфатов указанных катионов в электролите увеличивает содержание последних в анодном осадке. Однако содержание в осадке MnO_2 различных катионов по разному влияет на емкостные показатели источников тока. Так, например, содержание ионов Mg^{2+} в осадке MnO_2 от 0,25% до

Таблица 2

Влияние ионов NH_4^+ и Ca^{2+} на состав ЭДМ и разрядные характеристики элементов 336 (режим разряда анодный, внешнее сопротивление 117 Ом).

№№ проб	Концентрация $(NH_4)_2SO_4$ в электролите, г/л	Напряжение на ванне, В	Состав осадка		ЭДС, элемента, В	Продолжительность разряда, час	Емкость, А.ч	Концентрация $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ в электролите, г/л	Напряжение на ванне, В	Состав осадка			ЭДС элемента, В	Продолжительность разряда, час	Емкость, А.ч
			Mn. общ., %	MnO_2 окс., %						Mn. общ., %	MnO_2 окс., %	Ca^{2+} , %			
1	5	2.2	60,0	89.8	1.84	144	1,40	2,5	2.2	58.9	90	0.12	1.72	120	1.30
2	15	"	59,5	90	1.84	144	1,38	3.0	"	58.9	89.9	0.16	1.68	120	1.30
3	30	"	59,5	90	1.82	144	1,36	3.5	"	58,9	89.9	0.24	1,72	120	1.25
4	45	"	58.9	90	1.80	144	1,27	6.0	"	58,0	89	0.34	1.72	120	1.25
5	60	"	60,0	90	1.80	144	1.25	—	—	—	—	—	—	—	—

0,35% не меняет емкостных показателей элементов, тогда как ионы кальция уже в количестве 0,12% вызывают уменьшение емкостей элементов. Увеличение количества ионов кальция в осадке до 0,34%

Таблица 3

Оптические показатели ЭДМ, содержащей ионы Na^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , полученной в процессе электролиза сернистого раствора (при $\lambda=579$ нм)

№№ проб	Добавляемое вещество	Концентрация добавляемого вещества в эл.-те, г/л	Продолжительность электролиза, час	ψ	2ψ	n	z	K	R, %
1	Na_2SO_4	5	336	70°10'	17°00'	2,65	0,27	0,72	23,41
2	"	15	"	70°40'	18°00'	2,71	0,28	0,78	24,62
3	"	30	"	70°53'	17°00'	2,74	0,27	0,74	24,46
4	"	45	"	70°45'	17°30'	2,73	0,28	0,76	24,69
5	"	60	"	70°40'	21°00'	2,68	0,34	0,90	25,20
6	$(NH_4)_2SO_4$	5	"	69°22'	20°00'	2,50	0,32	0,80	22,42
7	"	15	"	71°00'	19°00'	2,75	0,31	0,85	25,52
8	"	30	"	70°30'	20°00'	2,65	0,32	0,86	24,64
9	"	45	"	69°13'	19°00'	2,49	0,29	0,72	21,58
10	"	60	"	69°15'	17°30'	2,64	0,28	0,73	23,36
11	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	2,5	"	70°23'	22°06'	2,60	0,38	0,98	25,29
12	"	3,00	"	70°31'	17°00'	2,70	0,30	0,81	24,69
13	"	3,5	"	70°30'	18°12'	2,69	0,29	0,78	24,00
14	"	6,0	"	70°31'	19°00'	2,67	0,30	0,80	24,00
15	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	15	"	69°00'	23°00'	2,42	0,36	0,86	22,00
16	"	30	"	70°45'	23°00'	2,64	0,36	0,95	25,00
17	"	60	"	71°00'	17°00'	2,77	0,27	0,75	25,00
18	"	100	"	70°45'	17°30'	2,73	0,28	0,76	24,00

существенно снижает емкость источников тока. Ионы натрия и аммония оказывают меньшее влияние на характеристики элементов. Добавление сульфатов натрия и аммония в раствор электролита до количества 30 г/л не вызывает изменения электротехнических показателей ЭДМ. Емкость элементов остается почти неизменной. Однако увеличение концентрации сульфатов Na^+ и NH_4^+ более, чем 30 г/л ухудшает емкостные показатели ЭДМ. Значение емкости источников тока понижается до 1,25 А·ч, что является пределом допустимой емкости.

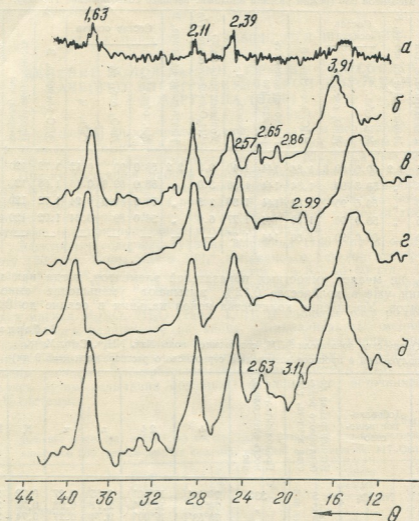


Рис. 1. Дифрактограммы ЭДМ из различных электролитов: а) 120 г/л $\text{MnSO}_4 + 20$ г/л H_2SO_4 ; б) 120 г/л $\text{MnSO}_4 + 20$ г/л $\text{H}_2\text{SO}_4 + 45$ г/л Na_2SO_4 ; в) 120 г/л $\text{MnSO}_4 + 20$ г/л $\text{H}_2\text{SO}_4 + 45$ г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; г) 120 г/л $\text{MnSO}_4 + 20$ г/л $\text{H}_2\text{SO}_4 + 45$ г/л $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; д) 120 г/л $\text{MnSO}_4 + 20$ г/л $\text{H}_2\text{SO}_4 + 6$ г/л $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Модификация ЭДМ, полученной из электролитов, содержащих вышеуказанные катионы, остается неизменной. Во всех случаях формируется γ -двуокись марганца, однако на рентгенограммах осадков ЭДМ, полученных из электролитов, содержащих более, чем 30 г/л сульфата натрия и аммония, проявляются новые дифракционные максимумы: $d=2,86 \text{ \AA}$, $d=2,65 \text{ \AA}$, $d=2,57 \text{ \AA}$, и $d=2,99 \text{ \AA}$.

На дифрактограммах образцов ЭДМ, полученных из раствора электролита, содержащего дигидрат сульфата кальция от 2,5 до 6 г/л,

также проявляются дополнительные дифракционные максимумы $d=3,11 \text{ \AA}$ и $d=2,63 \text{ \AA}$.

Дифрактограммы ЭДМ-2, полученные из электролита, содержащего ионы магния, соответствуют дифрактограмме исходной ЭДМ (рис. 1 а—д).

Исследование образцов эллипсометрическим методом производилось в шлифах, изготовленных из порошков MnO_2 , на микро-эллипсометре специальной конструкции [2]. Показатели преломления всех образцов ЭДМ, полученных электролизом в присутствии катионов (Na^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+}), отличаются от показателя преломления исходной ЭДМ. При этом показатель поглощения κ для всех образцов является почти одинаковым и меняется в пределах от 0,26 до 0,36 (табл. 3).

Отличие оптических показателей указанных образцов ЭДМ от исходной двуокиси марганца можно объяснить содержанием различных катионов в составе ЭДМ.

Институт неорганической химии
и электрохимии АН ГССР

Поступило 20.07.1981

ლ. ჯაფარიძე, ეთ. აბაშიძე, ლ. კაკურია

Na^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} იონების გავლენა ელექტროლიზური
მანგანუმის ორჟანგის შედგენილობასა და ხარისხზე

რეზიუმე

შესწავლილია Na^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} იონების შემცველი მანგანუმსულფატის წყალხსნარის ელექტროლიზის პროცესი. დადგენილია, რომ აღნიშნული იონები თვით ელექტროლიზის პროცესის მახასიათებლებზე მნიშვნელოვან გავლენას არ ახდენს. ელექტროლიზურ ორჟანგში გადასული იონების რაოდენობა მინარევი სულფატების კონცენტრაციის პროპორციულია.

დადგენილია, რომ მინარევი იონების შემცველობა ელექტროლიზურ ორჟანგში განსხვავებულ გავლენას ახდენს ორჟანგიდან დამზადებული დენის წყაროს მახასიათებლებზე, განსაკუთრებით მათ ტევადობაზე. ასე, მაგალითად მანგანუმორჟანგში 0,35% Mg^{2+} -ის იონების შემცველობა არ ცვლის ელემენტის ტევადობის მაჩვენებელს, Ca^{2+} -ის იონები კი უკვე 0,12%-ის რაოდენობით მნიშვნელოვნად (1,3 ა.ს.-მდე) ამცირებს ამ მაჩვენებელს. Na^+ -ისა და NH_4^+ -ის იონები 30 გ/ლ-მდე არაერთარ გავლენას არ ახდენს ამ ორჟანგიდან დამზადებული ელემენტის ტევადობაზე. უფრო მაღალი კონცენტრაციის შემთხვევაში კი ტევადობა ეცემა 1,25 ა.ს.-მდე.

ამ პირობებში მიღებული მანგანუმის ორჟანგის კრისტალური სტრუქტურა უპასუხებს ყ მოდიფიკაციას.

L. N. JAPARIDZE, E. I. ABASHIDZE, L. Sh. KAKURIYA

EFFECT OF Na^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} IONS ON THE COMPOSITION
AND QUALITY OF ELECTROLYTIC MANGANESE DIOXIDE (EMD)

Summary

The effect of Na^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} ions on the composition and quality of electrolytic manganese dioxide was studied with adding Na^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} and Mg^{2+} sulfate to the electrolyte solution.

It was found that the above mentioned sulfates, within the added concentrations (from 50g/l to 100g/l in the case of adding Na, NH₄ and Mg sulfates and in the case of calcium sulfate from 2g/l to 7g/l) did not substantially affect the indices of electrolyses.

While the presence of different cations in the MnO₂ precipitate affects capacity indices of current sources in a different way. So, for example, the presence of Mg²⁺ ions from 0.25% to 0.35% in the MnO₂ precipitate does not change the capacity indices of elements, while calcium ions already in the amount of 0.12% cause a decrease of the element capacity. Sodium and ammonium ions have a smaller effect on the element characteristics. Addition of sodium and ammonium sulfates to electrolyte solution in the amount of 30g/l does not cause any changes in electrotechnical indices of EMD, the element capacities remain almost unchanged. However an increase of Na⁺ and NH₄⁺ concentration by more than 30g/l causes a considerable decrease of the capacity indices of current sources. The element capacity decreases to 1.25A·h, being the limit of allowed capacity. As to the crystalline structure of MnO₂ in the all above-mentioned cases the γ -modification of manganese dioxide is formed.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Джапаридзе Л. Н., Абашидзе Э. И., Какурия Л. Ш. Изв. АН ГССР, сер. хим., 8, 1, 48, (1982).
 2. Ракчеев А. Д., Румянцев Г. С. Геология рудных месторождений, 4, 3, (1969).
 3. Роде Е. Я. Кислородные соединения марганца, М., Изд. АН СССР, 1952.
-

ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 66.094.173

Л. И. ГВАСАЛИЯ, М. А. КУСРАШВИЛИ

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРИГОТОВЛЕНИЯ НА СВОЙСТВА МЕДЬ-ХРОМ-МАРГАНЦЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КОНВЕРСИИ ОКСИДА УГЛЕРОДА

Осажденный медь-хром-марганцевый катализатор (МХМ) [1] проявляет удовлетворительную активность в процессе конверсии оксида углерода (II). Вместе с тем, высокая сероемкость МХМ контактной массы, обусловленная присутствием в системе окислов марганца, дает надежную гарантию успешного использования этого катализатора в промышленных условиях. Однако его недостатком, как и всех осажденных контактных масс, является большой расход сырья, что значительно повышает его стоимость.

При выборе катализатора для того или иного процесса предусматриваются не только технологические показатели работы, но и принимаются во внимание и экономические данные его производства. Большое значение в уменьшении стоимости катализаторов имеет рационализация технологии приготовления с целью полного использования всех видов сырья.

Соосаждение активных компонентов из смеси их растворимых солей является одной из стадий приготовления осажденных контактных масс. Фактически на этом этапе происходит формирование основной твердой массы катализатора. Условия соосаждения (концентрация исходных растворов, их соотношение, температура осаждения, интенсивность перемешивания, скорость сливания растворов, вид подобранного осадителя) определяют как технологические показатели процесса, так и активность получаемых контактов [2]. Из перечисленных выше факторов огромное значение придается правильному подбору осадителя системы. Осадитель определяет химизм процесса осаждения, полноту осаждения активных компонентов, характер выделившегося осадка и в целом его активность.

С целью подбора осадителя для медь-хром-марганцевой системы было изучено влияние разных осадителей на полноту осаждения меди, хрома и марганца и на активность полученных катализаторов.

Осаждение производилось из смеси 20—30% растворов нитратов меди и марганца и хромовой кислоты одним осадителем — 25% аммиачной водой (опыт 1), содой (опыт 7) и двумя осадителями — аммиачной водой и карбонатными растворами калия, натрия, аммония и их смесями. При использовании двух осадителей осадок, выделенный 25% аммиачной водой до $\text{pH}=5-6$, отделялся фильтрацией от маточного раствора, промывался, а фильтрат вновь осаждался карбонатным осадителем до $\text{pH}=8$. Осадки высушивались, смешивались, прокальвались и анализировались на общее содержание меди, марганца и хрома (опыты 2—6).

Определение меди (II) производилось иодометрическим методом [3], общего хрома — персульфатно-серебряным [3], а марганца — перманганатометрическим [4] методами.

Активность образцов испытывалась на проточной лабораторной установке конверсии оксида углерода (II) водяным паром при усло-

Таблица 1

Влияние осадителя на полноту осаждения меди—железо—марганцевого катализатора

№№ опытов	Вид осадителя		Осаждаемые количества, г			рН среды осаждения		Состав фильтратов—слоев производств МХМ катализатора						Полнота осаждения, %		
	I	II	Cu	Mn	Cr	I	II	Cu		Mn		Cr		Cu	Mn	Cr
								г	%	г	%	г	%			
1	NH ₄ OH	—	88	119,4	7,03	6,5		4,62	5,25	61,3	51,3	—	—	93,8	55,5	100
2	NH ₄ OH	NH ₄ OH	88	203,8	7,7	5,8	9	1,14	1,3	60,4	29,9	—	—	98,7	77,1	100
3	NH ₄ OH	K ₂ CO ₃	88,5	201,6	7,8	5,5	8	1,06	1,2	—	—	—	—	98,8	100	100
4	NH ₄ OH	K ₂ CO ₃ + (NH ₄) ₂ CO ₃	89,6	205,2	7,8	5,6	8	0,89	1,0	—	—	—	—	99	100	100
5	NH ₄ OH	Na ₂ CO ₃ + (NH ₄) ₂ CO ₃	88,4	203,1	7,9	5,7	8	1,04	1,18	—	—	—	—	98,9	100	100
6	NH ₄ OH	(NH ₄) ₂ CO ₃	88,5	204,1	7,6	5,6	8	0,93	1,05	—	—	—	—	98,9	100	100
7	Na ₂ CO ₃	—	18	42,7	1,6	8,2		4,7	25,7	—	—	0,3	15,8	74,3	100	84,4

виях: температура конверсии — 220°C, объемная скорость газа — 6000 час⁻¹, состав исходной газовой смеси (об. %) — Н₂ 72, N₂ 24, СО—4. Мерой активности служила константа скорости, определяемая из уравнения:

$$K_1 = \frac{\omega \cdot \alpha^{0,5}}{(1 - \alpha)} \quad [5]$$

Скорость реакции рассчитывали по формуле:

$$-\frac{dc}{dt} = \omega = \frac{[CO_0] \alpha \cdot T \cdot V_{\text{пор}} \cdot 760}{\mu \cdot 273 \cdot 3600 \cdot V_{\text{кат}}} \quad [5]$$

Качественная оценка поверхности полученных образцов производилась методом импульсной хроматографии по объему поглощаемого оксида углерода (II). Исследуемые образцы предварительно восстанавливались азото-водородной смесью в интервале температур 20—350°C. По формуле

$$S_{\text{уд}}^{\text{Cu}} = 13,6 \cdot 10^{-20} \cdot n \cdot a \cdot N$$

определялась величина поверхности меди, где

n — атомность газа ($n=1$);

a — количество поглощаемого СО, моль/г;

13,6 — величина двух кристаллографических площадок меди, занимаемая молекулами СО, Å².

10⁻²⁰ — коэффициент для пересчета на м².

Для определения общей поверхности был применен метод теплового десорбции азота.

Результаты исследования представлены в таблицах 1 и 2.

Таблица 2

Влияние осадителя на свойства медь-хром-марганцевого катализатора

№№ опытов	Константа скорости, K_{220} (сек. ⁻¹)	Активная поверхность, $S_{\text{уд}}^{\text{Cu}}$ (м ² /г _{кат.}).	Количество поглощаемого СО, (мл/г _{кат.}).	Общая поверхность, S , (м ² /г _{кат.}).
2	19,6	3,09	0,41	88
3	9,45	1,2	0,201	44
4	17,55	2,61	0,324	67
5	11,35	1,9	0,329	65
6	18,6	2,92	0,309	70

Таблица 1 демонстрирует влияние природы осадителя на полноту осаждения МХМ системы.

Применение аммиачной воды в качестве осадителя для трехкомпонентной медь-хром-марганцевой системы не обеспечивает требуемую полноту осаждения. Причиной неполного выделения меди и марганца в осадок и их присутствия в стоках является большой интервал между величинами рН осаждения их гидроокисей (рН=5,3 для Cu(OH)₂, рН=8,5—8,8 для Mn(OH)₂) и склонность образовавшейся гидроокиси меди растворяться в избытке аммиака (опыт 1).

Осаждая медь-хром-марганцевую систему аммиаком до рН=5—6, медь и хром осаждаются в виде гидроокисей. В таких условиях степень осаждения хрома — 100%, а меди 99%, причем количество



недоосажденного марганца велико (опыт 2). Дальнейшее увеличение рН среды, необходимое для осаждения ионов марганца, способствует растворению образовавшегося осадка гидроокиси меди и увеличению ее содержания в фильтрате. Вместе с тем известно, что в присутствии ионов аммония соли двухвалентного марганца обладают высокой буферной способностью, что делает невозможным полностью извлечь марганец из раствора [6].

Полное осаждение марганца можно достичь выделением его в виде карбонатов, применяя карбонатные растворы в качестве осадителя. В опыте 7 достигнуто полное осаждение марганца. Однако при этом неизбежны потери хрома.

Таким образом, применение двух осадителей — аммиачной воды и карбонатных растворов для осаждения медь-хром-марганцевой системы обеспечивает полный переход марганца и хрома в осадок, а меди — до 99%.

В таблице 2 изложены результаты влияния осадителя на свойства медь-хром-марганцевых катализаторов.

Общее понижение активности образцов 3—6 по сравнению с образцом 2 можно объяснить уменьшением поверхности меди. Известно, что ионы щелочных металлов не могут быть удалены из осажденной системы ни промыванием и ни последующей термообработкой, как это происходит в случае легкоудаляемого иона аммония. Они включаются в состав катализатора, образуя менее активные соединения с малоразвитой поверхностью и тем самым изменяя их пористую структуру [7].

Ионы аммония как бы «разбавляют» осадитель по содержанию щелочного металла и «смягчают» его дезактивирующее действие (опыты 3—6).

Более высокое дезактивирующее действие иона натрия, вероятно, вызвано его индивидуальными свойствами — положением в периодической системе элементов. Радиус иона натрия ($0,98 \text{ \AA}$) меньше радиуса иона калия ($1,33 \text{ \AA}$) [8]. Присутствие иона натрия приводит к уменьшению пространственных препятствий при формировании осадка по сравнению с ионом калия. Кроме того, ион калия менее электроположителен (потенциал ионизации $118,5 \text{ ккал/моль}$), чем ион натрия (потенциал ионизации $124,4 \text{ ккал/моль}$). Поэтому ион натрия будет легче включаться в состав твердой фазы, чем ион калия (опыты 3,5).

Проведенная работа дает возможность сделать выводы, что для уменьшения потерь марганца и меди в сточных водах производства МХМ катализатора с одновременным сохранением его каталитической активности необходимо в качестве осадителя применять аммиачную воду и растворы карбоната аммония или карбоната калия с аммонием. Применение двух осадителей обеспечивает полное выделение марганца и хрома в осадок и полноту осаждения меди до 99%. Контактные массы, осаждаемые двумя осадителями, обладают высокой активной поверхностью порядка $5,6\text{--}6,5 \text{ м}^2/\text{г}_{\text{кат}}$, общей поверхностью $65\text{--}70 \text{ м}^2/\text{г}_{\text{кат}}$ и высокой адсорбционной емкостью $0,3\text{--}0,32 \text{ мл/г}_{\text{кат}}$.

Грузинский политехнический институт
им. В. И. Ленина

Поступило 20.07.1981

ლ. ზვასალია, ვ. კუსრაშვილი

მომზადების პირობების გავლენა ნახშირბადის დაბალმეცობარატურული
მონეპრესიის კატალიზატორის თვისებებზე

რეზიუმე

სპილენძ-ქრომ-მანგანუმიანი კატალიზატორის მომზადებისათვის საჭირო ნედლეულის სრულად ათვისებისა და მომზადების ტექნოლოგიის გაუმჯობესე-

ბის მიზნით შესწავლილია სხვადასხვა დამლექავის გავლენა დალექვის სისრულესა და კატალიზატორის თვისებებზე. გამოცდილია როგორც ამიაკური, ისე ტუტე მეტალთა და ამონიუმის კარბონატთა 20—30% -იანი წყალხსნარები. დადგენილია, რომ აღნიშნული სისტემის ერთი დამლექავით დალექვა არ იძლევა სპილენძის, მანგანუმისა და ქრომის დალექვის დამაკმაყოფილებელ შედეგს. ორი დამლექავის გამოყენებით შესაძლებელი ხდება ქრომისა და მანგანუმის სრულიად დალექვა, ხოლო სპილენძისა — 99% დალექვის ხარისხით. სპილენძსა და ქრომს ამიაკური წყალი გამოლექავს ჰიდროჟანგების სახით, ხოლო მანგანუმი კარბონატული ხსნარებიდან გამოილექება კარბონატის სახით.

შესწავლილია აგრეთვე დამლექავის გავლენა მიღებული ნიმუშების კატალიზურ თვისებებზე: კარბონატული ხსნარების გამოყენებისას შეინიშნება კატალიზური აქტივობის ერთგვარი შემცირება, რაც აიხსნება ტუტე ლითონთა იონების მანვნი გავლენით, რომლებიც ჩარეცხვითა და თერმული დამუშავებით სრულად ვერ სცილდება დალექილ სისტემას.

აქტიური სპილენძ-ქრომ-მანგანუმისანი კატალიზატორისათვის კარბონატული დამლექავებიდან ამიაკურ წყალთან ერთად უპირატესობა ენიჭება ამონიუმის კარბონატს.

L. I. GVASALIYA, M. A. KUSRASHVILI

EFFECT OF THE PREPARATION CONDITIONS ON THE PROPERTIES OF COPPER-CHROMIUM-MANGANESE CATALYST OF CARBON MONOXIDE CONVERSION

Summary

With the purpose of complete use of the initial raw material and improvement of the preparation technology of copperchromium catalyst of carbon monoxide (II) vapour conversion, the influence of precipitator on the completeness of active components precipitation and on the properties of contact mass is studied. Ammonia water and 20—30% solutions of alkaline metals and ammonium carbonates are used as precipitators. It is found that the precipitation of copper-chromium manganese system by one precipitator does not provide the require degree of precipitation completeness. While using two precipitators one can completely extract chromium and manganese from the solution mixtures and copper to 99%, subsequently using ammonia water for copper and manganese precipitation as hydroxide and carbonate solutions for manganese precipitation as carbonates. The effect of precipitator on catalytic properties of copper—chromium—manganese contact masses is studied; some decrease of activity of samples prepared with carbonate precipitators is observed in comparison with those prepared with ammonia precipitators. It is explained by a deactivating action of alkaline metal ions.

Ammonium carbonate of the tested precipitators is preferred for obtaining an active copper-chromium-manganese catalyst with the smallest losses of the initial materials.



1. Авторское свидетельство СССР, № 703944, 1979.
 2. Дзисько В. А., Карнаухов А. П., Тарасова Д. В. Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов, Новосибирск, изд. «Наука», 378, 1978.
 3. Годовская К. И., Рябина Л. В. Технический анализ, М., изд. «Высшая школа», 403, 1967.
 4. Ляликов Ю. С., Сакунов В. И. Анализ железных и марганцевых руд, М., изд. «Химия», 351, 1954.
 5. Шеклашвили Р. В. Кандидатская диссертация, Тб., 1974.
 6. Агладзе Р. И. ЖОХ, X, вып. 4, 340, (1940).
 7. Чалый В. П., Зоря В. Т., ЖНХ, IX, вып. II, 2536, (1964).
 8. Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия, т. I, М., изд. «Мир», 544, 1971.
-

УДК 66.097.3.094.3

З. Г. НИКОЛАИШВИЛИ

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ СЕРПЕНТИНИТОВ ДЛЯ ПОГЛОЩЕНИЯ ХВОСТОВЫХ НИТРОЗНЫХ ГАЗОВ

Использование природного серпентинита для поглощения хвостовых нитрозных газов азотнокислых установок при последующей переработке вытяжки серпентинита для получения сложных удобрений представляется наиболее целесообразным. При таком подходе одновременно решаются вопросы утилизации ценного сырья (окислов азота) и защиты окружающей атмосферы.

Для поглощения хвостовых нитрозных газов нами использовались образцы необожженного и обожженного при $670 \pm 10^\circ\text{C}$ в течение двух часов серпентинита. Опыты проводились при следующих условиях: температура $18-20^\circ\text{C}$, соотношение Т:Ж=1:4, количество серпентинита в реакторе 25 г, тонкость помола 0,25 мм. Степень поглощения окислов азота при использовании обожженного серпентинита составляла 94%, а в случае необожженного — 70%.

Таблица 1

Результаты поглощения хвостовых нитрозных газов водной суспензией серпентинита

Время, час	Необожженный серпентинит			Обожженный серпентинит		
	Содержание окислов азота в газе, % об.		Степень поглощ. окислов азота, %	Содержание окислов азота в газе, % об.		Степень поглощ. окислов азота, %
	на входе в реактор	на выходе из реактора		на входе в реактор	на выходе из реактора	
1	0.258	0.193	25,2	0,283	0.136	51,9
2	0.272	0.181	33.8	0.268	0.135	49,6
4	0.288	0.168	30.2	0.312	0.145	53,5
6	0.296	0.215	30.1	0.262	0.125	52.2
10	0.276	0.183	33.7	0.274	0.122	55.4
26	0.264	0.179	32,5	0.294	0.128	56.8
31	—	—	—	0.260	0.129	53.6
40	0.313	0.209	33.4	0.335	0.160	54.9
47	0.292	0.206	32,8	0.310	0.132	57.9
52	0.266	0.193	33,6	0.305	0.112	59.8

Опыты на модельной одноступенчатой полужаводской установке проводились с использованием промышленных хвостовых газов Руставского химического завода с содержанием окислов азота 0,2—0,4% об. и расходе нитрозных газов через реактор 15 л/час. Полученные результаты (табл. 1) показали, что степень поглощения окислов азота на протяжении пятидесяти часов составляет 50—60%.

Полученная азотнокислая вытяжка серпентинита состоит из нерастворимого остатка и жидкой фазы. После отделения от раствора нерастворимый остаток промывается водой для перевода в раствор нитрата магния. Результаты химического анализа основного раствора, промывных вод и шлама приведены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты химического анализа азотнокислотной вытяжки серпентинита

Исходн. вещество	Содержание								
	В основном растворе, г			В промывных водах, г			Шлам, г		
	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
Необож. серпентинит	4,76	0,05	0,67	2,17	0,019	0,16	2,71	0,16	1,17
Обож. серпентинит	5,62	0,10	1,06	4,18	0,08	0,27	0,4	0,15	0,82

Растворимая часть вытяжки содержит в основном окислы магния, алюминия и железа, а нерастворимая — кремнезем (SiO₂—72%) и полуторные окислы.

Нерастворимый остаток состоит из двух резко отличающихся друг от друга слоев. Первый представляет собой сравнительно крупные частицы, оседающие быстро и состоящие из песка и нерастворимого в кислоте минерала. Выше этого слоя располагается илистый, объемистый слой, оседающий очень медленно. В состав этого слоя входит кремневая кислота, являющаяся продуктом разложения серпентинита. Над ним находится декантат, окрашенный в светло-зеленовато-желтый цвет. Нерастворимый остаток состоит из различных

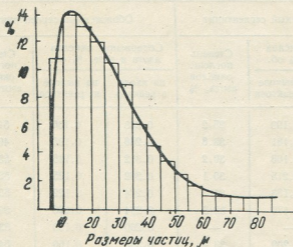


Рис. 1. Дифференциальная кривая распределения нерастворимого остатка

фракций. Седиментационный анализ нерастворимого остатка проведен по методике, описанной в [1], при следующих условиях: удельный вес твердой фазы — 1,9 г/см³, жидкой — 1,26 г/см³, температура 20°C, высота слоя 8 см. Результаты седиментационного анализа нерастворимого остатка даны на рис. 1. Анализ дифференциальной кривой показывает, что остаток представляет полидисперсную фазу и имеет следующий фракционный состав: размеры частиц (микрон) >20 — 30%, >40 — 37,5% и <40 — 24,5%. Изучение процесса осаждения твердой фазы в зависимости от температуры показало, что с увели-

чением температуры от 20 до 80°C скорость осаждения соответственно растет от 0,27 см/мин до 2,52 см/мин. Однако при проведении процесса отделения жидкой фазы от твердой при высоких температурах возможны разложение и потери нитратов. Поэтому оптимальной температурой осаждения следует считать 25—30°C.

После отделения нерастворимого остатка и нейтрализации избыточной кислотности аммиаком полученный раствор с содержанием магния 20% и аммиачной селитры 6% [2] можно использовать в качестве азотномагниевого жидкого удобрения.

Институт неорганической химии
и электрохимии АН ГССР

Поступило 05.05.1981

ზ. ნიკოლაიშვილი

აუნაზღვრები სერპენტინიტების გამოყენება ნიტროზული აირების შთანთქმისათვის

რეზიუმე

ცდები ჩატარებულია რუსთავის ქიმიური კომბინატის აზოტმკვავას საამქროს 0,2—0,4% აზოტქანგეულების შემცველ ე. წ. „კუდის აირებზე“. გამომწვარი სერპენტინიტით შთანთქმის შედეგად ამ აირების გაწმენდის ხარისხი 50 სთ განმავლობაში 50—60%-ს აღწევს.

მიღებული მასის უხსნადი ნაწილის ძირითადი შემდგენელია SiO_2 და რკინისა და ალუმინის ქანგეულები, ხოლო ხსნადი ნაწილი შეიცავს მაგნიუმის, რკინისა და ალუმინის ნიტრატებს. უხსნადი ნაწილი წვრილდისპერსიულია, რაც ამწელებს ფილტრაციას. დალექვის პროცესის შესწავლის შედეგად დადგენილია, რომ ტემპერატურის 20-დან 80°-მდე გაზრდის შემთხვევაში დალექვის სიჩქარე ერთი რიგით იზრდება. მაგრამ ტემპერატურის გაზრდა იწვევს ნიტრატების დაშლას, ამიტომ უფრო მიზანშეწონილია დალექვა მოხდეს 25—30°-ზე.

ხსნარის ამიაკით განეიტრალების შემდეგ თხევადი ფაზის გამოყენება პერსპექტიულია, როგორც თხევადი აზოტმაგნიუმისა და სასუქისა, ვინაიდან შეიცავს მცენარის ზრდა-განვითარებისათვის აუცილებელ ელემენტებს — მაგნიუმსა (20%) და ამონიუმგვარჯილას (6%-მდე).

Z. G. NIKOLAISHVILI

THE EMPLOYMENT OF THE NATURAL SERPENTENITES FOR THE ABSORBING OF NITROSE GASES

Summary

The tests have been carried out at the department of Rustavi chemical training centre, at so called „Tail gases“, containing 0.2—0.4% of nitrogen oxides. In the result of nitrogen oxides absorption by burnt serpentinite the degree of gases purification reaches 50—60% while 50 hours. The main components of insoluble part of the mass are SiO_2 and iron oxides. and aluminium, but soluble part consists of nitrates of Mg, Fe and Al. The insoluble part is finally dispersed and that's why the filtration is impeded.

By the following analysis of precipitation it was ascertained that with the increasing of temperature from 20°C up to 80°C, the speed of settling increases too. The deposition temperature is 25°—30°C, because of nitrites been decomposed at temperature increasing.

After the neutralization of solution with ammonia the usage of liquid phase as a fluid N—Mg fertilizer is perspective, as it consists of the elements which are necessary for the growth—factor of plants: Mg (20%) and ammonium nitrate (up to 6%).

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Фигуровский И. Седиментометрический анализ. М.—Л., 1962.
 2. Какабадзе В. М., Николайшвили З. Г., Мшвениерадзе Н. Г. ДАН СССР, 155, № 1 (1964)
-

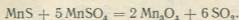
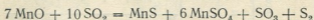
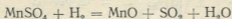


УДК 66.097.3(088.8).(73)

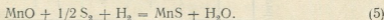
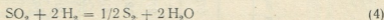
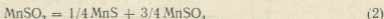
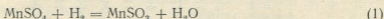
Я. Г. БУЧУКУРИ, Т. А. ИВАНОВА, Н. П. ЦИРЕКИДЗЕ, М. В. ГЕЛАШВИЛИ

ВОССТАНОВЛЕНИЕ СУЛЬФАТА МАРГАНЦА ВОДОРОДОМ

При исследовании марганецсодержащих катализаторов в процессе гидрирования сераорганических соединений стало необходимым изучение условий восстановления сульфата марганца водородом. Вопрос восстановления сульфата марганца в литературе мало освещен. Встречаются некоторые сведения о поведении сульфата марганца в металлургических процессах [1]. В частности, указано, что при взаимодействии сульфата марганца с водородом протекают следующие реакции:



Но следует отметить, что означенные многомолекулярные реакции, причем с образованием Mn_3O_4 и SO_3 в атмосфере водорода, маловероятны. Наиболее вероятным нам представляется переход сульфата марганца в сульфид по следующей схеме:



Температурная зависимость изобарно-изотермического потенциала (ΔG) реакций и константы равновесий приведены в таблице 1 и на рис. 1. Термические константы для расчета ΔG взяты из [2—7]. Расчет ΔG произведен по приближенному методу [2]:

$$\Delta G_T = \Delta H_{298} - T\Delta S_{298}$$

Анализ результатов термодинамических расчетов показывает, что все реакции, приведенные в таблице 1, термодинамически возможны. Как видно из рисунка 1, образование сульфита марганца из сульфата действием водорода должно происходить при температуре выше 400°C , что и наблюдается в экспериментах. На скорость этой реакции должны сильно влиять реакции (2) и (3).

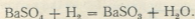
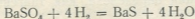
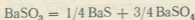
Известно, что реакции диспропорционирования сульфитов протекают с высокой скоростью. Так, например, основными реакциями в системе $\text{BaSO}_3\text{—H}_2$ при температуре выше 600°C являются реакции

Таблица 1

Температурная зависимость азобарно-азотермического потенциала реакций

Реакция	Температура, °К							
	673	773	823	848	873	898	123	1000
1. $MnSO_3 + H_2 = MnSO_2 + H_2O$	- 2717	- 4037	- 4697	- 5027	- 5357	- 5687	- 6017	- 7034
2. $MnSO_3 = 1/2 MnS + 1/2 MnSO_2$	- 12126	- 11992	- 11924	- 11890	- 11858	- 11824	- 11790	- 11688
3. $MnSO_3 = MnO + SO_2$	- 4169	- 8950	- 11340	- 12534	- 13730	- 14924	- 16120	- 19800
4. $SO_2 + 2 H_2 = 1/2 S_2 + 2 H_2O$	- 56944	- 56524	- 56316	- 56210	- 56100	- 56000	- 55890	- 55550
5. $MnO + 1/2 S_2 + H_2 = MnS + H_2O$	- 2193	- 2258	- 2290	- 2307	- 2324	- 2340	- 2357	- 2410
6. $MnSO_3 + 4 H_2 = MnS + 4 H_2O$	- 59380	- 64125	- 66497	- 67680	- 68870	- 70055	- 70240	- 74900

диспропорционирования и последующее восстановление сульфата водородом до BaS [8]:



Следует отметить также, что водород оказывает каталитическое влияние на процесс диспропорционирования [8], что вытекает из сравнения энергии активации диспропорционирования в атмосфере азота (61,4 ккал) и водорода (45,7 ккал).

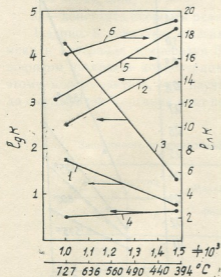


Рис. 1. Изменение равновесных констант реакций в зависимости от температуры: 1. $\text{MnSO}_4 + \text{H}_2 = \text{MnSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, 2. $\text{MnSO}_3 = 1/4 \text{MnS} + 3/4 \text{MnSO}_4$, 3. $\text{MnSO}_3 = \text{MnO} + \text{SO}_2$, 4. $\text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = 1/2 \text{S} + 2 \text{H}_2\text{O}$, 5. $\text{MnO} + 1/2 \text{S}_2 + \text{H}_2 = \text{MnS} + \text{H}_2\text{O}$, 6. $\text{MnSO}_4 + 4 \text{H}_2 = \text{MnS} + 4 \text{H}_2\text{O}$.

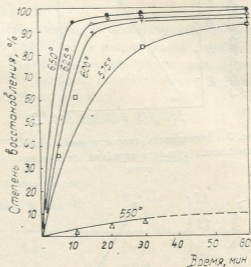
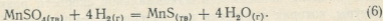


Рис. 2. Зависимость степени восстановления сульфата марганца от температуры и времени

Таким образом, первой фазой процесса восстановления сульфата марганца водородом является реакция образования сульфита, которой сопутствует далее ряд промежуточных реакций. Суммарная реакция:



Кинетику восстановления обезвоженного сульфата марганца реактивной чистоты изучали на проточной установке в токе азотно-водородной смеси (75% H_2 , 25% N_2).

Степень взаимодействия водорода с сульфатом марганца и характер ее изменения во времени приведены на рис. 2. Как видно из рисунка, при температуре 550°C степень восстановления сульфата марганца за первые 5 минут достигает всего 2%. Но в дальнейшем повышение температуры сильно увеличивает скорость реакции — пропорционально повышению температуры (рис. 3).

Используя кинетические кривые, изображенные на рис. 2, мы определили максимальную скорость реакции взаимодействия водорода с сульфатом марганца при температуре 575, 600, 625 и 650°. Максимальная скорость реакции определена, как тангенс наибольшего угла

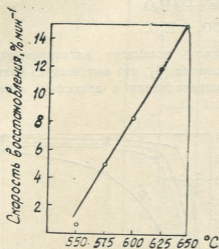


Рис. 3. Зависимость скорости реакции восстановления сульфата марганца от температуры

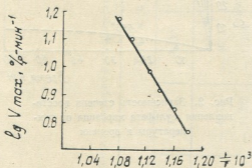


Рис. 4. Зависимость логарифма максимальной скорости реакции от обратной абсолютной температуры

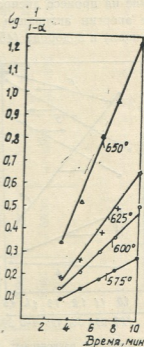


Рис. 5. Изменение логарифма концентрации $\lg \frac{1}{1-\alpha}$ по времени при постоянных температурах в интервале температур 575—650°С

наклона касательной к кривой степени восстановления сульфата марганца. Вычисленные результаты сведены в табл. 2. Из данных таблицы 2 найдена зависимость максимальной скорости реакции от температуры, которая выражена для интервала температур 575—650°С уравнением

$$\lg V_{\max} = -\frac{4145}{T} + 5,6651.$$

Зависимость $\lg V_{\max}$ от $\frac{1}{T}$ для интервала температур 575—650°С выражается прямой линией, изображенной на рис. 4. По тангенсу угла наклона прямой определена энергия активации реакции, равная 18 300 ккал/мол, которая свидетельствует о том, что взаимодействие

водорода с сульфатом марганца при температурах 575—650°C протекает в кинетическом режиме.

С целью определения порядка реакции восстановления сульфата марганца полученные экспериментальные данные были обработаны с помощью кинетического уравнения реакции первого порядка

$$\lg \frac{1}{1-\alpha} = K\tau,$$

где α — степень восстановления сульфата марганца за определенный промежуток времени при постоянной температуре;

τ — время, мин;

K — константа скорости реакции, мин⁻¹.

На рис. 5 показана зависимость логарифма концентрации от времени в интервале температур 575—650°C. Как видно, наши данные в широком интервале концентраций укладываются на прямую линию, поэтому можно считать, что изучаемая реакция взаимодействия водорода с сульфатом марганца идет по первому порядку.

Таблица 2

Зависимость максимальной скорости реакции от температуры

Температура		Максимальная скорость реакции, % мин. ⁻¹	lg V _{max}
°C	°K		
575	848	5,0	0,6989
600	873	8,3	0,9191
625	898	12,0	1,0792
650	923	15,0	1,1761

Константы скорости реакции, вычисленные по приведенному уравнению при температурах 575, 600, 626 и 650°C, равны соответственно 0,0614; 0,1059; 0,1360 и 0,2648 мин⁻¹.

Грузинский политехнический институт
им. В. И. Ленина

Поступило 16.06.1981

ი. ზურაბური, თ. ივანოვა, ნ. ციციკიძე, ა. ბალაშვილი

განგანუმის სულფატის აღდგენა წყალბადით

რეზიუმე

შესწავლილია მანგანუმის სულფატის წყალბადით აღდგენის პირობები. მოყვანილია განგანუმის სულფატის სულფიდში გადასვლის დროს მიმდინარე სავარაუდო რეაქციების განტოლებები და მათი დამადასტურებელი იზობარული-იზოთერმული პოტენციალისა და წონასწორული მუდმივების სიდიდეები სხვადასხვა ტემპერატურაზე.

მანგანუმის სულფატის წყალბადით აღდგენის კინეტიკა შესწავლილია ლაბორატორიულ დანადგარზე. კინეტიკური მრუდების გამოყენებით განსაზღვრულია რეაქციის მაქსიმალური სიჩქარე და შედგენილია მისი ტემპერატურისა და დამოკიდებულების განტოლება $575-650^{\circ}\text{C}$ ტემპერატურული ინტერვალისათვის:

$$\lg V_{\max} = -\frac{4145}{T} + 5,6651$$

განსაზღვრულია რეაქციის აქტივაციის ენერჯის სიდიდე — 18300 კალ/მოლ. და დადგენილია, რომ წყალბადის მანგანუმის სულფატთან ურთიერთქმედების რეაქცია მიმდინარეობს პირველი რიგით.

Ya. G. BUCHUKURI, T. A. IVANOVA, N. P. TSIREKIDZE, M. V. GELASHVILI

REDUCTION OF MANGANESE SULFATE BY HYDROGEN

Summary

The conditions of hydrogen reduction of manganese sulfate are studied. The most probable scheme of manganese sulfate transition to sulfide reaction, isobaric-isothermal potential temperature dependence and equilibrium constants are given. They confirm the mechanism of hydrogen reduction of MnSO_4 described in this paper. The manganese sulfate reduction kinetics is studied in a laboratory flow-type device in the flow of nitrogen-hydrogen mixture. The maximum reaction rate of interaction between hydrogen and manganese sulfate is determined using kinetic curves and the equation of the maximum reaction rate dependence on temperature range from 575 to 650°C :

$$\lg V_{\max} = -\frac{4145}{T} + 5,6651$$

The value of isobaric-isothermal potential is determined to be equal to 18300cal/mole . and it was established, that the reaction of interaction between hydrogen and manganese sulfate is the reaction of the first order.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Кудинов И. В. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук, Дауджикау, (1949).
2. Рябин В. А., Остроумов М. А., Свит Т. Ф. Термодинамические свойства веществ (справочник), Л., «Химия», (1977).
3. Термические константы веществ, вып. VII, ч. I, АН СССР, М., (1974).
4. Термические константы веществ, вып. I, АН СССР, М., (1965).
5. Термические константы веществ, вып. II, АН СССР, М., (1966).
6. Верятин У. Д., Маширев В. П., Рябцев Н. Г., Тарасов В. И., Рогозин Б. Д., Коробов И. В. Термодинамические свойства неорганических веществ (справочник), М., «Атомиздат», (1965).
7. Карапетянц М. Х., Карапетянц М. Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ, М., «Химия», (1968).
8. Химия и химическая технология, № 17, Экспресс-информация, М., (1973).



УДК 661.871.52(088.8)

Н. В. КЕЛБАКИАНИ, А. С. ТАРУГАШВИЛИ, А. Н. ГАГНИДЗЕ
Б. Г. МАЙСУРАДЗЕ

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ МАРГАНЦЕВОГО КОНЦЕНТРАТА, ПОЛУЧЕННОГО ПОСЛЕ ОБОГАЩЕНИЯ БЕДНЫХ МАРГАНЦЕВЫХ РУД И ШЛАМОВ

Запасы высокосортных марганцевых руд сильно ограничены в мировом масштабе, а потребности на них все больше возрастают. Это привело к их значительному истощению и в настоящее время вопрос о разработке эффективных способов вовлечения в производство бедных марганцевых руд и отходов их обогащения является актуальной задачей.

Один из таких способов разработан в лаборатории пирогенных процессов Института неорганической химии и электрохимии АН ГССР [1—3]. Из отходов механического обогащения получен марганцевый концентрат высокого качества следующего состава: SiO_2 — $0,12 \div 0,14\%$, Fe_2O_3 — $0,73 \div 0,91\%$, Al_2O_3 — $0,6 \div 0,7\%$, CaO — $1,49 \div 1,5\%$, MgO — $0,12 \div 0,17\%$, $\text{Mn}_{\text{обм.}}$ — $64,77 \div 64,99\%$, MnO_2 — $29,30 \div 30,00\%$, $\text{S}_{\text{обм.}}$ — $1,40 \div 1,60\%$, P — $0,01 \div 0,02\%$.

Так как полученный продукт отвечает всем предъявляемым к нему требованиям (высокое содержание марганца, малое количество вредных примесей и т. д.), естественно встает вопрос — как его лучше использовать.

Как и все концентраты, полученные методом глубокого обогащения, исследуемый концентрат получен в виде мелкодисперсного порошка, который без предварительной подготовки (окускование, спекание и т. д.) не может быть эффективно использован в качестве шихтового материала.

Нами исследовались физические и технологические свойства полученного мелкодисперсного концентрата и сравнивались результаты с аналогичными показателями концентратов, полученных другими способами.

В табл. 1 приведены сравнительные характеристики марганцевых концентратов, полученных различными способами.

Важным показателем сыпучих материалов является их текучесть. От текучести зависит быстрая и непрерывная подача навески в пресс-формы, хорошее их заполнение. Особенно важную роль играет текучесть при автоматическом прессовании, когда скорость и сама возможность заполнения прессформы ограничивают производительность пресса.

Как видно из табл. 1, физические и технологические свойства порошков MnO_2 и Mn_3O_4 резко отличаются друг от друга, а показатели порошка, полученного методом сернокислого обогащения — значительно выше остальных.

При конструировании прессформ необходимо знание насыпного веса γ , так как дозировка шихтовых материалов при прессовании чаще всего осуществляется объемным методом при условии соблюдения постоянства насыпного веса.

Плотность шихтовых материалов определяли пикнометрическим методом. Как показали опыты, плотность у порошка Mn_3O_4 и до и после промывки меньше, чем у MnO_2 , следовательно, пористость у Mn_3O_4 значительно выше, чем у MnO_2 .

Таблица 1

Физические и технологические свойства порошков Mn_3O_4 , Mn_3O_4 — промьт. и MnO_2

Наименование	Текучесть, К г/с	Н: сыпной вес, г/см ³ $\gamma_{нас}$	Плотность, σ г/см ³	Пористость, %, П	Объем утряски, $V_{утр}$, см ³ /г	Масса утряски, $M_{утр}$	Относ. объем, β	Относит. плотность, Q	Газопроницаемость, К	
									Влажность, %	
									5	10
Mn_3O_4	0,1734	1,43	3,54	59,5	0,55	1,81	2,6	0,38	32	400
Mn_3O_4 (мытый)	0,129	0,61	3,18	80,0	0,99	1,01	5,2	0,19	—	—
MnO_2	0,550	2,41	4,0	37,2	0,5	2	1,6	0,62	19,67	378

При определении газопроницаемости влажность шихты изменилась от 5 до 10%. Как показали опыты, полученный нами концентрат обладает значительно более высокой газопроницаемостью, чем концентрат, состоящий из MnO_2 .

Важными объемными характеристиками шихтовых материалов являются объем и вес утряски. Объем утряски $V_{утр}$ для MnO_2 составил 0,5 см³/г, а для Mn_3O_4 — 0,99 см³/г. А масса утряски $M_{утр}$ у Mn_3O_4 значительно ниже, чем у MnO_2 .

При сравнительной оценке сыпучих материалов приобретает большое значение их прессуемость, формуемость и степень уплотнения.

Уплотняемость может характеризоваться степенью уплотнения, представляющей отношение высоты свободно насыпаемого шихтового материала к высоте спрессованного из него брикета.

$$\alpha = \frac{h_1}{h_2}$$

Как видно из таблицы 2, с повышением удельного давления, прессования степень уплотнения повышается и наиболее благоприятную степень уплотнения имеет порошок Mn_3O_4 . Хорошая уплотняемость облегчает и удешевляет процесс прессования, так как для последнего требуются меньшие давления.

Таблица 2

Степень уплотнения $\left(\alpha = \frac{h_1}{h_2}\right)$ и формуемость $\left(\Phi = \frac{\sigma_{сж}}{P_{уд}}\right)$ брикетов

Наименование	Удельное давление прессования, кгс/см ²							
	150		200		250		300	
	Φ	α	Φ	α	Φ	α	Φ	α
Mn_3O_4	0,4	2,2	0,64	2,2	1,02	3,1	1,48	3,2
MnO_2	0,10	2,2	0,10	2,3	0,10	2,8	0,12	2,9

Формуемость обычно определяют по брикету, полученному при испытании на уплотняемость. Как показали опыты по качественной оценке формуемости, брикеты из Mn_3O_4 значительно превосходят брикеты, полученные из MnO_2 . Брикеты из Mn_3O_4 получались гладкие, без трещин, с неосыпающимися краями.

Для оценки количественной характеристики формуемости шихтовых материалов может служить прочность брикета, в нашем случае отношение прочности брикета на сжатие к удельному давлению прессования

$$\Phi = \frac{\sigma_{сж}}{P_{уд}}$$

На механическую прочность методом раздавливания на прессе ПСУ-10 испытывались как сырые брикеты, так и нагретые до 1000°C (табл. 3).

В результате проведенных исследований установлено, что прочностные показатели рудных брикетов на основе Mn_3O_4 при всех равных условиях значительно выше, чем у брикетов, полученных на основе MnO_2 .

Таблица 3
Изменение механической прочности брикетов в зависимости от количества связующих добавок

Наименование концентрата	Связующие							
	Вода		4% водный раствор NaCl		4% водный раствор $CaCl_2$		Жидкое стекло (плотн. 1,15)	
	до нагр.	после нагр.	до нагр.	после нагр.	до нагр.	после нагр.	до нагр.	после нагр.
Mn_3O_4	75,0	75,0	88,0	95,0	32	38	72	75
MnO_2	25		25		25		30	

При получении брикетов были использованы различные связующие вещества. При изучении их влияния на механическую прочность установлено, что высокие показатели на раздавливание имеют брикеты, полученные на основе Mn_3O_4 и водных растворов NaCl и жидкого стекла (концентрация раствора — 1,15).

Таблица 4
Механическая прочность брикетов на раздавливание

Наименование продукта	Удельное давление прессования, кгс/см ²				
	100	150	200	250	300
Mn_3O_4	70	80	90,6	256	325
MnO_2	35	40	40	40	50

Увеличение удельного давления прессования от 150 до 300 кгс/см² приводит к повышению прочности брикетов на раздавливание от 80 до 325 кгс/см².

Проведенные исследования показали, что высококачественный марганцевый концентрат, полученный методом сульфитного способа обогащения марганцевых шламов и бедных марганцевых руд, характеризуется достаточно высокими физико-технологическими свойствами, хорошо брикетируется и может быть широко использован как в металлургической промышленности, так и для дальнейшей переработки по получению металлического марганца.

მანგანუმის ღარიბი მადნულისა და შლამების გამდიდრების უმჯობესი მიღებული
მანგანუმის კონცენტრატის ტექნოლოგიური მაჩვენებლები

რ ე ზ ე მ ე

შესწავლილია ღარიბი მანგანუმის მადნებიდან სულფიდური ხერხით გამოდრების შედეგად მიღებული მანგანუმის კონცენტრატის (ჰაუსმანიტის) ძირითადი ფიზიკური და ტექნოლოგიური მაჩვენებლები, კერძოდ—დენადობა, ნაყარი წონა, სიმკვრივე, ფორიანობა, აირგანვლადობა და სხვა. შესწავლილია აგრეთვე აღნიშნული კონცენტრატებიდან დამზადებული ბრიკეტების მექანიკური თვისებები. მიღებული მონაცემები შედარებულია ელექტროლიზური მეთოდით მიღებული MnO_2 -ის კონცენტრატის შესაბამის თვისებებთან.

გამოკვლევებმა გვიჩვენეს, რომ სულფიდური ხერხით მიღებული მანგანუმის კონცენტრატი ხასიათდება მაღალი ფიზიკურ-ტექნოლოგიური მაჩვენებლებით და მოსგან დამზადებული ბრიკეტები ყველა შემთხვევაში უკეთესი მექანიკური თვისებებით გამოირჩევიან, ვიდრე MnO_2 -ის კონცენტრატიდან დამზადებული ბრიკეტები.

N. V. KELBAKIANI, A. S. TARUGASHVILI, A. N. GAGNIDZE, B. G. MAISURADZE

TECHNOLOGICAL INDEXES OF THE
MANGANESE CONCENTRATE RECEIVED AFTER THE
ENRICHMENT OF THE BASE MANGANESE ORES AND SLIMES

S u m m a r y

The main physical and technological characteristics such as fluidity bulk weight, density, porosity, gas permeability and others of the manganese concentrate (hausmanite) received after the enrichment of the base manganese ores and slimes by sulphide method have been studied. The mechanical properties of the briquettes prepared from the above mentioned concentrates have been studied too. The received data were compared with the corresponding properties of the MnO_2 concentrate, received by electrolytic method.

The studies showed that manganese concentrate received by sulphide method was characterized by high physico-technological indexes and the briquettes prepared from it in all cases were characterized by better mechanical properties than the briquettes prepared from MnO_2 concentrate.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Джапаридзе П. Н., Келбакиани Н. В., Цицилашвили Г. Н.: Авторское свидетельство № 225869; 1965, № 28, 14, 1968.
2. Келбакиани Н. В. Автореферат канд. дисс., Тб., 1979.
3. Джапаридзе П. Н., Келбакиани Н. В., Ахвледiani Ш. В., Цицилашвили Г. Н. Тезисы докл. I Всесоюзного совещания «Металлургия марганца», М., Изд. АН СССР, ин-т метал., 116, 1975.

УДК 666.112

К. С. КУТАТЕЛАДЗЕ, Т. Ш. ЧЕИШВИЛИ, И. Г. БЕРДЗЕНИШВИЛИ

СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $MnO - V_2O_5 - TiO_2$

Возможность получения марганецсодержащих стекол и стекло-материалов, обладающих комплексом ценных технических свойств, была показана в работах [1—4].

Анализ указанных работ и ряда известных в литературе данных [5, 6] показывает, что марганец в стекле может существовать, в основном, в виде ионов Mn^{2+} и Mn^{4+} в соотношениях, соответствующих солям Mn_2MnO_4 и $MnMnO_3$. Образование тех или иных структурных сочетаний зависит, в основном, от вида марганцевого сырьевого материала, условий синтеза и состава стекла. В случае варки стекол в слабоокислительной атмосфере (в печах с естественной циркулирующей воздухом) с использованием в качестве сырьевого материала карбоната марганца в стеклах проявляется тенденция к образованию групп типа $Mn^{2+}Mn^{4+}O_4$, активно участвующих в образовании структурно-го мотива стекла с иными составляющими стекло компонентами.

Целью настоящей работы являлось изучение влияния третьего компонента — иона четырехвалентного титана на свойства ранее исследованной бинарной системы $MnO - V_2O_5$ и создание новых технических стекол.

Методика исследования стекол данной системы, в основном, не отличалась от таковой, используемой при изучении других стекол, и подробно изложена в [5].

Варка стекол производилась в лабораторной печи с силитовыми нагревателями в фарфоровых тиглях.

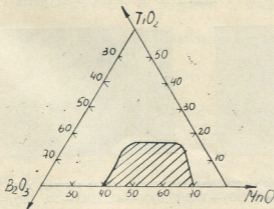


Рис. 1. Область стеклообразования в системе $MnO_2 - V_2O_5 - TiO_2$ (заштрихована).

Синтез стекол ограничивался максимальной температурой варки $1200^{\circ}C$ и продолжительностью выдержки при этой температуре в течение 1 часа в слабоокислительной атмосфере.

В качестве исходных сырьевых материалов применялись реактивы марок «ХЧ» и «Ч»: борная кислота, углекислый натр и двуокись титана.

Границы области стеклообразования в системе $MnO-B_2O_3-TiO_2$ представлены на рис. 1.

Кроме того, установлена область макрорасплавления при содержании MnO до 40 мол. % и область стекол с повышенной склонностью к кристаллизации при содержании MnO свыше верхней границы стеклообразования.

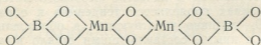
Расположение границ всех перечисленных областей можно объяснить наличием Mn^{2+} и Mn^{4+} в исследуемых стеклах.

Введение в боратное стекло первых малых количеств оксидов марганца должно вызвать увеличение количества четырехкоординированного бора. Однако этого количества еще недостаточно для создания единого структурного каркаса.

В связи с этим, наблюдается несмешиваемость образующихся группировок, вплоть до содержания MnO , равного 40 мол. %.

Максимальный переход трехкоординированного бора в четырехкоординированный осуществляется при содержании MnO , равном 40 мол. % [7].

Увеличение содержания оксидов марганца свыше 40 мол. % способствует увеличению содержания четырехвалентного марганца в четвертной координации и тем самым создается возможность получения стеклообразных расплавов за счет образования единого каркаса стекла группировками $MnO_{4/2}$ и $VO_{4/2}$, структурный мотив между которыми можно изобразить следующим образом:



Дальнейшее увеличение содержания MnO сверх 65 мол. % приводит к невозможности получения стекла за счет насыщения расплава ионными структурными единицами $Mn_{1/2}VO_{4/2}$ и установления дальнего порядка.

Вышеизложенное находится в соответствии с [8]. Результаты структурно-химического расчета показали, что все стекла данной системы характеризуются малым значением соотношения полярных и неполярных структурных единиц ($\gamma < 1$), что по [8] соответствует образованию пространственных тяжей полярных структурных единиц.

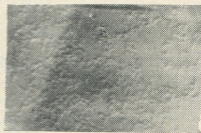


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки стекол состава, мол. %:
а) $B_2O_3 - 50; MnO - 40; TiO_2 - 10$, б) $B_2O_3 - 40; MnO - 50; TiO_2 - 10$.

Электронно-микроскопические снимки ряда стекол также подтверждают сказанное.

Микроснимок, представленный на рис. 2(а), фиксирует наличие обособленных участков структуры капельного вида. Увеличение содер-

жания MnO приводит к структуре, характеризующейся наличием пространственных тяжей (рис. 2,6).

Относительно влияния TiO_2 на структуру стекол, исходя из экспериментальных данных по термическому расширению, химической устойчивости, удельному весу, показателю преломления, можно заключить, что TiO_2 выступает в роли сеткообразователя, способствует упрочнению структуры, проявляющемуся в снижении коэффициента линейного термического расширения, увеличении химической устойчивости, что особенно наглядно проявляется при замене MnO и TiO_2 (рис. 3).

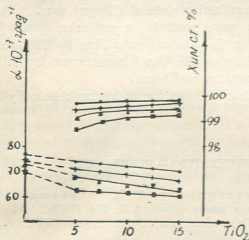


Рис. 3. Зависимость химической устойчивости и коэффициента теплового расширения стекол в системе $MnO - B_2O_3 - TiO_2$ от содержания TiO_2 (мол. %).

○ — 30% B_2O_3 ▲ — 40% B_2O_3
 + — 35% B_2O_3 ■ — 45% B_2O_3

Анализ представленных результатов по свойствам стекол системы $MnO - B_2O_3 - TiO_2$ и сравнение их со свойствами стекол системы $R_2O - MnO - B_2O_3$ [1] показывает, что исследованная система качественно превосходит по основным свойствам щелочесодержащие боромарганцевые стекла.

Грузинский политехнический институт
 им. В. И. Ленина /

Поступило 16.09.1981

ბ. ჭუთათელაძე, თ. ზიზვილი, ი. ბარბაქაძე

მიწის წარმოქმნა და ზოგადი თვისებები $MnO - B_2O_3 - TiO_2$ სისტემაში

რეზიუმე

დადგენილია მიწის წარმოქმნის ზღვრები $MnO - B_2O_3 - TiO_2$ სისტემაში.

ცალკეული იონების შესაძლებელი ვალენტურ-კოორდინაციული მდგომარეობის შეფასების საფუძველზე განხილულია ძილებული მიწების სტრუქტურის საკითხები. მათი ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების შესწავლის შედეგად დადგენილია, რომ B_2O_3 -ის შეცვლა MnO ან TiO_2 -ით, აგრეთვე MnO -ს ჩანაცვლება TiO_2 -ით იწვევს ქიმიური შედეგების ზრდას და თერმული გაფართოების კოეფიციენტის შემცირებას.

შესწავლილი მიწები შეიძლება წარმოადგენდეს საფუძველს ქიმიურად მედეგი ნარჩილებისა და მინანქრების მისაღებად.



GLASS FORMATION AND SOME PROPERTIES OF GLASSES OF THE SYSTEM $MnO-B_2O_3-TiO_2$

Summary

The glass formation in the system $MnO-B_2O_3-TiO_2$ was studied. The limits of the region of glass formation were established.

The problems of given glass structures are considered on the basis of estimates of a possible valent-coordination state of different ions.

Physical-chemical structures were studied, in particular, it was found that B_2O_3 replacement by MnO or TiO_2 as well as of MnO by TiO_2 resulted in an increase of chemical stability, while MnO replacement by TiO_2 led to a decrease of the thermal expansion coefficient.

Studied glasses can be used as a basis for obtaining chemically stable junctions and enamels.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Кутателадзе К. С., Саруханишвили А. В., Гамбашидзе Н. Н., Чубинидзе С. Д. Физика и химия стекла, 3, 3, 274 (1977).
2. Саруханишвили А. В., Гамбашидзе Н. Н. Труды ГПИ, 5 (153), 136, (1972).
3. Саруханишвили А. В., Чейшвили Т. Ш. Сообщения АН ГССР, 71, 3, 629 (1973).
4. Саруханишвили А. В., Чейшвили Т. Ш., Тедеишвили Л. К. Труды ГПИ, I (149), 105 (1972).
5. Саруханишвили А. В. Физика и химия стекла, 5, 5, 530 (1979).
6. Кутателадзе К. С., Саруханишвили А. В., Чейшвили Т. Ш., Миллюков Е. М. Изв. АН ГССР, 1, 3, 253 (1975).
7. Жданов С. П. ДАН СССР, 217, 3, 581 (1974).
8. Мюллер Р. Л. ЖФХ, 36, 10, 2154 (1963).



КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 66.092.94:66.0973

А. Ш. КАНДЕЛАКИ, Э. В. ГВЕНЦАДЗЕ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПИРОЛИЗА СУПСИНСКОЙ НЕФТИ НА МАРГАНЦЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Исследованиями советских и зарубежных авторов показано, что применение катализаторов позволяет проводить пиролиз при пониженной температуре, а использование водяного пара при этом значительно препятствует реакциям уплотнения [1—5].

Целесообразность применения марганцевого катализатора для деме­таллизации бензино-лигроиновых фракций нами показана ранее [6].

Таблица 1

Пиролиз нефти на марганцевом катализаторе

Продукты пиролиза, % масс. на сырье	Пиролиз супсинской нефти	
	без катализатора	с катализатором
Водород	0.6	0,8
Метан	7.4	10.4
Этан	1.5	1.2
Этилен	16,0	21,7
Пропан	0.3	0.4
Пропилен	10.2	11.0
Бутилен	4.5	4.1
Окись углерода	12.6	12,8
Двуокись углерода	5.2	5.0
Сероводород	0.2	0.1
Жидкие продукты пиролиза		
Всего выход смолы	41.5	34.4
Углеводородный состав, %		
Неароматические	34.6	35.6
Бензол	20.6	25.6
Толуол	20,3	18.6
Ксилолы	90.1	7,4
Ароматические C ₈ и выше	11.4	7.2
Стирол	4.0	5,7
Потери	2.2	1.0



В настоящей работе приводятся данные о влиянии марганец-содержащего катализатора при пиролизе нефти Супсинского месторождения. Опыты проводили в лабораторной проточной установке с неподвижным слоем катализатора и без него. В реактор (H=150 мм, Ф=20 мм) загружали 100 мл катализатора с размером зерен 3×4 мм. Пиролиз проводился при 750°C, время контакта 0,6 сек, соотношение нефть : водяной пар — 1:0,15. Отмеченное количество водяного пара образуется при нагревании сырья — водонефтяной эмульсии.

Исходная нефть ($\rho_4^{20}=0,9051$) имела следующий элементный состав: С—85,64; Н—12,99; S—0,3. Эмульсия нагревалась до 450°C, а затем подавалась непосредственно в реактор с электрообогревом. Продукты реакции после охлаждения до 5°C разделялись на газообразные и жидкие. Жидкие продукты анализировались общеизвестными методами, а газ — соответственно на хроматографе.

Влияние катализатора на выход продуктов пиролиза дается в табл. 1.

Приведенные результаты характеризуют положительное влияние марганецсодержащего катализатора на процесс пиролиза нефти. Из данных таблицы 1 видно, что основную часть газа составляют метан, этилен и пропилен, а содержание водорода незначительно (0,8%).

При более высоких температурах (выше 800°C) наблюдается интенсивное закоксовывание катализатора. При этом происходит частичное спекание контакта и образование карбонидов [7], что неблагоприятно влияет на процесс пиролиза.

В заключение отметим, что из водонефтяной эмульсии месторождения Супса, вода удаляется довольно трудно; а при пиролизе она, перешедшая вместе с нефтяными углеводородами в газообразное состояние, наоборот, препятствует коксообразованию [8]. Поэтому вышеуказанный процесс применительно к супсинской нефти представляется, несомненно, перспективным.

Кутаисский политехнический институт

им. Н. И. Мухелишвили.

Батумский нефтеперерабатывающий завод

Поступило 24.10.81

ა. კანდილაძე, თ. გვიცვაძე

სუფსის ნავთობის პიროლიზის გამოკვლევა მანგანუმის კატალიზატორზე

რეზიუმე

კვლევის შედეგად შესწავლილია სუფსის ნავთობის პიროლიზი მანგანუმის კატალიზატორზე და მის გარეშე.

ცდების შედეგები მოწმობენ, რომ მანგანუმის კატალიზატორი სასურველ გავლენას ახდენს პროცესზე: იზრდება აირისა და შესაბამისად მცირდება ფისოვანი პროდუქტების გამოსავალი. დადგენილია ნავთობში ემულსიური წყლის სასარგებლო გავლენა პიროლიზის პროცესზე.



STUDIES OF PYROLYSIS OF THE SUPSIN OIL ON A MANGANESE CATALYST

Summary

The data on the effect of a manganese catalyst at pyrolysis of oil from the Supsin deposit are given. The pyrolysis is carried out at 750°C, the time of contact is 0,6 sec and the ratio oil: water vapour 1:0.15. The mentioned amount of water vapour is formed at water-oil emulsion heating.

The presented results show a positive effect of manganese containing catalyst on the oil pyrolysis while emulsion water converted together with oil hydrocarbons into gas state, prevents coke formation.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Справочник нефтехимика. Под редакцией С. Г. Огородникова, Л., изд. «Химия», 1978.
2. Смилович Е. В. Технология переработки нефти и газа, М., изд. «Химия». 1968.
3. Попл М., Кураш М. Технология нефти., Прага, 5, 1977.
4. Томас И., Промышленные каталитические процессы и эффективные катализаторы, М., изд. «Мир», 1973.
5. Канделаки А. Ш., Бекаури Н. С. Нефтепереработка и нефтехимия ЦНИИТЭНефтехим, № 4, М., (1976).
6. Канделаки А. Ш., Бекаури Н. Г. Сообщения АН ГССР, т. 89, 1, (1978).
7. Канделаки А. Ш., Бекаури Н. Г. Труды ГПИ им. В. И. Ленина, № 2 (212), Тбилиси, (1979).
8. Канделаки А. Ш., Бекаури Н. Г. Нефтепереработка и нефтехимия, ЦНИИТЭНефтехим, № 2, М., (1981).



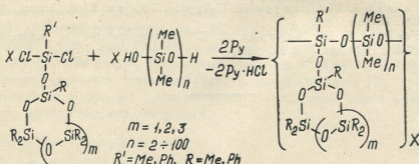
УДК 547.286

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

ОРГАНОСИЛОКСАНОВЫЕ СОПОЛИМЕРЫ С РЕГУЛЯРНЫМ РАСПОЛОЖЕНИЕМ ПРИВЫТЫХ ЦИКЛОВ В ДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВОЙ ЦЕПИ

В литературе отсутствуют сведения об органосилоксановых сополимерах с регулярным расположением привитых циклических фрагментов в диметилсилоксановой цепи.

Нами впервые осуществлен синтез подобных сополимеров реакцией гетерофункциональной конденсации органодинхлорсилоксицикло-три-, тетра- и -пента-силоксанов с α, ω -дигидроксидиметилсилоксанами в присутствии акцептора хлористого водорода—пиридина при соотношении исходных компонентов 1:1 по схеме:



В ИК-спектрах синтезированных привитых циклолинейных сополимерах при 1020, 1080 и 1060 cm^{-1} обнаружены полосы поглощения, характерные для валентных колебаний Si—O—Si связи в циклотри-, циклотetra- и циклопентасилоксановом кольце соответственно. Это указывает на то, что в условиях синтеза разрыв силоксановых связей не происходит. Полученные сополимеры представляют собой вязкие жидкости с $\eta_{уд.} = 0,08 - 0,3$.

Тбилисский государственный университет

Поступило 21.11.1980

რეზიუმე

შესწავლილია ჰეტეროფუნქციონალური კონდენსაციის რეაქცია ორგანო-დიქლორსილოქსიციკლოტრი-, -ტეტრა- და -პენტასილოქსანებისა α , ω -დიჰიდროქსიდიმეთილსილოქსანებთან ქლორწყალბადის აქცეპტორის პირიდინის თანაობისას; სინთეზირებულია ორგანოსილოქსანური თანაპოლიმერები, დამყვანი ციკლების რეგულარული განლაგებით დიმეთილსილოქსანურ ჯაჭვში.

O. V. MUCKBANIANI, S. M. MELADZE, I. G. ESARTYA, L. M. KHANANASHVILI,
O. A. TSKHAKAIA

ORGANOSILOXANE COPOLYMERS WITH REGULAR ARRANGEMENT
OF ENGRAFTING CYCLIC FRAGMENTS IN DIMETHYLSILOXANE
RING

Summary

New organosiloxane copolymers with regular arrangement of engrafting cyclic fragments in dimethylsiloxane ring were obtained by the reaction of heterofunctional condensation of organodichlorosiloxypentaorganocyclotri- and -pentasiloxanes with α , ω -dihydroxydimethyl siloxans in the presence of pyridin.

რედაქციის მისამართი:

380060, თბილისი-60, კუტუზოვის ქ. 19, ოთახი 16.

ტელ. 37-93-82

Адрес редакции:

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

тел. 37-93-82

Корректор К. Кантария

Сдано в набор 07.01.81; подписано к печати 16.08.82; УЭ 07085; формат
бумаги 70×108¹/₁₆; бумага № 1; высокая печать; усл. печ. л. 7,0; уч.-изд. л. 5,9;
тираж 1170; заказ 2564; цена 90 коп.

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

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

648/183

Цена 90 коп.



Индекс 06.005.001.0
2.02-0.01.01.000