

საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИНСКОЙ ССР



ქიმიის სერია СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ტომი 10, № 1
Том

ჟურნალი დაარსდა 1975 წელს
Журнал основан в 1975 году

გამომცემლობა „მეცნიერება“ თბილისი 1984
ИЗДАТЕЛЬСТВО «МЕЦНИЕРЕБА» ТБИЛИСИ

სარედაქციო კოლეგია

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

პასუხისმგებელი მდივანი ვ. შუბლაძე

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

17. 837
Р. И. Агладзе, А. Ш. Авалиани, Т. Г. Андроникашвили (зам. редактора),
Ф. И. Броучек (ученый секретарь), К. Г. Джапаридзе (зам. редакто-
ра), Э. П. Кемертелидзе, Н. А. Ландия, Л. Д. Меликадзе, Н. И. Пирцхала-
ва, Ф. Н. Тавадзе, Г. В. Цицишвили (редактор), П. Д. Цискаришвили.

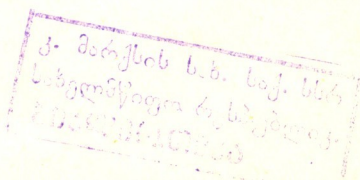
Ответственный секретарь В. В. Шубладзе

EDITORIAL BOARD

R. I. Agladze, A. Sh. Avaliani, T. G. Andronikashvili (Associate Editor),
F. I. Brouchek (Scientific Secretary), K. G. Japaridze (Associate Editor)
E. P. Kemertelidze, 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



შ ი ნ ა ა რ ს ი

არაკრებაწული და ანალიზური ძიების

ბ რ თ უ ჩ ე კ ი ფ. სორბციის და დესორბციის ძირითადი მექანიზმები ლიგანდებით მოდიფიცირებულ ანიონიტებზე კომპლექსწარმოქმნელ-სორბციულ ქრომატოგრაფიაში	30
ა ვ ა ლ ი ა ნ ი მ., ტ ა ნ ა ნ ა ე ვ ი ი., ჩ უ დ ი ნ ო ვ ა ნ., ჯ ა შ ი ა შ ვ ი ლ ი თ. ნატრიუმ-გალიუმის ორმაგი ფოსფატების გამოკვლევა	33

ფიზიკური ძიების

ც ი ც ი შ ვ ი ლ ი გ., კ ო ბ ა ლ ა ძ ე ე., ი ს ი რ ი კ ი ა ნ ი ა. მეთილის სპირტის იზოთერმები და ადსორბციის სითბოები კლინობტილოლითის ნატრიუმის ფორმაზე	39
ბ ა კ უ რ ა ძ ე რ., ვ ა შ ა კ ი ძ ე ე., ს ე ფ ა შ ვ ი ლ ი ნ., მ ა ი ს უ რ ა ძ ე ჯ., ჯ ა ფ ა რ ი ძ ე კ. ზოგიერთი ორგანული ფუძეების მოლეკულური დიავრამები	44
თ ო ხ ა ძ ე თ., ნ ე ფ ე დ ო ვ ა ა., გ რ ი ა ზ ნ ო ვ ა ზ., ს ე მ ი ნ ა თ. ინდიუმის ფოსფატების კატალიზური აქტივობა იზომილენთა უანგვით გარდაქმნაში	50
გ ვ ა ხ ა რ ი ა ვ., ი ვ ა ნ ო ვ ი ვ., მ ი ნ დ ი ნ ი ვ., ე რ ი ს თ ა ვ ი ვ., ა ტ ო მ ი ზ ა ც ი ს ხ ა რ ი ს ხ ს ის განსაზღვრა პირდაპირი გაანგარიშებით	55

ტექნოლოგია

გ ა ფ რ ი ნ დ ა შ ვ ი ლ ი ვ., ფ უ ლ ა რ ი ა ნ ი ი., რ უ ხ ა ძ ე ვ. ლითონის კომპონენტების მიღების პროცესის გამოკვლევა	62
ბ უ ზ ი ა შ ვ ი ლ ი ვ., ხ ა ნ ა ნ ა შ ვ ი ლ ი ლ., უ ი ს კ ი ნ ი დ., მ ო ლ ჩ ა ნ ო ვ ი ბ., ც ო მ ა ი ა ნ. ცხიმოვან-არომატული რიგის ოლიგოორგანოსილაზანების შემცველი ანტიკოროზიული კომპოზიციები	66

მოკლე წერილები

ა ნ დ რ ო ნ ი კ ა შ ვ ი ლ ი თ., გ ო გ ი ტ ი ძ ე ნ., გ რ ა დ ი ლ ი ი., შ ვ ე ც ი ფ. C ₁ -C ₅ სპირტების ქრომატოგრაფიული ელუირების თავისებურებანი კატიონმიმოცვლით პოლიმერებზე	69
გ ვ ე რ დ წ ი თ ე ლ ი მ. პროტონის გადატანის რეაქციების თეორიული გამოკვლევა პ-ნიტრობენზილციანიდსა და ზოგიერთ ამინთა შორის	72
ბ უ ლ ე ი შ ვ ი ლ ი მ., ჩ უ მ ა კ ი ვ. 2,4-დინიტროფენოლის ელექტროლიტური დისოციაცია ორმაგ შერეულ გამხსნელებში	75
ა ვ ა ლ ი ა ნ ი მ., ჩ უ დ ი ნ ო ვ ა ნ., ჯ ა შ ი ა შ ვ ი ლ ი თ. ნატრიუმ-გალიუმის კონდენსირებული ფოსფატების სინთეზი	79

СОДЕРЖАНИЕ

Материалы Пленума ЦК КПСС	7—19
Информационное сообщение о Пленуме Центрального Комитета Коммунистической партии Советского Союза	
Речь Генерального секретаря ЦК КПСС товарища К. У. Черненко	
Обращение Центрального Комитета КПСС, Президиума Верховного Совета СССР, Совета Министров СССР к Коммунистической партии, к советскому народу	

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Броучек Ф. И. Основные механизмы сорбции и десорбции в комплексообразовательно-сорбционной хроматографии на модифицированных лигандами анионитах	20
Авалиани М. А., Тананаев И. В., Чудинова Н. Н., Джашиашвили Т. К. Исследование двойных фосфатов натрия-галлия	31

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Цицишвили Г. В., Кобаладзе Е. В., Исирикян А. А. Изотермы и теплоты адсорбции метилового спирта на клиноптилолите в Na-форме	35
Бакурадзе Р. Ш., Вашакидзе Э. Я., Сепашвили Н. О., Майсурадзе Д. П., Джапаридзе К. Г. Молекулярные диаграммы некоторых органических оснований	41
Тохадзе К. Г., Нефедова А. Р., Грязнова З. В., Семина О. В. Каталитическая активность фосфатов индия в окислительном превращении изоамиленов	45
Гвахария В. Г., Иванов В. К., Миндин В. Ю., Эристави В. Д. Определение степени атомизации прямым расчетом	52

ТЕХНОЛОГИЯ

Гаприндашвили В. Н., Пулариани Ю. И., Рухадзе В. В. Исследование процесса получения компонентов литопопа	57
Бузиашвили В. И., Хананашвили Л. М., Жинкин Д. Я., Молчанов Б. В., Цомая Н. И. Антикоррозионные композиции, содержащие олигоорганосилазаны жирно-ароматического ряда	64

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Андроникашвили Т. Г., Гогитидзе Н. М., Градил И., Швед Ф. Особенности хроматографического элюирования спиртов $C_1—C_5$ на катионообменных полимерах	67
Гвердцители М. И. Теоретическое исследование реакций переноса протона между п-нитробензилцианидом и некоторыми аминами	70
Булейшвили М. И., Чумак В. Л. Электролитическая диссоциация 2,4-динитрофенола в двойных смешанных растворителях	73
Авалиани М. А., Чудинова Н. Н., Джашиашвили Т. К. Синтез конденсированных фосфатов натрия-галлия	76

CONTENTS

INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

Brouchek F. I. The main mechanisms of sorption and desorption in complexo- forming-sorption chromatography on modified by ligands anionites	30
Avaliani M. A. Tananaev I. V., Chudinova N. N., Jashiashvili T. K. The investigation of sodium-gallium binary phosphates	34

PHYSICAL CHEMISTRY

Tsitsishvili G. V., Kobaladze E. V., Isirikyan A. A. The isotherms and heats of methyl alcohol adsorption on clinoptilolite in Na-form	40
Bakuradze R. Sh., Vashakidze E. Ya., Sepashvili N. O., Maisu- radze D. P., Japaridze K. G. Molecular diagrams of some organic bases	44
Tokhadze K. G., Nefedova A. R., Gryaznova Z. V., Semina O. V. The catalytic activity of indium phosphates in the oxydative conversion of isoamilenes	50
Gvakharia V. G., Ivanov V. K., Mindin V. Yu., Eristavi V. D. Determination of atomization level by direct calculation	56

TECHNOLOGY

Gaprindashvili V. N., Pulariani Yu. I., Rukhadze V. V. Studies of the process of obtaining of lithopone components	63
Buziashvili V. L., Khananashvili L. M., Zhinkin E. Ya., Mol- chanov B. V., Tsomaia N. I. Anticorrosive compositions with fatty- aromatic olygo-organosilazanes	66

SHORT COMMUNICATIONS

Andronikashvili T. G., Gogitidze N. N., Gradil I., Shvets F. Peculiarities of chromatographic elution of C ₁ -C ₅ alcohols of cation-exchange polymers	69
Gverdtsiteli M. I. Theoretical investigation on the reactions of proton trans- fer between p-nitro-benzylcyanide and some amines	72
Buleishvili M. I., Chumak V. L. The electrolytic dissociation of 2,4-dini- trophenol in double mixed solvents	75
Avaliani M. A., Chudinova N. N., Jashiashvili T. K. The synthe- sis of condensed phosphates of sodium-gallium	79




КОНСТАНТИН УСТИНОВИЧ ЧЕРНЕНКО

Константин Устинович Черненко родился 24 сентября 1911 года в деревне Большая Тесь Новоселовского района Красноярского края, русский.

Член КПСС с 1931 года. Образование высшее — окончил педагогический институт и Высшую школу парторганизаторов при ЦК ВКП(б).

Трудовую жизнь К. У. Черненко начал с ранних лет, работая по найму у кулаков. Вся его дальнейшая трудовая деятельность связана с руководящей работой в комсомольских, а затем в партийных органах. В 1929 — 1930 годах К. У. Черненко заведовал отделом пропаганды и агитации Новоселовского райкома ВЛКСМ Красноярского края. В 1930 году он пошел добровольцем в Красную Армию. До 1933 года служил в пограничных войсках, был секретарем партийной организации пограничной заставы.

После окончания службы в армии К. У. Черненко работал в Красноярском крае: заведующим отделом пропаганды и агитации Новоселовского и Уярского райкомов партии, директором Красноярского краевого дома партийного просвещения, заместителем заведующего отделом пропаганды и агитации, секретарем Красноярского крайкома партии.



С 1943 года К. У. Черненко учится в Высшей школе парторганизаторов при ЦК ВКП(б). По окончании учебы с 1945 года работает секретарем Пензенского обкома партии. В 1948 году был направлен в Молдавскую ССР и утвержден заведующим отделом пропаганды и агитации ЦК Компартии Молдавии. Работая в этой должности, он много сил и знаний отдал экономическому и культурному строительству в республике, коммунистическому воспитанию трудящихся.

В 1956 году К. У. Черненко выдвигается на работу в аппарат ЦК КПСС, где он возглавил сектор в Отделе пропаганды, и одновременно был утвержден членом редакционной коллегии журнала «Агитатор». С 1960 года он работает начальником Секретариата Президиума Верховного Совета СССР. В 1965 году К. У. Черненко утверждается заведующим Общим отделом ЦК КПСС. В 1966—1971 годах он — кандидат в члены ЦК КПСС. На XXIV съезде партии (март 1971 г.) избирается членом Центрального Комитета КПСС, а в марте 1976 года на Пленуме ЦК КПСС, состоявшемся после XXV съезда партии, — секретарем ЦК КПСС.

С 1977 года он — кандидат в члены Политбюро, а с 1978 года — член Политбюро ЦК КПСС. Депутат Верховного Совета СССР 7 — 10-го созывов. Депутат Верховного Совета РСФСР 10-го созыва. К. У. Черненко был членом советской делегации на международном Совещании по безопасности и сотрудничеству в Европе (Хельсинки, 1975 г.), участвовал в переговорах в Вене по вопросам разоружения (1979 г.).

Константин Устинович Черненко — видный деятель Коммунистической партии и Советского государства. На всех постах, которые поручала ему партия, он проявил высокие организаторские способности, партийную принципиальность, преданность великому делу Ленина, идеалам коммунизма. К. У. Черненко — автор ряда научных трудов по актуальным вопросам повышения руководящей роли партии в жизни советского общества, совершенствования стиля и методов партийной и государственной работы, развития социалистической демократии. На июньском (1983 г.) Пленуме ЦК КПСС К. У. Черненко выступил с докладом, в котором определены главные направления улучшения идеологической деятельности КПСС в современных условиях.

За большие заслуги перед Родиной Константин Устинович Черненко дважды удостоен звания Героя Социалистического Труда и награжден тремя орденами Ленина, тремя орденами Трудового Красного Знамени, многими медалями Советского Союза. Он является лауреатом Ленинской премии.

К. У. Черненко награжден высшими наградами социалистических стран.

ИНФОРМАЦИОННОЕ СООБЩЕНИЕ

О ПЛЕНУМЕ ЦЕНТРАЛЬНОГО КОМИТЕТА КОММУНИСТИЧЕСКОЙ ПАРТИИ СОВЕТСКОГО СОЮЗА

13 февраля 1984 года состоялся внеочередной Пленум Центрального Комитета КПСС.

По поручению Политбюро ЦК Пленум открыл член Политбюро, секретарь ЦК КПСС тов. К. У. Черненко.

В связи с кончиной Генерального секретаря ЦК КПСС, Председателя Президиума Верховного Совета СССР Ю. В. Андропова участники Пленума ЦК почтили память Юрия Владимировича Андропова минутой скорбного молчания.

Пленум ЦК отметил, что Коммунистическая партия Советского Союза, весь советский народ понесли тяжелую утрату. Ушел из жизни выдающийся деятель Коммунистической партии и Советского государства, пламенный патриот, ленинец, неутомимый борец за мир и коммунизм.

Находясь по воле партии на важнейших постах партийной и государственной работы, Юрий Владимирович Андропов отдавал все свои силы, знания и огромный жизненный опыт осуществлению политики партии, упрочению ее связей с массами, укреплению экономического и оборонного могущества Советского Союза.

Много внимания уделял Ю. В. Андропов проведению в жизнь выработанной XXVI съездом КПСС и последующими Пленумами ЦК КПСС линии на всемерную интенсификацию производства, ускорение научно-технического прогресса, совершенствование управления народным хозяйством, усиление ответственности кадров, организованности и дисциплины, на неуклонный рост материального и духовного уровня жизни народа.

Большой вклад внес Ю. В. Андропов в развитие всестороннего сотрудничества стран социалистического содружества, в укрепление единства и сплоченности международного коммунистического и рабочего движения, в поддержку справедливой борьбы народов за свою свободу и независимость. Под его руководством последовательно и настойчиво осуществлялся на международной арене ленинский внешнеполитический курс нашей партии и государства — курс на устранение угрозы термоядерной войны, на твердый отпор агрессивным проискам империализма, на упрочение мира и безопасности народов.

Пленум подчеркнул, что в эти скорбные дни коммунисты, весь советский народ еще теснее сплачивают свои ряды вокруг ленинского Центрального Комитета партии, Политбюро ЦК КПСС, полны решимости беззаветно бороться за претворение в жизнь ленинской внутренней и внешней политики партии.

Участники Пленума ЦК выразили глубокое соболезнование родным и близким покойного.

Пленум ЦК рассмотрел вопрос об избрании Генерального секретаря ЦК КПСС.



По поручению Политбюро ЦК с речью по этому вопросу выступил член Политбюро ЦК КПСС, Председатель Совета Министров СССР тов. Н. А. Тихонов. Он внес предложение избрать Генеральным секретарем ЦК КПСС тов. К. У. Черненко.

Генеральным секретарем Центрального Комитета КПСС Пленум единогласно избрал тов. Черненко Константина Устиновича.

Затем на Пленуме выступил Генеральный секретарь ЦК КПСС тов. К. У. Черненко. Он выразил сердечную благодарность за высокое доверие, оказанное ему Центральным Комитетом партии.

Тов. К. У. Черненко заверил Центральный Комитет КПСС, Коммунистическую партию, что приложит все свои силы, знания и жизненный опыт для успешного выполнения задач коммунистического строительства в нашей стране, обеспечения преемственности в решении поставленных XXVI съездом КПСС задач дальнейшего укрепления экономического и оборонного могущества СССР, повышения благосостояния советского народа, упрочения мира, в осуществлении ленинской внутренней и внешней политики, которую проводят Коммунистическая партия и Советское государство.

На этом Пленум ЦК закончил свою работу.

РЕЧЬ ГЕНЕРАЛЬНОГО СЕКРЕТАРЯ ЦК КПСС ТОВАРИЩА К. У. ЧЕРНЕНКО


Дорогие товарищи!

Сердечно благодарю членов Центрального Комитета за оказанную мне высокую честь — избрание Генеральным секретарем ЦК. Я полностью сознаю громадную ответственность, которая ложится на меня. Понимаю, какая важная, какая исключительно сложная предстоит работа. Заверяю Центральный Комитет, партию, что приложу все свои силы, знания, весь свой опыт, чтобы оправдать доверие, чтобы вместе с вами продолжить ту принципиальную линию нашей партии, которую последовательно и настойчиво проводил в жизнь Юрий Владимирович Андропов.

Организаторский талант, ясный творческий ум, верность ленинизму в теории и политике, острое чувство нового и способность аккумулировать живой опыт масс, непримиримость ко всему, что чуждо нашему мировоззрению и образу жизни, нашей морали, личное обаяние и скромность — все это снискало Юрию Владимировичу огромный авторитет и уважение в партии и народе.

Партия поручала ему сложные и ответственные участки работы. Особенно ярко раскрылись лучшие политические и человеческие качества Юрия Владимировича Андропова на постах Генерального секретаря ЦК КПСС и Председателя Президиума Верховного Совета СССР. Он не щадил себя, стремясь всегда быть на высоте стоящих перед ним задач.

Юрий Владимирович внес весомый личный вклад в коллективную деятельность Центрального Комитета, Политбюро ЦК по разработке



всесторонне взвешенного и реалистичного курса партии на современном этапе — курса на совершенствование развитого социализма под его руководством прошли ноябрьский (1982 г.), июньский и декабрьский (1983 г.) Пленумы ЦК КПСС, которые стали важными вехами в жизни партии и народа. В решениях Пленумов получила дальнейшее творческое развитие и конкретизацию политическая линия XXVI съезда КПСС.

Много сил и энергии отдавал Ю. В. Андропов в борьбе за обеспечение мирных условий созидательного труда советских людей, за укрепление позиций социализма на международной арене.

Юрий Владимирович хорошо понимал: источник авторитета партии в том, что свое руководящее положение, свою почетную авангардную роль она завоевала и подкрепляет самоотверженным служением народу, умением точно выразить интересы трудящихся, вооружить их верной марксистско-ленинской программой действий.

Убедительным свидетельством правильности внутренней и внешней политики КПСС, ее соответствия требованиям и духу времени является горячая всенародная поддержка этой политики. Партия твердо идет избранным путем — путем коммунистического созидания и мира.

Так было раньше. Так будет всегда!

Но все мы понимаем, товарищи, что одного желанья идти этим путем мало. Нужно уметь не только поставить правильные цели, но и упорно добиваться их, преодолевая любые трудности. Нужно реалистически оценивать достигнутое, не преувеличивая, но и не преуменьшая его. Только такой подход предохраняет от ошибок в политике, от соблазна принять желаемое за действительное, позволяет отчетливо видеть, как говорил Ленин, «что именно мы «доделали» и чего не доделали...».

Недолгий, до обидного недолгий, товарищи, срок суждено было Юрию Владимировичу Андропову трудиться во главе нашей партии и государства. Всем нам будет не хватать его. Он ушел из жизни в самый разгар большой и напряженной работы, направленной на то, чтобы придать мощное ускорение развитию народного хозяйства, преодолеть трудности, с которыми столкнулась страна на рубеже 70—80-х годов. Но все мы знаем, как много удалось сделать партии за это короткое время, как много нового, плодотворного получило права гражданства и утвердилось на практике. Продолжать и коллективными усилиями двигать дальше начатую под руководством Юрия Владимировича работу — лучший способ воздать должное его памяти, обеспечить преемственность в политике.

Преемственность — не отвлеченное понятие, а живое, реальное дело. И суть ее прежде всего в том, чтобы не останавливаясь, идти вперед. Идти, опираясь на все достигнутое раньше, творчески обогащая его, концентрируя коллективную мысль, энергию коммунистов, рабочего класса, всего народа на нерешенных задачах, на ключевых проблемах настоящего и будущего. И это всех нас ко многому обязывает.

Сила нашей партии — в ее единстве, верности марксизму-ленинизму, в способности развивать и направлять творческую активность масс, сплачивать их идейно и организационно, руководствуясь испытанными ленинскими принципами и методами. Вы знаете, товарищи, какое огромное внимание уделяли в последнее время наш Центральный Комитет, Политбюро ЦК, Юрий Владимирович Андропов вопросам совершенствования работы государственного аппарата, улучшения стиля партийного руководства. Один из них — четкое разграничение функций партийных комитетов с задачами государственных и хозяйственных органов, устранение дублирования в их работе. Это крупный вопрос политического значения. И не все, говоря откровенно, отлажено тут

как следует. Бывает, что работники Советов, министерств, предприятий не проявляют необходимой самостоятельности, перекалдывают на партийные органы вопросы, которые должны решаться ими самими. Практика подмены хозяйственных руководителей расхолаживает кадры. Более того, она таит в себе опасность ослабления роли партийного комитета как органа политического руководства. Для партийных комитетов заниматься хозяйством — значит прежде всего заниматься людьми, ведущими хозяйство. Это надо помнить всегда.

Товарищи! Полтора месяца назад, на декабрьском Пленуме ЦК, мы дали всестороннюю оценку положения дел в области социально-экономического развития страны. В принятом постановлении особо подчеркнуто, что сейчас важно сохранить набранный темп, общий настрой на практическое решение задач, неуклонно повышать уровень партийного и государственного руководства экономикой, активнее развивать позитивные тенденции, придать им устойчивый характер. Последовательно выполнять эти установки Пленума — наша прямая обязанность.

Весь наш опыт подтверждает: важнейшим источником силы партии всегда была, есть и будет ее связь с массами, гражданская активность миллионов трудящихся, их хозяйский подход к делам на производстве, к проблемам общественной жизни.


Долг партии коммунистов — постоянно сверять свой курс, свои решения, действия прежде всего с мыслями рабочего класса, с его громадным социально-политическим и классовым чутьем. Владимир Ильич Ленин всегда высоко ценил прямоту, жизненную обоснованность и ясность суждений рабочего человека, чутко прислушивался к его мнению, оценкам событий и людей, искал и находил в них ответы на самые злободневные вопросы.

Прислушиваться к слову, идущему из рабочей среды, с переднего края социалистического строительства, держать совет с людьми труда — это и сегодня должно быть первой обязанностью, глубокой внутренней потребностью каждого коммуниста-руководителя.

Уметь вовремя увидеть и поддержать народную инициативу, причем в самом широком смысле — от хозяйского, творческого отношения к делу на рабочем месте до активного участия в управлении государством, обществом, — в этом величайший, можно сказать, неисчерпаемый резерв нашего прогресса. Каждым крупным своим достижением наша экономика в той или иной мере обязана творческим починам трудовых коллективов, их собственным, как принято говорить, встречным планам.

Глубокое удовлетворение вызывает широкий отклик трудовых коллективов страны на призыв декабрьского Пленума — добиться сверхпланового повышения производительности труда на 1 процент и дополнительного снижения себестоимости продукции на 0,5 процента. Патриотический подъем, энергия и деловитость, с которыми трудящиеся, партийные, профсоюзные, комсомольские организации взялись за решение этой задачи, вселяют уверенность, что успех будет обеспечен.

Думаю, что следует рассмотреть вопрос о том, чтобы все средства и ресурсы, которые будут получены за счет этого, а они немалые, направить на улучшение условий труда и быта советских людей, меди-



цинское обслуживание, строительство жилья. Это полностью отвечает бы высшей цели политики партии — всемерной заботе о благе человека.

Вообще, товарищи, нам, видимо, следует подумать о том, чтобы творческие начинания, новаторство трудящихся лучше стимулировались материально и морально.

В самой основе советского строя заложена социальная справедливость. И в этом его огромная сила. Потому столь важно, чтобы она неукоснительно соблюдалась в повседневных делах, идет ли речь о заработной плате и премиях, распределении квартир или путевок, о награждениях, — словом, чтобы все делалось по справедливости, в соответствии с трудовым вкладом каждого человека в наше общее дело.

Здесь есть над чем поработать партийным, профсоюзным, комсомольским организациям, хозяйственным руководителям. Многое зависит от самих трудовых коллективов. У них сейчас — большие, закрепленные в законодательном порядке права. Дело за тем, чтобы полнее их использовать.

За последнее время партия обогатилась новым опытом руководства социалистическим обществом. Мы стали лучше использовать преимущества, возможности нашего строя. К их числу, безусловно, относятся организованность и сознательность масс. Отсюда наше внимание к укреплению порядка, дисциплины.

Вопрос об организованности, о порядке — для нас ключевой, принципиальный. Насчет этого двух мнений быть не может. Всякая разболтанность, безответственность оборачиваются для общества не только материальными издержками. Они причиняют серьезный социальный нравственный ущерб. Это хорошо понимаем мы, коммунисты, понимают миллионы советских людей. И вполне закономерно, что поистине всенародное одобрение получили меры, принятые партией в целях повышения трудовой, производственной, плановой, государственной дисциплины, по укреплению социалистической законности.

В этой области удалось уже кое-что сделать. И все знают, как это благотворно подействовало на производственные дела, на нашу общественную жизнь, да и просто на настроение людей. Но неверно было бы полагать, что сделано уже все. Нет, товарищи, жизнь учит, что тут расслабляться никак нельзя.

Что касается основных направлений развития нашей экономики, они четко определены партией. Интенсификация, ускоренное внедрение в производство достижений науки и техники, осуществление крупных комплексных программ — все это в конечном счете должно поднять на качественно новый уровень производительные силы нашего общества.

В серьезной перестройке нуждаются система управления экономикой, весь наш хозяйственный механизм. Работа в этом плане только началась. Она включает в себя широкомасштабный экономический эксперимент по расширению прав и повышению ответственности предприятий. Идут поиски новых форм и методов хозяйствования в сфере услуг. Несомненно, они дадут много полезного, помогут нам решить стратегически важную проблему — поднять эффективность всего народного хозяйства.

Давайте, однако, спросим себя: а не получается ли так, что для многих хозяйственных руководителей ожидание результатов экспериментов служит прикрытием их пассивности, стремления работать по старинке? Конечно, обновление экономических структур — дело ответственное. Здесь не мешает соблюдать и старое мудрое правило: семь раз отмерь, один отрежь. Но это вовсе не оправдывает тех, кто вообще не желает считаться с изменившимися условиями, с новыми требованиями жизни.

Проявлять на всех уровнях больше самостоятельности, смело вести поиски, идти, если надо, на оправданный риск во имя повышения эффективности экономики, роста благосостояния народа — вот чего мы ждем от наших хозяйственных кадров.

Вы знаете, что в минувшем году ЦК КПСС и Правительство разработали и приняли ряд постановлений по принципиальным вопросам развития экономики. Эти решения дали в руки партийных и хозяйственных органов определенные рычаги повышения эффективности производства, ускорения экономического развития страны.

Намеченные меры, а они имеют не только хозяйственное, но и большое политическое значение, будут претворены в жизнь лишь в том случае, если их выполнение станет главным содержанием повседневной работы каждой партийной организации, каждого работника.


Решая задачи сегодняшнего дня, мы создаем предпосылки для достижения гораздо более высоких рубежей в будущем. Может быть, о нашем завтрашнем дне, о двенадцатой пятилетке, еще рано говорить в деталях, но главные проблемы, главные направления предстоящей работы видны уже сейчас.

Новая пятилетка прежде всего должна стать началом глубоких качественных изменений в производстве, пятилеткой решающего перелома в деле интенсификации всех отраслей нашего народного хозяйства. Современная материально-техническая база и система управления должны обрести новые, более высокие качества.

Не менее важно сейчас обеспечивать все более тесную взаимосвязь экономического, социального и духовного прогресса советского общества. Невозможно поднимать экономику на качественно новый уровень, не создавая необходимые для этого социальные и идеологические предпосылки. Равным образом невозможно решать назревшие проблемы развития социалистического сознания, не опираясь на прочный фундамент экономической и социальной политики.

Строить новый мир — это значит неустанно заботиться о формировании человека нового мира, о его идейно-нравственном росте. Именно под этим углом зрения, как известно, рассмотрел вопросы идеологической, массово-политической работы июньский Пленум ЦК. В соответствии с его установками партия будет добиваться, чтобы эта работа полностью отвечала характеру больших и сложных задач совершенствования развитого социализма.

Осмыслить эти задачи в их комплексе, наметить четкую долгосрочную стратегию их решения, показать связь наших текущих дел с коммунистической перспективой — вот что должна нам дать новая редакция партийной программы. Ее подготовке Центральный Комитет придает огромное значение.



Товарищи! Разрабатывая планы дальнейшего развития нашей страны, мы не можем не учитывать положения, складывающегося в мире. А оно сейчас, как вы знаете, сложное и напряженное. Тем большее значение приобретает в этих условиях верный курс партии и Советского государства в области внешней политики.

Борьба за дело прочного мира, свободы и независимости народов всегда была в центре внимания Юрия Владимировича Андропова. Под его руководством Политбюро ЦК и высшие органы нашей государственной власти формировали активную внешнюю политику, отвечающую этим благородным принципам. Политику, направленную на избавление человечества от угрозы мировой ядерной войны. Эта ленинская политика мира, основные черты которой на современном историческом этапе определены решениями последних съездов КПСС, отвечает коренным интересам советского народа, да, в сущности, и других народов мира. И мы решительно заявляем: от этой политики мы не отступим ни на шаг.

Совершенно ясно, товарищи, что успех дела сохранения и укрепления мира в значительной мере зависит от того, насколько велико будет влияние на мировой арене социалистических стран, насколько активны, целеустремленны и согласованны будут их действия. Наши страны кровно заинтересованы в мире. Во имя этой цели мы будем стремиться к расширению сотрудничества со всеми странами социализма. Всемерно развивая и углубляя сплоченность и сотрудничество со странами социалистического содружества — во всех сферах, включая, конечно, и такую важную сферу, как экономическая, — мы тем самым вносим большой вклад в дело мира, прогресса и безопасности народов.

Обращаясь к братским странам, мы говорим: в лице Советского Союза вы и впредь будете иметь надежного друга и верного союзника.

Одной из основ внешней политики нашей партии и Советского государства была и будет солидарность с народами, сбросившими ярмо колониальной зависимости и вступившими на путь самостоятельного развития. И особенно, конечно, с народами, которым приходится отражать атаки агрессивных сил империализма, создающего то в одном, то в другом районе мира опаснейшие очаги кровавого насилия и военных пожаров. Быть на стороне правого дела народов, выступать за устранение таких очагов — это сегодня тоже необходимое и важное направление борьбы за прочный мир на земле. Принципиальная позиция нашей партии в этих вопросах ясна, чиста и благородна, и ее мы будем придерживаться неуклонно.

Теперь об отношениях с капиталистическими странами. Великий Ленин завещал нам принцип мирного сосуществования государств с различным общественным строем. Мы этому принципу неизменно верны. Сейчас, в век ядерного оружия и сверхточных ракет, он необходим народам, как никогда ранее. К сожалению, некоторые руководители капиталистических стран, судя по всему, не отдадут себе в этом ясного отчета. Или не хотят отдавать.

Мы хорошо видим угрозу, которую создают сегодня для человечества безрассудные, авантюристические действия агрессивных сил империализма — и говорим об этом в полный голос, обращая на эту опасность внимание народов всей земли. Нам не требуется военное превосходство, мы не намерены диктовать другим свою волю, но сломать



достигнутое военное равновесие мы не позволим. И пусть ни у кого не остается ни малейших сомнений: мы и впредь будем заботиться о том, чтобы крепить обороноспособность нашей страны, чтобы у нас было достаточно средств, с помощью которых можно охладить горячие головы воинствующих авантюристов. Это, товарищи, очень существенная предпосылка сохранения мира.

Советский Союз как великая социалистическая держава полностью сознает свою ответственность перед народами за сохранение и укрепление мира. Мы открыты для мирного взаимовыгодного сотрудничества с государствами всех континентов. Мы за мирное решение всех спорных международных проблем путем серьезных, равноправных, конструктивных переговоров. СССР будет в полной мере взаимодействовать со всеми государствами, которые готовы практическими делами помогать уменьшению международной напряженности, создавать в мире атмосферу доверия. Иными словами, с теми, кто действительно будет вести дело не к подготовке войны, а к укреплению устоев мира. И мы считаем, что в этих же целях должны быть в полной мере использованы все имеющиеся рычаги, включая, конечно, и такой, как Организация Объединенных Наций, которая и создана была для сохранения и укрепления мира.

Товарищи, нас, советских коммунистов, искренне радует, что в борьбе за мирное будущее и прогресс человечества мы идем рука об руку с миллионами братьев по классу, с многочисленными отрядами мирового коммунистического и рабочего движения. Неизменно верные принципу пролетарского интернационализма, мы с горячей симпатией и глубоким уважением относимся к борьбе наших зарубежных товарищей за интересы и права трудящихся и видим свой долг в том, чтобы всемерно крепить связывающие нас узы.

Вот что хотелось бы сказать сегодня о линии нашей партии в международных делах. И мы уверены, что ее всей душой горячо поддерживает советский народ.

Товарищи!

Все свои достижения советские люди неразрывно связывают с деятельностью партии. Беззаветно преданная массам, партия пользуется полным доверием масс.

Только что в партийных организациях завершилась отчетно-выборная кампания. Она вновь показала высокий уровень сознательности и активности коммунистов. На руководящие посты избраны авторитетные, опытные, знающие люди.

В работе Пленума участвуют первые секретари крайкомов и обкомов партии. К вам, товарищи, хотелось бы обратиться особо. Центральный Комитет хорошо знает, как широк круг ваших обязанностей, ваших забот. Знает, как много от вас зависит в решении и наших текущих, ближайших и стратегических задач. Политбюро ЦК уверено, что вы сделаете все необходимое для обеспечения устойчивых темпов роста промышленного производства, успешного выполнения Продовольственной программы, развития трудовой активности масс, для реализации мер, направленных на подъем народного благосостояния. И тем самым — для повышения авангардной роли партии.

Любой выборный пост в нашей партии — пост ответственный. Избрание в партийный комитет надо рассматривать как своего рода кредит доверия, выданный членами партии своим товарищам. И это доверие должно быть оправдано самоотверженным трудом. Таков наказ участников прошедших собраний и конференций. Сейчас, на пороге выборов в Верховный Совет СССР, этот требовательный наказ партия передает и тем коммунистам, которые выдвинуты кандидатами в депутаты, войдут в высший орган государственной власти.

Неисчерпаемая сила советских коммунистов — в сплоченности их рядов. В полной мере эта сила раскрывается, когда, говоря словами Ленина, «мы все, члены партии, действуем как один человек».

Именно так дружно, сплоченно действует ленинский Центральный Комитет КПСС, его руководящее ядро — Политбюро ЦК. Это позволяет принимать выверенные, всесторонне взвешенные решения, ведущие к упрочению союза рабочего класса, крестьянства, интеллигенции, братской дружбы народов Союза ССР.

Подлинно партийная, деловая и творческая атмосфера, в создание которой так много сил вложил Юрий Владимирович Андропов, была и будет обязательным условием работы Центрального Комитета партии. Это — залог дальнейшего роста авторитета КПСС, успешного решения стоящих перед нами больших и сложных задач коммунистического созидания.

17. 837

კ. შატავის ს.ს. ს.ს.ს.
სახელმწიფო ბიბლიოთეკა
დირექტორის ადგილი

О Б Р А Щ Е Н И Е

ЦЕНТРАЛЬНОГО КОМИТЕТА КПКС,
ПРЕЗИДИУМА ВЕРХОВНОГО СОВЕТА СССР,
СОВЕТА МИНИСТРОВ СССР

К КОММУНИСТИЧЕСКОЙ ПАРТИИ, К СОВЕТСКОМУ НАРОДУ

Дорогие товарищи!

Коммунистическая партия Советского Союза, весь советский народ понесли тяжелую утрату. Оборвалась жизнь выдающегося деятеля ленинской партии и Советского государства, пламенного патриота социалистической Родины, неутомимого борца за мир и коммунизм Юрия Владимировича Андропова.

Его жизнь — образец беззаветного служения интересам партии и народа, великому делу Ленина. На всех постах, где по воле партии трудился Юрий Владимирович Андропов, он отдавал свои силы, знания, огромный жизненный опыт неуклонному осуществлению политики партии, борьбе за торжество коммунистических идей. Качества крупного политического руководителя ярко проявились во всей многогранной деятельности Ю. В. Андропова — на комсомольской работе и в организации партизанского движения в Карелии в годы Великой Отечественной войны, на ответственных участках партийной и дипломатической деятельности. Много труда вложил он в укрепление безопасности нашего государства.

Со всей силой выдающиеся способности и организаторский талант товарища Андропова — руководителя ленинского типа — раскрылись в его работе на постах Генерального секретаря ЦК КПКС и Председателя Президиума Верховного Совета СССР.

Короткий срок довелось Ю. В. Андропову возглавлять Центральный Комитет КПКС. Но за это время партия, следуя курсом XXVI съезда, творчески обогащая его, обеспечила уверенное продвижение страны на всех направлениях экономического и социального прогресса.

Важными вехами в жизни партии и народа, в укреплении их нерушимого единства стали ноябрьский (1982 г.), июньский и декабрьский (1983 г.) Пленумы ЦК КПКС. В решениях Пленумов, в выступлениях Ю. В. Андропова была развита и конкретизирована современная стратегия партии — стратегия совершенствования зрелого социализма.

В этот период усилия партии и народа были сконцентрированы на ускорении развития экономики, на улучшении управления народным хозяйством, укреплении партийной, государственной и трудовой дисциплины, повышении ответственности кадров, на развитии творческой активности масс.

Принятые партией меры подчинены одной цели — росту благосостояния советских людей, усилению могущества Советского государства. Во всем этом велики заслуги Юрия Владимировича Андропова.

Значителен вклад Ю. В. Андропова в развитие всестороннего сотрудничества стран социалистического содружества, в укрепление един-

ства и сплоченности международного коммунистического и рабочего движения, в поддержку борьбы народов за свободу и независимость.

Под его руководством ЦК КПСС и Советское государство последовательно и настойчиво осуществляли на международной арене ленинский внешнеполитический курс — курс на устранение угрозы термоядерной войны, на твердый отпор агрессивным проискам империализма, на упрочение мира и безопасности народов.

В эти скорбные дни коммунисты, весь советский народ еще теснее сплачивают свои ряды вокруг ленинского Центрального Комитета партии, Политбюро ЦК КПСС. Трудящиеся Советского Союза видят в Коммунистической партии своего испытанного, коллективного вождя, полны решимости беззаветно бороться за претворение в жизнь ее внутренней и внешней политики, выражающей коренные интересы народа. Ленинский курс партии непоколебим. Партия вооружена ясной и четкой программой действий, выработанной XXVI съездом КПСС, последующими Пленумами ее Центрального Комитета.

КПСС будет и впредь настойчиво и целеустремленно проводить линию на всемерную интенсификацию производства, ускорение научно-технического прогресса, усиление организованности и дисциплины, на неуклонный рост материального и духовного уровня жизни народа. Она будет крепить нерушимый союз рабочего класса, колхозного крестьянства и интеллигенции, братскую дружбу народов СССР, развивать социалистическую демократию, воспитывать людей в духе советского патриотизма и пролетарского интернационализма, преданности великим идеалам коммунизма.

В нынешней сложной, опасно обострившейся международной обстановке КПСС, Советское государство считают своим первейшим долгом последовательно отстаивать дело мира, проявлять выдержку и бдительность, решительно срывать авантюристические замыслы империализма, укреплять оборонную мощь страны.

Советский народ — убежденный противник решения спорных международных вопросов силой. Мир без войн — наш идеал. В борьбе за прочный мир вместе с нами — братские страны социализма, коммунистические и рабочие партии, борцы за национальное и социальное освобождение, широкие народные массы, выступающие за предотвращение термоядерной катастрофы.

Наша партия и государство будут и впредь твердо и неуклонно проводить в жизнь принципы мирного сосуществования государств с различным общественным строем. Мы желаем жить в мире со всеми странами, активно сотрудничать с теми правительствами и организациями, кто готов честно и конструктивно работать во имя мира.

Советский народ твердо знает: партия, Центральный Комитет, его руководящее ядро непоколебимо верны ленинскому знамени, делу Великого Октября. Партия свято дорожит доверием народа и считает высшей целью своей деятельности заботу о благе и счастье советских людей. Единство партии и народа было, есть и будет источником нашей силы.

В памяти коммунистов, всех советских людей Юрий Владимирович Андропов навсегда останется как человек, беспредельно преданный учению Маркса — Энгельса — Ленина, принципиальный и скромный, близкий к людям труда, чуткий к их нуждам и заботам, умеющий подчинить все интересам социалистической Отчизны.

Центральный Комитет Коммунистической партии Советского Союза, Президиум Верховного Совета СССР, Совет Министров СССР выражают глубокую уверенность в том, что коммунисты, все советские люди с новой силой проявят свою классовую сознательность и организованность, свои высокие коллективистские качества, целеустремленным самоотверженным трудом обеспечат выполнение народнохозяйственных планов и социалистических обязательств, дальнейший расцвет нашей великой Родины.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.54

Ф. И. БРОУЧЕК

ОСНОВНЫЕ МЕХАНИЗМЫ СОРБЦИИ И ДЕСОРБЦИИ В КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЬНО-СОРБЦИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЛИГАНДАМИ АНИОНИТАХ

Механизмы сорбции и десорбции являются важными составными частями физико-химических основ соответствующих видов хроматографии.

Ранее на примере хроматографических систем $M^{z+}-RL$ и $M^{z+}-R_2H_2Y$ были выведены уравнения, описывающие механизмы сорбции и десорбции в означенных системах [1].

В данной статье в виде уравнений соответствующих реакций приводятся разработанные нами общие схемы механизмов сорбции и десорбции в основных комплексобразовательно-сорбционных хроматографических системах, в которых в качестве модифицированных нехелатообразующими или хелатообразующими лигандами сорбентов используются монофункциональные высокоосновные аниониты.

В приведенных ниже хроматографических системах и уравнениях:

M^{z+} — гидратированный (сольватированный) катион металла,

R^+ — макрокатион матрицы анионита,

L^{n-} — нехелатообразующий лиганд-модификатор,

L^0 — нейтральный лиганд,

m — координационное число нехелатного комплекса,

X^{m-} — хелатообразующий лиганд-модификатор,

$H_pL^{(n-p)-}$ — доминирующая протонированная форма нехелатообразующего лиганда при данном значении pH ,

$H_pX^{(m-p)-}$ — доминирующая протонированная форма хелатообразующего лиганда при данном значении pH ,

K_y — константа устойчивости комплекса,

K_p — коэффициент распределения,

A^{q-} — анион, сопутствующий сорбируемому катиону в растворе (или анион десорбента).

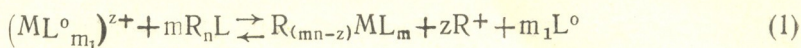
1. ОСНОВНЫЕ МЕХАНИЗМЫ СОРБЦИИ

1.1. Сорбция катионных комплексов

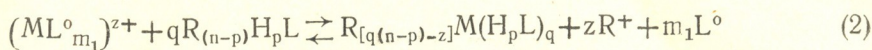
1.1.1. Сорбция катионных комплексов с нейтральными лигандами

(При условиях: K_y катионного комплекса в хроматографируемом растворе меньше K_y сорбируемого комплекса металла с лигандом-модификатором).

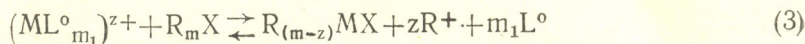
При $m > z$:



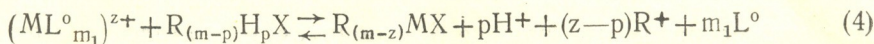
При $n > p$; $(n - p) > z$; $q(n - p) > z$:



При $m > z$:



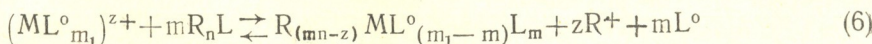
При $z \geq p$; $m > p$; $m > z$:



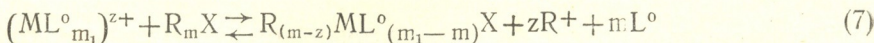
При $z < p$; $m > p$; $m > z$:



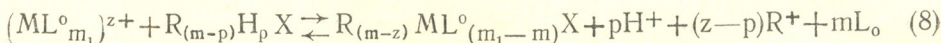
При $m < m_1$; $mn > z$:



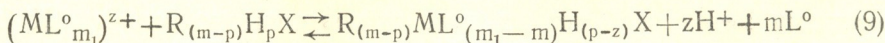
При $m < m_1$, $m > z$:



При $m < m_1$; $z \geq p$; $m > p$; $m > z$; $p > 0$:



При $m < m_1$; $z < p$; $m > p$; $m > z$; $p > 0$:

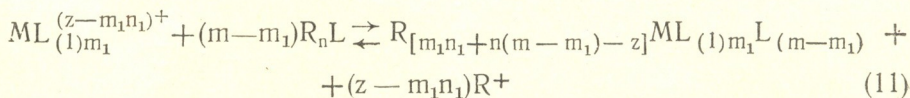
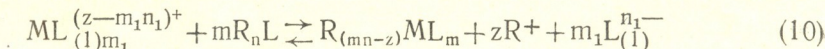


1.1.2. Сорбция координационно ненасыщенных катионных комплексов

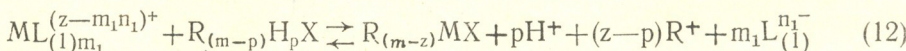
(При условиях: K_y катионного комплекса в хроматографируемом растворе меньше K_y сорбируемого комплекса).

В приведенных в этом разделе и далее уравнениях опущены гидратирующие (сольватирующие) лиганды L° .

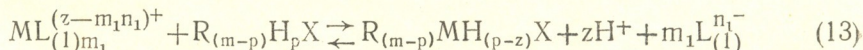
При $z > m_1n_1$; $m_1 < m$; $n_1 \neq n$:



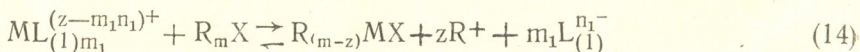
При $z \geq p$; $z > m_1n_1$; $m > p$; $p > 0$:



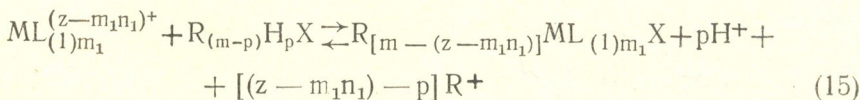
При $z < p$; $z > m_1n_1$; $m > p$; $p > 0$:



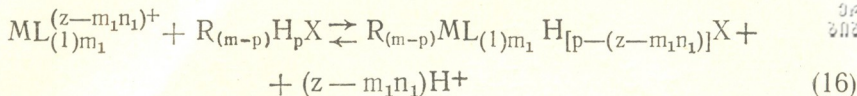
При $z < n$; $z > m_1n_1$; $p = 0$:



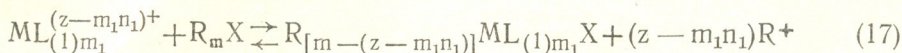
При $z > m_1n_1$; $m > p$; $m > (z - m_1n_1)$; $(z - m_1n_1) \geq p$; $p > 0$:



При $z > m_1 n_1$; $m > p$; $m > (z - m_1 n_1)$; $(z - m_1 n_1) < p$; $p > 0$:



При $z > m_1 n_1$; $m > (z - m_1 n_1)$; $p = 0$:



При условиях, когда K_y катионного комплекса в хроматографируемом растворе равна или больше K_y сорбируемого комплекса металла, сорбция катионных комплексов в рассмотренных в разделе 1.1 хроматографических системах не будет иметь места.

В рассмотренных выше хроматографических системах одновременно с комплексообразовательной сорбцией катионных комплексов на модифицированных лигандами анионитах будет иметь место анионообменная сорбция сопутствующих этим катионам анионов, которые будут оказывать конкурирующее влияние и десорбирующее действие в процессе сорбции указанных катионных комплексов. Поэтому сорбцию сопутствующих анионов следует рассматривать как существенный фактор, влияющий на процесс формирования и перемещения по хроматографической колонке зон сорбции как отдельных катионов, так и их смесей.

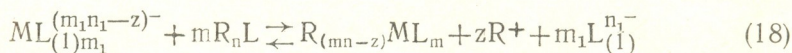
Степень конкурирующего влияния указанных анионов и их отрицательного действия на сорбционную емкость модифицированных лигандами анионитов по ионам сорбируемых по комплексообразовательному механизму металлов будет зависеть от соотношения величин K_p этих анионов, K_p анионов-лигандов и K_p сорбируемых комплексных анионов в конкретных хроматографических системах.

1.2. Сорбция анионных комплексов

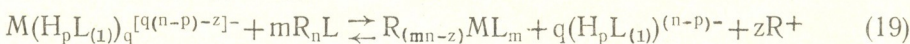
1.2.1. Сорбция координационно насыщенных анионных комплексов

(При условиях: K_y комплекса в хроматографируемом растворе меньше K_y сорбируемого комплекса с лигандом-модификатором).

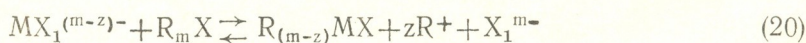
При $m_1 n_1 > z$; $mn > z$; $m_1 = m$; $n_1 = n$:



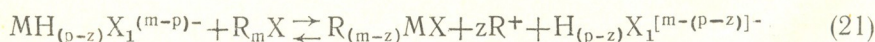
При $n > p$; $q(n-p) > z$; $mn > z$:



При $m > z$:



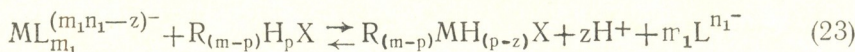
При $m > p$; $m > (r - z)$; $p > z$:



При $m > p$; $m > z$; $z \geq p$; $p > 0$; $m_1 n_1 > z$:



При $m > p$; $m > z$; $z < p$; $p > 0$; $m_1 n_1 > z$:



При $m_1 n_1 > z$; $m > z$; $p = 0$:

$$ML_{m_1}^{(m_1 n_1 - z)^-} + R_m X \rightleftharpoons R_{(m-z)} MX + m_1 L^{n_1^-} + z R^+ \quad (24)$$

При $q(n-p) > z$; $m > z$; $n > p$;

$$M(H_p L)_q^{[q(n-p)-z]^-} + R_m X \rightleftharpoons R_{(m-z)} MX + z R^+ + q H_p L^{(n-p)^-} \quad (25)$$

При $m_1 n > z$; $m > z$:

$$MX^{(m-z)^-} + m_1 R_n L \rightleftharpoons R_{(m_1 n - z)} ML_{m_1} + z R^+ + X^{m-} \quad (26)$$

При $m > p$; $p > z$; $m > (p-z)$:

$$MH_{(p-z)} X^{(m-p)^-} + m R_n L \rightleftharpoons R_{(mn-z)} ML_m + z R^+ + H_{(p-z)} X^{[m-(p-z)]^-} \quad (27)$$

При $m_1 + m_2 = m$; $n_1 \neq n_2$; $(m_1 + m_2) n_1 > z$; $(m_1 n_1 + m_2 n) > z$:

$$n ML_{(1)(m_1+m_2)}^{[(m_1+m_2)n_1-z]^-} + [(m_1 n_1 + m_2 n) - z] R_n L \rightleftharpoons \\ \rightleftharpoons n R_{[(m_1 n_1 + m_2 n) - z]} ML_{(1)m_1} L_{m_2} + n m_2 L_{(1)}^{n_1^-} + (m_1 n_1 - z) L^{n-} \quad (28)$$

При $m_1 n_1 > z$; $m > p$; $m_1 > m_2$; $(m_2 n_1 + m) > z$; $(m_1 n_1 + p) > z$; $p > 0$:

$$(m-p) ML_{m_1}^{(m_1 n_1 - z)^-} + [(m_2 n_1 + m) - z] R_{(m-p)} H_p X \rightleftharpoons \\ \rightleftharpoons (m-p) R_{[(m_2 n_1 + m) - z]} ML_{m_2} X + (m-p)(m_1 - m_2) L^{n_1^-} + \\ + [(m_2 n_1 + m) - z] \cdot p H^+ + [(m_2 n_1 + p) - z] X^{m-} \quad (29)$$

При $m_1 n_1 > z$; $m > n$; $m_1 > m_2$; $(m_2 n_1 + m) > z$; $(m_1 n_1 + m) > z$; $p = 0$:

$$m ML_{m_1}^{(m_1 n_1 - z)^-} + [(m_2 n_1 + m) - z] R_m X \rightleftharpoons m R_{[(m_2 n_1 + m) - z]} ML_{m_2} X + \\ + m(m_1 - m_2) L^{n_1^-} + (m_2 n_1 - z) X^{m-} \quad (30)$$

При $m_1 n_1 > z$; $m > p$; $m_1 > m_2$; $(m_2 n_1 + m) > p$; $m > p$; $p > z$:

$$(m-p) ML_{m_1}^{(m_1 n_1 - z)^-} + [(m_2 n_1 + m) - p] R_{(m-p)} H_p X \rightleftharpoons \\ \rightleftharpoons (m-p) R_{[(m_2 n_1 + m) - p]} MH_{(p-z)} L_{m_2} X + (m-p)(m_1 - m_2) L^{n_1^-} + \\ + m_2 n_1 X^{m-} + [m_2 n_1 p + (m-p)z] H^+ \quad (31)$$

При $m_1 n_1 > z$; $m > z$; $m_1 > m_2$; $(m_2 n_1 + m) > z$; $p = z$:

$$(m-z) ML_{m_1}^{(m_1 n_1 - z)^-} + [(m_2 n_1 + m) - z] R_{(m-z)} H_z X \rightleftharpoons \\ \rightleftharpoons (m-z) R_{[(m_2 n_1 + m) - z]} ML_{m_2} X + (m-z)(m_1 - m_2) L^{n_1^-} + \\ + m_2 n_1 X^{m-} + [m_2 n_1 z + (m-z)z] H^+ \quad (32)$$

При $m > z$; $(m_1 n + m) > z$:

$$n MX^{(m-z)^-} + [(m-z) + m_1 n] R_n L \rightleftharpoons n R_{[(m-z) + m_1 n]} ML_{m_1} X + (m-z) L^{n-} \quad (33)$$

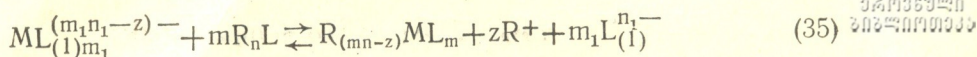
1.2.2. Сорбция координационно ненасыщенных анионных комплексов

(При условиях: K_y комплекса в хроматографируемом растворе меньше K_y сорбируемого комплекса с лигандом-модификатором).

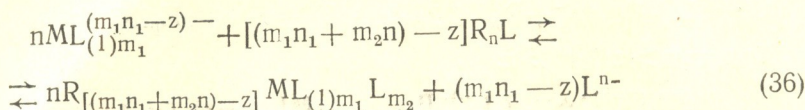
При $m_1 < m$; $m_1 n > z$; $mn > z$:

$$n ML_{m_1}^{(m_1 n - z)^-} + (mn - z) R_n L \rightleftharpoons n R_{(mn-z)} ML_m + (m_1 n - z) L^{n-} \quad (34)$$

При $m_1 < m$; $m_1 n_1 > z$; $n_1 \neq n$:



При $m_1 + m_2 = m$; $(m_1 n_1 + m_2 n) > z$; $m_1 n_1 > z$; $n_1 \neq n$:

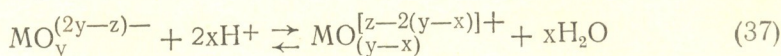


Механизм сорбции координационно ненасыщенных анионных комплексов описывается также уравнениями (18), (19), (22) — (25) и (28) — (33) при условиях: $q < m$; $m_1 < m$; $m_2 < m$; $(m_1 + m_2) < m$.

При условиях, когда K_y анионного комплекса в хроматографируемом растворе равна или больше K_y сорбируемого комплекса с лигандом-модификатором, все рассмотренные выше анионные комплексы будут сорбироваться на модифицированных лигандами анионитах только по механизму анионного обмена между этими комплексами в хроматографируемом растворе и лигандами-модификаторами. При этих же условиях по этому же механизму будут сорбироваться оксо- и гидроксо-анионы, не изменяющие свой состав при данных величинах рН хроматографируемых растворов.

1.2.3. Сорбция некоторых оксоанионов из кислых растворов

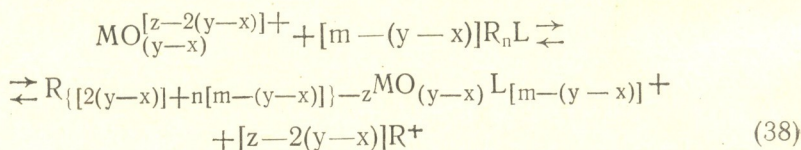
С учетом склонности некоторых оксоанионов (вольфрамов, молибдатов и др.) к образованию в кислых растворах оксокатионов за счет сдвига вправо равновесия:



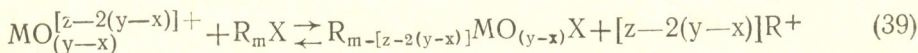
[при $2y > z$; $y > x$; $z > 2(y-x)$]

с последующей сорбцией образующихся по этому уравнению оксокатионов на модифицированных лигандами анионитах по схемам:

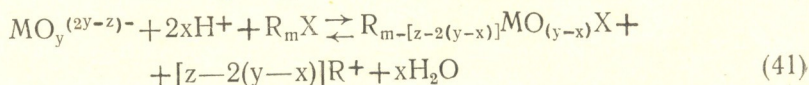
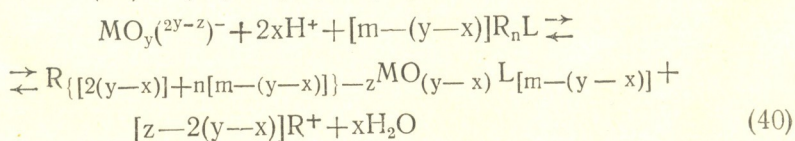
При $z > (2y-x)$; $m > (y-x)$; $\{[2(y-x)] + n[m-(y-x)]\} > z$; $y > x$;



При $z > (2y-x)$; $m > [z-2(y-x)]$; $y > x$:

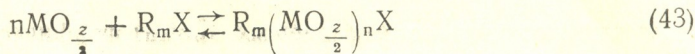
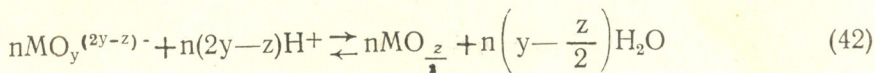


механизм комплексообразовательной сорбции таких оксоанионов из кислых растворов на модифицированных лигандами анионитах (при условиях: K_y оксоаниона в хроматографируемом растворе меньше K_y комплекса сорбируемого оксокатиона с лигандом-модификатором) может быть представлен схемами, получаемыми при попарном суммировании уравнений (37) и (38) и (37) и (39):

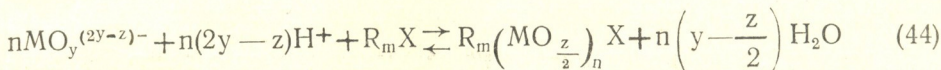


С учетом образования некоторыми оксоанионами (молибдатами, вольфраматами и др.) в кислых средах с хелатообразующими лигандами ми одноядерных или двухядерных комплексов, включающих молекулы оксидов соответствующих металлов, механизм сорбции таких оксоанионов может быть представлен схемами:

При $2y > z$; $n = 1 \div 2$:



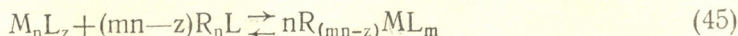
Суммируя уравнения (42) и (43), получаем общую схему такого механизма сорбции:



1.3. Комплексообразовательная сорбция молекул

Условия: 1. Наличие в хроматографируемом растворе солей, гидроксидов или слабо диссоциированных нейтральных комплексов сорбируемого металла, содержащих одноименные или разноименные с модифицированным анионитом лиганды. 2. Константы диссоциации этих соединений должны быть больше K_y^{-1} сорбируемых в фазе анионита анионных комплексов соответствующих металлов.

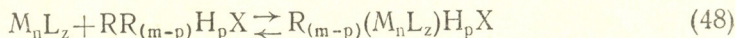
При $mn > z$; $m > z$; $n \leq z$:



При $m > z$; $n \leq z$:



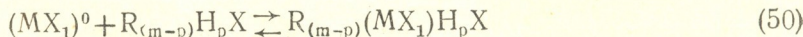
При $m > p$:



При $z = m_1$:



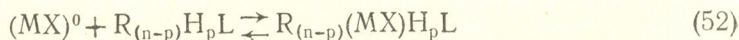
При $m > p$; $z = m_1$:



При $z = m$:



При $n > p$; $z = m$:



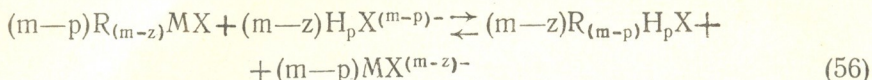
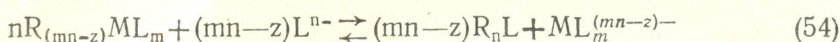
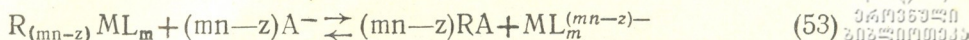
2. ОСНОВНЫЕ МЕХАНИЗМЫ ДЕСОРБЦИИ

2.1. Элютивный механизм десорбции

2.1.1. Элюирование некомплексообразующими анионами A^{q-} или анионами-модификаторами

Условия: 1. Элюент химически не взаимодействует с десорбируемыми комплексами. 2. K_p комплекса в фазе сорбента больше K_p анионов элюента.

При $mn > z$; $m > z$; $m > p$; $q = 1$:

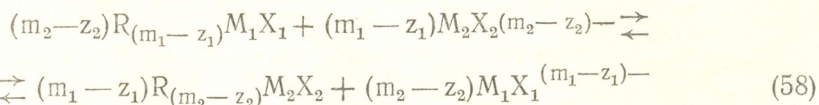
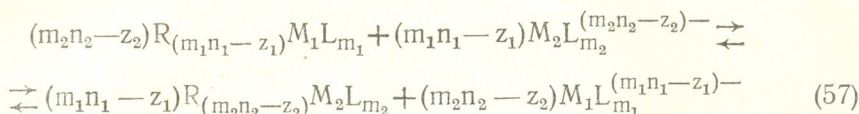


Механизм элюирования оксо-, гидроксо- и протонированных анионных комплексов в рассматриваемых хроматографических системах описывается соответствующими уравнениями анионного обмена, аналогичными уравнениям (53) — (56).

2.1.2. Элюирование анионными комплексами

Условия: 1. Элюент химически не взаимодействует с десорбируемыми комплексами. 2. K_y и K_p анионного комплекса в составе элюента меньше K_y и K_p десорбируемого комплекса в фазе анионита.

При $m_1n_1 > z_1$; $m_2n_2 > z_2$; $m_1 > z_1$; $m_2 > z_2$:



Аналогичными уравнениями анионного обмена могут быть также описаны механизмы данного вида элюирования при различных сочетаниях составов элюируемых и элюирующих анионных комплексов.

2.2. Вытеснительный механизм десорбции

2.2.1. Десорбция некомплексообразующими анионами A^{q-} без разрушения десорбируемых анионных комплексов

Условия: 1. Десорбент химически не взаимодействует с десорбируемыми комплексами. 2. K_p комплекса в фазе сорбента меньше K_p анионного десорбента.

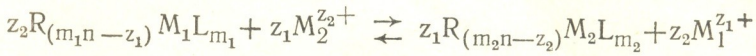
Схемы десорбции анионных комплексов по такому механизму описываются уравнениями анионного обмена, аналогичными уравнениям (53) и (55). Роль анионов A^{q-} в этих схемах могут играть анионы кислот или гидроксил-ионы, входящие в состав десорбента.

Десорбирующее действие по вытеснительному механизму могут также оказывать анионы, сопутствующие катионам в хроматографируемых растворах при сорбции по механизмам, описываемым уравнениями (1) — (17), при условиях, когда K_p этих анионов больше K_p сорбируемых комплексных анионов. Этот фактор следует учитывать при рассмотрении вопросов формирования и перемещения зон сорбции в соответствующих хроматографических системах.

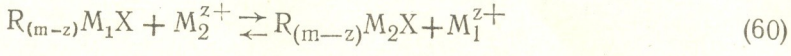
2.2.2. Десорбция катионами-вытеснителями

Условия: Константа устойчивости (K_{y2}) комплекса катиона-вытеснителя ($M_2^{z_2+}$) с лигандом-модификатором в фазе анионита больше константы устойчивости (K_{y1}) комплекса катиона $M_1^{z_1+}$ с тем же лигандом, сорбированного в фазе анионита.

При $m_1z_2 = m_2z_1$; $m_1n > z_1$; $m_2n > z_2$:



При $z_1 = z_2 = z$; $m > z$:



Аналогичными уравнениями квазикатионного обмена могут быть описаны схемы механизмов десорбции данного вида при различных сочетаниях составов вытесняемых и вытесняющих катионов (катионные комплексы с нейтральными лигандами, оксо- и гидроксокатионы, координационно ненасыщенные комплексы и др.).

Такой механизм десорбции является одним из основных факторов, обуславливающих формирование и перемещение зон сорбции отдельных металлов при сорбции и разделении двух или более катионов в комплексообразовательно-сорбционных хроматографических системах.

2.2.3. Десорбция анионными комплексами

Условия: K_y анионного комплекса в составе десорбента больше K_y десорбируемого из фазы анионита комплекса.

Механизм десорбции данного вида может быть описан уравнениями анионного обмена, аналогичными уравнениями (57) и (58), при различных сочетаниях составов десорбируемых и десорбирующих анионных комплексов.

Такой механизм десорбции может также оказывать влияние на формирование и перемещение зоны сорбции при наличии в хроматографируемом растворе анионных комплексов, сопутствующих сорбируемому по комплексообразовательному механизму катионам (при соблюдении указанного выше условия).

2.2.4. Десорбция нейтральными или анионными лигандами с разрушением сорбированных в фазе анионита комплексов

Условия: 1. Нейтральные или анионные лиганды в составе десорбента химически взаимодействуют с десорбируемыми анионными комплексами.

2. K_y образующихся при этом катионных комплексов больше K_y анионных комплексов, сорбированных в фазе анионита.

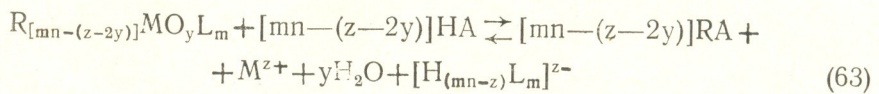
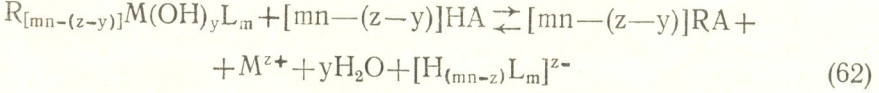
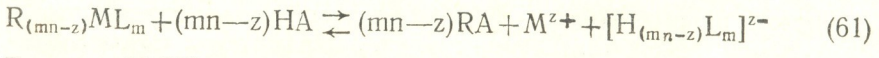
Механизм десорбции данного вида может быть описан схемами, обратными уравнениям (1) — (10) и (12) — (14).

2.2.5. Десорбция кислотами с разрушением комплексов

Условия: 1. Кислота (H_qA) химически взаимодействует с десорбируемыми комплексами с их разрушением. 2. Анион кислоты A^{q-} не образует с десорбируемыми ионами металлов анионные комплексы.

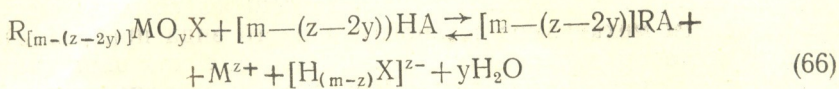
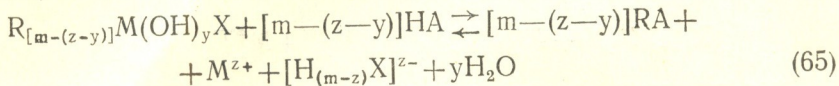
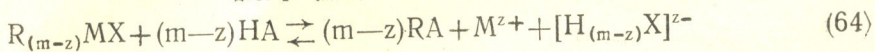
При $mn > z$; $mn > (z-y)$; $q=1$; $K_pA^- > K_p[H_{(mn-z)}L_m]^{z-}$;

$$K_{\text{дисс}}[H_{(mn-z)}L_m]^{z-} < K_y^{-1}[ML_m]^{(mn-z)-}$$



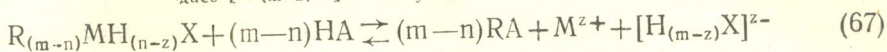
При $m > z$; $m > (z - y)$; $z > 2y$; $q = 1$; $K_p A^- > K_p [H_{(m-z)} X]^{z-}$;

$$K_{\text{дущ}} [H_{(m-z)} X]^{z-} < K_y^{-1} [MX]^{(m-z)-}$$

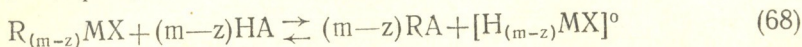


При $m > n$; $n > z$; $m > z$; $q = 1$; $K_p A^- > K_p [H_{(m-z)} X]^{z-}$;

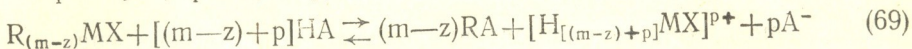
$$K_{\text{дущ}} [H_{(m-z)} X]^{z-} < K_y^{-1} [MH_{(n-z)} X]^{(m-n)-}$$



При $m > z$; $q = 1$; сильноокислая среда:



При $m > z$; $q = 1$; $(m+p) > z$; сильноокислая среда:



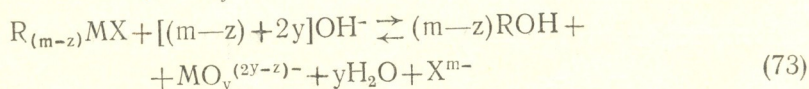
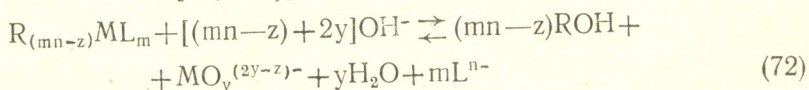
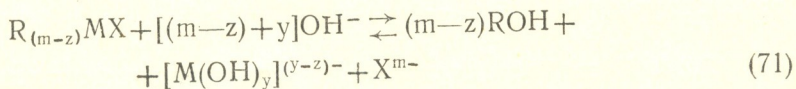
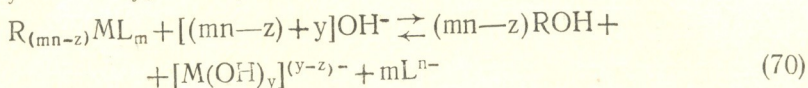
Помимо разрушения комплексов по приведенным выше схемам, десорбирующее действие кислот при их определенных концентрациях (рН) может также проявляться в снижении K_y сорбированных комплексов и в их последующей десорбции по вытеснительному или элютивному механизму.

2.2.6. Десорбция щелочами с разрушением комплексов

Условия: 1. Щелочи химически взаимодействуют с десорбируемыми комплексами с их разрушением. При этом образуются гидроксо- или оксоанионы.

При $mn > z$; $y > z$; $m > z$; $K_p OH^- > K_p L^{n-}$, X^{m-} , $M(OH)_y^{(y-z)-}$,

$$MO_y^{(2y-z)-}; K_y [M(OH)_y]^{(y-z)-} > K_y [ML_m]^{(mn-z)-}, [MX]^{(m-z)-}:$$

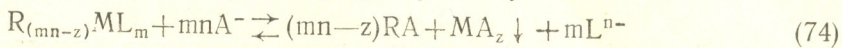


2.3. Десорбция с предварительным разрушением комплексов в фазе анионитов с образованием труднорастворимых соединений

Условия: 1. Соответствующий реагент, содержащий ион-осадитель A^{q-} , химически взаимодействует с десорбируемым комплексом, разрушая его с образованием труднорастворимого соединения в фазе сорбента.

2. ПР осадка $< K_y^{-1}$ десорбируемого комплекса.

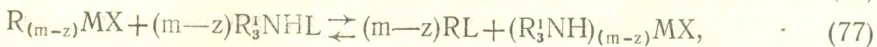
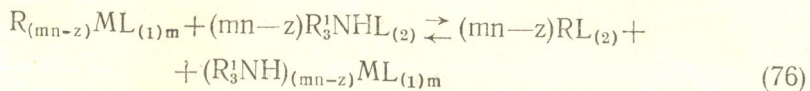
При $mn > z$; $q = 1$; $K_p A^- > K_p L^{n-}$; $K_p A^- > K_p X^{m-}$; $m > z$:



Образовавшиеся в фазе сорбента по уравнениям (74) или (75) осадки далее могут быть растворены действием соответствующих реагентов с одновременной или последующей десорбцией продуктов растворения.

2.4. Экстракционный механизм десорбции

Десорбция анионных комплексов из анионитов может быть осуществлена также по экстракционному механизму с помощью жидких анионообменников по схемам:



где R_3^1NHL — жидкий анионообменник.

Как видно из приведенных выше схем, в комплексообразовательно-сорбционной хроматографии на модифицированных лигандами анионитах основным физико-химическим фактором, определяющим механизм и эффективность сорбции и десорбции и влияющим на процессы формирования первичных хроматограмм и передвижения сорбционных зон ионов отдельных металлов или их смесей, является различие в устойчивости (т. е. в величинах K_y) комплексов, вводимых в конкретную хроматографическую систему, а также образующихся или разрушающихся в фазе модифицированных лигандами анионитов в данной системе.

Эти схемы, учитывающие состав и устойчивость сорбируемых и десорбируемых комплексов и других соединений или ионов в хроматографируемом растворе и в фазе сорбента, а также химизм процессов сорбции и десорбции, позволяют теоретически обоснованно прогнозировать и целенаправленно использовать или варьировать сходства и различия в механизме и эффективности процессов сорбции и десорбции смесей ионов конкретных металлов в конкретных комплексообразовательно-сорбционных хроматографических системах для разработки новых эффективных методов разделения и концентрирования металлов при анализе сложных природных и синтетических объектов.

Все изложенное выше обуславливает актуальность и перспективность дальнейшего развития исследований в области теории и практики комплексообразовательно-сорбционной хроматографии на модифицированных лигандами анионитах.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Ф. И. Броучек. Известия АН ГССР, серия химическая, 1976, т. 2, № 4, с. 295.

სორბციის და დესორბციის ძირითადი მექანიზმები ლიგანდებით მოდიფიცირებულ ანიონიტებზე კომპლექსფორმირებულ-სორბციულ ქრომატოგრაფიაში

რეზიუმე

შემუშავებულია და აღწერილია სორბციის და დესორბციის ძირითადი სქემები ლიგანდებით მოდიფიცირებულ მაღალფუძიან მონოფუნქციონალურ ანიონიტებზე.

ეს სქემები ითვალისწინებენ სორბირებული და დესორბირებული კომპლექსებისა და სხვა ნაერთების ან იონების შედგენილობას და მდგრადობას ქრომატოგრაფირებულ ხსნარში და სორბენტის ფაზაში, სორბციის და დესორბციის პროცესების ქიმიზმს და იძლევიან საშუალებას კონკრეტულ ქრომატოგრაფიულ სისტემებში კონკრეტული ლითონების ნარეგების სორბციის და დესორბციის პროცესების მექანიზმების და ეფექტურობის თეორიულად დასაბუთებულ პროგნოზირებას და მიზანდასახულ გამოყენებას ან ვარირებას ამ ლითონების დაცილების ახალი მეთოდების შემუშავებისათვის.

F. I. BROUCHEK

THE MAIN MECHANISMS OF SORPTION AND DESORPTION IN COMPLEXFORMING-SORPTION CHROMATOGRAPHY ON MODIFIED BY LIGANDS ANIONITES

S u m m a r y

The schemes of the main mechanisms of sorption and desorption on the modified by ligands highly—basic anionites were worked out and described.

These schemes consider for the composition and stability of sorbed and desorbed complexes and other compounds or ions in chromatographed solution and in sorbent phase, as well as chemism of sorption and desorption processes.

They allow theoretically well—grounded prognosis and purposeful use or variety of likeness and differences in mechanism and effectiveness of sorption and desorption processes in ion—mixtures of concrete metals in complexforming-sorption chromatographic systems for working out the new effective methods of separation and concentration of metals when analysing complex natural and synthetic objects.

УДК 546.681.3.32 181

М. А. АВАЛИАНИ, И. В. ТАНАНАЕВ, Н. Н. ЧУДИНОВА Т. К. ДЖАШИАШВИЛИ

ИССЛЕДОВАНИЕ ДВОЙНЫХ ФОСФАТОВ НАТРИЯ-ГАЛЛИЯ

Синтез конденсированных фосфатов натрия-галлия описан в работе [1]. $\text{NaGa}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2$, $\text{NaGaP}_4\text{O}_{12}$ и NaGaP_2O_7 получены в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ в области температур 420—770 К. Форма аниона в выделенных фосфатах установлена методом хроматографии на бумаге. Хроматографирование проводили восходящим методом с использованием кислого растворителя Пфренгле [2] после разложения катионитом в Н-форме или сульфидом натрия.

Индивидуальность синтезированных ди- и трифосфатов надежно доказана методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии. Рентгенограммы получены на дифрактометре ДРОН-1 (CuK_α — излучение); ИК-спектры сняты на спектрофотометре UR-20 (образцы растирали с вазелиновым маслом).

Рентгенографические данные $\text{NaGa}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2$, $\text{NaGaP}_4\text{O}_{12}$ и NaGaP_2O_7 приведены в табл. 1. Сравнение этих данных с соответствующими характеристиками для $\text{MGa}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2$, $\text{MGa}(\text{PO}_3)_4$ и MGaP_2O_7 (где М — щелочные металлы) показало, что двойные, кислый и средний дифосфаты натрия-галлия, а также двойной циклотетрафосфат $\text{NaGaP}_4\text{O}_{12}$ имеют индивидуальные дифрактограммы.

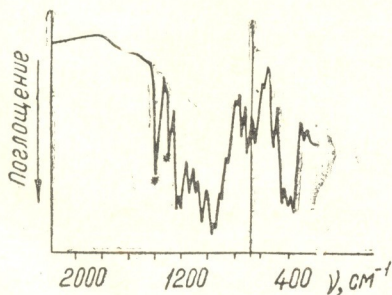


Рис. 1. ИК-спектр поглощения $\text{NaGaP}_4\text{O}_{12}$

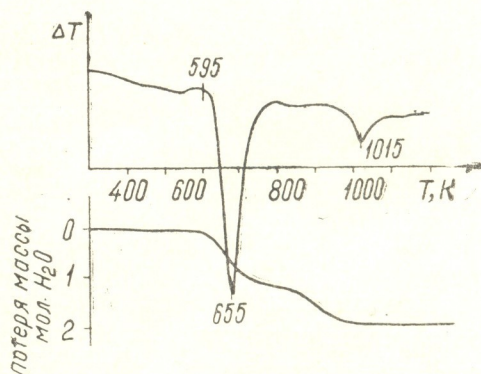


Рис. 2. Термогравиграмма $\text{NaGa}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2$

В ИК-спектре поглощения двойного циклотетрафосфата натрия-галлия $\text{NaGaP}_4\text{O}_{12}$ (рис. 1) в области валентных колебаний фосфор — кислород имеется дублет при 710, 750 см^{-1} ($\nu_s \text{PO}_4$) интенсивная линия с плечом при 980 ($\nu_{as} \text{PO}_4$) и 1010 см^{-1} , ряд линий при 1090, 1100, 1145, 1200 см^{-1} , относящийся к $\nu_{s,as} \text{PO}_4$, а также линии при 1265 и 1295 см^{-1} . Максимумы полос поглощения приведены в табл. 2.

Таблица 1

Рентгенографические характеристики двойных фосфатов натрия-галлия

NaGa(H ₂ P ₂ O ₇) ₂		NaGaP ₄ O ₁₂		NaGaP ₂ O ₇	
I, %	d _α , Å	I, %	d _α , Å	I, %	d _α , Å
100	8,50	10	8,50	8	7,68
20	6,33	8	7,13	8	7,07
22	6,30	23	6,65	76	6,62
22	4,25	8	5,75	3	6,15
9	4,16	20	5,22	8	5,68
17	4,04	8	4,71	40	5,34
12	3,97	25	4,43	76	5,05
17	3,52	30	4,27	3	4,75
3	3,32	49	3,94	7	4,48
8	3,17	15	3,80	5	4,35
18	3,19	8	3,65	25	3,90
50	3,10	5	3,53	58	3,79
30	3,00	16	3,35	40	3,35
9	2,84	5	2,29	60	3,26
7	2,77	5	3,14	100	3,11
8	2,60	10	3,08	90	2,90
7	2,54	100	3,03	19	2,53
4	2,51	20	2,85	4	2,42
4	2,19	10	2,76	8	2,34
7	2,16	10	2,63	39	2,34
12	2,12	3	2,56	8	2,23
3	2,00	7	2,48	9	2,05
3	1,97	3	2,40	10	1,99
5	1,95	29	2,32	10	1,93
3	1,90	16	2,20	8	1,90
10	1,86	5	2,14	11	1,81
5	1,77	3	2,13	15	1,75
3	1,75	3	2,05	18	1,68
5	1,69	3	1,87	4	1,54
7	1,60	6	1,85	8	1,52

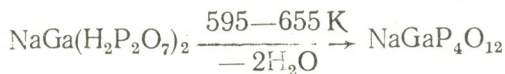
Таблица 2

Частоты в ИК-спектре поглощения NaGaP₄O₁₂

1295 с.	1010 о. с.	575 пл.
1265 ср.	980 пл.	575 с.
1200 ср.	800 о. сл.	550 пл.
1150 ср.	798 сл.	520 сл.
1100 ср.	760 ср.	502 сл.
1090 с.	710 ср.	485 сл.

Представляло интерес изучить поведение синтезированных фосфатов в условиях нагревания. С этой целью нами проведены физико-химические исследования с применением методов термогравиметрии, рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, хроматографии на бумаге.

Дегидратация NaGa(H₂P₂O₇)₂ происходит при 595—655 К (рис. 2). Наблюдаемый при ~ 1015 К эндоэффект соответствует плавлению продукта дегидратации. Дифрактограмма образца, нагретого выше температуры эндоэффекта, идентична дифрактограмме NaGaP₄O₁₂, полученного из расплавов. Это дает основание полагать, что термическая дегидратация сопровождается конденсацией аниона согласно схеме:



Хроматографическое исследование продукта дегидратации показало наличие в образце циклотетрааниона — $\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-} \cdot \text{NaGaP}_4\text{O}_{12}$ плавится при 1015 К (рис. 3). Выделенный в системе NaGaP_2O_7 плавится конгруэнтно при температуре ~ 1190 К (рис. 4).

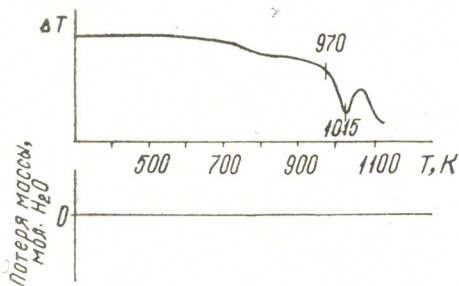


Рис. 3. Термогравиграмма $\text{NaGaP}_4\text{O}_{12}$

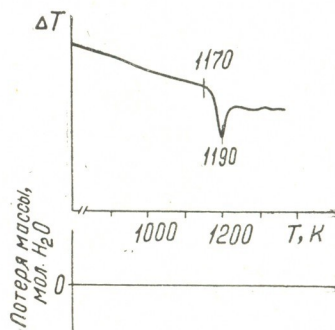


Рис. 4. Термогравиграмма NaGaP_2O_7

Таким образом, при изучении системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ в области температур 420—770 К нами установлено образование двойных конденсированных фосфатов $\text{NaGa}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2$, $\text{NaGaP}_4\text{O}_{12}$ и NaGaP_2O_7 . Индивидуальность выделенных фосфатов доказана с помощью рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, термогравиметрии, бумажной хроматографии.

Институт общей и неорганической
химии им. Курнакова АН СССР
Институт неорганической химии и
электрохимии АН ГССР

Поступило 05.03.1983

მ. ავალიანი, ი. ტანანაშვილი, ნ. ჩუღინოვა, თ. ჯაფარიანი

ნატრიუმ-გალიუმის ორმაგი ფოსფატების გამოკვლევა

რეზიუმე

შესწავლილია მრავალკომპონენტური სისტემა $\text{Na}_2\text{O}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ ტემპერატურულ ინტერვალში 420—770 К. მიღებულია ორმაგი კონდენსირებული ფოსფატები $\text{NaGa}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2$, $\text{NaGaP}_4\text{O}_{12}$ და NaGaP_2O_7 , რომლებიც გამოკვლეულია რენტგენოფაზური ანალიზის, ი. წ. სპექტროსკოპიის, თერმოგრაფიკული, ქალადის ქრომატოგრაფიის მეთოდების მეშვეობით. მოყვანილია აღნიშნული ნაერთების რენტგენოგრაფიები და რენტგენოგრაფიული მახასიათებლები, აგრეთვე ი. წ. სპექტრები და თერმოგრაფიები.

THE INVESTIGATION OF SODIUM-GALLIUM BINARY PHOSPHATES

S u m m a r y

The binary condensed phosphates $\text{NaGa}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2$, $\text{NaGaP}_4\text{O}_{12}$ and NaGaP_2O_7 have been synthesized in the process of investigation of $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ system in 420—770 K temperature range.

These compounds were investigated by methods of x = ray analysis IR—spectroscopy, thermography and paper chromatography.

The work presents the roentgenograms and roentgenographic characteristics of the synthesized binary phosphates, the thermograms of $\text{NaGa}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2$, $\text{NaGaP}_4\text{O}_{12}$, NaGaP_2O_7 compounds and IR-spectrum and maxima of $\text{NaGaP}_4\text{O}_{12}$ absorption bands.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Авалиани М. А., Чудинова Н. Н., Джашиашвили Т. К. Изв. АН ГССР, сер. химич., 10, 1 (1984).
2. P f r e n g l e O. Z. anal. chem., B. 158, S. 81 (1957)



ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.183

Г. В. ЦИЦИШВИЛИ, Е. В. КОБАЛАДЗЕ, А. А. ИСИРИКЯН

ИЗОТЕРМЫ И ТЕПЛОТЫ АДСОРБЦИИ МЕТИЛОВОГО СПИРТА НА КЛИНОПТИЛОЛИТЕ В Na-ФОРМЕ

Исследования теплот адсорбции паров H_2O , NH_3 и CH_3OH на исходном клиноптилолите и на его H-форме позволили разграничить адсорбционные взаимодействия для отдельных однородных групп центров как по энергии, так и по емкости адсорбции [1—5]. Установлены корреляции между общим содержанием обменных катионов в образцах и суммарной величиной адсорбции на энергетически однородных участках.

В данной работе приводятся результаты исследования изотерм и теплот адсорбции CH_3OH как на исходном клиноптилолите (Кл) месторождения Дзегви ГССР (участок Хекордула) (отличающемся от аналогичного образца, исследованного в [1—4], большей сорбционной емкостью), так и на Na-форме (NaКл). Натриевую форму Кл получали многократной обработкой (до 20 раз) исходного образца Кл насыщенным водным раствором NaCl при 80—90°. Величины адсорбции определяли по количеству испарившейся из капилляра жидкости, а теплоты адсорбции — при помощи калориметра Тиана-Кальве компенсационным методом.

Наличие в составе клиноптилолита ионов Ca^{2+} обуславливает его термическую неустойчивость. Как было показано в [6], спекаемость

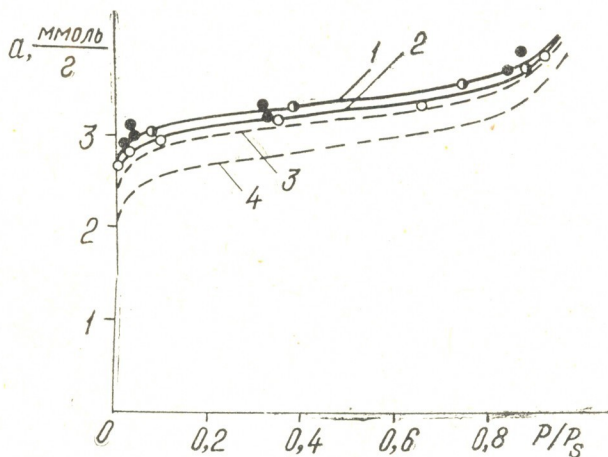


Рис. 1. Изотермы адсорбции метанола при 25° на клиноптилолитах: 1 — NaКл (350°C), 2 — NaКл (480°C), 3 — Кл (350°C), 4 — Кл (480°C). Черные точки — десорбции

природных образцов Кл в атмосферных условиях находится в прямой зависимости от содержания катионов Ca^{2+} . Многократный ионный обмен, по-видимому, привел к почти полному обмену катионов K^+ и

Ca^{2+} на катионы Na^+ . Как видно из рис. 1, вакуумно-термическая обработка образца при 480°C приводит к незначительному спеканию образца NaКл . Изотерма адсорбции снижается всего на 4% (по сравнению с изотермой для 350°). В то время как для исходного образца Кл в тех же условиях при переходе от 350° к 480° происходит спекание или уменьшение сорбционного объема на 12%. Образец Кл , использованный в [1—4], согласно изотермам адсорбции CO_2 и CH_3OH в аналогичных условиях термовакуумной обработки, спекался на 20—25%. Адсорбционный гистерезис незначителен для NaКл , наличие же катионов Ca^{2+} в исходном образце Кл обуславливает относительно большую величину гистерезиса. Наконец, наблюдается любопытный факт не снижения адсорбционной емкости Кл при замене Ca^{2+} на 2Na^+ , а, наоборот, увеличения примерно на 7%. По-видимому, катионы Na^+ практически не занимают объем сорбирующих каналов Кл . Заметное же увеличение сорбционного объема может быть обусловлено тем обстоятельством, что исходный образец Кл частично спекается и при 350° .

Существенный интерес, в особенности для технологических процессов, представляет кинетика адсорбции. В наших опытах собственно кинетика не изучалась, но в каждом опыте по термокинетической кривой [7] определялось время установления адсорбционного равновесия, которое непосредственно связано со скоростью адсорбции. Было замечено [7], что время установления адсорбционного равновесия τ_1 в первом приближении пропорционально величине вводимой в каждом опыте дозы адсорбата Δa_1 . Чтобы как-то нормализовать изменения τ_1 и сделать их независимыми от вариации величины Δa , измеряемую величину τ_1 отнесли к средней дозе $\Delta a^\circ = \frac{a_m}{m}$, где a_m суммарная величина адсорбции, соответствующая числу доз m . Тогда нивелированное время установления адсорбционного равновесия определится из соотношения $\tau_1^\circ = a_m \tau_1 / m \Delta a_1$. Следует отметить, что «разброс» значений τ_1° после проведения нивелировки значительно уменьшился, тем не менее, он составлял ± 20 час. Поэтому на рис. 2 приведены усредненные кривые τ_1° .

Из рис. 2 видно, что характер кривых τ_1° для исходного Кл и NaКл сходен. Как и при адсорбции H_2O на цеолите NaA [7], они про-

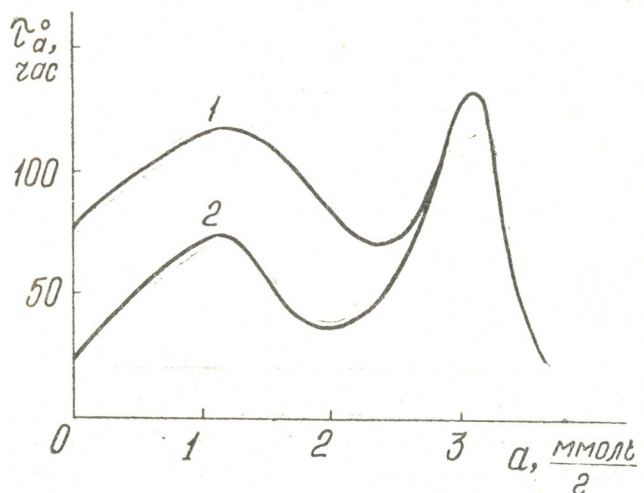


Рис. 2. Нивелированные кривые времен установления адсорбционного равновесия для CH_3OH при 25° на цеолитах: 1 — NaКл и 2 — Кл .

ходят через максимум, соответствующий образованию однородных адсорбционных комплексов с наиболее активными координационно насыщенными катионами Na^+ . Несмотря на удвоение числа катионов Na^+ при обмене Ca^{2+} , максимумы кривых τ_a^0 для Кл и NaКл практически совпадают, т. е. наиболее высокий адсорбционный потенциал в полостях клиноптилолита определяется не собственно катионом, его природой, зарядом, а комплексом: катион + кристаллографическая позиция локализации катиона. Такого рода комплексных центров адсорбции в NaКл имеется около 2,5 ммоль/г и после их занятия молекулами CH_3OH кривая τ_a^0 резко меняет свой ход. Замена Ca^{2+} на 2Na^+ привела к замедлению процесса установления адсорбционного равновесия, а в области насыщения от 2,5 до 3,5 ммоль/г, когда все катионы блокированы, кривые τ_a^0 для двух цеолитов сливаются в одну, проходящую при $a = 3$ ммоль/г через максимум $\tau_{\text{max}}^0 \sim 130$ час. Природа последнего максимума обусловлена чисто стерическими факторами, в то время как природа первых максимумов для Кл и NaКл в значительной мере обусловлена адсорбционно-энергетическим фактором.

Адсорбция CH_3OH на Кл и NaКл не осложнена химической реакцией с OH-группами, которых практически не должно быть во внутренних каналах цеолитов и возможно наличие их большого количества на внешней поверхности гранул. Поэтому для данных адсорбционных систем возможны относительно корректные измерения изотерм адсорбции CH_3OH при повышенных температурах ($100 - 250^\circ$). Благодаря сочетанию таких изотерм с дифференциальными теплотами ад-

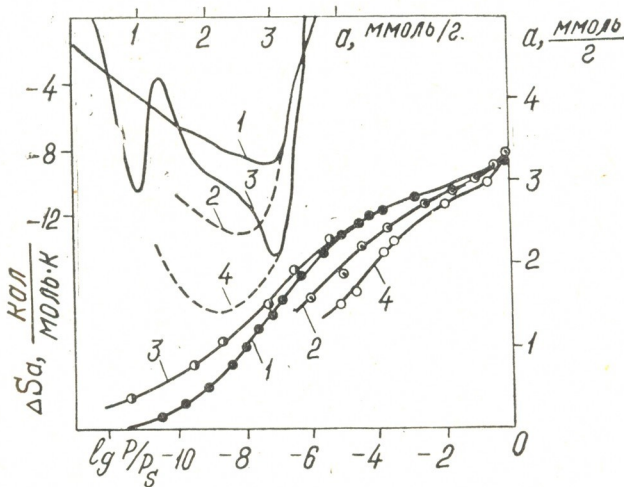


Рис. 3. Рассчитанные (1,3) и экспериментальные (2,4) изотермы адсорбции CH_3OH на NaКл (1,2) и КлХ (3,4). Навверху — дифференциальные молярные величины энтропии адсорбции, энтропия жидкого метанола принята за 0. Пунктирные линии — расчет по экспериментальной изотерме

сорбции через изостерическое соотношение, были рассчитаны изотермы адсорбции CH_3OH на этих двух цеолитах при 25° практически от нулевого заполнения и до насыщения. Как видно из рис. 3, рассчитанные изотермы охватывают весьма значительную область относительных давлений — 12—13 порядков. Наблюдается расхождение между экспериментально измеренными величинами и расчетными данными. По нашему мнению, это расхождение не носит принципиального термодинамического характера, а обусловлено небольшой хемосорбцией метанола на OH-группах внешней поверхности или других активных

центрах с выделением в газовую фазу летучих продуктов химической реакции. Причем расхождение больше для исходного Кл, содержащего ионы Ca^{2+} . Последние, частично гидролизуясь, образуют хемосорбционные центры и внутри полостей цеолита.

Изотерма адсорбции CH_3OH на NaCl хорошо описывается двухчленным уравнением Дубинина—Астахова: $a = 2,60/\exp(A/10,8)^4 + 0,30/\exp(A/6,4)^4$ с высоким рангом распределения $n = 4$, характерным для однородно-микропористых адсорбентов [8]. На рис. 4 показано, как спрямляется изотерма в координатах $(\lg a, \lg(p/p_s)^n)$, причем при переходе от $n = 2$ к $n = 4$ убедительно демонстрируется единственность выбора ранга распределения $n = 4$. Характерно, что почти вся

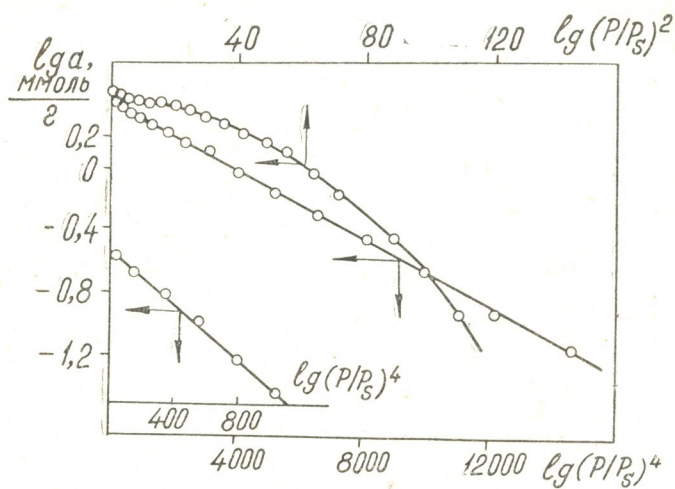


Рис. 4. Изотерма адсорбции CH_3OH на NaCl при 25° в координатах уравнения Дубинина-Астахова

изотерма (80%) описывается первым членом уравнения; на второй член приходится всего 10% сорбционного объема и примерно 10% сорбционного объема в области насыщения не охватывается уравнением. То что основная область начального и среднего заполнения описывается одним уравнением Дубинина-Астахова, не является неожиданностью. Гомогенизация катионного состава цеолита должна была привести к гомогенизации адсорбционного поля (электростатического и дисперсионного) внутри адсорбирующих каналов. Таким образом, адсорбционная емкость для основного члена уравнения $a_{01} = 2,60$ ммоль/г соответствует полной ионообменной емкости клиноптилолита ($\sim 2,5$ мг-экв/г), или каждый катион Na^+ электростатически взаимодействует по ион-дипольному механизму с одной молекулой метанола.

Дифференциальные теплоты адсорбции (q_a) CH_3OH на исходном образце Кл в начальной части до заполнения $\sim 1,2$ ммоль/г образуют характерное плато на уровне 25—24 ккал/моль и полностью совпадают в этой области заполнения с q_a для аналогичной системы, но с другим образцом Кл из Хекордзула [2, 3]. В работах [2, 3] этот участок кривой q_a относили к сильному взаимодействию молекул метанола с координационно ненасыщенными катионами одного сорта Ca^{2+} или Na^+ . Сопоставляя q_a для Кл и NaCl (рис. 5), уже определенно можно утверждать, что первое плато на кривой q_a для системы Кл— CH_3OH обязано ион-дипольному взаимодействию $\text{Ca}^{2+} \dots \text{CH}_3\text{OH}$. При обмене катионов Ca^{2+} на Na^+ энергия ион-дипольного комплексобразования

снижается на 2,5 ккал/моль, и практически исчезает ступенька перехода от плато к дальнейшему ходу кривой q_a в области $a > 1$ ммоль/г.

Расчет полных изотерм адсорбции позволил рассчитать и соответствующие дифференциальные энтропии адсорбции (рис. 3). Энтропия

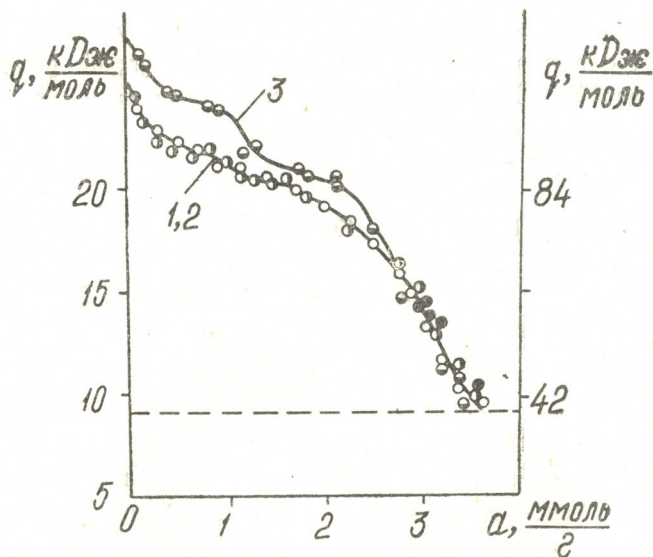


Рис. 5. Дифференциальные теплоты адсорбции CH_3OH при 25° на цеолитах: 1 — NaCl (350°C), 2 — NaCl (480°C) и 3 — KCl (350°C). Штриховая линия — теплота конденсации. Рядом указаны температуры откачки образцов

для NaCl монотонно уменьшается вплоть до -10 э. е. при 3 ммоль/г и далее резко увеличивается до энтропии нормальной жидкости. Для исходной гетерокатионной формы Kl на энтропийной диаграмме четко выделяются парциальные энтропии для однородных катионных центров — сначала для Ca^{2+} , затем Na^+ .

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

Поступило 27.12.1982

ბ. ციციშვილი, ა. კობალაძე, ა. ისიროიანი

მეთილის სპირტის იზოთერმები და ადსორბციის სითბოები კლინობტილოლითის ნატრიუმის ფორმის

რეზიუმე

თიან-კალეს ტიპის მიკროკალორიმეტრით შესწავლილია მეთილის სპირტის დიფერენციალური სითბოები ბუნებრივ კლინობტილოლითზე (ხეკორძულადან) და ნატრიუმის ფორმის კლინობტილოლითზე 25°C პირობებში. ნატრიუმის ფორმა მიღებულია ბუნებრივი კლინობტილოლითის მრავალჯერად (~ 20) დამუშავებით ნატრიუმის ქლორიდის კონცენტრირებული ხსნარით $80-90^\circ\text{C}$.



მეთილის სპირტის ადსორბციის დიფერენციალური სითბოს სიდიდე ნატრიუმის ფორმის კლინოპტილოლითზე შევსების ძირითად არეში მონოტონურად ეცემა ~95-დან 70 კჯ/მოლ-მდე. ნიმუშის თერმიულმა დამუშავებამ სხვადასხვა ტემპერატურაზე 350° და 450° არ გამოიწვია ადსორბციულ-ენერგეტიკული დასასიათების მნიშვნელოვანი ცვლილება.

მეთილის სპირტის ადსორბციის ენტროპიის დიაგრამა ნატრიუმის ფორმის კლინოპტილოლითზე გვიჩვენებს ადსორბციული ველის ერთგვაროვნებას ცეოლითის ღრუებში. CH₃OH-ის ადსორბციის იზოთერმი კარგად აღიწერება ლუბინინ-ასტახოვის განტოლებით.

G. V. TSITSISHVILI, E. V. KOBALADZE, A. A. ISIRIKYAN

THE ISOTHERMS AND HEATS OF METHYL ALCOHOL ADSORPTION ON CLINOPTILOLITE IN Na-FORM

Summary

Differential heats of methyl alcohol adsorption on the natural clinoptilolite from Dzegvi deposits (Khekordzula area) and on Na-form were measured at 25° with heat-flow calorimeter of Tian-Kalve type.

The heats of adsorption of CH₃OH on NaKl are monotonous falling from ~95 to ~70 klj/m., in the range of completion of ionexchange capacity ~2,5 ml/gr. Variation of vacuum-thermal treatment of the sample at 350° and 490° didn't lead to any significant change of adsorption — energetic characteristic. Entropic diagram of CH₃OH adsorption on NaKl points to great similarity of adsorption field in zeolite canals.

The isotherm of adsorption is well described by Dubinin-Astakhov equation.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Дубинин М. М., Джинчарадзе М. А., Исирикян А. А., Изв. АН СССР, сер. хим., 455 (1977).
2. Джинчарадзе М. А., Дубинин М. М., Исирикян А. А., Сообщения АН ГССР, 85, № 2, 377 (1977).
3. Джинчарадзе М. А., Дубинин М. М., Исирикян А. А., Природные цеолиты, Тб., изд. «Мецნიერება», 50, 1979.
4. Джинчарадзе М. А., Дубинин М. М., Исирикян А. А., Изв. АН ГССР, серия хим., 5, 2, 141 (1979).
5. Цицишвили Г. В., Кобаладзе Е. В., Исирикян А. А., Сообщения АН ГССР, 104, 1, 69 (1981).
6. Анакчян Э. Х., Дубинин М. М., Исирикян А. А., ДАН СССР, 243, 6, 1467 (1978).
7. Дубинин М. М., Исирикян А. А., Рахматкарнев Г. У., Серпинский В. В., Изв. АН СССР, сер. хим., 6, 1269 (1972).
8. Дубинин М. М., Исирикян А. А., ДАН СССР, 233, 6, 1122 (1977).

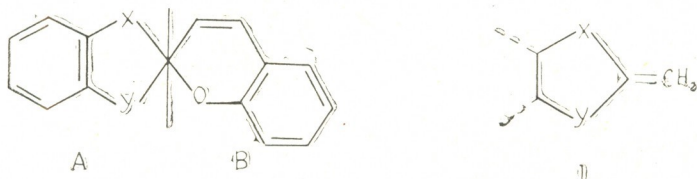
УДК 547.0 + 530.145

Р. Ш. БАКУРАДЗЕ, Э. Я. ВАШАКИДЗЕ, Н. О. СЕПАШВИЛИ,
 Д. П. МАИСУРАДЗЕ, К. Г. ДЖАПАРИДЗЕ

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ДИАГРАММЫ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ

Многие свойства фотохромных спирохроменов в сильной степени зависят от их строения.

Молекулу спирохромена можно представить, как состоящую из двух, в первом приближении, независимых частей А и В.



При возбуждении или самопроизвольно происходит разрыв $C \text{---} O$ _{спиро} связи и образование мероцианинового красителя, молекула которого в достаточной степени является цвиттерионной. Таким образом, при окрашивании спирохроменов происходит внутримолекулярная ионизация. На основании большого экспериментального материала можно прийти к заключению, что тенденция к переходу от неокрашенного состояния к окрашенному определяется основностью левой части А и кислотностью правой части В молекулы.

Спирохромены синтезируются на базе соединений типа оснований Фишера I [1, 2].

Реакционным центром данных соединений является CH_2 группа, поведение которой должно определяться влиянием остальной части молекулы, первым делом — природой и местом гетероатома и заместителя.

Многие химические и физические свойства сопряженных соединений могут быть оценены или предсказаны на основании квантовомеханических расчетов. Нами были определены простым методом МО ЛКАО Хюккеля (МОХ) распределения электронных плотностей для различных соединений.

Кулоновский и резонансный интегралы гетероатомов в этом методе обычно имеют вид:

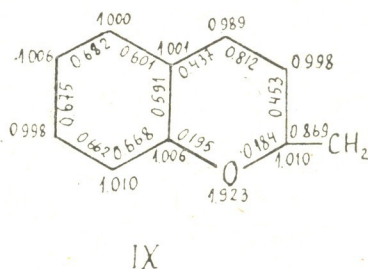
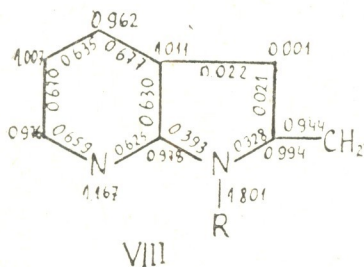
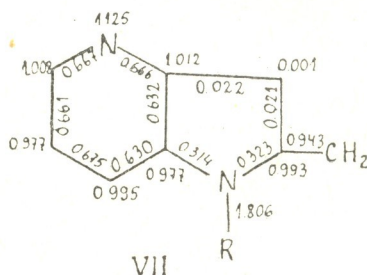
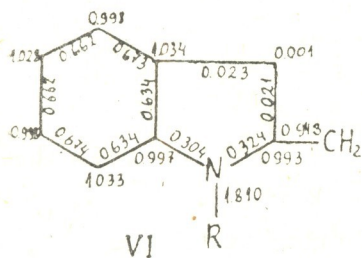
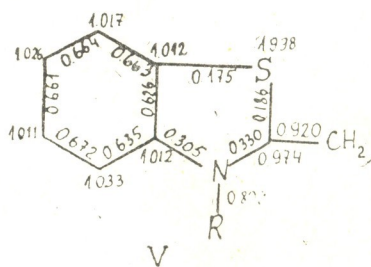
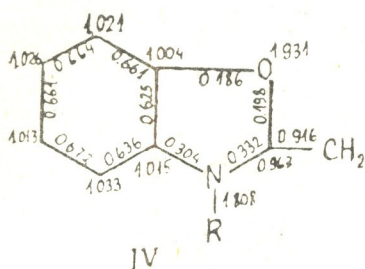
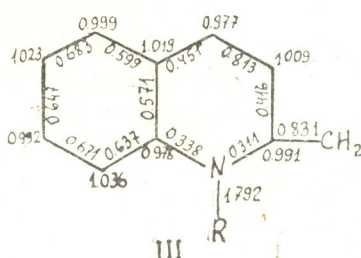
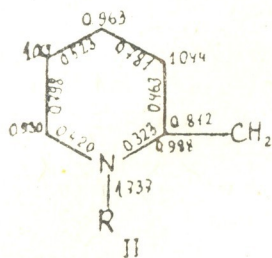
$$\alpha_x = \alpha + h_x \beta, \quad \beta_{c-x} = k_{c-x} \beta,$$

где α — кулоновский интеграл атома углерода (например в бензоле), β — резонансный интеграл π — связи углерод-углерод, h_x — параметр кулоновского интеграла атома X, k_{c-x} — параметр резонансного интеграла связи $C-X$.

Имеющийся в литературе набор параметров гетероатомов для расчета по МО ЛКАО Хюккеля не всегда учитывает тонкости химических свойств органических соединений. Поэтому нами были подобраны параметры гетероатомов в пределах имеющихся в литературе данных [3, 4], хорошо согласующиеся с экспериментом.

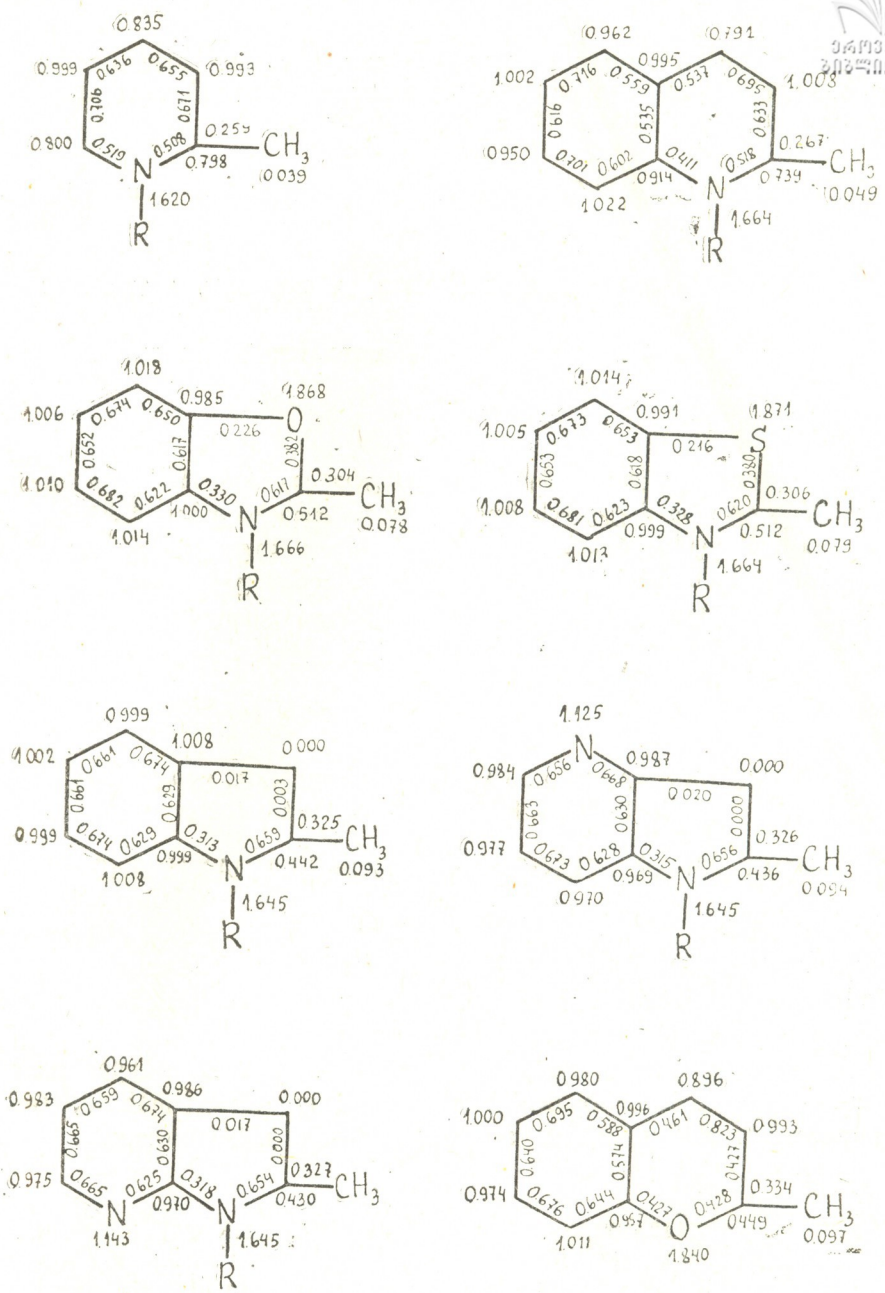
Для расчета электронной плотности по методу Хюккеля составили программу на языке ФОРТРАН [4,5]; расчеты проводились на ЭЦВМ GE-130.

Результаты расчетов (пиколиновых, хинальдиновых, бензоксазольных, бензтриазольных, индолиновых, азаиндолиновых и хроменовых соединений) приведены в виде молекулярных диаграмм.



В рамках данного приближения показано, что электронная плотность на реакционном центре в вышеуказанных соединениях уменьшается в порядке от II к IX, следовательно, в том же порядке должна уменьшаться основность этих соединений, что согласуется с экспериментальными данными [6].

Были также рассчитаны электронные плотности сопряженных кислот исследуемых соединений. Как и следовало ожидать, сила кислот изменяется в обратном порядке:



Параметры, используемые в методе МОХ

Таблица 1

Фрагменты	Атом	h_x	Связь	K_{c-x}
C—N—C=	N	1.3	C—N	0.8
C—N=C	N	0.4	C—N	1.0
C—O—C	O	2.0	O—C	0.6
C—O=C	O	3.3	O—C	0.9
C—S—C	S	1.7	S—C	0.5
$\begin{array}{c} \text{C}' \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}' \quad \text{CH}_3 \end{array}$	C	-1.0	C—C'	0.05



Таким образом, подобранные параметры могут позволить рассчитать методом МОХ электронные плотности оснований, имеющих практическое значение для синтеза спирохроменов.

Институт кибернетики АН ГССР

Поступило 04.11.1982

რ. ბაკურაძე, ე. ვაშაკიძე, ნ. სეფაშვილი, ჯ. მაისურაძე, კ. ჯაფარიძე

ზოგიერთი ორგანული ფუძეების მოლეკულური დიაგრამები

რ ე ზ ი უ მ ე

შერჩეულია ჰეტეროატომების კულონური და რეზონანსული ინტეგრალების პარამეტრები ჰიუკელის მოლეკულური ორბიტალების მარტივი მეთოდით ფიშერის ფუძის ტიპის ნაერთების და მათი შეუღლებული მჟავების π ელექტრონული სიმკვრივების გასათვლელად. აღნიშნული პარამეტრები კარგ თანხმობაშია ექსპერიმენტულ მონაცემებთან. მათი გამოყენება შეიძლება ანალიზური მოლეკულების ელექტრონული სტრუქტურის თვისობრივად დასახსიათებლად.

R. SH. BAKURADZE, E. YA. VASHAKIDZE, N. O. SEPASHVILI,
D. P. MAISURADZE, K. G. JAPARIDZE

MOLECULAR DIAGRAMS OF SOME ORGANIC BASES

S u m m a r y

Parameters of coulomb and resonance integrals of heteroatoms are selected for the computing of π -electron density of complexes of Fisher's type bases and their conjugate acids by simple Huckel's method.

The selected parameters are in good agreement with experiment and allow to calculate electron densities of bases by MOKH method, the last being of practical significance for the synthesis of spirochromens.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Wizinger R., Wennig H. *Helv. chem. Acta*, **23**, 247 1940,
2. Шодэ О. Докторская диссертация, Париж, 1954.
3. Минкин В. И., Симкин В. Я., Миняев Р. М. Теория строения молекул, М., изд. «Высшая школа», 1979.
4. Хедвиг П. Прикладная квантовая химия, М., изд. «Мир», 1977.
5. Уилкинсон Дж. Х. Алгебраическая проблема собственных значений, М., изд. «Наука», 1970.
6. Готрон Р. Докторская диссертация, Страсбург, 1967.



УДК 547.315.2; 542.941.8; 546.185

К. Г. ТОХАДЗЕ, А. Р. НЕФЕДОВА, З. В. ГРЯЗНОВА, О. В. СЕМИНА

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ФОСФАТОВ ИНДИЯ В ОКИСЛИТЕЛЬНОМ ПРЕВРАЩЕНИИ ИЗОАМИЛЕНОВ

В настоящее время фосфаты металлов зарекомендовали себя активными и селективными катализаторами в реакциях кислотно-основного типа. В связи с разработкой методов получения фосфатов металлов стехиометрического и нестехиометрического состава с развитой поверхностью [1, 2], представляет интерес изучение каталитических свойств фосфатов в зависимости от их строения, способа получения. Ранее была показана [3] высокая и стационарная каталитическая активность в реакциях окислительного дегидрирования шестичленных углеводородов аморфных фосфатов металлов III а группы, которая определяется природой катионов и генезисом данных контактов. Наибольшей активностью и селективностью в этом процессе обладал аморфный фосфат индия.

Целью настоящей работы являлось изучение каталитических свойств фосфатов индия в окислительной дегидрогенизации смеси изомеров изопентена.

В работе исследованы фосфат индия в двух кристаллических модификациях — орторомбический и моноклинный, — и рентгеноаморфный образец. Аморфный фосфат индия получен осаждением аммиаком из нитрата индия и фосфорной кислоты [2]. Состав и физико-химические свойства фосфатов индия с отношением P/In, равным 1, приведены в табл. 1. Удельную поверхность образцов определяли методом тепловой десорбции аргона после прокаливания их при 550° в течение 2-х часов.

Таблица 1

Состав и физико-химические свойства использованных индиевых фосфатов

Образец	Химический состав	Характеристика состояния	м ² /г
InPO ₄ (аморф.)	InPO ₄ · 3H ₂ O	аморфный	76,0
InPO ₄ (орторомб.)	InPO ₄ · 2H ₂ O	кристаллический— орторомбический	25,0
InPO ₄ (монокл.)	InPO ₄ · 2H ₂ O	кристаллический— моноклинный	9,0

Проведенное ИК-спектроскопическое исследование структуры аморфного образца показало, что свежеприготовленные образцы являются ортофосфатами. При прокаливании до 550° в спектрах фосфата индия отмечено появление полос поглощения в интервале 930—950 см⁻¹, характерных для пиррофосфата [4].

Исследование каталитической активности фосфатов проводили в проточной установке с подачей реагентов в виде паро-воздушной смеси. Смесь изомеров изоамилена получали дегидратацией изоамилового спирта над активированной окисью алюминия при 380° с последующей перегонкой. Содержание каждого изомера в смеси составляло:

3-метилбутена-1 (ЗМБ1) — 56%, 2-метилбутена-1 (2МБ1) — 23%, 2-метилбутена-2 (2МБ2) — 21%. Изомерный состав изоамиленов при проведении опытов по окислительному дегидрированию колебался в пределах $\pm 5\%$.

Исходные вещества и углеводородные продукты реакции — изопрен, пентен, смесь СО и СО₂ анализировали хроматографически с периодическим отбором проб до и после реактора. Анализ осуществляли на колонке, заполненной ИНЗ—600 с 20% масс. триэтиленгликоля н-масляной кислоты (3 м), раздельное содержание СО и СО₂ — на колонке (3 м) с активированным углем СКТ при 75° и скорости газа-носителя (гелия) 40 мл/мин. Катализатор (навеска 0,5 г) зернением 0,25—0,5 мм перед опытами прогревали в токе сухого воздуха при 550° в течение двух часов.

Изучение окислительного превращения изоамиленов проводили в интервале температур 300—500° при различных молярных соотношениях О₂:С₅Н₁₀ и скоростях подачи изоамиленовоздушной смеси.

Превращение изоамиленов в присутствии кислорода на кристаллических и аморфном фосфатах индия начинается около 350° и протекает в направлениях окислительного дегидрирования с образованием изопрена и окисления до СО и СО₂. На аморфном фосфате наблюдается также изомеризация с миграцией двойной связи.

Активность фосфатов не изменялась во времени.

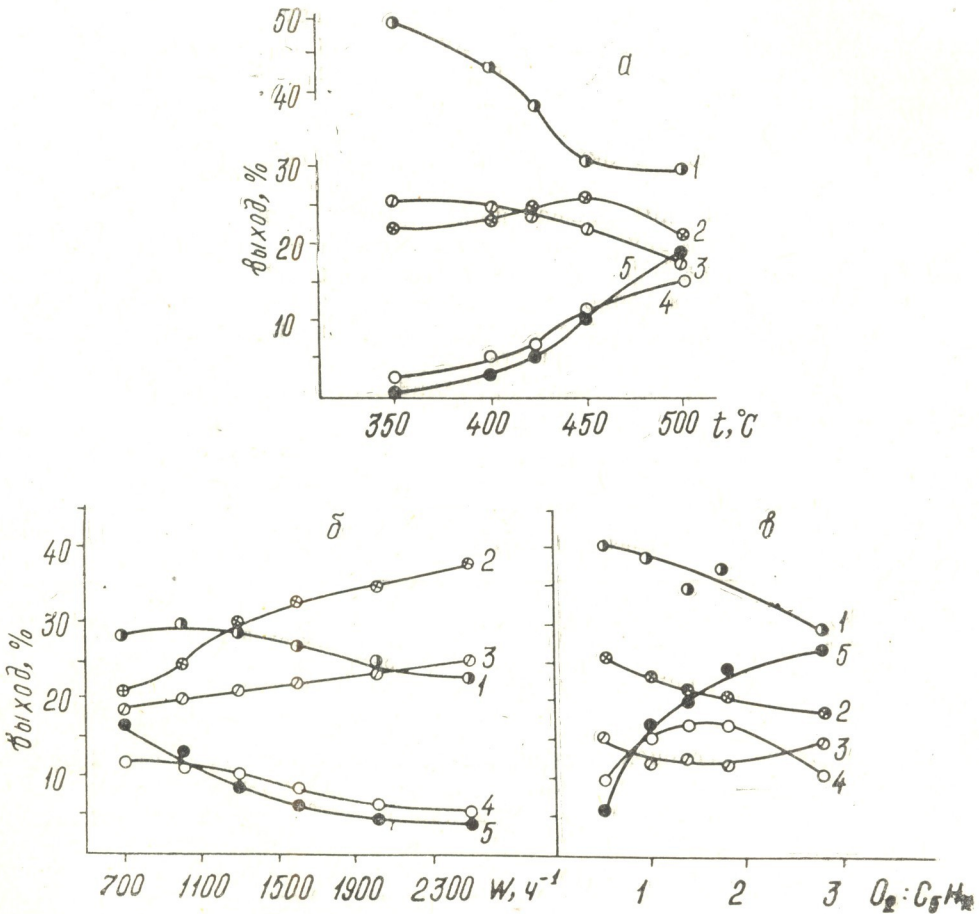


Рис. 1. Зависимость превращения смеси изоамиленов на аморфном фосфате индия от: а—температуры ($W=1200 \text{ ч}^{-1}$, O_2 : изоамилены=1,4); б—объемной скорости подачи— W ($T=450^\circ\text{C}$, O_2 : изоамилены=1,4); в—соотношения O_2 : изоамилены ($T=450^\circ\text{C}$, $W=1200 \text{ ч}^{-1}$).

1—3-метилбутен-1, 2—2-метилбутен-2, 3—2-метилбутен-1, 4—изопрен, 5—СО+СО₂



Соотношение указанных процессов зависит от условий протекания реакции — температуры, скорости подачи реагентов и содержания кислорода в смеси. Характер зависимости превращения исходных изомеров при изменении условий процесса идентичен для всех катализаторов. На рис. 1 приведены данные по влиянию различных параметров на активность аморфного фосфата.

С ростом температуры реакции до 500° наблюдается увеличение в продуктах реакции как изопрена, так и оксидов углерода, однако интенсивность возрастания окисления была выше, чем окислительного дегидрирования, поэтому, начиная с 450° , процесс окисления на всех катализаторах превалировал над процессом окислительной дегидрогенизации. В связи с этим, при увеличении активности фосфатов в общей конверсии изоамиленов, селективность процесса в отношении образования изопрена падала с ростом температуры реакции (табл. 2). Следует отметить, что повышение температуры реакции на кристаллических фосфатах увеличивает глубину превращения всех изомеров изоамилена. На аморфном образце наблюдается некоторое увеличение содержания в продуктах реакции 2-метилбутена-2 и резкое снижение количества 3-метилбутена-1, что свидетельствует об изомеризации последнего в 2-метилбутен-2 (рис. 1, а). Изомеризация четко прослеживается и при варьировании скорости подачи исходной смеси.

На всех исследованных фосфатах при увеличении скорости подачи смеси, т. е. уменьшении времени контакта, общая конверсия изоамиленов падает, при этом существенно уменьшаются количества CO и CO₂, а выход изопрена снижается в меньшей степени, что приводит к возрастанию селективности в отношении изопрена (табл. 2). Увеличение селективности процесса окислительной дегидрогенизации с уменьшением времени контакта говорит о том, что образование CO и CO₂ может идти за счет сгорания как исходных реагентов, так и образующегося изопрена. Скорость окислительного дегидрирования превышает скорость окисления до оксидов углерода на всех изученных фосфатах.

На аморфном фосфате с ростом подачи исходной смеси наблюдается также увеличение его активности и в процессе изомеризации в продуктах реакции возрастает доля 2-метилбутена-2 (рис. 1, б). Снижение общей конверсии в реакциях окисления изоамиленов и рост их изомеризации при уменьшении времени контакта свидетельствуют о большей скорости процесса изомеризации по сравнению со скоростью процессов окисления и окислительного дегидрирования.

Анализ данных по изменению соотношений изомеров изоамиленов и продуктов реакции в зависимости от объемной скорости на кристаллических фосфатах и аморфном образце позволяет высказать некоторые предположения.

Как следует из рис. 1 б, на аморфном образце с уменьшением времени контакта в изопрен превращается 3-метилбутен-1, который параллельно изомеризуется в 2-метилбутен-2. Количество 2-метилбутена-1 практически не изменяется. На кристаллическом фосфате (рис. 2) изомеризации 3-метилбутена-1 не наблюдается. С уменьшением времени контакта в продуктах реакции происходит наибольшее увеличение изомера 3-метилбутена-1. Это позволяет предположить, что он является основным источником изопрена.

Повышение содержания кислорода в смеси приводит к увеличению выхода как изопрена, так и оксидов углерода; однако рост выхода изопрена с количеством кислорода наблюдается лишь до определенного для каждого катализатора значения, тогда как выход оксидов углерода непрерывно растет с увеличением концентрации кислорода в исходной смеси — селективность катализаторов по изопрену соответственно падает. Увеличение концентрации кислорода в смеси не влияет на скорость процесса изомеризации на аморфном образце, что следует

Изменение общей конверсии изоамиленов и селективности процесса на исследованных фосфатах индия в зависимости от варьирования условий проведенных реакций

Катализатор	Условия процесса	W=1200 ч ⁻¹ , O ₂ :C ₅ H ₁₀ =1,4 Температура, °C				T=450°C, O ₂ :C ₅ H ₁₀ =1,4 Объемная скорость, ч ⁻¹				T=450°C, W=1200 ч ⁻¹ Мольное соотношение O ₂ :C ₅ H ₁₀			
		350	400	450	500	800	1200	1600	2000	1,1	1,4	1,7	2,0
Аморфный	Общ. конверсия	3,1	8,0	21,6	33,0	29,2	21,9	18,0	16,7	18,6	22,6	37,0	37,4
	селективность	90,0	65,0	51,4	45,5	41,4	51,0	53,9	57,5	57,6	49,5	39,8	32,3
Орторомбический	Общ. конверсия	4,0	18,0	26,3	40,0	39,3	30,4	25,9	19,9	17,1	24,2	29,0	39,5
	селективность	69,8	50,5	39,1	30,1	31,3	36,5	36,3	45,2	44,4	40,1	37,9	32,1
Моноклинный	Общ. конверсия	1,5	5,4	17,0	36,6	28,7	16,8	15,0	12,1	18,3	24,4	27,7	30,5
	селективность	75,0	55,6	41,2	47,8	32,1	38,7	40,5	50,2	54,6	49,2	47,7	49,8



из постоянства отношения изомеров 3-метилбутена-1 и 2-метилбутена-2 (рис. 1, в).

Проведенные исследования показали, что все изученные фосфаты индия проявили близкую активность как в общей конверсии изоамиленов, так и в образовании изопрена. Выход изопрена при 500°C и общей конверсии от 33 до 40% составил 15—18%. Окисление изоамиленов до оксидов углерода интенсивнее протекает на орторомбическом фосфате. Только на аморфном образце обнаружена изомеризация изопентенов.

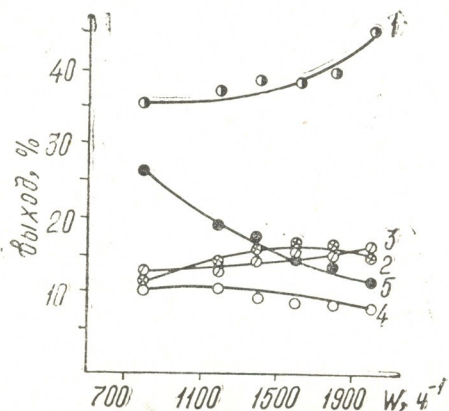


Рис. 2. Влияние объемной скорости подачи W , на превращение смеси изоамиленов на орторомбическом фосфате индия ($T=450^\circ\text{C}$, O_2 : изоамилены-1,4, 1—3-метилбутен-1, 2—2-метилбутен-2, 3—2-метилбутен-1, 4—изопрен

Сравнение активности аморфного индиевого фосфата с активностью аморфного фосфата алюминия, исследованного нами ранее [5], показало, что более активным в этом процессе является AlPO_4 , выход изопрена на котором достигает 24%. Кроме того, температурный интервал реакции на исследованных в этой работе индиевых фосфатах по сравнению с фосфатами алюминия смещен на 50° в область более высоких температур. На фосфатах алюминия происходило обра-

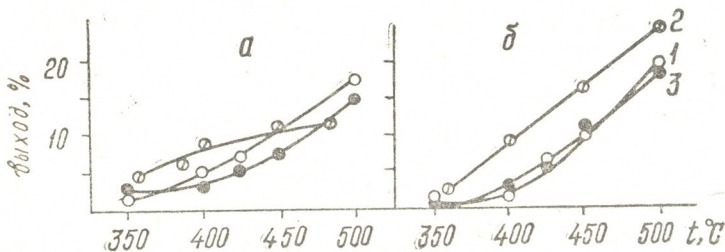


Рис. 3. Температурная зависимость выходов изопрена (а) и оксидов углерода (б) на фосфатах индия: 1—аморфный, 2—орторомбический, 3—моноклинный

зование продуктов уплотнения, чего не наблюдалось на фосфатах индия. ИК-спектроскопическое исследование гидроксильного покрова фосфатов металлов III а группы [4] обнаружило присутствие Р-ОН-групп в области $3650-3680\text{ см}^{-1}$, а в фосфатах алюминия, наряду с полосами Р-ОН также структурных Al-ОН групп с частотой $3700-$



3800 cm^{-1} . Эти группы в фосфате индия не найдены. Это дает основание полагать, что за образование продуктов уплотнения на AlPO_4 ответственны именно эти брэнстедовские кислотные центры.

Изучение ИК-спектров адсорбированных на ряде фосфатов молекул углеводов в предкаталитических условиях обнаружило, что они взаимодействуют, в основном, с электроноакцепторными центрами. Сравнение акцепторной способности фосфатов металлов III а группы показало, что наиболее сильными льюисовскими центрами обладает AlPO_4 , а InPO_4 — слабыми центрами [4]. Эти данные коррелируют с результатами, полученными нами по активности фосфатов алюминия и индия в реакции окислительного дегидрирования изоамиленов. Это дает основание предположить, что образование изопрена идет на льюисовских кислотных центрах фосфатных катализаторов.

Тбилисский Государственный университет
 Московский Государственный университет

Поступило 05.11.1982

თ. თოხაძე, ა. ნეფედოვა, ჯ. გრიაზნოვა, ო. სემინა

ინდიუმის ფოსფატების კატალიზური აქტივობა იზოამილენთა ჟანგვით გარდაქმნაში

რეზიუმე

შესწავლილია იზოამილენთა ნარევის გარდაქმნა ჟანგბადის თანაობისას ამორფულ და ორ კრისტალურ ინდიუმის ფოსფატზე ორთორომბულ და მონოკლინურ მოდიფიკაციებში. რეაქცია ყველა ფოსფატზე იწყება 350°C -ზე. იზოამილენთა გარდაქმნა მიმდინარეობს იზოპრენის წარმოქმნისა და ნახშირწყალბადთა დაჟანგვის — CO და CO_2 -მდე მიმართულებით. ამასთანავე ამორფულ ნიმუშზე ადგილი აქვს ასევე იზოამილენთა იზომერიზაციას. პროცესთა წილი დამოკიდებულია რეაქციის მიმდინარეობის პირობებზე: — ტემპერატურაზე, იზოამილენთა მიწოდების მოცულობით სიჩქარეზე და ჟანგბადის შემცველობაზე ნარევიში. შესწავლილმა ფოსფატებმა გამოავლინეს მსგავსი აქტივობა, როგორც იზოამილენთა მთლიან კონვერსიაში, ასევე იზოპრენის წარმოქმნაში, რომლის გამოსავალი აღწევდა 18%-ს 500°C -ზე. გამოთქმულია მოსაზრება იზოამილენთა ჟანგვითი დეჰიდრირების რეაქციის აქტიური ცენტრების ბუნების შესახებ.

K. G. TOKHADZE, A. R. NEFEDOVA, Z.V. GRYAZNOVA, O. V. SEMINA

THE CATALYTIC ACTIVITY OF INDIUM PHOSPHATES IN THE OXYDATIVE CONVERSION OF ISOAMILENES

S u m m a r y

The conversion of isoamylene mixture in the presence of oxygen on amorphous and two cristalline indium phosphates was studied.

The reaction begins at 650° for all the phosphates. The conversion of isoamilenes proceeds with isoprene formation and hydrocarbon oxidation into CO and CO_2 . Isomerisation of isoamilenes is observed on the amorphous sample as well.

The correlation of these processes depends on the reaction conditions, such as: temperature, volume velocity of isoamilene, feed-in and oxygen ratio in the mixture.

The similar activity of the investigated phosphates both in the process of isoamilene conversion as a whole and in isoprene formation, the yield of which reached 18% at 500°C, was detected.

The nature of the centers of reaction of oxygenative dehydrogenation of isoamilenes was assumed.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Гребенько Н. В., Ещенко Л. С., Печковский В. В. Ж. неорг. химии, **21**, 10, 2660, (1976).
2. Гребенько Н. В. Ещенко Л. С., Печковский В. В. Изв. АН СССР, сер. неорг. материалы, **14**, 1, 136 (1978).
3. Крымова В. В., Грязнова З. В., Ещенко Л. С. Нефтехимия, **23**, 2, 177, (1983).
4. Крымова В. В., Катаев Л. Е., Грязнова З. В., Кубасов А. А., Гребенько Н. В., Ещенко Л. С. Депонировано ВИНТИ № 916—79, Деп. от 15.03.1979.
5. Тохадзе К. Г., Нефедова А. Р., Грязнова З. В., Гребенько Н. В. Нефтехимия, **23**, 4, (1983).

УДК 543.42

В. Г. ГВАХАРИЯ, В. К. ИВАНОВ, В. Ю. МИНДИН, В. Д. ЭРИСТАВИ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ АТОМИЗАЦИИ ПРЯМЫМ РАСЧЕТОМ

Эффективность различных методик атомно-абсорбционного анализа (ААА) обусловлена, в основном, величиной степени перехода анализируемого элемента в одноатомный пар. Эта величина, называемая обычно степенью атомизации (СА), чувствительна к условиям ААА, что иллюстрируется в [1] примером определения олова.

Так, в вышеуказанной работе показано, что «необычность» в поведении олова является следствием сильной зависимости СА олова от свойств пламени.

СА в указанной работе рассчитывалась косвенно по содержанию атомарного кислорода в равновесной смеси «водород-воздух» заданного исходного состава. Такой путь определения СА трудоемок, сравнительно неточен, т. к. использует полуэмпирические соотношения, и его применение оправдано тогда, когда нет необходимых для расчета гермодинамических данных по определяемому элементу и соединениям, которые могут существовать в пламени заданного исходного состава или печи Масмана (лодочке Львова).

Более удобен путь прямого расчета степени атомизации по формуле:

$$\beta = \frac{[Me_1]}{\sum_1^p [Me]_i} \quad (1)$$

где $[Me_1]$ — содержание атомов определяемого элемента в равновесной смеси, моли

$[Me]_i$ — содержание молей атомов определяемого элемента в i -м веществе.

p — общее число веществ в равновесной смеси

Расчет по (1) требует определения концентрации одноатомных молекул определяемого элемента в равновесной смеси и концентрации всех остальных компонентов, в которые входит определяемый элемент.

Эта задача решена в [1] методом [2], который позволяет определить т. н. «температуру пламени», т. е. ту температуру, при которой суммы полных энтальпий исходных веществ и компонентов равновесной смеси равны. Однако несомненный интерес представляют ситуации, в которых за счет подвода энергии извне температура атомизатора будет отличаться от температуры, рассчитанной указанным методом. В качестве примера достаточно упомянуть печь Масмана.

Поэтому нами в качестве метода определения равновесного состава был выбран метод минимизации полной энергии Гиббса системы (МПЭГС) [3], в качестве объекта исследования — олово, термодинамические данные для которого приведены в [4].

На первом этапе было проведено сопоставление результатов определения СА для олова при 2112 К по [1] и для равновесного состава,

рассчитанного на ЭВМ «Наири—К» по ранее разработанному комплексу программ для метода МПЭГС [5].



В расчете были учтены 33 компонента.

Исходный состав газовой смеси (в моль атомов): азота — 52,27; кислорода — 15,75; водорода — 26,805; олова — $1 \cdot 10^{-4}$.

Полученный равновесный состав приведен в таблице 1.

Сопоставление наших данных с литературными показывает их хорошее взаимное соответствие.

В [1] степень атомизации для данной температуры найдена равной 0,0002, по нашим данным:

$$\beta = \frac{[\text{Sn}_1]}{[\text{Sn}]_{\text{Sn}_1} + [\text{Sn}]_{\text{Sn}_2} + [\text{Sn}]_{\text{SnO}} + [\text{Sn}]_{\text{SnO}_2}} =$$

$$= \frac{10^{-9,204}}{10^{-9,204} + 2 \cdot 10^{-18,266} + 10^{-5,611} + 10^{-8,804}} = 0,000255$$

Таблица 1

Состав равновесной смеси, образованной взаимодействием молей атомов: азота—52,27; кислорода—15,75; водорода—26,805; олова $1 \cdot 10^{-4}$ при 2112 К, 101 кПа (1ат) в мольных долях и $\alpha=1,2$.

Компонент	по данным [1]	наш расчет
O ₁	0,000246	0,0002454
O ₂	0,0266	0,0267427
O ₃		$10^{-9,379}$
H ₁	0,000119	0,0001187
H ₂	0,00126	0,0012621
OH	0,00377	0,0036846
HO ₂		0,0000030
H ₂ O	0,325	0,3254628
H ₂ O ₂		0,0000001
N ₁		$10^{-8,480}$
N ₂	0,639	0,6391780
NO	0,00343	0,0032980
NO ₂		0,0000017
N ₂ O		0,0000001
NH		$10^{-8,883}$
NH ₂		$10^{-9,688}$
NH ₃		$10^{-9,210}$
HNO		$10^{-7,373}$
HNO ₂		$10^{-7,166}$
Sn ₁		$10^{-9,104}$
Sn ₂		$10^{-18,266}$
SnO		$10^{-5,611}$
SnO ₂		$10^{-8,804}$

Примечание: Концентрация: N₃, N₂O₃, N₂O₄, N₂O₅, N₂H₂, N₃H, HNO₃, NH₂, OH, NO₂ менее 10^{-10} мольной доли.

Следует подчеркнуть, что значение « β » было определено проще, ибо наряду с мольными долями распечатка результатов расчета содержала числа молей всех компонентов, в том числе и олова, а так как исходное количество олова было известно, то отношение этих двух величин и дало искомый результат.

На втором этапе была исследована необходимость учета ионизированных форм и электронного газа. Таких веществ по [4] — 22 в дополнение к приведенным в таблице 1—33 веществам. Расчет для указанного выше состава газовой смеси, но при более высокой темпера-

туре — 3000 К с учетом и без учета ионизированных форм дан...
 чающийся лишь в 7 знаке после запятой результат, т. е. при опреде...
 лении равновесного состава нет необходимости в учете ионизирован-

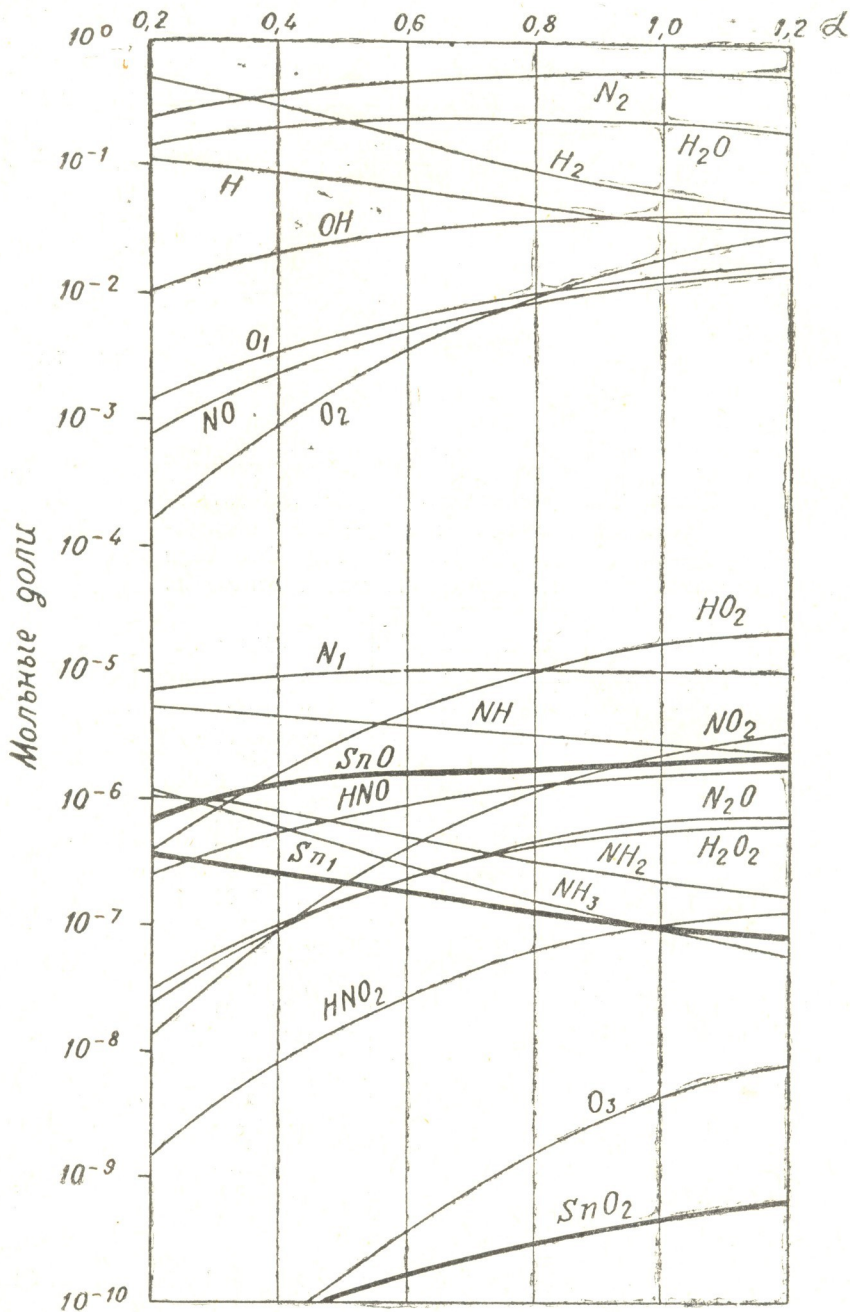


Рис. 1. Зависимость равновесных концентраций компонентов системы „N—O—H—Sn“ от коэффициента избытка окислителя (α) при 3000 К и 101 кПа (1 ат.) Исходный состав (в молях атомов): N—52, 27;

$$O—15,75; Sn—1 \cdot 10^{-4}; [H] \equiv \left(\frac{28,17}{\alpha} + 3,33 \right)$$

ных форм. Однако данные подобного рода могут оказаться весьма полезными при синтезе спектра газовой смеси.



Для определения влияния отношения водород: воздух на СА была исследована зависимость СА олова при 3000 К и 101 кПа от коэффициента избытка окислителя (α). Для упрощения подготовки данных

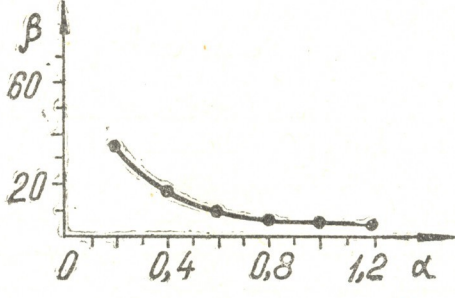


Рис. 2. Зависимость степени атомизации (β) олова от коэффициента избытка окислителя при 3000 К и 101 кПа. Исходный состав см. рис. 1.

количества всех исходных компонентов были взяты неизменными, кроме количества водорода, которое рассчитывалось по формуле:

$$[H] = \left(\frac{28,17 + 3,33}{\alpha} \right),$$

где: α — коэффициент избытка окислителя.

Полученные результаты представлены на рис. 1 и 2.

Для целей ААА наиболее интересен рис. 2, из анализа которого следует, что СА олова и, следовательно, чувствительность резко возрастает с уменьшением α . Уже для $\alpha = 0,2$; $\beta = 0,35$.

Можно предположить, что при атомизации олова в низкотемпературной водородной плазме (3000 К) СА достигает своего предельного значения.

Геологический институт им. А. И. Джанелидзе АН ГССР
 Грузинский политехнический институт имени В. И. Ленина Поступило 29.11.1982

З. ზვინაგრაძე, ვ. ივანოვი, ვ. მიწინი, ვ. ერისთავი

ატომიზაციის ხარისხის განსაზღვრა პირდაპირი გაანალიზებით

რეზიუმე

გიბსის ენერჯის მინიმიზაციის მეთოდით განსაზღვრულია კალის ატომიზაციის ხარისხი წონასწორულ მრავალკომპონენტურ სისტემაში, რომელიც ატომიზატორში არსებული ნივთიერებებისა და საკვლევი ნივთიერების ურთიერთქმედების შედეგად წარმოიქმნება.

ნაჩვენებია, რომ წონასწორული სისტემის შედგენილობის გაანგარიშება გიბსის ენერჯის მინიმიზაციის მეთოდით შესაძლებლობას იძლევა ნებისმიერ ტემპერატურაზე განისაზღვროს აღის შედგენილობის გავლენა ატომიზაციის ხარისხზე.

DETERMINATION OF ATOMIZATION LEVEL BY DIRECT
CALCULATION

Summary

A possibility of determination of the atomization level (A. L.) is studied on the example of tin, using calculation of the equilibrium composition of multicomponent chemical system formed by initial components of atomizer, determining substance and products of their interaction.

It is shown that the use of Gibbs energy minimization method for calculation of equilibrium composition allows to determine the influence of a flame composition upon A. L. at arbitrary temperature.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Львов Б. В., Кругликова Л. П., Ползик Л. К., Кацков Д. А. ЖАХ., 1975, т. XXX, вып. 6, 1045.
 2. Львов Б. В., Кругликова Л. П., Ползик Л. К., Кацков Д. А. ЖАХ, 1975, т. XXX, вып. 5, 846.
 3. White W. B., Johnson S. M., Dantzig G. B., J. Chem. phys., 1958. 28, N 5, 75.
 4. Гурвич Л. В., Вейц И. В., Медведев В. А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ, М., изд. «Наука», 1978.
 5. Миндин В. Ю. Изв. АН ГССР, серия химическая, 1978, 4, 3, 279.
-

ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 661.844.22:661.844.2

В. Н. ГАПРИНДАШВИЛИ, Ю. И. ПУЛАРИАНИ, В. В. РУХАДЗЕ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ ЛИТОПОНА

В настоящее время в Советском Союзе выпускается нормальный литопон с эквивалентным соотношением компонентов $\frac{\text{BaSO}_4}{\text{ZnS}} = 2,4$ [1, 2].

Существующая технология не позволяет производить литопон различных марок с повышенным содержанием цинка ($>30\%$), потребность в котором за последнее время значительно возросла.

Известные методы [1, 3, 4] получения высокопроцентного литопона требуют осуществления сложных технологических процессов: хлорирующего обжига цинксодержащего сырья, совместного восстановительного обжига баритового концентрата и сульфата натрия, а далее совместного осаждения компонентов с последующей сушкой и прокаливанием полуфабриката литопона. Однако, как известно [1], при прокаливании литопона-сырца только сульфидная часть литопона претерпевает заданное структурное изменение.

В настоящей работе рассмотрены результаты исследований раздельного получения компонентов литопона-сульфида цинка и бланфика, пригодных для получения высокопроцентного литопона.

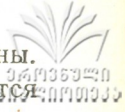
По предложенной технологической схеме (рис. 1) компоненты литопона получают путем сульфидизации раствора сульфата цинка сероводородом, выделившимся в процессе карбонизации раствора сульфида бария углекислым газом с последующим взаимодействием карбоната бария и серной кислоты, образующейся в процессе сульфидизации.

Процессы карбонизации раствора сульфида бария и сульфидизации раствора сульфата цинка проводились в кварцевом реакторе кипящего слоя (рис. 2). Влияние основных переменных факторов исследовалось с помощью статистических методов планирования и оптимизации экстремальных экспериментов [10].

Условия планирования и результаты опытов по изучению процесса карбонизации раствора сульфида бария приведены в таблице 1, которая представляет собой полуреплику от полного факторного эксперимента типа 2^{5-1} .

На основе данных табл. 1 было составлено уравнение регрессии:

$$Y = 74,1 + 0,02X_1 + 1,27X_2 + 3,79X_3 + 2,23X_4 + 0,84X_5 \quad (1)$$



Как видно из уравнения (1), все коэффициенты положительны. Следовательно, для повышения выхода целевого продукта требуется увеличение всех факторов. Значимее других оказались факторы концентрации CO_2 и объемной скорости газовой смеси. В первом экспери-

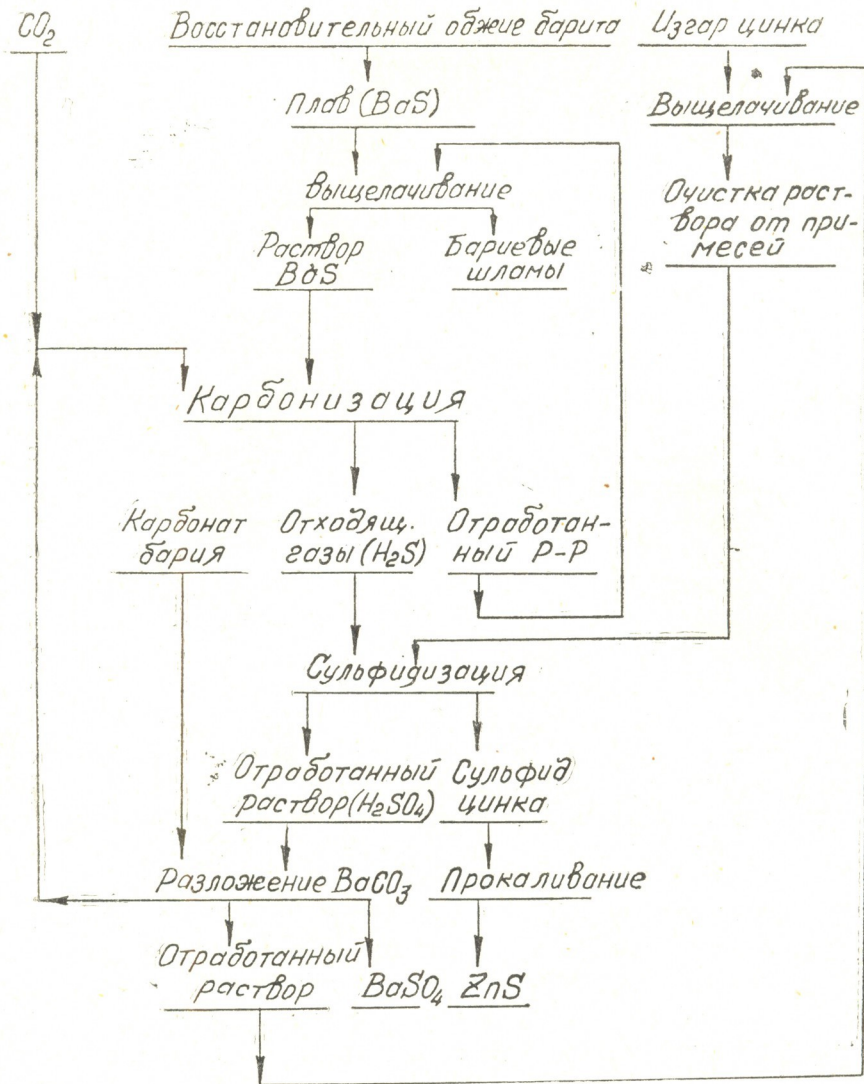


Рис. 1. Технологическая схема получения компонентов литопона

менте степень карбонизации составляет 99%, но при этом все факторы находятся на высшем уровне. С целью нахождения другой области факторного пространства, где выход был бы максимальным, было рассчитано направление движения по градиенту от центра эксперимента, где выход составляет 89,1% (табл. 2).

Для движения по направлению градиента были вычислены соответствующие величины шагов и рассчитаны ожидаемые значения выходного продукта согласно уравнению:

$$Y = b_0 + \left(\frac{P_1^*}{P_1} b_1 + \frac{P_2^*}{P_2} b_2 + \dots + \frac{P_5^*}{P_5} b_5 \right) \cdot \gamma, \quad (2)$$

где P_1^* — новые, а P_1 — старые величины шагов.

Матрица планирования и результаты экспериментов карбонизации раствора сульфида бария

Факторы	Температура процесса, °С	Концентрация в исх. растворе, г/л	Концентрация CO_2 в дутье, %	Объемная скорость дутья, л/мин	Продолжительность процесса, мин	Выход BaCO_3 , %	pH раствора после отделения BaCO_3	Содержание серы в BaCO_3 , %
	ξ_1	ξ_2	ξ_3	ξ_4	ξ_5	$У_{\text{эксп}}$	pH	
Основной уровень	60	70	15	5	15			
Интервал варьир.	10	20	5	1	5			
Нижний уровень	70	90	20	6	20			
Верхний уровень	50	50	10	4	10			
Кодовое обознач. переменных факт.	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	$У_{\text{экв}}$	pH	
Порядок проведения экспериментов							pH исх. р-ра	
1	+	+	+	+	+		13,5	
2	-	+	+	+	-		99,5	3,74
3	+	-	+	+	-		94,0	0,62
4	-	-	+	+	-		92,3	0,94
5	+	+	-	+	+		79,6	1,20
6	-	+	-	+	-		89,1	1,88
7	+	-	-	+	+		84,3	1,66
8	-	-	-	+	-		88,0	1,34
9	+	+	+	-	-		83,2	0,78
10	-	+	+	-	+		95,7	3,66
11	+	-	+	-	+		91,0	0,64
12	-	-	+	-	+		84,4	0,68
13	+	+	-	-	-		82,2	1,22
14	-	+	-	-	+		80,7	1,62
15	+	-	-	-	-		82,5	3,40
16	-	-	-	-	+		88,3	2,92
							84,5	1,38

Таблица 2

Результаты реализации круглого восхождения

Факторы	ξ_1	ξ_2	ξ_3	ξ_4	ξ_5	$у$	pH р-ра после осажд. BaCO_3	Содерж. серы в BaCO_3 , %
Коэффициент регрессии	0,02	1,27	3,79	2,28	0,84			
Новый интервал варьирования	0,2	25,4	18,95	2,28	4,20			
Шаги	0,07	10	7,46	0,89	1,65			
1	60,07	80	21,5	5,89	16,65	83,85	12,0	0,45
2	60,14	90	30	6,78	18,30	91,85	11,5	0,67
3	60,21	100	37,5	7,67	19,95	98,48	10,0	0,92

На третьем шаге движения был достигнут максимальный выход карбоната бария (98%). Условия, соответствующие максимальному значению выхода, следующие: температура 60°C, концентрация раст-

вора сульфида бария 100 г/л, концентрация CO_2 в газовой смеси 20%, объемная скорость газа 7,7 л/мин, продолжительность процесса 80 мин. После выделения из пульпы карбоната бария отработанный раствор возвращается на выщелачивание плава (BaS).

Карбонат бария, полученный в процессе карбонизации в зависимости от pH рабочего раствора (BaS), неизбежно содержит значительное количество серы и для уменьшения содержания серы до допустимого (0,5) предпринимаются дополнительные сложные операции [5—7].

По данным [5—7], при pH рабочего раствора 11,25 общее содержание серы составляет 12,6, а при pH = 13,5—1,15%.

Интенсивное перемешивание пульпы в условиях кипящего слоя приводит к выравниванию температуры и концентрации реагирующих компонентов реакционной зоны, в связи с этим ускоряется реакция образования целевого продукта и подавляются побочные процессы. Вследствие этого содержание серы в образцах карбоната бария, полученного по предложенной технологии (табл. 1) в интервале pH 9,8—10,7, составляет 3,66—3,74%, а в подобранных оптимальных условиях ведения процесса и при соблюдении в реакционной зоне pH = 12,0 содержание серы не превышает 0,5% (табл. 2).

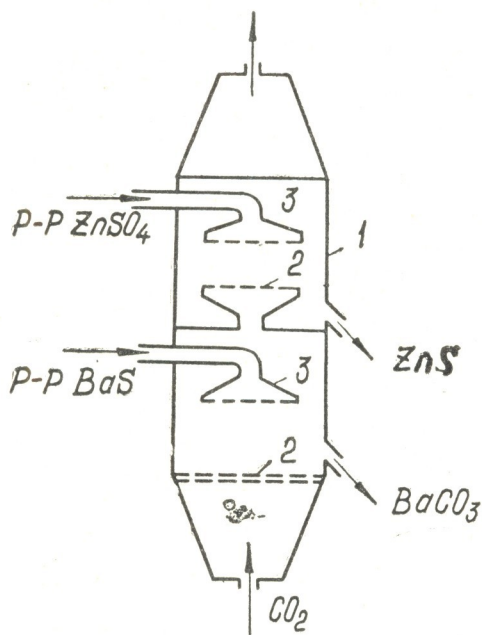


Рис. 2. Принципиальная схема реактора кипящего слоя для получения карбоната бария и сульфида цинка: 1—герметический кожух, 2—газораспределительная решетка, 3—устройство для подачи раствора

Непрерывная подача свежего рабочего раствора со скоростью 50 мл/мин способствует поддержанию в реакционной зоне pH = 12,0, необходимого для оптимального ведения процесса карбонизации.

Сульфидизация раствора сульфата цинка осуществляется в верхней части реактора кипящего слоя (рис. 2) отходящим газом (H_2S), выделившимся в нижней части реактора в процессе карбонизации сульфида бария. Значения натуральных величин переменных факторов,



условия планирования и результаты экспериментов сульфидизации раствора сульфата цинка приведены в табл. 3.

По данным табл. 3 составлено уравнение регрессии, имеющее следующий вид:

$$Y = 57,25 + 3,15X_1 - 0,27X_2 + 4,40X_3 + 2,30X_4 - 5,42X_5, \quad (3)$$

а по результатам экспериментов, реализованных в точках линии кругового восхождения (табл. 4), определены оптимальные условия ведения

Таблица 3

Матрица планирования и результаты экспериментов по сульфидизации раствора сульфата цинка

Факторы	Температура процесса, °С	Концентрация в исх. р-ре, г/л	Концентрация H_2 в дутье, %	Продолжительность процесса, мин	Скорость подачи рабочего р-ра, мл/мин	Выход, %
	ξ_1	ξ_2	ξ_3	ξ_4	ξ_5	Y
Основной уровень	60	125	60	30	50	
Интервал варьирования	10	25	10	10	10	
Нижний уровень	50	100	50	20	50	
Верхний уровень	70	150	70	40	60	
Кодовое обознач. переменных	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	
Порядок проведения экспериментов						
1	+	+	+	+	+	49,77
2	-	+	+	+	-	54,0
3	+	-	+	+	-	81,5
4	-	-	+	+	+	68,8
5	+	+	-	+	-	55,0
6	-	+	-	+	+	35,0
7	+	-	-	+	+	68,0
8	-	-	-	+	-	64,4
9	+	+	+	-	-	61,6
10	-	+	+	-	+	53,6
11	+	-	+	-	+	49,3
12	-	-	+	-	-	64,5
13	+	+	-	-	+	57,7
14	-	+	-	-	+	48,0
15	+	-	-	-	-	70,25
16	-	-	-	-	+	34,5

Таблица 4

Результаты реализации кругового восхождения

Факторы	ξ_1	ξ_2	ξ_3	ξ_4	ξ_5	$Y_{\text{эксп.}}$	$Y_{\text{расч.}}$
Коэффициент регрессии	3,15	0,27	4,41	2,30	5,42		
Новый интервал варьирования	31,5	6,75	44,1	23,0	54,2		
Новый основной уровень	5,21	1,24	8,14	4,23	10		
Шаги	70	100	70	40	40		
1	76	99	72	44	30	89,2	2
2	82	101	86	48	20	97,5	101

процесса. При этом движение осуществлялось из точки, характеризующейся наибольшим выходом сульфида цинка, составляющим 81,5% (табл. 3).

На втором шаге при условиях: температура процесса 82°C, концентрация H_2S в дутье 86%, концентрация сульфата цинка 100 г/л и продолжительность процесса 48 мин, выход сульфида цинка составляет 97,5%.

Регенерированная в процессе сульфидизации сульфата цинка серная кислота по схеме (рис. 1) используется для получения бланфикса из карбоната бария.

Таким образом, предложенная технология позволяет получить отдельно сульфид цинка и бланфикс, как самостоятельные продукты и на их основе литопон с любым заданным соотношением названных веществ. При этом можно значительно сократить энергетические затраты, т. к. прокаливанию подлежит только сульфидная часть литопона (сульфид цинка), а не весь полуфабрикат-литопон.

Институт неорганической
химии и электрохимии
АН СССР

Поступило 28.04.1982

3. ბაზრინდაშვილი, ი. ფულარინი, ვ. რუხაძე

ლითონის კომპონენტების მიღების პროცესის გამოკვლევა

რეზიუმე

შემოთავაზებულია ტექნოლოგია, რომელიც ითვალისწინებს მაღალპროცენტუანი ლითონის მისაღებად საჭირო კომპონენტების — ბარიუმსულფატისა და თუთიასულფიდის მიღებას „მდუღარე შროს“ პირობებში, ბარიუმსულფიდის ხსნარის კარბონიზაციისა და ამ დროს გამოყოფილი გოგირდწყალბადით თუთიასულფატის ხსნარის სულფიდირების პროცესების განხორციელებით.

პროცესისათვის შერჩეულია შემდეგი პირობები:

ტემპერატურა სარეაქციო ზონაში 333 K; ბარიუმის სულფიდის ხსნარის კონცენტრაცია — 90 გ/ლ და მისი მიწოდების სიჩქარე 50 მლ/წთ; სარეაქციო ზონის pH—12,0; შებერილ აირში ნახშირის დიოქსიდის კონცენტრაცია— 20%, ხოლო მისი მიწოდების სიჩქარე 6 ლ/წთ.

ბარიუმკარბონატის გამოსავალი აღწევს 85%. ტემპერატურა რეაქტორის სარეაქციო ზონაში არის 348 K; თუთიის სულფატის ხსნარის კონცენტრაცია — 100 გ/ლ; ხსნარის რეაქტორში მიწოდების სიჩქარე — 45 მლ/წთ. ამ პირობებში თუთიის სულფატის გამოსავალი არის 90%.

ლითონის საწარმოებლად საჭირო მეორე კომპონენტის — ბარიუმსულფატის მიღება გათვალისწინებულია თუთიასულფატის ხსნარის სულფიდირების დროს რეგენერირებული გოგირდმჟავასა და ბარიუმკარბონატის ურთიერთქმედებით.

მიწოდებული ტექნოლოგია საშუალებას იძლევა შეკრული ციკლით ვაწარმოოთ თუთიასულფიდი, ბარიუმკარბონატი, ბარიუმსულფიდი და მათ ბაზაზე — მაღალხარისხოვანი ლითონი.

STUDY OF THE PROCESS OF OBTAINING OF LITHOPONE COMPONENTS

S u m m a r y

The suggested technology permits to combine the processes of barium sulfide carbonization and zinc sulfate sulfatization in the reactor of the boiling layer ($d=60\text{mm}$, $H=1000\text{mm}$) with the formation of the products: zinc sulfide, barium carbonate and blanc fixe and to organize on their basis the production of high — percentage lithopone.

When 20°CO_2 with the velocity $61/\text{min}$ and barium sulfide solution (90g/l) heated to 60°C with the velocity 50 ml/min , providing $\text{pH}=12,0$ in the reaction zone, are supplied to the reactor, the yield of barium carbonate is 85% and it contains less than 5% of sulfur.

Zinc sulfide with the yield of 90% is precipitated by means of hydrogen sulfide, isolated in the lower part of the reactor in the process of barium sulfide and carbonization from zinc sulphate solution (100g/l) heated to 75°C supplied with the velocity of 45 ml/min .

The second component of lithopone — blanc fixe is obtained by means of interaction between barium carbonate and regenerated sulfuric acid.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Беленький Е. Ф., Рискин М. В. Химия и технология пигментов, Л., изд. «Химия», 1974.
2. Phis Dr. Erich A. Becher Litopone. Berliner union, Stuttgart. 1957.
3. Шапиро Н. С., Рискин И. В. Технология минеральных пигментов, ГОНТИ, Л., 1939.
4. Дымчишин Д. А. Производство бариевых солей, ГОНТИ, 1938.
5. Лицинова Л. А., Авазашвили М. М., Дгебуадзе М. К., Берикашвили И. Г., Гегеле В. Г. Переработка марганцевых и полиметаллических руд Грузии, Тбилиси, изд. «Мецниереба», 159, 1974.
6. Ensyklopadie der technishen chemie, 7 sd., 2, 1965
7 DRP 442 135 от 11. 1925. Выдан 23, III 1927
8. Японский патент 54—22959. Выдан 10.VIII.1979.
9. Пуларияни Ю. И., Рухадзе В. В., Гаприндашвили В. Н. Способ получения высокопроцентного литопона. Заявка № 2917517/23—26 от 25.04.80. Положительное решение от 24.II.1982.
10. Налимов В. В., Чернова Н. А. Статистические методы планирования экспериментов, М., изд. «Наука», 1965.

УДК 678.84 : 678.029.6

В. И. БУЗИАШВИЛИ, Л. М. ХАНАНАШВИЛИ, Д. Я. ЖИНКИН,
 Б. В. МОЛЧАНОВ, Н. И. ЦОМАЯ

АНТИКОРРОЗИОННЫЕ КОМПОЗИЦИИ, СОДЕРЖАЩИЕ ОЛИГООРГАНОСИЛАЗАНЫ ЖИРНО-АРОМАТИЧЕСКОГО РЯДА

В настоящее время довольно значительны потери от коррозии различных изделий из черных металлов, поэтому их защите во время хранения и транспортировки уделяется большое внимание. Для этой цели широкое применение нашли различные полимерные материалы [1], среди которых перспективными являются композиции, состоящие из хлорсульфированного полиэтилена (ХСПЭ), оксидов металлов и органического растворителя [2].

Однако такие композиции характеризуются тем, что после расконсервации или окончания службы покрытия их трудно удалять с защищаемой поверхности.

Введением в состав композиции на основе ХСПЭ легирующих добавок-соединений различной химической природы можно повысить антикоррозионные свойства покрытия и существенно улучшить их удаление с защищаемой поверхности.

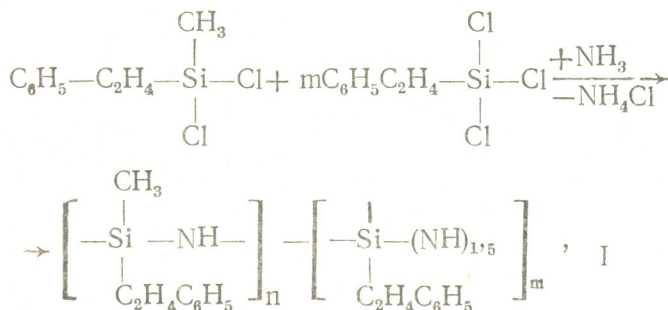
В данной работе в качестве легирующих добавок в антикоррозионных покрытиях были использованы синтезированные нами олигоорганосилазаны (ООС) жирно-ароматического ряда, содержащие феноэтильные обрамления у атома кремния:

1. Олигоорганосилсесквиазан был получен реакцией аммонолиза феноэтилтрихлорсилана в среде толуола при 0 — 20° по схеме:



После фильтрации осадка хлористого аммония и отгонки растворителя под вакуумом был получен олигомер (n = 6), представляющий собой смолообразное вещество желтого цвета, при хранении переходящее в нерастворимое состояние.

2. Олигоорганосилазаны, содержащие силазановые и силсесквиазановые фрагменты в цепи, были получены соаммонолизом смеси ди- и трифункциональных феноэтилхлорсиланов, как в эквимолярном соотношении, так и в двухкратном избытке феноэтилтрихлорсилана. Реакция соаммонолиза протекает в аналогичных условиях по схеме:



где: $n = m = 1$, $x = 8$ (II); $n = 1$, $m = 2$, $x = 8$ (III), что подтверждается результатами элементного анализа и ИК-спектроскопическими исследованиями. Так, олигомер II содержит первичные аминогруппы у атома кремния, о чем свидетельствует наличие в ИК-спектре полос поглощения в областях 3480 и 1550 см^{-1} ($\nu_{\text{Si-NH}_2}$) [3]. При нагревании воскообразного олигомера II первичные аминогруппы конденсируются с выделением аммиака и последующим образованием силазановых связей, в результате чего снижается его растворимость.

В олигомере III первичные аминогруппы не обнаружены. Он представляет собой воскообразное вещество желтого цвета.

ИК-спектры соединений I—III характеризуются также наличием полос поглощения в области 3385—3380 см^{-1} ($\nu_{\text{N-H}}$ в силазанах) и очень сильной широкой полосы в области 942—940 см^{-1} ($\nu_{\text{Si-NH-Si}}$ фрагмента), а также при 1180 см^{-1} ($\delta_{\text{N-H}}$ в силазанах) и очень сильной полосы при 1170—1160 см^{-1} ($\delta_{\text{Si-NH-Si}}$) [3].

Были приготовлены антикоррозионные композиции следующих составов: 1. Без модифицирующей добавки, которую готовили добавлением к раствору ХСПЭ в толуоле пигментной пасты. Пигментную пасту предварительно готовили перетиром диоксида титана, оксида магния и масла ВМ-4 в бисерной или шаровой мельнице. 2. С добавкой раствора олигофенэтилсилесквиазана (I) в толуоле в композицию, состоящую из раствора ХСПЭ и пигментной пасты. Полученный состав разводили ксилолом до рабочей вязкости 13—14 сек по вискозиметру ВЗ—4 при 20°; 3. С добавкой олигофенэтилметил-(фенэтил)силазана (III). Композицию готовили аналогично композиции 2.

Таблица 1

Характеристика защитных свойств антикоррозионных покрытий

№ композиции	Состав компонентов, % масс.		Результаты ускоренного испытания покрытий на стали-3			
	ХСПЭ	ООС	Вода	3%-ный раствор NaCl	В гидростате Г—4	Отслаиваемость покрытия (Органолептическая оценка)
1	8,8—9,4	—	Потемнение металла	Очаги коррозии по всей поверхности	Точки коррозии по всей поверхности	Не снимается через 2 месяца
2	8,8—9,4	Олигомер 1—1÷1,8	Металл чистый	Металл чистый	2—3 точки коррозии	Легко снимается через год
3	8,8—9,4	Олигомер 111—1÷1,8	Металл чистый	Металл чистый	Металл чистый	То же

Покрытие наносили на защищаемую поверхность методом распыления. На пластинки из стали-3 наносили двухслойные покрытия общей толщиной 40—50 мкм и каждый слой высушивали 15—20 мин при комнатной температуре. Перед испытанием образцы выдерживали в течение 3—5 суток при комнатной температуре. Модифицированные олигоорганосилазанами антикоррозионные составы можно хранить в течение 24—36 часов.

Антикоррозионные покрытия подвергались ускоренным испытаниям на пластинках из стали-3 в воде, 3%-ном растворе хлорида натрия и гидростате Г—2 при температуре 40° и относительной влажности 100% в течение одного месяца. Результаты испытания приведены в таблице 1.

Как видно из результатов испытаний, введение в состав антикоррозионных покрытий 1—1,8 масс. % олигоорганосилазанов позволяет



получать покрытия с высокими антикоррозионными свойствами, которые достаточно легко снимаются с защищаемой поверхности. Поэтому подобные композиции можно рекомендовать как антикоррозионные покрытия изделий, подвергающихся длительной консервации.

Тбилисский государственный университет

Поступило 15.02.1983

3. ზუზიაშვილი, ლ. ხანანაშვილი, დ. ჟინკინი, ბ. მოლჩანოვი, ნ. ცომაია

ცნიერება-სოციალური რიგის ოლიგორგანოსილაზანების შემცველი ანტიკოროზიული კომპოზიციები

რეზიუმე

ქლორსულფირებული პოლიეთილენის საფუძველზე შემუშავებულია კომპოზიციები, რომელთა შედგენილობაში მამოდიფიცირებელ დანამატად შეყვანილია ოლიგომეთილფენეთილ- და ოლიგოფენეთილმეთილფენეთილსილაზანები, რომლებიც დი- და ტრიფუნქციონალური არალკილქლორსილაზანების ნარევის თანამონოლიზითაა სინთეზირებული.

ფოლად-3-ზე მიღებული დანაფარების დაჩქარებული გამოცდის შედეგად ნაჩვენებია, რომ კომპოზიციის შედგენილობაში ოლიგორგანოსილაზანების შეყვანით დანაფარის ანტიკოროზიული თვისებები უმჯობესდება და ერთდროულად მიღწეულია დასაცავი მეტალის ზედაპირიდან დამცავი დანაფარის აღვილად მოცილება.

V. L. BUZIASHVILI, L. M. KHANANASHVILI, D. Ya. ZHINKIN,
B. V. MOLCHANOV, N. I. TSOMAIA

ANTICORROSIVE COMPOSITIONS WITH FATTY-AROMATIC OLYGOORGANOSILAZANES

Summary

The compositions of chlorosulfirate polyethylene with the modified olygoorganosilazanes admixture have been investigated.

Olygomethylphenethyl- and olygophenethylmethylphenethylsilazanes were synthesized by the reaction of coammonolyse of corresponding di-and trifunctional chlorosilanes.

The results of the quick test of coating on the Steel - 3 have shown that olygoorganosilazane as an additional material in the composition improves the anticorrosive capacity of the protective coating and delamination of the coating from the surface of the protected metal becomes more easy.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Балезин С. А. Новые материалы для консервации и упаковки. М., МДНТП, 3, 1972.
2. Полиэтилен и другие полиолефины. Пер. с англ. под ред. Козлова Л. В. и Плато-Н. А. М., изд. «Мир», 342, 1964.
3. Сб. Спектры и хроматограммы элементоорганических соединений. Вып. 2, ИК- и УФ-спектры силиконов и силизанов, М., изд. «Химия», 1976.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.1: 544 543

Т. Г. АНДРОНИКАШВИЛИ, Н. М. ГОГИТИДЗЕ, И. ГРАДИЛ, Ф. ШВЕЦ

ОСОБЕННОСТИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ЭЛЮИРОВАНИЯ СПИРТОВ C_1-C_5 НА КАТИОНООБМЕННЫХ ПОЛИМЕРАХ

В газовой хроматографии величины относительных времен удерживания веществ определяются энергией межмолекулярного взаимодействия сорбат-сорбент. При анализе смеси спиртов на пористом полярном полимерном сорбенте на времена удерживания кроме ван-дер-ваальсовых сил взаимодействия сильно влияет прочность водородной связи, способной образоваться между сорбатом и поверхностью полимерного сорбента [1—3].

На макропористом метакрилатном ионообменном полимере и его различных катионмодифицированных формах был проведен анализ спиртов C_1-C_5 , включая изомеры.

Газо-хроматографические исследования проводились на хроматографе ЛХМ—8МД с детектором по теплопроводности. В качестве газаносителя использовался гелий, скорость потока 50 мл/мин. Длина хроматографической колонки 0,5 м, внутренний диаметр 0,3 см.

Исследуемый сорбент G—Gel—70—85—SP* с объемом пор 1,277 см³/г, пористостью 61,3%, адсорбционной емкостью 0,745 ммоль/г, степенью сульфирования 2,8%, удельной поверхностью 30,5 м²/г и термостабильностью до 180°C, переводился в различные катионообменные формы путем обработки в динамических условиях 5%-ными растворами солей: LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl, AgNO₃. После обработки полимер промывался дистиллированной водой и высушивался. Затем сорбент помещался в хроматографическую колонку, где подвергался окончательной активации при температуре 170°C в течение 24 часов в потоке газа-носителя.

По экспериментальным данным были рассчитаны относительные времена удерживания спиртов и сравнены с соответствующими значениями, полученными на неполярном сорбенте полисорбе-1.

Таблица 1

Относительные времена удерживания спиртов на различных катионзамещенных формах макропористого полимера G—Gel—70—85—SP
 (t_r н—пентана принято за стандарт)

Сорбат	Полисорб-1	H ⁺	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	Ag ⁺
Метанол	0,2	22,0	23,3	8,0	29,0	34,3	20,0	17,0
Этанол	0,4	48,0	15,0	11,0	35,0	50,0	28,0	22,5
Пропанол	1,3	80,0	7,0	3,0	16,0	38,5	23,3	9,0
Изопропанол	0,9	—	2,5	1,5	6,0	9,0	6,0	4,0
Бутанол	3,2	—	11,0	5,0	16,0	27,0	20,0	12,5
Изобутанол	2,6	—	8,0	3,2	13,5	16,5	11,3	7,0
Вт. бутанол	2,3	—	8,3	3,0	10,5	16,5	10,0	7,6
Тр. бутанол	1,4	—	5,0	2,0	6,5	11,0	6,0	5,5
Пентанол	7,6	—	27,5	9,0	4,0	27,0	35,3	23,0

* Полимер G—Gel—70—85—SP синтезирован в Институте макромолекулярной химии АН ЧССР.

Как видно из таблицы, при десорбции с неполярного сорбента (полисорб-1) спирты элюируются в порядке возрастания их температур кипения, что определяется ван-дер-ваальсовыми силами взаимодействия.

Последовательность выхода спиртов из колонки, заполненной исследуемым сорбентом, существенно отличается от указанного выше порядка, причем определенное влияние оказывает природа катиона, введенного в полимер, что хорошо видно из табл. 2.

На водородной форме полимера последовательность выхода спиртов сохраняется, но значения величин относительных времен удерживания в несколько десятков раз повышены. Бутанолы и пропанол прочно удерживаются адсорбентом и не вымываются с колонки. На литиевой форме полимера пропанол, бутанол и этанол выходят раньше метанола, на калиевой форме пентанол выходит первым, а на Li, Ag, Cs — формах пентанол удерживается сильнее остальных.

Таблица 2

Последовательность элюирования *n*-спиртов с катионообменных форм полимера G—Gel—70—85—SP

Форма полимера	Последовательность вымывания				
	1	2	3	4	5
H ⁺	метанол	этанол	пропанол	—	—
Li ⁺	пропанол	бутанол	этанол	метанол	пентанол
Na ⁺	пропанол	бутанол	метанол	пентанол	этанол
K ⁺	пентанол	пропанол	бутанол	метанол	этанол
Rb ⁺	бутанол	пентанол	метанол	пропанол	этанол
Cs ⁺	метанол	бутанол	пропанол	этанол	пентанол
Ag ⁺	пропанол	бутанол	метанол	этанол	пентанол

Очевидно, в этих случаях возрастает роль водородных связей между сорбентом и сорбатом. Атом кислорода, входящий в эфирную функциональную группу полимера, способен образовывать такую связь с атомом водорода гидроксильной группы спирта [3]. К тому же значительную роль играют ван-дер-ваальсовы силы взаимодействия сорбент-сорбат. Их роль тем значительнее, чем длиннее и менее разветвлена углеродная цепочка молекулы спирта. Совокупность действия этих сил и определяет порядок выхода спиртов из колонки. Следует отметить, что для изомерных спиртов наблюдается, как и на полисорбе-1, уменьшение времени удерживания с ростом разветвленности.

При повышении температуры колонки до 150°C отмеченная выше селективность колонки по отношению к спиртам ослабевает, и спирты элюируются примерно одновременно.

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

Институт макромолекулярной химии АН ЧССР

Поступило 05.05.1983

C_1-C_5 სპირტების ქრომატოგრაფიული ელუირების თავისებურებათა
კატიონიომოცვლით პოლიმერებზე

რეზიუმე

შესწავლილია C_1-C_5 სპირტების ელუირების თავისებურებანი G—Gel-70—85—SP ფორიანი პოლიმერის H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ag^+ კატიონჩანაცვლებულ ფორმებზე.

ნაჩვენებია, რომ შესწავლილი სორბენტიდან ნ-სპირტების ელუირების მიმდევრობა განსხვავდება მათი გამოსვლის მიმდევრობისაგან არაპოლარული პოლიმერული სორბენტიდან პოლისორბ-1, ვინაიდან პირველ შემთხვევაში, როგორც ჩანს, სორბატის მოლეკულასა და პოლიმერული სორბენტის ზედაპირს შორის წარმოიქმნება წყალბადური ბმა.

ნაჩვენებია, რომ სპირტების ელუირების მიმდევრობაზე გარკვეულ გავლენას ახდენს პოლიმერის კატიონის ბუნება.

T. G. ANDRONIKASHVILI, N. M. GOGITIDZE, I. GRADIL, F. SHVETS

PECULIARITIES OF CHROMATOGRAPHIC ELUTION OF
 C_1-C_5 ALCOHOLS ON CATION-EXCHANGE POLYMERS

S u m m a r y

Peculiarities of chromatographic elution of C_1-C_5 alcohols (involving isomers) on H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ag^+ cation-substituted forms of porous polymer G—Gel—70—85—SP have been studied.

It is shown that the elution sequence of n-alcohols of the studied sorbent differs from their elution order of polysorb-1, a non-polar polymeric sorbent, since in the first case, evidently an additional formation of a hydrogen bond between the sorbate and the surface of polymeric sorbent occurs.

It is shown that the nature of polymer cations has a certain influence on the elution sequence of alcohols.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

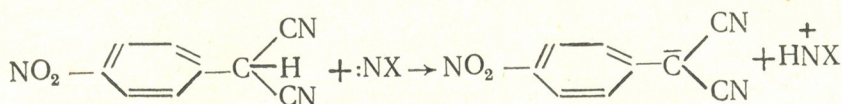
1. Сакодынский К. И., Панина Л. И. Полимерные сорбенты для молекулярной хроматографии, М., изд. «Наука», 1977.
2. Keulemans A. I. M., Kwantes A., Zaaij P. Analytical Chemical Acta, 13,4, 357, (1955)
3. Сальникова Г. М., Яшин Я. И. Сб. Газовая хроматография, НИИТЭХИМ, вып. 9, М., 35, 1969.

УДК 541.127

М. И. ГВЕРДЦТЕЛИ

**ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ ПЕРЕНОСА
 ПРОТОНА МЕЖДУ *p*-НИТРОБЕНЗИЛЦИАНИДОМ И
 НЕКОТОРЫМИ АМИНАМИ**

В работе [1] была изучена кинетика реакций переноса протона между *p*-нитробензилцианидом и некоторыми аминами. Уравнение изучаемых реакций имеет вид:



Исследование этих процессов проведено нами в рамках квантово-механической теории кинетики жидкофазных химических реакций [2] с использованием линейной модели, не учитывающей внутреннюю деформацию молекул. Соответствующее этой модели выражение для свободной энергии активации имеет вид [3]:

$$\Delta G^\ddagger = \frac{(\Delta G_0 + E_s + U_e)^2}{4E_s} - RT \ln \left(\kappa \frac{\hbar \omega_{\text{эфф}}}{kT} \Delta V \right) \quad (1)$$

Входящие в выражение (1) величины имеют следующий смысл: ΔG_0 — свободная энергия реакции; E_s — энергия реорганизации растворителя (ккал/моль); U_e — свободная энергия электростатического взаимодействия продуктов реакций (реактанты в данном случае не заряжены) в полярном растворителе (ккал/моль); κ — трансмиссионный коэффициент; $\omega_{\text{эфф}}$ — эффективная частота флуктуации поляризации растворителя (сек^{-1}); ΔV — реакционный объем (моль^{-1}).

Для оценки параметра E_s воспользуемся результатом работы [2], согласно которому величина E_s в приближении металлических сфер [4] равняется:

$$E_s = 0,86 \left(\frac{1}{2r_1} + \frac{1}{2r_2} - \frac{1}{L} \right) e^2 \left(\frac{1}{\epsilon_0} - \frac{1}{\epsilon_s} \right) \quad (2)$$

где: r_1 и r_2 — радиусы сфер, моделирующие реагенты; L — расстояние между центрами сфер; e — заряд электрона; ϵ_0 и ϵ_s — соответственно оптическая и статическая диэлектрическая проницаемость. Исходя из структурных данных [5] и принимая во внимание, что расстояние переноса протона обычно находится в пределах 0,5 — 0,8 Å [6], энергия реорганизации растворителя составляет $E_s = 33$ ккал/моль. Оценка U_e дает значение $U_e = 1$ ккал/моль.

Для воды $\omega_{\text{эфф}} = 10^{13} \text{ сек}^{-1}$ [7]. Оценка реакционного объема дает значение $\Delta V = 10^{-2} \text{ моль}^{-1}$.

Трансмиссионный коэффициент κ оценивался по формуле [2]

$$\kappa = \frac{2|V_{ep}|^2}{(\hbar^2 \omega_{\text{эф}}^2 \cdot kT E_s / \pi^3)^{\frac{1}{2}}} \quad (3)$$

где V_{ep} — электронно-протонный матричный элемент, который приближенно можно аппроксимировать следующим образом [2]:

$$|V_{ep}| \sim |V_{if}| \exp(-\sigma/2) \quad (4)$$

Значение фактора тунnelирования протона σ было вычислено на ЭВМ по соответствующей программе. Расчет V_{if} — электронного матричного элемента $V_{if} = \langle \psi_i | V | \psi_f \rangle$ был проведен с использованием четырехэлектронных волновых функций: ψ_i — факторизированной из двухэлектронной волновой функции связи С—Н и волновых функций свободной электронной пары электронов азота и ψ_f — факторизированной из двухэлектронной волновой функции связи N—H и волновых функций пары электронов атома углерода. Подстановка численных значений входящих в формулу (3) параметров дает значение трансмиссионного коэффициента $\kappa = 10^{-2}$, т. е. реакция неадиабатическая.

Результаты расчета корреляционной зависимости $\Delta G^\ddagger \sim \Delta G_0$ приведены на рис. 1. Среднеквадратическое отклонение экспериментальных точек от теоретической кривой не превышает $\pm 0,3$ ккал/моль, т. е. находится в пределах экспериментальной погрешности.

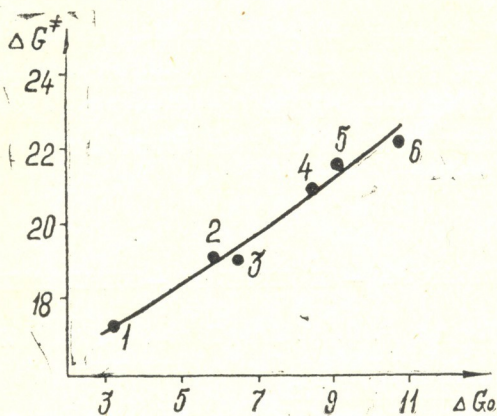


Рис. 1. Корреляция между свободными энергиями активации и реакции для процесса переноса протона между п-нитробензилцианидом и следующими аминами: 1. диэтиламин; 2. диэтиламин; 3. морфолин; 4. имидазол; 5. 3,4-лютидин; 6. пиридин

Вычислим коэффициент симметрии α , который определяется как [2]:

$$\alpha = \frac{\partial(\Delta G^\ddagger)}{\partial(\Delta G_0)} = \frac{1}{2} + \frac{\Delta G_0 + U_e}{2E_s} \quad (5)$$

Для данной реакционной серии в интервале значений ΔG_0 от + 2 до + 12, α меняется от 0,545 до 0,697.

პროტონის გადატანის რეაქციების თეორიული გამოკვლევა
პ-ნიტრობენზილციანიდსა და ზოგიერთ ამინთა შორის

რეზიუმე

ქიმიური რეაქციის კინეტიკის კვანტურ-მექანიკური თეორიის ფარგლებში გამოთვლილია პ-ნიტრობენზილციანიდსა და ექვს ამინს შორის პროტონის გადატანის პროცესის ძირითადი კინეტიკური პარამეტრები — გამსწნელის რეორგანიზაციის ენერგია და ტრანსმისიური კოეფიციენტი. აღმოჩნდა, რომ რეაქციები არაადაბატურია.

თეორიულად მიღებული შედეგები კარგად ესადაგება ცდით მიღებულ მონაცემებს.

M. I. GVERDTSITELI

THEORETICAL INVESTIGATION OF THE REACT-
IONS OF PROTON TRANSFER BETWEEN p-NITROBENZYL-
CUANIDE AND SOME AMINES

S u m m a r y

The main kinetic parameters of proton transfer reactions between p-nitrobenzyl cuanide and six amines have been calculated in terms of the quantum-mechanical theory of the kinetics of chemical reactions in polar liquids. A good correspondence has been found between the theoretically calculated values and experimental data.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Hibbert F., Long F. A. J. Am. Chem. Soc., 94, 2647 (1972).
2. Догонадзе Р. Р., Кузнецов А. М. Итоги науки и техники. Физ. хим., кинетика, т. 2, ВИНТИ, М., 1972.
3. Гвердцители М. И., Герман Э. Д., Догонадзе Р. Р. Изв. АН СССР, сер. хим., 5, 1029 (1975).
4. Marcus R. A. J. Chem. Phys., 24, 966 (1956).
5. Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions. Ed. by Sutton L. E., London, 1958.
6. Levich V. G., Dogonadze R. R., German E. D., Kuznetsov A. M., Kharkats Yu. I. Electrochem Acta, 15, 353 (1970).
7. Гвердцители М. И., Догонадзе Р. Р. Электрохимия, 12, 1877 (1976).

УДК 541.135.21

М. И. БУЛЕИШВИЛИ, В. Л. ЧУМАК

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ 2,4-ДИНИТРОФЕНОЛА В ДВОЙНЫХ СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

В работе [1] было приведено уравнение для Н-кислот, связывающее обычную константу ассоциации ($K_A^{об}$) [2] с константами равновесий отдельных стадий и составом двойных смешанных растворителей, оба компонента (S_1 и S_2) которых специфически сольватируют ионы электролита, то есть когда изменение состава смешанного растворителя ведет к процессу пересольватации:

$$K_A^{об} = K_A^{S_1} + (K_A^{S_2} - K_A^{S_1}) \cdot \frac{K_s \cdot S_2 / S_1}{1 + K_s \cdot S_2 / S_1} - \frac{K_A^{S_2} \cdot K_s \cdot S_2 / S_1}{(1 + K_s \cdot S_1 / S_2) \cdot K_i^{S_2} \cdot K_{np}^{S_2} \cdot S_2} \quad (1)$$

Теоретический анализ этого уравнения показал, что при диссоциации кислот в двойных смешанных растворителях, образованных двумя электронодонорными компонентами, зависимости $K_A^{об} = F(S_2)$ и $\ln K_A$ от $1/\epsilon$ должны проходить через минимум.

Для экспериментальной проверки уравнения (1) в настоящей работе приводятся результаты политермического исследования $K_A^{об}$ 2,4-динитрофенола в двойных смешанных растворителях: диметилсульфоксид (ДМСО) — пиридин (Py), н-пропанол—вода, ДМСО—вода во всем интервале концентрации смешанных растворителей и в интервале температур $25^\circ - 75^\circ\text{C}$.

Растворители очищались по описанным в литературе методикам [3]. Величины констант ассоциации находили из кондуктометрических данных расчетом по трехпараметровому уравнению Фуосса-Онзагера-Скиннера [4] на ЭВМ ЕС—1022.

При диссоциации слабых кислот (в отличие от сильных) в двойных смешанных растворителях, оба компонента которых достаточно высокоосновны, обычная константа ассоциации $K_A^{об}$ гораздо сильнее изменяется с изменением основности смешанного растворителя.

Если вторым компонентом смешанного растворителя является растворитель большой основности, но с низкой диэлектрической проницаемостью (ϵ), то его незначительные добавки к менее основному, но характеризующемуся большей ϵ растворителю должны привести к резкому падению констант электролитической ассоциации, а затем по мере падения диэлектрической проницаемости — к росту этих констант.

Экспериментальные данные полностью подтверждают приведенный выше качественный анализ уравнения (1). Как видно из рис. 1, во всех изученных системах зависимости $\ln K_A$ от $1/\epsilon$ проходят через минимум, что свидетельствует о пересольватации в изученных системах.

По найденным политермическим зависимостям K_A были рассчитаны энтальпия и энтропия процесса электролитической диссоциации (интегральные значения), которые методом, описанным в работе [5], были разделены на температурные и диэлектрические составляющие.

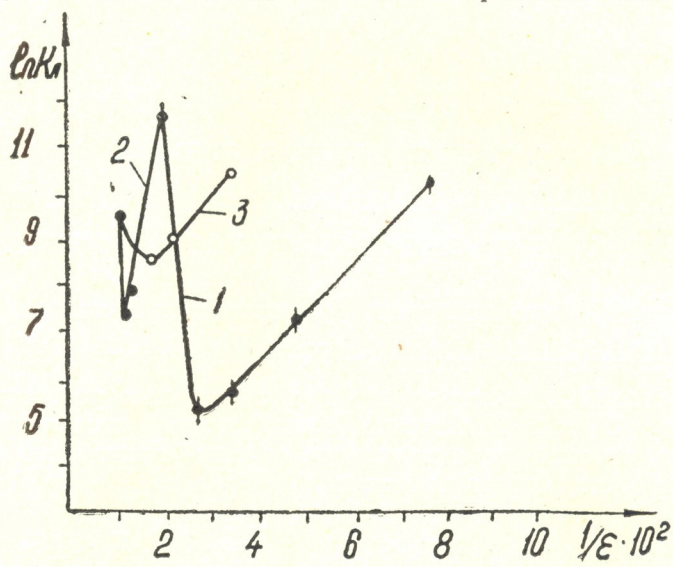


Рис. 1. Зависимость $\ln K_A$ 2,4-динитрофенола от величины обратной диэлектрической проницаемости в смешанных растворителях 1 — диметилсульфоксид—пиридин, 2 — диметилсульфоксид—вода, 3 — н-пропанол—вода

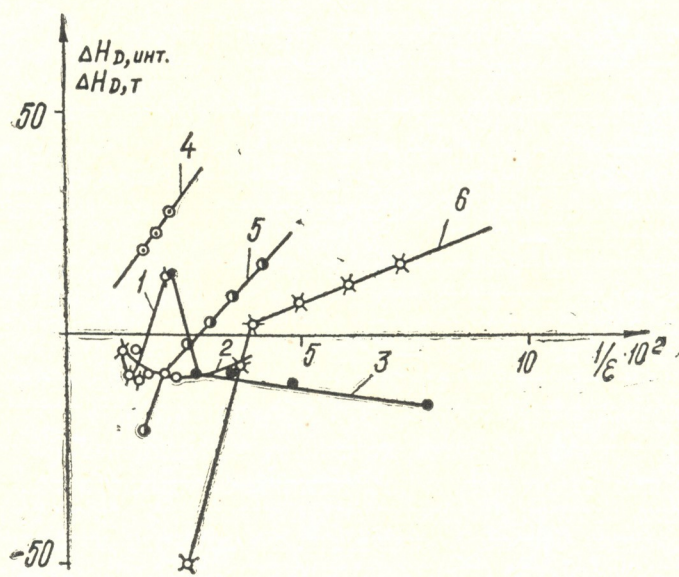


Рис. 2. Зависимость $\Delta H_{D, \text{интегр.}}$ (1, 2, 3) и $\Delta H_{D, T}$ (4, 5, 6) от величины обратной диэлектрической проницаемости в двойных смешанных растворителях. 1, 4 — диметилсульфоксид—вода; 2, 5 — пропанол—вода; 3, 6 — диметилсульфоксид—пиридин

На рисунке 2 сопоставляются зависимости $\Delta H_{D, \text{интегр.}}$ и $\Delta H_{D, T}$ от величины обратной диэлектрической проницаемости.



Как видно из рисунка, величины $\Delta H_{\text{Динтер}}$ для всех изученных систем отрицательны, что противоречит физической модели процесса электролитической диссоциации, согласно которой этот процесс должен быть эндотермичен. В то же время величины $\Delta H_{D,T}$ указывают на действительную эндотермичность этого процесса, свидетельствуя о том, что экзотермический вклад в процесс обусловлен температурным изменением диэлектрической проницаемости.

Киевский политехнический институт
 Научно-производственное
 объединение «ИСАРИ»

Поступило 05.02.1983

ა. ბულეიშვილი, ვ. ლუმაკი

2,4-დინიტროფენოლის ელექტროლიტური დისოციაცია ორმაგ შერეულ გამხსნელებში

რეზიუმე

კონდუქტომეტრიული მეთოდით შესწავლილია 2,4 დინიტროფენოლის ელექტროგამტარებლობა ორმაგ შერეულ გამხსნელებში 25—75°C ტემპერატურულ ინტერვალში.

გამოკვლეულია 2,4 დინიტროფენოლის ორმაგ შერეულ გამხსნელებში ასოციაციის მუდმივები და მათზე გამხსნელის ფიზიკო-ქიმიური თვისებების გავლენა.

გამოთვლილია ელექტროლიტური დისოციაციის პროცესის ენთალპია და ენტროპია, აგრეთვე მათი ტემპერატურული და დიელექტრიკული მდგენელები.

M. I. BULEISHVILI, V. L. CHUMAK

THE ELECTROLYTIC DISSOCIATION OF 2,4-DINITROPHENOL IN DOUBLE MIXED SOLVENTS

Summary

The conductance of 2,4-dinitrophenol in double mixed solvents in the temperature range of 25—75°C is studied by the conductometric method.

The association constants of 2,4-dinitrophenol and the effect of physical-chemical properties of solvents are presented.

The enthalpy and entropy of electrolytic dissociation and their temperature and dielectric compounds are estimated.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Булейшвили М. И., Фиалков Ю. Я., Чумак В. Л. Укр. хим. ж., 49, 6, 599 (1983).
2. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов, М., изд. Химия, 302, (1976).
3. Вайсбергер А., Проскауер Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители, М., изд. Иностран. лит., 518, (1966).
4. Fuoss R. M., Onsager L., Shinner J. F. J. Phys. Chem. 68, 8, 2581 (1965).
5. Фиалков Ю. Я., Чумак В. Л. Ж. физ. химии, 53, 4, 835 (1979).

УДК 546.681.3'32'185

М. А. АВАЛИАНИ, Н. Н. ЧУДИНОВА, Т. К. ДЖАШИАШВИЛИ

СИНТЕЗ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФОСФАТОВ НАТРИЯ-ГАЛЛИЯ

Взаимодействие оксида натрия с конденсированными фосфорными кислотами сопровождается обычно образованием малорастворимых конденсированных фосфатов натрия следующего состава: $\text{Na}_3\text{H}(\text{PO}_3)_4$, $\text{Na}_2\text{H}(\text{PO}_3)_3$, NaPO_3 [1].

В случае, когда в исследуемую систему вводят оксид трехвалентного металла, синтез двойных конденсированных фосфатов натрия существенно осложняется, т. к. весьма трудно отделить фосфаты натрия от образующихся двойных соединений, не разрушив последние.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

85% фосфорную кислоту, карбонат щелочного металла и оксид галлия (ч. д. а.) смешивали в следующих молярных соотношениях: $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{Na}_2\text{O} : \text{Ga}_2\text{O}_3 = 15,0 : 5,0 : 1,0$ и $15,0 : 10,0 : 1,0$. Синтез проводили в стеклоглеродных тиглях (нагрев в термостатированной муфельной печи при 370—770 К в течение 5—14 суток) при периодическом перемешивании, точность регулирования $\pm 2^\circ$.

Фосфаты, образующиеся при низких температурах, обладают небольшой растворимостью в воде. Чтобы избежать потерь синтезированного вещества, полученную массу отфильтровывали сразу после охлаждения и быстро промывали водой. Выше 453 К вместе с основной фазой кристаллизуется и примесная — полифосфаты натрия различного состава. Отделение примесной фазы осуществляли избирательным растворением (при слабом нагревании) в соляной кислоте. Предварительными экспериментами было установлено, что оптимально разведение концентрированной HCl 1:3. Полученную массу отфильтровывали, промывали ацетоном и эфиром, далее воздушно-сухие пробы анализировали на содержание фосфора, галлия и натрия.

Для проведения химического анализа навески растворяли в концентрированной соляной кислоте, либо сплавляли с едкой щелочью, полученную массу кипятили с концентрированной соляной кислотой в течение 1—1,5 ч для гидролиза конденсированных фосфатных анионов. В полученном растворе фосфор определяли хинолинмолибдатным методом, галлий — оксихинолиновым, натрий — методом фотометрии пламени. Кроме того, выделенные нами соединения исследованы методами рентгенофазового анализа (прибор Дрон-1, излучение $\text{Cu K}\alpha$), термогравиметрии (дериватограф фирмы Паулик, Паулик, Эрдей). Методом бумажной хроматографии подтвержден анионный состав синтезированных двойных конденсированных фосфатов натрия-галлия.

Система $\text{Na}_2\text{O} - \text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$

В данной системе при низких температурах 420—480 К и исходных соотношениях компонентов (п) $\text{Na}_2\text{O} : \text{Ga}_2\text{O}_3 = 5$ и 10 образуется $\text{NaGa}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2$ (рис. 1).

Детальное исследование системы показало, что повышение температуры синтеза выше 480 К влечет за собой образование нового соединения — двойного фосфата натрия-галлия $\text{NaGa}(\text{PO}_3)_4$. При исходном отношении $n = 5$ область кристаллизации этого соединения простирается от 548 до 623 К. При отношении $\text{P}_2\text{O}_5:\text{Na}_2\text{O}:\text{Ga}_2\text{O}_3 = 15:10:1$ температурный интервал кристаллизации $\text{NaGa}(\text{PO}_3)_4$ не-

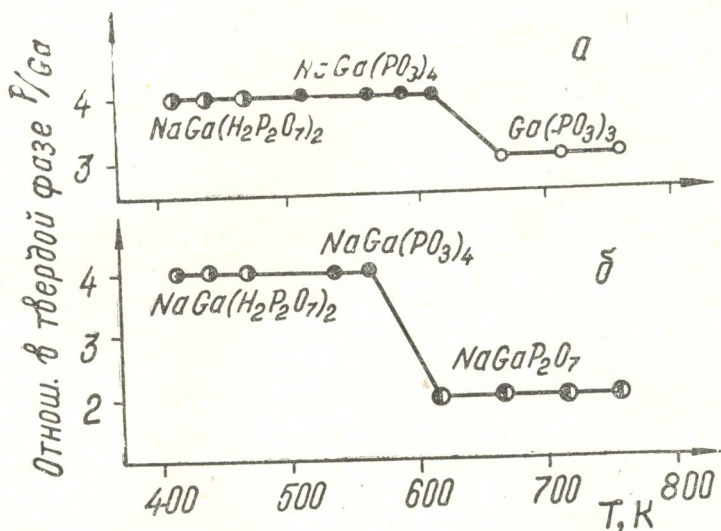


Рис. 1. Состав соединений, кристаллизующихся в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ при отношении $n=\text{Na}_2\text{O}/\text{Ga}_2\text{O}_3=5$ (а) и 10 (б)

сколько уже — от 545 до 575—580 К. В системе установлено также образование двойного дифосфата натрия-галлия NaGaP_2O_7 (рис. 1). В таблицах 1 и 2 приведены данные химического анализ выделенных соединений. Анионный состав синтезированных фосфатов изучен методом хроматографии на бумаге (рис. 2). Установлено, что $\text{NaGa}(\text{PO}_3)_4$ представляет собой циклотетрафосфат состава $\text{NaGaP}_4\text{O}_{12}$.

Таким образом, если провести аналогию с изученными ранее системами типа $\text{M}_2\text{O}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$, где M — это щелочные металлы [2,3], то можно отметить определенное сходство. Область кристаллизации двойных соединений $\text{MGa}(\text{PO}_3)_4$ по существу для всех фосфатов вышеуказанных щелочных металлов простирается от ~ 545 до ~ 623 К. При низких температурах (до ≈ 480 К) во всех изученных системах кристаллизуется двойной кислый дифосфат $\text{MGa}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Двойной средний дифосфат MGaP_2O_7 образуется, как правило, при увеличении исходного отношения $n=\text{M}_2\text{O}/(\text{Ga}_2\text{O}_3)$ до 10 и при повышенных температурах [2, 3]. В отличие от систем, содержащих Li_2O и K_2O , в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ выделить воспроизводимо двойной кислый трифосфат нам не удалось, по-видимому, из-за его высокой растворимости в соляной кислоте.

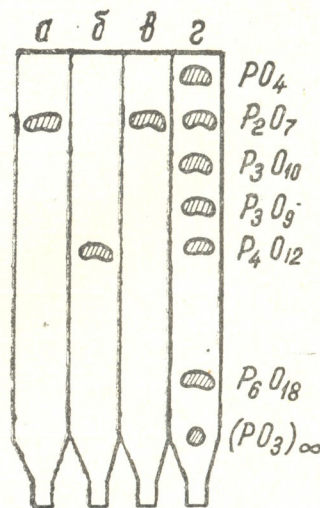


Рис. 2. Хроматограммы $\text{NaGa}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2$ (а), $\text{NaGaP}_4\text{O}_{12}$ (б), NaGaP_2O_7 (в) и этанола (г)

Таблица 1

Состав твердых фаз, выделенных в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$

T, °K	P_2O_5 , %		Ga_2O_3 , %		Na_2O , %		Молярное отношение $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Ga}_2\text{O}_3$	Состав соединения
	вычислено	получено	вычислено	получено	вычислено	получено		
	Исходное отношение						$\text{P}_2\text{O}_5 : \text{Na}_2\text{O} : \text{Ga}_2\text{O}_3 = 15,0:5,0:1,0$	
420	63,86	63,19	21,07	21,01	6,97	7,08	4,0	{ $\text{NaGa}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2$
440	63,96	63,84	21,07	22,14	6,97	—	3,8	
480	63,86	63,55	21,07	22,00	6,97	—	4,0	{ $\text{NaGa}(\text{PO}_3)_4$
540	69,48	70,00	22,93	22,65	7,58	8,29	4,0	
568	66,48	69,71	22,93	22,12	7,58	—	4,1	
590	69,48	70,70	22,93	22,98	7,58	7,17	4,0	
623	69,48	70,78	22,93	22,80	—	9,08	4,1	{ $\text{Ga}(\text{PO}_3)_3$
680	69,45	70,19	30,55	30,68	—	—	3,0	
720	69,45	70,26	30,55	30,69	—	—	3,0	
770	69,45	69,67	30,55	29,98	—	—	3,0	

Таблица 2

Состав твердых фаз, выделенных в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$

T, °K	P_2O_5 , %		Ga_2O_3 , %		Na_2O , %		Молярное отношение $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Ga}_2\text{O}_3$	Состав соединения
	вычислено	получено	вычислено	получено	вычислено	получено		
	Исходное отношение						$\text{P}_2\text{O}_5 : \text{Na}_2\text{O} : \text{Ga}_2\text{O}_3 = 15,0:10:1,0$	
420	63,86	63,90	21,07	20,27	6,97	8,01	4,1 (6)	{ $\text{NaGa}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2$
448	63,96	63,97	21,07	20,90	6,97	—	4,0	
480	63,86	63,85	21,07	21,62	6,97	—	3,8	{ $\text{NaGa}(\text{PO}_3)_4$
540	69,48	68,63	22,93	22,27	7,58	8,22	4,0 (6)	
575	69,48	67,93	22,93	22,22	7,58	7,98	4,0	
623	53,24	53,30	35,14	35,12	11,61	—	2,0	
673	53,24	53,33	35,14	34,78	11,61	12,17	2,0	{ NaGaP_2O_7
723	53,24	53,50	35,14	35,10	11,61	—	2,0	
770	53,24	54,19	35,14	28,19	11,61	—	2,5	кристаллизуется с примесью $\text{Ga}(\text{PO}_3)_3$

რეზიუმე

შესწავლილია ურთიერთქმედება სისტემაში: $\text{Na}_2\text{O}—\text{Ga}_2\text{O}_3—\text{P}_2\text{O}_5—\text{H}_2\text{O}$ 370—770 K ტემპერატურულ ინტერვალში. აღწერილია სინთეზის მეთოდოლოგია და განხილულია ნატრიუმ-გალიუმის ორმაგი ფოსფატების წარმოქმნის პირობები. სინთეზირებული ფოსფატების ქიმიური ანალიზის მონაცემების განზოგადოების შედეგად ნაჩვენებია, რომ შედარებით დაბალი ტემპერატურის პირობებში (420—480 K) მიიღება ნატრიუმ-გალიუმის ორმაგი მუყავა დიფოსფატი $\text{NaGa}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2$. ტემპერატურის აწევისას წარმოიქმნება ახალი საინტერესო ნაერთი — ნატრიუმ-გალიუმის ციკლოტეტრაფოსფატი $\text{NaGaP}_4\text{O}_{12}$.

ნატრიუმის ჭარბი შემცველობისას ($n=10$) 625 K ზევით კრისტალდება ნატრიუმ-გალიუმის საშუალო დიფოსფატი — NaGaP_2O_7 .

მიღებული ნაერთების შედგენილობა დადგენილია როგორც ქიმიური ანალიზის, ასევე ქაღალდის ქრომატოგრაფიის მეთოდის გამოყენებით.

M. A. AVALIANI, N. N. CHUDINOVA, T. K. JASHIASHVILI

THE SYNTHESIS OF CONDENSED PHOSPHATES OF SODIUM-GALLIUM

Summary

Formation of new double condensed phosphates-cyclotetraphosphate $\text{NaGaP}_4\text{O}_{12}$, acid biphosphate $\text{NaGa}(\text{N}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2$ and the middle biphosphate NaGaP_2O_7 have been established during the investigation of $\text{Na}_2\text{O}—\text{Ga}_2\text{O}_3—\text{P}_2\text{O}_5—\text{H}_2\text{O}$ system in the temperature region 370—770° K.

The methods of the synthesis are given and the conditions of formation of double phosphates sodium-gallium are described. Anion content of the obtained compounds has been determined by method of paper chromatography. The results of chemical analysis of the synthesized phosphates are shown.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Чудина Н. Н., Авалиани М. А., Гузеева Л. С., Тананаев И. В. Изв. АН СССР, Ж. неорган. материалы, т. 15, 12, 2176 (1979).
2. Авалиани М. А., Чудина Н. Н., Тананаев И. В. Изв. АН СССР, сер. хим., т. 7, 2, 103, (1981).
3. Чудина Н. Н., Виноградова Н. В., Балагина Г. М., Авалиани М. А. Тез докл. 5-ой Всесоюзной конф. «Физико-химические исследования фосфатов», Л., 425, 1981.

რედაქციის მისამართი:

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

ტელ. 37-86-82

Адрес редакции:

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

тел. 37-86-82

Корректор К. Кантария

Сдано в набор 05.01.84; подписано к печати 30.03.1984; УЭ 08718; формат
бумаги 70×108¹/₁₆; бумага № 1; высокая печать; усл. печ. л. 7,0; уч.-изд. л. 5,7;
тираж 1070; заказ 45; 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

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Цитируемая литература приводится в следующем порядке:

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

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

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

Ссылки на неопубликованные работы (кроме диссертаций) не допускаются.

Использованная литература должна быть расположена в порядке последовательности цитирования.

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

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

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

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

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

Редакция бесплатно выдает авторам 12 отдельных оттисков статьи.

647/75



Цена 90 коп.

Индекс 76203