

CHEMICAL SERIES

784-1
1986

ISSN-0132-6071
საქართველოს
აкадеმიის
გაზეთები

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

ქიმიკა

სერია
СЕРИЯ

ХИМИЧЕСКАЯ

1986 N 4 • თბილისი • ТБИЛИСИ • თბილი • ТБИЛИ
• TOM • VOL.

12

საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИНСКОЙ ССР

784-1
1986

ქიმიის სერია СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ტომი 12, № 4
Том

ჟურნალი დაარსდა 1975 წელს
Журнал основан в 1975 году

გამომცემლობა „მეცნიერება“ თბილისი
ИЗДАТЕЛЬСТВО «МЕЦНИЕРЕБА» ТБИЛИСИ 1986



Известия АН СССР
© Серия химическая, 1986

სარედაქციო კოლეგია

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

პასუხისმგებელი მდივანი ვ. შუბლაძე

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

Ответственный секретарь В. В. Шубладзе

EDITORIAL BOARD

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

Executive Secretary V. V. Shubladze

ჟურნალი გამოდის 3 თვეში ერთხელ
Журнал выходит раз в 3 месяца

შ ი ნ ა ბ რ ს ი

ბრარგანული და ანალიზური ძიები

ბროუჩევი ფ., კარიაული შ., გოზალოვი ა. ტიტანის და ვანადიუმის სორბტია კომპლექსონებით მოდიფიცირებულ ანიონიტებზე	250
კალანდაძე ნ. ნახშირებში გოგირდის განსაზღვრის სწრაფი მეთოდის სრულყოფა	254
ცინცაძე გ., ბაზლაძე ი. პეკოლინის მკვას ჰიდრაზიდთან ლანთანოიდების თიოცინატებისა და ბრომიდების კოორდინაციული ნაერთების სინთეზი და იწ-სპექტრები	259

ორგანული ძიები

გოგოლაძე დ., ლევიტინა ე., კაიგოროდოვა ლ., გოდუნოვა ლ., კარპეისკაია ე., კლაბუნოვსკი ე., ჩივაძე გ. 5-ციანო-2-ოქსიმინოვალერანის მკვას ეთილის ეთერის ჰიდრირება პალადიუმის კატალიზატორებზე	265
---	-----

ფიზიკური ძიები

ანდრონიკაშვილი თ., კრუპენიკოვა ა., ოკუჩაევა ნ., ლაფერაშვილი ლ., მღებრიშვილი ლ. მყარი სარჩლის გველენის გამოკვლევა უძრავი ფაზის გამყოფ უნარზე	271
ბაგრატიშვილი გ., ჭანელიძე რ., ნახუცრიშვილი ი. გერმანიუმის ნიტრიდის თერმული სტაბილობა ვაკუუმში	276
მღვიენიშვილი ო., ურიდია ლ., ხუჭუა ე. დიატომიტ-კალციუმის ჰიდროქსიდის სისტემაში ფაზური გარდაქმნები და მიღებული პროდუქტების აღსორბეული თვისებები	281
კოგანი ვ., მშველიძე გ., შიასნიკოვი ი., პრონკინი ა. რკინის და ნიობიუმის ოქსიდების გველენა ელექტროგამტარობის მრავალტუტე ეფექტზე (Na, K) ₂ O—BaO—SiO ₂ სისტემის მიწებში	285
ფირცხალავა ნ., სირაძე რ. ნამუშევარი სატრანსფორმატორო ზეთის კლინობტილოლითი გასრობის გამოკვლევა	291

ბიქნოლოგია

ყარაშვილი გ., კიკნაძე ნ., აგლაძე რ., შინდინი ვ. სპილენძმშეგველი კონცენტრატების ჰიდრომეტალურგული გადამუშავებისას E _{II} გაზომვის მეთოდია	296
ჭაფარიძე კ., ცისკარიშვილი პ., თარაშვილი ნ., ხოტენაშვილი ნ. ფისოვანი ლიფტობიოლითი, როგორც ნედლეული იონიტების მისაღებად	299
ხოფერია თ., მგალობლიშვილი მ., ჭიშკარიანი გ., ლლონტი ზ. ნიკელის იონების ამოწობა ქიმიური მონივრების ნამუშევარი ხსნარებიდან	303

მოსაღე წერილები

ციციშვილი გ., დოლიძე ა., ბალარჭიშვილი გ. მეთილციკლოპენტენების მიღება ცელოპექსანოლის დეჰიდრატაციით ცეოლითურ კატალიზატორებზე	306
აგლაძე რ., ორლოვა ო., ბერიშვილი ლ. ზოგიერთი ფაქტორების გველენა მანგანუმის ორჟანგის ელექტროდილიზური გაწმენდის პროცესზე	310
ციციშვილი ე. დიფუზიის განზოგადებული პროცესები ჰეტეროგენურ ობიექტში	313
წვენიაშვილი ე., მალაშხია მ. 2,1,3-ელემენტრდიზოლოების პოლაროგრაფიული განსაზღვრის ახალი ვარიანტი	316



СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Броучек Ф. И., Кариаули М. М., Гозалов А. Л. Сорбция титана и ванадия на модифицированных комплексонами анионитах	247
Каландадзе Н. Д. Усовершенствование ускоренного метода определения серы в углях	252
Цинцадзе Г. В., Базгадзе И. Г. Синтез и ИК-спектры поглощения координационных соединений лантаноидов на основе тиоцианатов и бромидов с гидразидом пиколиновой кислоты (ГПК)	256

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Гоголадзе Д. Д., Левитина Е. С., Кайгородова Л. К., Годунова Л. Ф., Карпейская Е. И., Клабуновский Е. И., Чивадзе Г. О. Гидрирование этилового эфира 5-циано-2-оксиминовалериановой кислоты на палладиевых катализаторах	260
--	-----

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Андроникашвили Т. Г., Крупеникова А. Ю., Окуджава Н. Г., Лаперашвили Л. Я., Мгебришвили Л. Г. Исследование влияния твердого носителя на разделительные свойства неподвижной фазы	267
Багратишвили Г. Д., Джanelидзе Р. Б., Нахуцишвили И. Г. Термическая стабильность нитрида германия в вакууме	272
Мдивнишвили О. М., Уридия Л. Я., Хучуа Е. А. Фазовые превращения в системе диатомит—гидроксид кальция и адсорбционные свойства получаемых продуктов	278
Коган В. Е., Мшвелидзе Г. Г., Мясников И. А., Пронкин А. А. Влияние оксидов железа и ниобия на полищелочной эффект электрической проводимости у стекол системы $(Na, K)_2O - BaO - SiO_2$	283
Пирицхалава Н. И., Сирадзе Р. В. Исследование осушки отработанного трансформаторного масла с помощью клиноптилолита	288

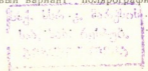
ТЕХНОЛОГИЯ

Карашвили Г. Д., Кикнадзе Н. П., Агладзе Р. И., Миндин В. Ю. К методике измерения E_H при гидрометаллургической переработке медьсодержащих концентратов	293
Джапаридзе К. К., Цискаришвили П. Д., Тарашвили Н. А., Хотенашвили Н. З. Смоляной липтобиолит в качестве сырья для получения ионитов	297
Хоперия Т. Н., Мгалоблишвили М. Г., Джишкариани Г. И., Глоити З. Ш. Извлечение ионов никеля из отработанных растворов химического никелирования	301

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Цицишвили Г. В., Долидзе А. В., Баларджишвили Г. И. Получение метилциклопентенов дегидратацией циклогексанола на цеолитных катализаторах	305
Агладзе Р. И., Орлова О. В., Беришвили Л. А. Влияние некоторых факторов на процесс электролизной очистки двуокиси марганца	308
Цицишвили В. Г. Обобщенные процессы диффузии в гетерогенном объекте	312
Цвенишвили В. Ш., Малашхия М. В. Новый вариант полярографического определения 2,1,3-элементодиазолов	315
Авторский указатель	318

12236



CONTENTS

INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

Brouchek F. I., Kariauli M. M., Gozalov A. L. Titanium and vanadium sorption on modified anionite complexons	250
Kalandadze N. D. Improvement of the express method for sulfur determination in coals	255
Tsintsadze G. V., Bazgadze I. G. Synthesis and IR-spectra of absorption of coordination compounds of lanthanoides on the basis of thiocyanates and those of bromides with pycolinic acid hydrazide (PAH)	259

ORGANIC CHEMISTRY

Gogoladze D. D., Levitina E. S., Kaigorodova L. K., Godunova L. F., Karpeiskaya E. I., Klabunovski E. I., Chivadze G. O. Hydration of ethyl ether of 5-cyano-2-oximinovalerian acid on palladium catalysts	265
--	-----

PHYSICAL CHEMISTRY

Andronikashvili T. G., Krupennikova A. Yu., Okujava N. G., Laperashvili L. Ya., Mgebrishvili L. G. Studies of the effect of solid support on separating properties of the stationary phase	271
Bagratishvili G. D., Janelidze R. B., Nakhutsrishvili I. G. Thermal stability of germanium nitride in the vacuum	276
Mdivnishvili O. M., Uridia L. Ya., Khuchua E. A. Phase transformations in the diatomite—calcium hydroxide system and adsorptive capacities of the obtained products	281
Kogan V. E., Mshvelidze G. G., Miasnikov I. A., Pronkin A. A. Iron and niobium oxides influence on the mixed alkali effect of electroconductivity in the glass systems of $(Na, K)_2O-BaO-SiO_2$	286
Pirtskhalava N. I., Siradze R. V. An investigation of drying of waste transformer oil by clinoptilolites	291

TECHNOLOGY

Karashvili G. D., Kiknadze N. P., Agladze R. I., Mindin V. Yu. On the methods of E_H measurements in hydrometallurgic reprocessing of concentrates containing copper	296
Japaridze K. K., Tsiskarishvili P. D., Tarashvili N. A., Khotenashvili N. Z. Wax lipthobiolite as a raw material for obtaining of ionites	300
Khoperia T. N., Mgaloblishvili M. G., Jishkariani G. I., Glonti Z. Sh. Removing of nickel ions from the waste solutions of electrolysis nickel plating	303

SHORT COMMUNICATIONS

Tsitsishvili G. V., Dolidze A. V., Balargishvili G. I. Obtaining of methyleyclopenthenes by dehydration of cyclohexanol on zeolite catalysts	307
Agladze R. I., Orlova O. V., Berishvili L. A. The influence of some factors on the process of electro dialysis purification of manganese dioxide	310
Tsitsishvili V. G. Extended diffusion processes in a heterogeneous medium	314
Tsveniashvili V. Sh., Malashkhia M. V. The new variant of polarographic determination of 2,1,3-elementodiazols	316



НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.544

Ф. И. БРОУЧЕК, М. М. КАРИАУЛИ, А. Л. ГОЗАЛОВ

СОРБЦИЯ ТИТАНА И ВАНАДИЯ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОНАМИ АНИОНИТАХ

Определение титана и ванадия при анализе различных объектов принятыми в аналитической практике методами в большинстве случаев значительно осложнено их взаимным мешающим влиянием, а также влиянием многих сопутствующих металлов—железа, никеля, кобальта, меди, хрома, молибдена, вольфрама и др. [1]. В этой связи, поиски и разработка новых эффективных методов разделения титана и ванадия и их отделения от сопутствующих металлов представляют собой актуальную задачу современной аналитической химии этих элементов.

Одним из перспективных методов разделения ионов металлов является жидкостная колоночная хроматография.

Развитые ранее теоретические основы комплексообразовательно-сорбционной хроматографии на модифицированных лигандами анионитах, полученный обширный экспериментальный материал по исследованию сорбционного поведения ионов ряда переходных металлов в хроматографических системах «ион металла — анионит, модифицированный лигандом» и разработанные на основе этих исследований новые хроматографические методы разделения изученных металлов [2—10] свидетельствуют о перспективности дальнейшего развития этого направления в хроматографии и, в частности, изучения новых хроматографических систем указанного выше вида.

В данной статье приводятся результаты изучения процессов сорбции титана (IV) в хроматографической системе «ион пероксититанила — анионит, модифицированный анионами этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА)» и ванадия (IV) — в хроматографической системе «ион ванадила — анионит, модифицированный анионами нитрилотриуксусной кислоты (НТА)», проведенного с целью установления возможностей использования этих хроматографических систем для извлечения титана (IV) и ванадия (IV) из разбавленных растворов и их хроматографического разделения и отделения от ионов сопутствующих металлов. В качестве сорбентов—носителей лигандов использовались отечественные аниониты АВ—16 и АВ—17, которые ионообменным способом модифицировались соответствующими лигандами (ЭДТА или НТА).

Критерием эффективности сорбции была выбрана динамическая сорбционная емкость (ДСЕ) ЭДТА- и НТА-форм этих анионитов до начала проскока соответственно титана (IV) и ванадия (IV) в фильтрат. Изучалось влияние на ДСЕ таких основных факторов, как скорость потока (U ; 0,5—5,0 см/мин), концентрация (C ; 0,1—1,0 мг/мл), рН хроматографируемых растворов (в пределах 1,0—10,0) и высота слоя сорбента (h ; 4,5—15,0 см).

Все эксперименты проводились в динамических условиях на колонках с диаметром 1,6 см. Непрерывно отбирались фракции фильтра-

тов по 10 мл, которые анализировались на содержание соответственно титана или ванадия фотометрическими методами [1]. По результатам каждой серии экспериментов строились выходные кривые сорбции, по которым рассчитывались величины ДСЕ.

Стандартные растворы титана (IV) готовили растворением навесок металлического титана в серной кислоте с последующим добавлением к этим растворам расчетного количества H_2O_2 для удержания титана (IV) в растворе в виде пероксититанил-иона $TiO(H_2O_2)^{2+}$, а стандартные растворы ванадия (IV) — из сернокислого ванадила квалификации ч. д. а.

Таблица 1

Влияние скорости потока (u), концентрации (c), pH хроматографируемого раствора и высоты слоя сорбента (h) на ДСЕ ЭДТА-форм анионитов АВ—16 и АВ—17 по титану (IV)

Анионит АВ—16			Анионит АВ—17		
u, см/мин (при c=0,2мг/мл; h=9см, pH=2)					
0,5	2,5	5,0	0,5	2,5	5,0
ДСЕ, мг — экв/мл					
0,046	0,028	0,0	0,093	0,046	0,009
ДСЕ, мг — экв/г					
0,258	0,15	0,0	0,44	0,22	0,04
c, мг/мл (при u=2,5 см/мин; h=9см; pH=2)					
0,2	0,5	1,0	0,2	0,5	1,0
ДСЕ, мг — экв/мл					
0,028	0,046	0,069	0,046	0,069	0,092
ДСЕ, мг — экв/г					
0,15	0,26	0,51	0,22	0,33	0,44
pH (при u=2,5 см/мин; c=0,2мг/мл; h=9см)					
1,0	2,0	2,5	1,0	2,0	2,5
ДСЕ, мг — экв/мл					
0,017	0,028	0,017	0,046	0,046	0,046
ДСЕ, мг — экв/г					
0,10	0,15	0,10	0,22	0,22	0,22
h, см (при u=2,5 см/мин; c=0,2 мг/мл; pH=2)					
4,5	9,0	15,0	4,5	9,0	15,0
ДСЕ, мг — экв/мл					
0,018	0,028	0,044	0,018	0,046	0,12
ДСЕ, мг — экв/г					
0,10	0,15	0,25	0,088	0,22	0,58

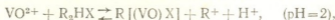
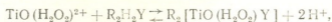
Полученные результаты представлены в таблицах 1 и 2.

Как видно из этих таблиц, можно считать установленными факты сорбции пероксититанил-ионов на ЭДТА-формах анионитов АВ—16 и АВ—17 и ванадил-ионов — на НТА-формах этих же сорбентов в количествах, достаточных для проведения аналитических операций концентрирования и хроматографического разделения указанных ионов.

Влияние скорости потока (u), концентрации (c), pH хроматографируемого раствора (pH) и высоты слоя сорбента (h) на ДСЕ НТА-форм анионитов АВ-16 и АВ-17 по ванадию (IV)

Анионит АВ-16				Анионит АВ-17			
u, см/мин (при c=0,2 мг/мл; h=9 см, pH=2)							
0,5	2,5	5,0	0,5	2,5	5,0		
ДСЕ, мг — экв/мл							
0,427	0,314	0,218	0,349	0,183	0,148		
ДСЕ, мг — экв/г							
2,372	1,743	1,210	1,673	0,878	0,711		
c, мг/мл (при u = 2,5 см/мин; h = 9 см; pH = 2)							
0,1	0,2	0,5	1,0	0,1	0,2	0,5	1,0
ДСЕ, мг — экв/мл							
0,283	0,314	0,240	0,087	0,109	0,183	0,022	0,044
ДСЕ, мг — экв/г							
1,574	1,743	1,331	0,484	0,523	0,878	0,105	0,209
pH (при u = 2,5 см/мин; c = 0,2 мг/мл, h = 9 см)							
2,0		10,0		2,0		10,0	
ДСЕ, мг — экв/мл							
0,314		0,462		0,183		0,444	
ДСЕ, мг — экв/г							
1,743		2,566		0,878		2,133	
h, см (при u = 2,5 см/мин; c = 0,2 мг/мл; pH = 2)							
4,5	9,0	15,0	4,5	9,0	15,0		
ДСЕ, мг — экв/мл							
0,209	0,314	0,633	0,087	0,183	0,204		
ДСЕ, мг — экв/г							
1,162	1,743	3,515	0,422	0,878	0,979		

В соответствии с разработанными [2, 3] схемами механизма сорбции ионов металлов на модифицированных лигандами анионитах и с учетом состояния ионов титана (IV), ванадия (IV) [1], ЭДТА и НТА [11] в условиях проведения экспериментов, доминирующий механизм сорбции ионов этих металлов в изученных хроматографических системах может быть представлен уравнениями:



где Y^{4-} -анион ЭДТА, X^{3-} -анион НТА, R^+ -условный микрокатион анионита, компенсирующий один отрицательный заряд сорбируемого анионного комплекса.



На основании приведенных в таблицах 1 и 2 данных оптимальными условиями сорбции титана (IV) и ванадия (IV) в изученных системах следует считать:

$U = 0,5 - 2,5$ см/мин; $c = 0,2 - 1,0$ мг/мл; $pH = 1,0 - 2,5$; $h = 9 - 15$ см, — при сорбции титана (IV);

$U = 0,5 - 2,5$ см/мин; $c = 0,1 - 0,5$ мг/мл; $pH = 2$; $h = 9 - 15$ см, — при сорбции ванадия (IV).

В этих же системах наиболее эффективным сорбентом для титана (IV) следует считать ЭДТА-форму анионита АВ—17, а для ванадия (IV) — НТА-форму анионита АВ—16.

Проведенное методом прерывания процесса сорбции в динамических условиях определение механизма кинетики сорбции показало, что в изученных хроматографических системах при оптимальных условиях сорбции кинетика этого процесса лимитируется диффузией внутри зерна сорбента.

Полученные нами результаты свидетельствуют о целесообразности использования изученных хроматографических систем для извлечения титана (IV) и ванадия (IV) из разбавленных растворов, а также для разработки хроматографических методов их разделения и отделения от ионов сопутствующих металлов.

Грузинский политехнический институт
им. В. И. Ленина

Поступило 05.04.1985

ფ. ბროუჩეკი, მ. კარიაული, ა. გოზალოვი

ტიტანის და ვანადიუმის სორბცია კომპლექსონებით მოდიფიცირებულ ანიონიტებზე

რეზიუმე

დინამიკურ პირობებში შესწავლილია პეროქსიტანილის და ვანადილის იონების სორბციის პროცესები АВ—16 და АВ—17 ანიონიტების ეთილენდიამინტეტრააცეტატურ და ნიტრილოტრიააცეტატურ ფორმებზე. გამოვლინებულია სორბციის ოპტიმალური პირობები და შესწავლილია ქრომატოგრაფიული სისტემების გამოყენების შესაძლებლობა ტიტანის (IV) და ვანადიუმის (IV) განზავებული ხსნარებიდან ამოწობისათვის და თანხლები შეტალების იონებისაგან მათი დაცილების ქრომატოგრაფიული მეთოდების შემუშავებისათვის.

F. I. BROUCHEK, M. M. KARIAULI, A. L. GOZALOV

TITANIUM AND VANADIUM SORPTION ON MODIFIED ANIONITE COMPLEXONES

Summary

The processes of peroxytitanyl⁺ ions sorption on ethylenediaminetetraacetate forms and of vanadium ions on nitrilotriacetate forms of АВ—16 and АВ—17 anionites have been studied under dynamic conditions. Optimum conditions of sorption are found and the possibility of chromatographic systems application for titanium (IV) and vanadium (IV) extraction from dilute solutions is determined as well as the development of chromatographic methods for their separation and isolation from ions of metal impurities.

1. Бусев А. И., Типцова В. Г., Иванов В. М. Руководство по аналитической химии редких элементов, М., Химия, 1978.
2. Броучек Ф. И. Изв. АН ГССР, сер. химич., 1976, т. 2, № 4, 295
3. Броучек Ф. И. Изв. АН ГССР, сер. химич., 1984, т. 10, № 1, 20.
4. Броучек Ф. И. Изв. АН ГССР, сер. химич., 1984, т. 10, № 3, 167.
5. Броучек Ф. И. Изв. АН ГССР, сер. химич., 1984, т. 10, № 3, 216.
6. Броучек Ф. И., Гоциридзе Ш. П., Кочиашвили Е. А. Сообщения АН ГССР, 1972, т. 66, № 3, 593.
7. Броучек Ф. И., Деметрашвили Р. А., Орлова О. В. Сообщения АН ГССР, 1972, т. 68, № 1, 69.
8. Гудушаури Ц. Н., Броучек Ф. И. Изв. АН ГССР, сер. химич., 1975, т. 1, № 1, 34.
9. Броучек Ф. И., Мирианашвили М. В., Саганелидзе А. М. Сообщение АН ГССР, 1976, т. 81, № 1, 89.
10. Броучек Ф. И., Мирианашвили М. В. Изв. АН ГССР, сер. химич., 1985, т. 11, № 3, 227.
11. Пршибил Р. Аналитические применения этилендиаминтетрауксусной кислоты и родственных соединений, М., Мир, 1975.



УДК 662.62 : 546,22

Н. Д. КАЛАНДАДЗЕ

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ УСКОРЕННОГО МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРЫ В УГЛЯХ

Метод определения серы в углях по Эшка [1], сущность которого заключается в сжигании навески угля со смесью окиси магния и углекислого натрия (смесь Эшка) для превращения всех сернистых соединений в сульфаты, характеризуется высокой точностью и воспроизводимостью. Однако длительность проведения анализа снижает его ценность. Значительно сокращает время анализа ускоренный метод определения серы [2], который основан на сжигании угля в токе воздуха или кислорода при температуре $1200 \pm 50^\circ$ с последующим улавливанием окислов серы. Но последний не обеспечивает высокую точность и надежность определения. В процессе сжигания образца не исключена возможность образования сероводорода, что является признаком неполного сгорания. Кроме того, в области высоких температур происходит частичное спекание твердых продуктов реакции, лимитирующее полноту выжигания серы.

В связи с этим возникает необходимость разработки более совершенного ускоренного метода, обеспечивающего высокую точность и надежность определения серы в твердом топливе. В разрезе поставленной задачи представляет интерес исследование процесса окисления серы и углерода при термической обработке угля в окислительной среде.

Из теории горения твердого топлива [3] известно, что примерно с 300° начинается заметное окисление угля. Этот процесс, непрерывно развиваясь, продолжается до 700° . Выше этой температуры резко изменяется кинетика процесса горения, сопровождающаяся воспламенением угля. Температура воспламенения пирита, который является наиболее существенным слагаемым общей сернистости углей, составляет $460-470^\circ$ [4]. При более низких температурах пирит в основном окисляется с образованием сульфатных соединений железа без выделения окислов серы. Заметная диссоциация сульфата закиси железа происходит при температурах $350-450^\circ$, а сульфата окиси железа — $\sim 500^\circ$. Однако присутствие примесей значительно интенсифицирует процесс [5].

Ниже приведены результаты исследования процесса выгорания серы и углерода при низкотемпературной термической обработке угля в окислительной среде. Исследованию подвергался высокосернистый бурый уголь Подмосковского бассейна (содержание, %: $W^s-19,6$; $A^c-32,0$; $V^c-39,1$; $C^r-61,8$; $H^r-6,4$; $S^c_{\text{общ}}-6,28$; в том числе: $S^c_n-4,68$; $S^c_{\text{сульф}}-0,78$; $S^c_{\text{орг}}-0,86$).

Опыты велись в изотермических условиях в стационарной трубчатой печи в токе воздуха. Отходящие газы пропускались через поглотители для улавливания газовых продуктов реакции окисления. Результаты эксперимента оценивались определением количеств серы и углерода, выделившихся в газовую фазу.

Из приведенных данных (табл. 1) следует, что при низких температурах термической обработки угля окисление сернистых соединений протекает достаточно интенсивно. За 10 мин при 360° в газовую фазу

переходит ~ 50% общей серы. С увеличением температуры обжига скорость выгорания серы интенсивно возрастает, достигая ~ 80% при 400°, что указывает на значительную глубину химических превращений сернистых соединений. Обращает на себя внимание скачкообразный рост интенсивности выгорания углерода с повышением температуры обжига. Так, до 380° в газовую фазу переходит сравнительно небольшое количество углерода — ~ 18%, но выше этой температуры наблюдается резкое увеличение газификации угольного вещества, составляющее более 50% при 450° обжига.

Таблица 1

Зависимость выгорания серы и углерода от условий обжига угля

№№	Температура обжига, °С	Время обжига, мин	Выгорело, S _{общ}		Выгорело, С	
			% к углю	% от исходной серы	% к углю	% от исходного С
1	360	10	2,65	52,3	5,1	15,2
2	"	15	3,21	63,6	6,0	17,9
3	380	10	3,30	65,7	6,3	18,8
4	"	15	3,70	73,2	7,8	23,3
5	400	10	3,70	73,2	12,2	36,4
6	"	15	3,03	79,2	13,9	41,5
7	450	10	4,28	84,8	15,6	46,5
8	"	15	4,88	91,1	17,8	53,1

Таблица 2

Параллельные анализы общей серы в углях

№№	Наименование углей	Найдено S _{общ} , %			Разность, %	
		Метод Эшка	Ускоренный метод	Предложенный метод	ΔS' _{общ}	ΔS'' _{общ}
1	Донецкий „К.“	2,66	2,49	2,69	-0,17	-0,03
2	Донецкий „ГЖ.“	2,39	2,30	2,42	-0,09	-0,03
3	Кимовский	5,05	4,82	4,98	-0,22	-0,07
4	Новомосковский	4,50	4,27	4,45	-0,23	-0,05
5	Бельковский	4,85	4,73	4,79	-0,22	-0,06

Δ S'_{общ} = S_{общ} по Эшка — S_{общ} по ускоренному методу

Δ S''_{общ} = S_{общ} по Эшка — S_{общ} по предложенному методу

Таким образом, из приведенного материала очевидно, что в условиях низкотемпературного обжига сернистого угля происходит почти полное окисление сульфидных соединений серы до начала интенсивного горения углерода. Следовательно, если при ускоренном методе определения серы в углях сжигания образца осуществить в две ступени, ограничив температуру на первой ступени пределом 380—400°, создается возможность свести к минимуму вероятность образования сероводорода. Отпадает также опасность затруднения окисления серы в области высоких температур из-за спекания твердых продуктов реакции.

Ниже приведено описание хода анализа при соответствующем изменении в методике ускоренного определения серы в твердом топливе.

Лодочку с навеской угля помещают в трубку электропечи для сжигания, пропускают через систему воздух и включают электропечь. Режим сжигания образца:

I ступень:

1. Подъем температуры до $380 - 400^\circ$ — 3—4 мин.
2. Выдерживание при $380 - 400^\circ$ — 13—15 мин.

II ступень:

1. Подъем температуры до $1000 - 1100^\circ$ — 4—5 мин.
2. Выдерживание при $1000 - 1100^\circ$ — 4—5 мин.

По окончании сжигания прекращают подачу воздуха, выключают электропечь и отсоединяют поглотительные склянки. Содержимое поглотительных склянок кипятят 4 мин для разложения избытка перекиси водорода и удаления CO_2 , охлаждают, добавляют 2—3 капли индикатора и титруют раствором $0,05N \text{ NaOH}$ до перехода фиолетовой окраски в зеленую. При содержании в испытуемом топливе хлора более 0,2% производят его определение для внесения поправки в результаты испытания.

В таблице 2 приведены результаты параллельных анализов содержания общей серы в разных образцах твердого топлива методом Эшка, ускоренным и усовершенствованным ускоренным методами. Сопоставление полученных данных говорит о том, что предложенное двухступенчатое сжигание навески угля существенно повышает точность и надежность определения при ускоренном методе анализа серы в углях. Расхождение между результатами параллельных определений общей серы в углях методом Эшка и усовершенствованным ускоренным методом не превышает 0,06%.

Таким образом, в результате проведенных исследований выявлено, что в условиях низкотемпературного обжига осуществляется селективное выгорание основной массы общей серы угля. Применение двухступенчатого обжига при ускоренном методе анализа серы в углях с ограничением температуры первой ступени пределом $380 - 400^\circ$ обеспечивает высокую точность и надежность определения.

Институт неорганической химии
и электрохимии АН ГССР

Поступило 03.07.1984

ს. კალანდანი

ნახშირბაში გოგირდის განსაზღვრის სწრაფი მეთოდის სრულყოფა

რ ე ზ ი მ ე

შესწავლილია ნახშირბაში გოგირდის განსაზღვრის სწრაფი მეთოდის სრულყოფის შესაძლებლობა. დადგენილია, რომ ნახშირის სინჯის გამოწვის პირველ ეტაპზე ტემპერატურის 400° -მდე შეზღუდვისას ხდება გოგირდისა და ნახშირბადის დაუანგვის დიფერენცირება. ეს თავის მხრივ განაპირობებს გოგირდწყალბადის წარმოქმნის ალბათობის მინიმუმამდე შემცირებას და აგრეთვე თავიდან არის აცილებული რეაქციის პროდუქტების შეცხოვით გამოწვეული სიმწიფე გოგირდის დაუანგვისა. ნახშირბაში გოგირდის შემცველობის როგორც კლასიკური, ასევე სწრაფი განსაზღვრის სრულყოფილი მეთოდებით ჩატარებული პარალელური ანალიზების შედეგები კარგად ემთხვევა ერთმანეთს, განსხვავება არ აღემატება 0,06%-ს.

IMPROVEMENT OF THE EXPRESS METHOD FOR SULFUR DETERMINATION IN COALS

Summary

The potential improvement of the express method for sulfur determination in coals has been studied. It is found that in the temperature limit—380 to 400°, the differentiated oxidation of sulfur and carbon occurs at the first stage of a coal sample burning up. This permits to minimize the probability of hydrogen sulfide formation and to exclude difficulties of sulfur oxidation caused by caking of reaction solid products.

The results of parallel analyses of total sulfur content in coals by Eshk technique and by improved express method show a good agreement. The discrepancy between the values is not higher than 0.06%.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. ГОСТ 6806—72. Твердое топливо. Метод определения содержания серы.
2. ГОСТ 2059—75. Твердое топливо. Ускоренный метод определения общей серы.
3. Канторович Б. В. Основы теории горения и газификации твердого топлива, М.: изд. АН СССР, 1958.
4. Каландадзе Н. Д., Гаприндашвили В. Н. Исследование кинетики десульфуризации пирита. Сб. Переработка марганцевых и полиметаллических руд Грузии. Вып. II, Тбилиси: «Мецниереба», 1974.
5. Позин М. Е., Гинслинг А. М. ЖПХ, 1950, XXIII, 11, с. 1149.



УДК 546.654.659.669 + 547.467

Г. В. ЦИЦАДЗЕ, И. Г. БАЗГАДЗЕ

СИНТЕЗ И ИК-СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНОИДОВ НА ОСНОВЕ ТИОЦИАНАТОВ И БРОМИДОВ С ГИДРАЗИДОМ ПИКОЛИНОВОЙ КИСЛОТЫ (ГПК)

Ранее [1, 2] изучены комплексные соединения некоторых элементов с гидразидом пиколиновой кислоты, указано, что тип связи металл—лиганд зависит от природы металла и ацидолиганда.

Цель нашей работы — выяснить комплексобразующие свойства этого органического лиганда с лантаноидами.

В настоящей работе кратко излагаются результаты синтеза и изучения ИК-спектров поглощения тиоцианатных и бромидных соединений лантаноидов с ГПК состава: $LnX_3 \cdot 4L \cdot nSol$, где Ln — лантаноиды, $X = NCS^-$, Br^- , L — гидразид пиколиновой кислоты, а Sol — H_2O или C_2H_5OH

Экспериментальная часть

Для синтеза тиоцианатных координационных соединений лантаноидов хлориды или нитраты соответствующих металлов растворяли в 20—30 мл этанола и приливали этанольный раствор KNCS в мольном соотношении $Ln:KNCS=1:3$; выпавший осадок KCl или KNO_3 отделяли

Таблица 1
 Результаты химического анализа координационных соединений лантаноидов с гидразидом пиколиновой кислоты

Соединения	Найдено, %					Вычислено, %				
	Ln	S, Br	N	C	H	Ln	S, Br	N	C	H
1 $La(NCS)_3 \cdot 4L(C_2H_5OH)_2$	15,07	9,81	23,62	39,12	3,63	14,60	10,09	23,08	39,50	3,99
2 $Ce(NCS)_3 \cdot 4L(C_2H_5OH)_2$	14,74	9,88	22,76	38,46	3,78	14,93	10,25	22,38	38,37	4,05
3 $Pr(NCS)_3 \cdot 4L(H_2O)_5$	14,84	10,74	22,50	33,70	4,34	14,81	10,11	22,08	34,07	4,20
4 $Nd(NCS)_3 \cdot 4L(H_2O)_5$	14,41	10,72	22,30	35,32	3,59	15,72	10,46	22,89	35,34	3,70
5 $Sm(NCS)_3 \cdot 4L(H_2O)_5$	16,22	10,52	21,10	33,50	3,57	15,66	10,01	21,86	33,50	3,95
6 $Eu(NCS)_3 \cdot 4L(H_2O)_5$	15,40	10,55	21,48	34,15	3,43	15,79	10,00	21,83	33,68	3,95
7 $Gd(NCS)_3 \cdot 4L(H_2O)_5$	16,66	9,94	21,05	33,10	3,07	16,25	10,50	21,71	33,49	3,82
8 $Tb(NCS)_3 \cdot 4L(H_2O)_5$	16,25	9,34	21,61	33,26	3,26	16,10	9,74	21,27	32,83	3,85
9 $Dy(NCS)_3 \cdot 4L(H_2O)_5$	16,01	9,90	20,97	33,10	3,00	16,10	9,51	20,82	32,12	3,76
10 $Ho(NCS)_3 \cdot 4L(H_2O)_5$	17,25	10,46	20,73	33,90	3,26	16,91	9,81	21,54	33,23	3,89
11 $Er(NCS)_3 \cdot 4L(H_2O)_5$	16,91	10,48	20,84	33,14	3,12	17,11	9,89	21,48	33,15	3,88
12 $Tm(NCS)_3 \cdot 4L(H_2O)_5$	17,75	10,25	21,04	33,20	4,15	17,25	9,82	21,45	33,09	3,88
13 $Yb(NCS)_3 \cdot 4L(H_2O)_5$	16,98	10,00	20,26	32,50	4,65	16,64	9,43	20,60	31,79	4,20
14 $Lu(NCS)_3 \cdot 4L(H_2O)_5$	17,74	10,39	20,77	33,17	4,10	17,70	9,76	21,32	32,89	3,85
15 $LaBr_3 \cdot 4L(C_2H_5OH)_2$	13,36	23,10	16,14	33,25	3,89	13,67	23,60	16,54	33,08	3,96
16 $CeBr_3 \cdot 4L(C_2H_5OH)_2$	13,21	23,11	17,28	32,00	3,65	13,78	23,57	11,52	33,04	3,93
17 $PrBr_3 \cdot 4L(C_2H_5OH)_2$	13,50	22,93	16,23	32,10	4,05	13,94	23,55	16,51	33,00	3,93
18 $NdBr_3 \cdot 4L(C_2H_5OH)_2$	13,94	23,60	17,03	31,80	4,20	14,12	23,47	16,45	32,91	3,91
19 $SmBr_3 \cdot 4L(C_2H_5OH)_2$	14,11	23,04	16,04	31,95	4,20	14,20	23,33	16,35	32,71	3,89
20 $GdBr_3 \cdot 4L(C_2H_5OH)_2$	15,71	23,10	15,80	31,08	4,68	15,20	23,18	16,24	32,49	3,86
21 $DyBr_3 \cdot 4L(C_2H_5OH)_2$	14,88	23,79	16,34	31,16	4,00	15,63	23,06	16,16	32,33	3,84
22 $HoBr_3 \cdot 4L(C_2H_5OH)_2$	16,27	23,67	16,10	31,75	3,65	15,83	23,01	16,12	32,54	3,84
23 $ErBr_3 \cdot 4L(C_2H_5OH)_2$	16,74	23,17	15,82	32,60	3,55	16,02	22,89	16,08	32,18	3,83
24 $YbBr_3 \cdot 4L(C_2H_5OH)_2$	16,51	23,27	15,68	32,20	3,50	16,48	22,83	16,00	32,29	3,83

и к фильтрату добавляли этанол-изопропанольный раствор ГПК (мольное соотношение 1 : 4), приливали 40—50 мл абсолютированного эфира. После смешивания растворов выпадал осадок, который фильтровали и сушили в вакуум-эксикаторе над CaCl_2 . Синтезированные соединения анализировались на металлы трилометрически [3], серу определяли весовым сульфатным методом [4], азот, углерод, водород — по микрометоду [5] (табл. 1).

Для синтеза бромидных координационных соединений бромиды соответствующих лантаноидов растворяли в 20—30 мл этанола с нагреванием, приливали этанол-изопропанольный раствор ГПК (в мольном соотношении 1 : 4) и прибавляли 40—50 мл абсолютированного эфира. При непрерывном перемешивании сразу выделялись порошки, которые фильтровали после отстаивания, промывали эфиром и сушили в вакуум-эксикаторе над CaCl_2 . Анализ осуществляли по вышеуказанным методам.

Полученные соединения хорошо растворяются в воде, этаноле, метаноле, ДМФА, ДМСО, частично — в бензоле, диоксане, ацетоне, вовсе не растворимы в эфире, хлороформе.

Измерены температуры плавления и молярная электропроводность полученных соединений. Значения молярных электропроводностей лежат около $500\text{--}510 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^2\text{моль}^{-1}$, что указывает на то, что эти соединения в воде ионизируются на четыре иона. Температуры плавления синтезированных соединений лежат около $110\text{--}160^\circ$.

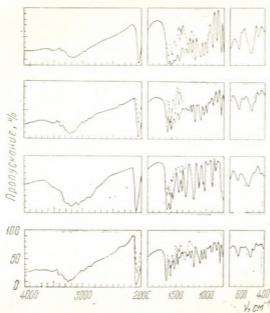


Рис. 1. ИК-спектры поглощения ($400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$) в вазелиновом масле (пунктир — во фторированном масле): $\text{Pr}(\text{NCS})_3 \cdot 4\text{L}(\text{H}_2\text{O})_5$ (1), $\text{Sm}(\text{NCS})_3 \cdot 4\text{L} \cdot (\text{H}_2\text{O})_5$ (2), $\text{Gd}(\text{NCS})_3 \cdot 4\text{L}(\text{H}_2\text{O})_5$ (3), $\text{Tb}(\text{NCS})_3 \cdot 4\text{L} \cdot (\text{H}_2\text{O})_5$ (4)

ИК-спектры поглощения ($400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$) записывали на спектрофотометре UR—20. Использовали обычный метод растирания образцов с вазелиновым и фторированным маслами. Некоторые из полученных спектров представлены на рис. 1 и 2.

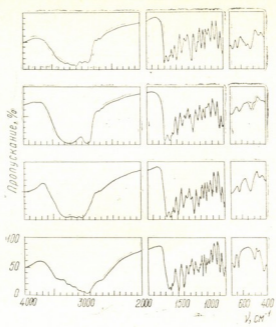


Рис. 2. ИК-спектры поглощения в вазелиновом масле:
 $\text{LaBr}_3 \cdot 4\text{L}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2$ (1), $\text{PrBr}_3 \cdot 4\text{L}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2$ (2),
 $\text{GdBr}_3 \cdot 4\text{L}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2$ (3), $\text{YbBr}_3 \cdot 4\text{L}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2$ (4)

Обсуждение результатов

В ИК-спектрах тиоцианатных и бромидных координационных соединений лантаноидов с ГПК полосы валентного колебания связей NH, обнаруженные в области $\sim 3200\text{--}3000\text{ см}^{-1}$, расщеплены на несколько компонент. Судя по значениям высокочастотных компонент $\nu(\text{NH})$, они занижены по сравнению с частотами свободного лиганда примерно на $\sim 40\text{--}50\text{ см}^{-1}$, что предполагает координацию лиганда через атом азота гидразидных групп. Интенсивные полосы «амид-1», найденные в области $\sim 1668\text{--}1662\text{ см}^{-1}$, по сравнению с соответствующей частотой свободного лиганда занижены на $\sim 10\text{--}20\text{ см}^{-1}$. Это указывает на координирование органического лиганда через атомы кислорода. Полосы поглощения в области $\sim 3540\text{--}3570\text{ см}^{-1}$ можно отнести к валентным колебаниям $\nu(\text{OH})$ неkoordinированных молекул воды. Во всех тиоцианатных соединениях интенсивные полосы $\nu(\text{CN})$ обнаруживаются в области $\sim 2068\text{--}2080\text{ см}^{-1}$, понижение высокочастотной компоненты $\nu(\text{CN})$ указывает на вхождение тиоцианатогрупп во внутреннюю сферу комплексов [6], и они присоединены к атомам металлов через атом азота. В ИК-спектрах бромидных координационных соединений интенсивные полосы «амид-1» найдены в области $\sim 1678\text{ см}^{-1}$; смещение незначительное по сравнению с соответствующей частотой свободного лиганда. Это обстоятельство отрицает участие в координировании кислорода карбонильных групп с металлами. В координационных соединениях $\nu_{\text{кольца}}$ проявляются около 1600 см^{-1} и повышены по сравнению с $\nu_{\text{кольца}}$ неkoordinированных молекул ГПК ($\nu_{\text{кольца}} \sim 1597\text{ см}^{-1}$ для неkoordinированного лиганда). Это обстоятельство указывает на координирование молекул ГПК с металлами через атомы азота гетероцикла. В бромидных координационных соединениях в области



~3330—3350 cm^{-1} обнаруживаются полосы, относящиеся к $\nu(\text{OH})$ лекул этанола.

Таким образом, в исследованных нами соединениях молекулы TiCl_4 бидентатны и образуют пятичленные (в случае тиоцианатов) и шести-членные (в случае бромидов) металлоциклы.

Грузинский политехнический институт им. В. И. Ленина

Поступило 03.12.1984

ბ.ცინცაძე, ი. ბაზღაძე

პიკოლინის მჟავას ჰიდრაზიდთან ლანთანოიდების თიოციანატებისა და ბრომიდების კოორდინაციული ნაერთების სინთეზი და ირ-სპექტრები

რ ე ზ ი მ ე

სინთეზირებულია ლანთანოიდების თიოციანატებისა და ბრომიდების კოორდინაციული ნაერთები პიკოლინის მჟავას ჰიდრაზიდთან. შესწავლილია აღნიშნული ნაერთების ინფრაწითელი სპექტრები. დადგენილია, რომ თიოციანატურ ნაერთებში პიკოლინის მჟავას ჰიდრაზიდის მოლეკულები ბიდენტატურია და წარმოქმნის ხუთწევრიან, ხოლო ბრომიდების შემთხვევაში — ექვსწევრიან მეტალოციკლს. თიოციანატის ჯგუფები ლანთანოიდებს აზოტის ატომით უკავშირდება.

G. V. TSINTSADZE, I. G. BAZGADZE

SYNTHESIS AND IR-SPECTRA OF ABSORPTION OF COORDINATION COMPOUNDS OF LANTHANOIDES ON THE BASIS OF THIOCYANATES AND THOSE OF BROMIDES WITH PYCOLINIC ACID HYDRAZIDE (PAH)

Summary

Thiocyanate and bromide coordination compounds of lanthanoides with PAH have been obtained. Melting points, molar electric conductivity of aqueous solutions, solubility in different solvents were determined, IR-spectra of absorption were studied, routes of coordination of ligands with metals were found. PAH molecular were bidentate and form five member (in the case of thiocyanates) and six member (in the case of bromides) metallocycles.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Цивадзе А. Ю., Цинцадзе Г. В., Петриашвили Ж. Д., Харитонов Ю. Я. Коорд. химия, 1977, т. 3, № 7, с. 1052.
2. Цивадзе А. Ю., Цинцадзе Г. В., Петриашвили Ж. Д., Харитонов Ю. Я. Коорд. химия, 1978, т. 4, № 1, с. 48.
3. Пршибил Р. Комплексоны в химическом анализе, ИЛ, М., 1960, с. 313.
4. Шарло Г. Методы аналитической химии. М.: Химия, 1969, с. 952.
5. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений, М.: Химия, 1967.
6. Цинцадзе Г. В., Цивадзе А. Ю., Джашиашвили Т. К. Смешанные псевдогалогенидные и псевдогалогенидгалогенидные соединения металлов. Тбилиси, Мецниереба, 1981.

По-видимому, в данных условиях происходит частичное восстановление циано-группы, замыкание цикла с отщеплением аммиака и последующее восстановление С=N-связи в цикле с образованием (II). Об отщеплении аммиака свидетельствует наличие NH_4Cl в реакционной смеси. Образование (II) доказано методами ИК- и ПМР-спектроскопии с применением двойного резонанса.

Исследование влияния давления на выход целевого продукта (I), проведенное в соляной кислоте, показало (табл. 2), что повышение давления до 100 атм способствует увеличению выхода (I) до 50%, но при этом также увеличивается выход (II). Дальнейшее повышение давления до 120 атм не влияет на процесс. Результаты по исследованию влияния концентрации HCl на выход (I) приведены на рис. 1а, из которого вид-

Таблица 2

Влияние давления на гидрирование ЦИНВ
(ЦИНВ — 2 ммоль; 0,36 N HCl — 10 мл;
0,7% Pd/SiO_2 — 0,400 г; T — 50°)

P_{H_2}	Продукты реакции		
	I	II	ЦИНВ
60	40	23	37
80	45	40	15
100	52	48	—
120	50	50	—

но, что максимальный выход (I) — 70% наблюдается при использовании 0,24 N HCl . Дальнейшее увеличение концентрации приводит к уменьшению выхода (I). Проведение реакции в 2 N HCl приводит к перегруппировке ЦИНВ в глутаронитрил, продукт (I) не обнаружен. Изменение как количества нанесенного Pd, так и удельной поверхности

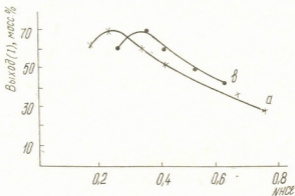
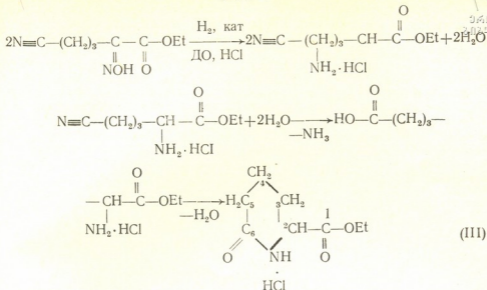


Рис. 1. Зависимость выхода [I] от концентрации HCl . T — 50°;
 P_{H_2} — 100 атм; ЦИНВ — 2 ммоль; HCl — 10 мл; а — 0,7% Pd/SiO_2 ,
 SiO_2 — уд. поверхность 700 м²; в — 1,1% Pd/SiO_2 , SiO_2 — уд. по-
верхность 700 м²

SiO_2 существенно не влияет на ход реакции (рис. 1в), и результаты, полученные на обоих катализаторах, сопоставимы.

Использование ДО в качестве растворителя показало, что в нем реакция гидрирования ЦИНВ не идет. Добавление в ДО 2—10 молей HCl на 1 моль ЦИНВ приводит к образованию с 8% выходом этилового эфира лактама α -аминодипиновой кислоты (III) и продуктов осмоления. Образование (III) можно представить схемой 4:

Схема 4



Добавление 2—10 молей H_2O в $\text{ДО}-\text{HCl}$ способствует увеличению выхода (III) до 40%. В отличие от гидрирования ЦИНВ реакция его ацетоксинимино-производного (Ac—ЦИНВ) в ДО (табл. 3) протекает на

Таблица 3

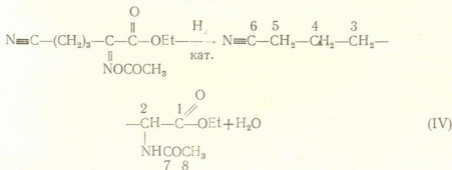
Гидрирование ЦИНВ и Ac—ЦИНВ
(субстрат — 2 ммоль; катализатор — 0,5 г; растворитель — 10 мл)

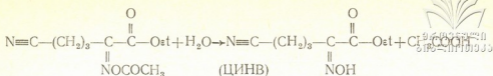
Катализатор	Субстрат	Растворитель	T	P	Время гидрирования, ч	Конверсия, %	Выход, %
Pd/SiO ₂ 1,1 ⁹ / ₁₀ (A)	Ac—ЦИНВ	ДО	30	100	5	50	50
	"	"	50	120	10	50	50
"	ЦИНВ	Ac ₂ O	50	100	5	66	66
	"	"	70	120	5	100	60
0	"	"	50	100	10	90	90
B*)	"	"	50	100	5	100	60
"	"	"	30	100	5	95	95

*) B — / SiO₂ / (CH₂)₃ NH₂ Pd (OAc)₂

50% с образованием этилового эфира 5-циано-2-N-ациламиновалериановой кислоты (IV) и, кроме того, в реакционной смеси присутствует 50% ЦИНВ (схема 5):

Схема 5





По-видимому, ацилирование С = NOH-группы облегчает восстановление С=N-связи. Для проверки этого предположения было проведено гидрирование ЦИНВ в As_2O в различных условиях при использовании катализаторов двух типов: 1,1% Pd/SiO₂ (А), SiO₂—(CH₂)₃ NH₂·Pd(OAc)₂ (В). Проведение реакции при 50° и 100 атм на катализаторе А привело к получению (IV) с выходом 90%. Повышение температуры до 70° и давления до 120 атм снижало выход (IV) за счет частичного гидрирования циано-группы. При проведении реакции при 30° и давлении 100 атм с использованием катализатора В достигнут максимальный выход (IV) — 95%. Это позволяет сделать вывод, что данный катализатор проводит селективное гидрирование оксимино-группы в ЦИНВ в указанных условиях.

Экспериментальная часть

Спектры ПМР и ЯМР C^{13} снимали на спектрометре Bruker WM—250. ИК-спектры снимали на спектрофотометрах UR—20.

Для приготовления нанесенных палладиевых катализаторов 0,1 ммоль Pd(OAc)₂ растворяли в 50 мл ацетона и перемешивали в течение 15 мин с 1 г SiO₂. Силикагель предварительно нагревали при 500° в течение 5 часов при остаточном давлении 1,33 Па. Ацетон удаляли на роторном испарителе, сухой остаток слоем в 1 см помещали в стеклянную трубку и продували водородом. После почернения катализатора H₂ пропускали еще 30 мин. Аминированный силикагель подготавливали по методике [4]. 1 г аминированного силикагеля перемешивали с 0,1 ммоль Pd(OAc)₂, растворенного в ацетоне (эфир, бензол), в течение 40 минут. Катализатор отфильтровывали, промывали и высушивали на воздухе.

Этиловый эфир 5-циано-2-оксиминовалериановой кислоты (ЦИНВ) получен по [1] с т. пл. 74° из CCl₄, ИК в CHCl₃ (ν см⁻¹): 3560; 3300 шир. (ОН); 2250 (C≡N); 1640 сл. (C=N); 1720 (C=O сл. эф.) ПМР в CDCl₃ (δ м. д.) 1,35 тр. (I=7,5 Гц) OCH₂CH₃; 1,93 пент. (I=7,5 Гц) С (4) H₂; 2,40 тр. (I=7,5 Гц) С (3) H₂; 3, 76 тр. (I=7,5 Гц) С (5) H₂; 4,23 кв. (I=7,5 Гц) OCH₂CH₃, 7,92 с. (ОН).

0,368 г ЦИНВ, 0,4 г 0,7% Pd/SiO₂ и 10 мл 0,24 N HCl помещали в стеклянную ампулу и гидрировали при 50° и под давлением H₂ 120 атм в течение 6 часов. Катализатор отфильтровывали, промывали 20 мл H₂O, фильтрат упаривали в вакууме, к полученному кристаллизующему маслу добавляли 20 мл ацетона, образовавшиеся кристаллы отфильтровывали, идентифицировали как хлоргидрат этилового эфира пипекалиновой кислоты (II). T_{пл.} —191—193°.

ПМР CD₃OD (δ м. д.) 1,26 тр. (I=7,5 Гц) OCH₂CH₃; 1,60 — 1,90 м С (3,4) С (3) Н (5); 2,24 д. (I=12,2 Гц), С (3) Н (а); 3,00 д. т. С (6) Н (5); 3,36 д. (I=12,2 Гц) С (6) Н (а); 3,96 д. д. (I=12,2 Гц) С (2) Н; 4,25 кв. (I=7,5 Гц) OCH₂CH₃.

Фильтрат упаривали и получали маслянистое вещество с выходом 70%, которое идентифицировали как хлоргидрат этилового эфира 5-циано-2-аминовалериановой кислоты [1]. ПМР CD₃OD (δ м. д.) 1,28 тр. (I=7,8 Гц) OCH₂CH₃; 1,60—2,08 м С (3,4) H₂; 2,52 тр. (I=6,1 Гц) С (5) H₂; 4,04 тр. (I=6,1 Гц) С (2) Н; 4,25 кв. (I=7,8 Гц) OCH₂CH₃; ИК-спектр (CHCl₃, ν см⁻¹) 1740 (C=O сл. эф.) 2250 (—C≡N).

0,368 г ЦИНВ, 1,1% Pd/SiO₂ — 0,400 г, 10 мл ДО, насыщенного HCl (1 мл ДО, 0,266 г HCl) и 0,18 мл H₂O помещали в стеклянную ампулу и гидрировали 6 часов при 50° под давлением H₂ — 100 атм. Фильтрат фильтровали и катализатор промывали 20 мл C₂H₅OH. Фильтрат упаривали и к осадку добавляли 20 мл ацетона. Выпавшие кристаллы отфильтровывали, получали хлоргидрат этилового эфира аминоквиновой кислоты (III) с 40% выходом T_{пл.} — 197—199°.

ПМР CD₃OD (δ м. д.) 1,25 тр. (I=7,5 Гц) OCH₂CH₃; 1,76 м С (4) H₂; 2,20 м С (3) H₂, 2,75 д. д. (I = 6 Гц) С (5) H₂; 4,22 кв (I = 7,5 Гц) OCH₂CH₃; 4,48 д. д. (I=3,7 Гц) С (2) Н. ЯМР C¹³ D₂O + CH₃OH (δ м. д.) 14,4 OCH₂CH₃; 16,1 С (4); 27,0 С (3); 27,2 С (5); 64,6 OCH₂CH₃; 64,7 С (2); 164,7 С (1) 171,5 С (6); ИК-спектр (КВг в см⁻¹) 1740 (C=O сл. эф.) 1660 (C=O лакт.).

0,5 г аминированного силикагеля (SiO₂) (CH₂)₃NH₂ и Pd(OAc)₂, ЦИНВ 0,368 г и As₂O — 10 мл помещали в стеклянную ампулу и гидрировали в течение 5 час при 30° и P_{H₂} — 100 атм. Катализатор отфильтровывали, промывали 10 мл As₂O и фильтрат упаривали. Вход этилового эфира 5-циано-2-N-ациламиновалериановой кислоты (IV) 95%, желтое масло. ПМР CDCl₃ (δ м. д.) 1,30 тр. (I=7,5 Гц) OCH₂CH₃; 1,75 м С (3—4) H₂; 2,05 с С (8) H₃; 2,44 тр. (I=6,6 Гц) С (5) H₂; 4,24 кв. (I=7,5 Гц) OCH₂CH₃; 4,64 кв С (2) Н; 6,14 д. (I=7,5 Гц) NH.

ИК-спектры в CHCl₃ (в см⁻¹) 1740 (C=O сл. эф.); 1680 (амид I) 1520 (амид II); 2250 (C≡N).

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР,
г. Москва

Институт физической химии им. П. Г. Меликишвили
АН ГССР, г. Тбилиси

Поступило 30.01.1985

დ. გოგოლაძე, ე. ლევიტინა, ლ. კაიგოროდოვა, ლ. გოდუნოვა, ე. კარპეისკაია,

ბ. კლავუნოვსკი, გ. ჩივაძე

5-ციანო-2-ოქსიმინოვალერიანის მჟავას ეთილის ეთერის ჰიდრირება
პალადიუმის კატალიზატორებზე

რ ე ზ ი მ ე

შესწავლილია 5-ციანო-2-ოქსიმინოვალერიანის მჟავას ეთილის ეთერის სელექტიური ჰიდრირება პალადიუმის კატალიზატორებზე, ნაჩვენებია, რომ T=30°, P_{H₂}=100 ატ, [SiO₂](CH₂)₃NH₂ · Pd(OAc)₂ კატალიზატორზე 95%-იანი გამოსავლით მიიღება 5-ციანო-2-N-აცეტელამინოვალერიანის მჟავას ეთილის ეთერი.

D. D. GOGOLADZE, E. S. LEVITINA, L. K. KAIGORODOVA, L. F. GODUNOVA
E. I. KARPEISKAYA, E. I. KLAVUNOVSKI, G. O. CHIVADZE

HYDRATION OF ETHYL ETHER OF 5-CYANO-2-OXIMINOVALERIAN ACID ON PALLADIUM CATALYSTS

Summary

Selective hydration of ethyl ether of 5-cyano-2-oximinovalerian acid on Pd-catalysts has been studied. It's shown that ethyl ether of 5-cyano-2-N-acetylaminovalerian acid is obtained on [SiO₂](CH₂)₃NH₂ · Pd(OAc)₂ catalyst with the 95% yield at T=30°, P=100 atm.



1. Ferris, A. F., Johnson G. S., Gould F. E., Stange H. K., J. Org. Chem., 1960, 25, 1302.
2. Ferris A. F., Johnson G. S., Gould F. E., J. Org. Chem., 1960, 25, 492.
3. Augustine R. L. Catalytic Hydrogenation, Dekker, N-Y, 1965, pp. 96—102.
4. Семикаленов В. А., Лихолобов В. А., Ермаков Ю. И. Сб. Катализаторы, содержащие нанесенные комплексы, Новосибирск, 1977.



ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.544

Т. Г. АНДРОНИКАШВИЛИ, А. Ю. КРУПЕННИКОВА, Н. Г. ОКУДЖАВА,
Л. Я. ЛАПЕРАШВИЛИ, Л. Г. МГЕБРИШВИЛИ

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТВЕРДОГО НОСИТЕЛЯ НА РАЗДЕЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НЕПОДВИЖНОЙ ФАЗЫ

В настоящее время в качестве твердого носителя в газовой хроматографии используются различные пористые материалы как органического, так и неорганического происхождения. Среди них особое значение приобрели соответствующим образом обработанные диатомиты. Однако при всей многочисленности методов модифицирования, даже для диатомитовых носителей характерно проявление каталитической и адсорбционной активности [1—3].

Отечественные носители жидких фаз пока в известной степени уступают по эффективности лучшим зарубежным образцам, что обусловлено в основном сравнительно высокой адсорбционной и каталитической активностью отечественных носителей, а также неоднородностью их пористой структуры.

Таким образом, получение высокоэффективных и в достаточной степени инертных носителей все еще остается важной задачей современной газовой хроматографии.

Синтезированный нами новый твердый носитель на основе перлита — Перлсорб I, отличается незначительной адсорбционной и каталитической активностью, низкой насыпной плотностью и значительной механической прочностью.

В качестве исходного сырья был использован породообразующий минерал вулканического происхождения — перлит, богатое месторождение которого расположено на территории Грузии.

После предварительной обработки исходного сырья получали порошкообразное вещество, которое в пересчете на сухой остаток содержит 98—98,5% SiO_2 и 2—1,5% Na_2O .

Затем осадок прокаливался при температуре 873—973 К в течение 6 часов до спекания. Полученная глыба размельчалась до необходимого зернения и представляла собой готовый твердый носитель.

Хроматографические свойства твердого носителя, изготовленного указанным выше способом, исследовались на хроматографе марки «ЛХМ—8МД». Длина колонки 2 м, диаметр 3 мм, детектор работал по принципу измерения теплопроводности. В качестве газа-носителя применялся гелий (объемная скорость 25 мл/мин).

После удаления влаги на гранулы наносилась жидкая фаза — Полиэтиленгликоль — 2000 в количестве 10% от веса твердого носителя.

Для сравнения в идентичных условиях были изучены хроматографические свойства диатомитовых твердых носителей. С этой целью были исследованы диатомитовые носители зарубежного производства — Хромосорб W, Хроматон N и диатомитовые носители отечественного производства Динохром II и Цветохром IK.

В качестве модельных изучались смеси предельных (C_6 — C_{10}), ароматических (бензол, толуол, этилбензол, кумол, псевдокумол) углеводородов, кетонов (ацетон, метилэтилкетон, метилпропилкетон, метилбутилкетон, циклопентанон, циклогексанон) и эфиров (диэтиловый эфир, диизопропиловый эфир, этиловый эфир уксусной кислоты).

Последовательность элюирования компонентов соответствовала увеличению температур кипения этих соединений.

На рис. 1—4 представлены хроматограммы разделения указанных выше соединений.

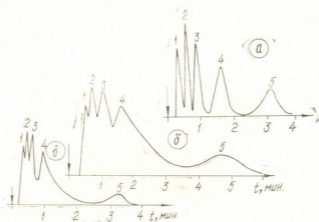


Рис. 1. Хроматограмма смеси предельных углеводородов. 1—гексан, 2—гептан, 3—октан, 4—нонан, 5—декан. а) Перлсорб 1; б) Динохром II; в) Хромосорб W

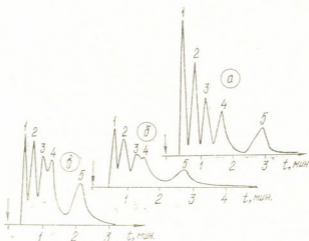
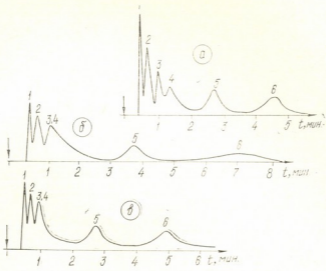
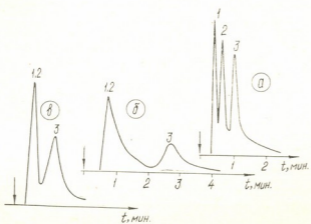


Рис. 2. Хроматограмма смеси ароматических углеводородов. 1—бензол, 2—толуол, 3—этилбензол, 4—кумол, 5—псевдокумол. а) Перлсорб 1, б) Цветохром ИК; в) Хроматон N

Так при разделении шестикомпонентной смеси кетонов на диатомитовых твердых носителях с использованием вышеуказанной неподвижной фазы имеет место проявление на хроматограмме 5 пиков; метилпропилкетон и метилбутилкетон вымываются одним пиком, не разделяясь. То же самое можно сказать и насчет трехкомпонентной системы эфиров: не происходит разделение диэтилового и диизопропилового эфиров, в то время как на твердых носителях перлитового происхождения эти смеси полностью разделяются. По-видимому, это связано во взаимодействием этих соединений с каталитически и адсорбционно более активными твердыми носителями диатомитового происхождения.



Րիս. 3. Хроматограмма смеси кетонов. 1 — ацетон, 2 — метилэтилкетон, 3 — метилпропилкетон, 4 — метилбутилкетон, 5 — циклопентанон; 6 — циклогексанон. а) Перлсорб I; б) Цветохром IK, в) Хромосорб W



Րիս. 4. Хроматограмма смеси эфиров. 1 — диэтиловый эфир, 2 — диизопропиловый эфир, 3 — этиловый эфир уксусной кислоты. а) Перлсорб I, б) Дьянокром II, в) Хромосорб W

Расчет коэффициентов разделения (табл. 1, 2) и селективности (табл. 3, 4) отдельных бинарных смесей показал [4], что наиболее высокие значения получены для образцов, изготовленных на основе перлита.

В целом, из проведенного исследования следует, что твердый носитель Перлсорб I по своим разделительным свойствам по отношению к веществам различных классов превосходит известные твердые носители зарубежных и отечественных марок.

Коэффициенты разделения (Кр) отдельных бинарных смесей предельных и ароматических углеводородов. Температура колонки $T_K = 373$ К

Предельные и ароматические углеводороды	Коэффициенты разделения (Кр)				
	Перл-сорб I	Цветохром IK	Динохром II	Хромосорб W	Хроматон N
Гексан — гептан	5,25	0,62	1	1,93	1,84
Гептан — октан	3,33	1,25	0,44	0,63	0,59
Октан — нонан	2,95	1,6	0,63	1,52	1,43
Нонан — декан	2,60	2,18	1,52	2,39	2,12
Бензол — толуол	6,50	1,19	0,98	1,79	1,18
Толуол — этилбензол	4,23	0,76	0,82	1,52	1,28
Этилбензол — кумол	1,56	—	0,39	0,46	1,67
Кумол — псевдокумол	1,95	1,05	1,29	1,68	1,92

Коэффициенты разделения (Кр) бинарных смесей кетонов ($T_K = 333$ К) Таблица 2

Кетоны и эфиры	Коэффициенты разделения (Кр)				
	Перл-сорб I	Цветохром IK	Динохром II	Хромосорб W	Хроматон N
Ацетон — метилэтилкетон	5,25	2	1,16	1,57	2,68
Метилэтил — метилпропилкетон	2,55	0,82	0,61	0,79	1,034
Метилпропил — метилбутилкетон	1,13	0,12	0,14	—	0,13
Метилбутилкетон — циклопентанон	1,87	2,2	2,31	2,44	2,906
Циклопентанон — циклогексанон	2,11	1,69	1,89	1,82	2,57
Диэтиловый эфир — диизопропиловый эфир	2,69	—	—	—	—
Диизопропиловый эфир — этиловый эфир уксусной кислоты	1,90	3,66	2,49	5,25	2,063

Коэффициенты селективности (Кс) бинарных смесей предельных и ароматических углеводородов Таблица 3

Предельные и ароматические углеводороды $T_K = 373$ К	Коэффициенты селективности (Кс)				
	Перл-сорб I	Цветохром IK	Динохром II	Хромосорб W	Хроматон N
Гексан — гептан	0,44	0,33	0,37	0,43	0,42
Гептан — октан	0,46	0,39	0,22	0,45	0,42
Октан — нонан	0,42	0,36	0,34	0,38	0,36
Нонан — декан	0,59	0,38	0,55	0,54	0,58
Бензол — толуол	0,47	0,31	0,31	0,33	0,29
Толуол — этилбензол	0,35	0,28	0,27	0,27	0,26
Этилбензол — кумол	0,23	0,12	0,19	0,15	0,14
Кумол — псевдокумол	0,32	0,30	0,25	0,31	0,29

Коэффициенты селективности (Кс) бинарных смесей кетонов и эфиров Таблица 4

Кетоны $T_K = 353$ К и эфиры $T_K = 333$ К	Коэффициенты селективности (Кс)				
	Перл-сорб I	Цветохром IK	Динохром II	Хромосорб W	Хроматон N
Ацетон — метилэтилкетон	0,49	0,33	0,30	0,32	0,34
Метилэтилкетон — метилпропилкетон	0,37	0,27	0,27	0,33	0,26
Метилпропилкетон — метилбутилкетон	0,39	—	0,073	—	—
Метилбутилкетон — циклопентанон	0,409	0,38	0,53	0,57	0,58
Циклопентанон — циклогексанон	0,356	0,27	0,31	0,28	0,32
Диэтиловый эфир	0,67	—	—	—	—
Диизопропиловый эфир — этиловый эфир уксусной кислоты	0,45	0,61	0,59	0,10	0,56

მყარი სარჩულის გავლენის გამოკვლევა უძრავი ფაზის გამყოფ უნარზე

რეზიუმე

შესწავლილია ახალი ტიპის მყარი სარჩულის — პერლსორბ-I-ის ქრომატოგრაფიული თვისებები. სარჩული სინთეზირებულია საქართველოს ბუნებრივი მინერალური ნედლეულის — პერლიტის საფუძველზე. მიღებული შედეგები შედარებულია სტანდარტული მყარი სარჩულების (ცვეტოქრომ IK, დინოქრომ II, ქრომოსორბ W და ქრომატონ (N-ის) ქრომატოგრაფიულ თვისებებთან.

უძრავ თხევად ფაზად გამოყენებული იყო პოლიეთილენგლიკოლი-2000. დაყოფილია კეტონები, ეთერები, ნაჯერი და არომატული ნახშირწყალბადები.

დადგენილია ახალი ტიპის მყარი სარჩულის პერლსორბ-I-ის უპირატესობა ზემოაღნიშნულ დიატომიტურ მყარ სარჩულებთან შედარებით.

T. G. ANDRONIKASHVILI, A. YU. KRUPENNIKOVA, N. G. OKUJAVA, L. YA. LAPERASHVILI, L. G. MGEBRISHVILI

STUDIES OF THE EFFECT OF SOLID SUPPORT ON SEPARATING PROPERTIES OF THE STATIONARY PHASE

Summary

Chromatographic properties of a new solid support Perlsorb-I have been studied. Perlsorb-I was prepared on the basis of perlite, a rich deposit of the latter was found on the territory of Georgia.

For the comparison diatomaceous solid supports of home and abroad production (Dinochrom II, Tsvetochrom IK, Chromosorb W and Chromaton N) were studied. Polyethylene-2000 applied in the amount of 10% of the mass of solid support was used as the stationary liquid phase. The mode mixtures were mixtures of saturated hydrocarbons, aromatic hydrocarbons, ketones and ethers.

The coefficients of separation and selectivity of the above-mentioned compounds were determined. It was found on the basis of the data obtained that perlite solid support was by no means worse and in some degree was even better than diatomaceous supports produced at home and abroad.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Березкин В. Г., Пахомов В. П., Сакодьинский К. И., Твердые носители в газовой хроматографии, М.: Химия, 9, 1975.
2. Сакодьинский К. И. Журнал Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева, 1983, № 1, 16, 34.
3. Вигдергауз М. С. Расчеты в газовой хроматографии. М.: Химия, 30, 1976.
4. Лурье А. А. Сорбенты и хроматографические носители. М.: Химия, 244, 1972.



УДК 539.234

Г. Д. БАГРАТИШВИЛИ, Р. Б. ДЖАНЕЛИДZE, И. Г. НАХУЦРИШВИЛИ

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ НИТРИДА ГЕРМАНИЯ В ВАКУУМЕ

Согласно общепринятым представлениям [1, 2], при нагревании в вакууме нитриды диссоциируют на составные элементы (1) или диспропорционируют (2):

$$M_m N_n (T) = m M (T) + \frac{n}{2} N_2 (T) \quad (1)$$

$$M_m N_n (T) = M_m N_{n-x} (T) + \frac{x}{2} N_2 (T), \quad 0 < x < n \quad (2)$$

Так, масс-спектрометрический анализ газовой фазы над нитридом германия выше температуры 530° привел авторов [3, 4] к выводу о термической диссоциации Ge_3N_4 в вакууме по схеме (1). Однако такое заключение нельзя признать исчерпывающим. Достаточно отметить, что нами наблюдалась сублимация Ge_3N_4 в вакууме (а также в парах гидразина и аммиака) в области температур 650° — 750° [5]. Отсутствие сколько-либо надежного представления о механизме теплового превращения Ge_3N_4 приводит к большому разбросу значений его термодинамических характеристик, встречаемых в литературе [2]. Вопрос усугубляется вследствие специфического свойства нитридов создавать широкую область нестехиометрических гомогенных твердых растворов, свойства которых зависят от содержания азота и нитридообразующего элемента в нитриде.

Целью данной работы является исследование термической стабильности нитрида германия с учетом возможных процессов его диссоциации (1), диспропорционирования (2) и сублимации. Интерес к Ge_3N_4 обусловлен исключительным свойством этого материала создавать совершенную границу раздела с полупроводниками, в том числе и с полупроводниковыми соединениями $A^{III}B^V$ [6].

Объектом исследования являлся нитрид германия, полученный на поверхности германия в результате взаимодействия с парами гидразина при температуре 720° . Кинетика процесса «свободного» (ленгмюровского) испарения Ge_3N_4 регистрировалась путем непрерывного взвешивания образца на вмонтированных в вакуумной установке микровесах конструкции ИФХ АН СССР с электромагнитной системой уравновешивания (чувствительность $1 \cdot 10^{-6}$ г). Азотировались пластины монокристаллического n -Ge [III], легированного сурьмой с концентрацией носителей $2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Начальное давление гидразина ($p_D^{20} = 1,47$) составляло $2 \cdot 10^3$ Па.

Продукт азотирования германия гидразином представляет собой светло-коричневый рыхлый порошок, обладающий ромбической структурой с параметрами решетки $a = 13,84 \text{ \AA}$, $b = 9,06 \text{ \AA}$, $c = 8,18 \text{ \AA}$, приближающимися к данным литературы [1]. ИК-спектр этого вещества

в области $400-400 \text{ см}^{-1}$ содержит две интенсивные полосы у 738 и 773 см^{-1} , наблюдаемые в [7], и слабые горбики у 794 , 845 и 880 см^{-1} , все относящиеся к валентным колебаниям связи $\text{Ge}-\text{N}$ в кристаллическом нитриде германия. Характерный спектр Ge_3N_4 в области $700-900 \text{ см}^{-1}$ хорошо воспроизводит по форме спектр кристаллического $\alpha-\text{Si}_3\text{N}_4$ в области $900-1050 \text{ см}^{-1}$ [8].

Следует особо подчеркнуть, что, хотя используемый нами гидразин содержит около 2% воды, продуктом его взаимодействия с германием является нитрид, а не оксинитрид германия. Этот факт не является неожиданным, т. к. известно, что Ge_3N_4 можно синтезировать путем взаимодействия аммиака как с Ge , так и с GeO_2 [11]. Действительно, ИК-спектр продукта, полученного нами путем взаимодействия GeO_2 с гидразином, полностью воспроизвел спектр Ge_3N_4 . Пониженная термическая стабильность связи $\text{Ge}-\text{O}$, по сравнению со связью $\text{Ge}-\text{N}$, в оксинитридах германия обнаружена нами ранее путем их элементного анализа методом электронной Оже-спектроскопии [9]. Отметим также, что в ИК-спектре достаточно толстого ($> 1 \text{ мкм}$) образца Ge_3N_4 отсутствуют полосы $\text{Ge}-\text{N}$ и $\text{N}-\text{N}$ осцилляторов, обычно наблюдаемые в спектре гидрогенизированных образцов Si_3N_4 (колебания связей $\text{Si}-\text{H}$ и $\text{N}-\text{H}$), с содержанием водорода $\geq 2 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ [10]. Известный факт исключительно низкой термической стабильности связи $\text{Ge}-\text{H}$, разрушающейся уже при температуре 150° , объясняет это наблюдение. Таким образом, единственным газовым продуктом термической диссоциации синтезированного нами Ge_3N_4 может являться только азот.

Регистрация свободного азота в процессе термической диссоциации Ge_3N_4 производилась взвешиванием специальной кварцевой ячейки с длинным открытым концом, обеспечивающей конденсацию возможных

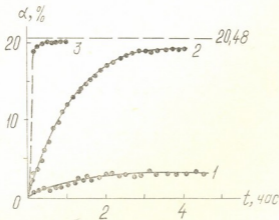


Рис. 1. Кинетические кривые разложения нитрида германия при температурах 750°C (1), 800°C (2) и 850°C (3)

продуктов сублимации на ее «холодных» стенках и учет убыли веса нитрида только за счет выделения азота (реакции (1) и (2)).

На рис. 1 представлены кинетические кривые степени термической диссоциации Ge_3N_4 в условиях вакуумного изотермического отжига при температурах 750° , 800° и 850° . Кривые указывают на замедление процесса во времени, приближающегося к завершению. При этом, степень диссоциации (α) тем больше, и процесс заканчивается тем раньше, чем выше температура отжига. Следует обратить внимание на максимальное значение степени диссоциации Ge_3N_4 , отожженного при 850° (кривая 3). Результаты более десяти измерений α в интервале температур $850-950^\circ$ без регистрации кинетики процесса дали значение $\alpha = 20 \pm 1\%$, что приближается к содержанию азота в Ge_3N_4 (20,48 вес. %).

Это служит еще одним подтверждением химического состава исследуемого нитрида германия и указывает на его практически полную диссоциацию в вакууме выше 850° по схеме (1). Из рис. 1 также видно, что нитрид германия практически не разлагается в вакууме при темпера-

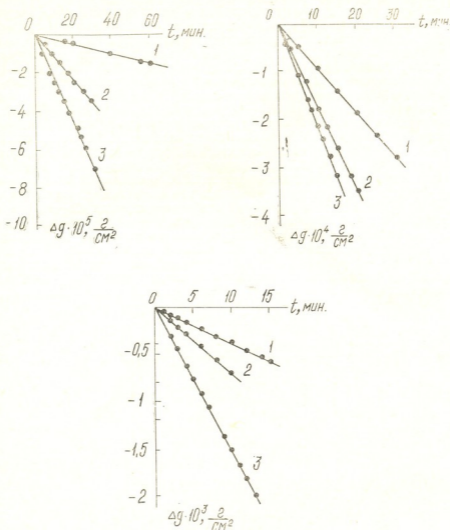


Рис. 2. Убыль веса при испарении нитрида германия:

- а — 657° (1), 695° (2), 721° (3),
 б — 769° (1), 733° (2), 800° (3),
 в — 825° (1), 844° (2), 880° (3).

туре 750° . Ниже 750° степень разложения равна нулю. Участок температур 750 — 850° , по-видимому, является областью преимущественного диспропорционирования Ge_3N_4 на азот и обогащенный германием нитрид по схеме (2).

Энергия активации термической диссоциации Ge_3N_4 , оцененная из кинетических данных, изменяется в пределах 400 — 500 кДж/моль в зависимости от степени разложения. Указанный интервал энергии диссоциации Ge_3N_4 укладывается в пределах, известных из литературы [2].

В серии экспериментов, проводимых в условиях испарения Ge_3N_4 с открытой поверхности, регистрировалась общая убыль веса нитрида



германия, соответствующая как процессам диссоциации и диспропорционирования, так и сублимации. Опыты показали, что при температурах ниже 750° , когда отсутствуют процессы диссоциации диспропорционирования Ge_3N_4 , наблюдается линейный рост убыли общего веса образца во времени, соответствующий сублимации нитрида германия. В то же самое время, в температурных областях диссоциации и диспропорционирования Ge_3N_4 после начального линейного участка следует замедление процесса с выходом кривых на насыщение.

Наличие начального линейного участка на кинетических кривых диссоциации и диспропорционирования указывает на существование в соответствующих процессах так называемого индукционного периода. Следовательно, убыль веса Ge_3N_4 на этих участках отвечает процессу сублимации нитрида германия. Линейные участки кинетических кривых сублимации, диспропорционирования и диссоциации Ge_3N_4 представлены на рис. 2. Обработка этих данных в Аррениусовских координатах

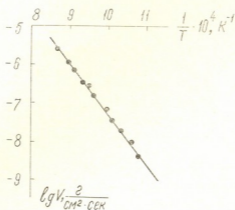


Рис. 3. Температурная зависимость скорости испарения нитрида германия

(рис. 3) позволяет рассчитать не известную в литературе величину теплоты испарения Ge_3N_4 , оказавшуюся равной 255 ± 15 кДж/моль.

Следует отметить, что отжиг Ge_3N_4 во всем исследуемом интервале температур сопровождается конденсацией аморфной пленки в «холодной» ($300\text{—}350^\circ$) зоне ячейки. В ИК-спектре конденсата, полученного в условиях термической стабильности Ge_3N_4 (ниже 750°), наблюдается интенсивная полоса при 780 см^{-1} . Как известно, ИК-полоса валентного колебания связи Ge—N в аморфном Ge_3N_4 , расположенная около 750 см^{-1} , смещается в коротковолновую сторону спектра в результате замещения в тетраэдрах GeN_4 атомов азота атомами кислорода, приближаясь в пределе к спектру диоксида германия (около 900 см^{-1}). На основании этого полоса при 780 см^{-1} может быть отнесена к тетраэдрам типа $\text{Ge}(\text{N}_{4-x}\text{O}_x)$. Проявление в ИК-спектре единственной полосы этой группы указывает на существование низкотемпературного конденсата Ge_3N_4 в виде оксинитрида германия ($\text{Ge}_3\text{N}_{4-x}\text{O}_{1.5x}$) со случайным распределением атомов кислорода в структурной сетке нитрида, а не двух отдельных фаз—нитрида и оксида германия, характеризующихся, по крайней мере, двумя ИК-полосами. Кислород в конденсате Ge_3N_4 обнаружен нами также прямым методом его электронной Оже-спектроскопии (наличие интенсивного сигнала перехода KLL при 503 эВ). Осаждение оксинитрида германия при сублимации Ge_3N_4 , вероятно, связан с присутствием кислорода в остаточном газе и на стенках реактора.



Что касается состава и строения продуктов конденсации Ge_3N_4 , полученных при температурах выше 750° , можно заключить, что все они являются продуктами его диспропорционирования с увеличением температуры обогащения германием по мере повышения температуры отжига. На это указывает уменьшение ширины запрещенной зоны конденсата к величине, характерной для аморфного гидрогенизированного германия (около 1,1 эВ) [11].

Авторы выражают благодарность В. А. Арсламбекову за постоянный интерес и помощь в работе.

Институт кибернетики АН ГССР

Поступило 14.01.1985

ბ. ბაგრათიშვილი, რ. ჯანელიძე, ი. ნახუტყრიშვილი

გერმანიუმის ნიტრიდის თერმული სტაბილურობა ვაკუუმში

რეზიუმე

გამოკვლეულია გერმანიუმისა და ჰიდრაზინის ორთქლის ურთიერთქმედებით 720° -ზე მიღებული გერმანიუმის ნიტრიდის თერმული სტაბილურობა. დადგენილია მისი 750° -ს ქვევით სუბლიმაციის, აზოტზე და გერმანიუმით გამდიდრებულ ნიტრიდზე დისპროპორციონირებისა ($750-850^\circ$) და დისოციაციის (850° -ს ზევით) ტემპერატურული უბნები. Ge_3N_4 -ს დაშლის კინეტიკის გამოკვლევების საფუძველზე გამოთვლილია შესაბამისი პროცესის აქტივაციის ენერგია ($400-500$ კჯ/მოლ დისოციაციის ხარისხზე დამოკიდებულებით). დადგენილია, რომ გერმანიუმის ნიტრიდის დისოციაციისა და დისპროპორციონირების კინეტიკური მრუდები შეიცავენ ძირითადი რეაქციის ინდექსური პერიოდის შესაბამის სწორხაზოვან მონაკვეთებს. ეს იძლევა Ge_3N_4 -ს აორთქლების სიჩქარის გამოთვლას საშუალებას ტემპერატურათა ფართო ინტერვალში, რომელიც მოიცავს როგორც სუბლიმაციის, ასევე დისპროპორციონირებასა და დისოციაციის უბნებს.

Ge_3N_4 -ს აორთქლების სიჩქარის ტემპერატურული დამოკიდებულებიდან გამოთვლილია შესაბამისი აქტივაციის ენერგია (255 ± 14 კჯ/მოლ).

G. D. BAGRATISHVILI, R. B. JANELIDZE, I. G. NAKHUTSRISHVILI

THERMAL STABILITY OF GERMANIUM NITRIDE IN THE VACUUM

Summary

The thermal stability of crystalline germanium nitride obtained by means of interaction of germanium with hidrazine vapour at temperature of 720°C has been studied. The temperature regions of Ge_3N_4 sublimation (below 750°C), disproportion on nitrogen and nitrides enriched with germanium ($750-850^\circ\text{C}$) and dissociation (above 850°C) have been established. On the base of results of investigation of decomposition kinetics of Ge_3N_4 was allowed to calculate the activation energy of the corresponding process ($400-500$ kJ/mol depending on the degrees of dissociation). It has been shown that kinetic curves disproportion and dissociation of germanium



nitride contain initial linear regions, corresponding to the inductive period of the main reaction, when only sublimation of Ge_3N_4 takes place. This has allowed to calculate the rates of evaporation of Ge_3N_4 , in the broad temperature range, including the regions of sublimation, as well as disproportion and dissociation. The corresponding activation energy (255 ± 15 kJ/mol) is calculated by the temperature dependence of Ge_3N_4 evaporation rate.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Самсонов Г. В., Нитриды, Киев: Наукова думка, 1969.
2. Болгар А. С., Литвиненко В. Ф., Термодинамические свойства нитридов. Киев: Наукова думка, 1980.
3. Рыкалис Э. А., Болгар А. С. и др., Порошковая металлургия, 1968, 2, 64.
4. Воробьев А. М., Евсеева Г. В., Зенкевич Л. В., ЖФХ, 1973, 47, 12.
5. Багратишвили Г. Д., Докт. дисс., Тбилиси, ИК АН ГССР, 1985.
6. Bagratishvili G. D., Janelidze R. B., Kurdiani N. I., Saksaganskiy O. V., Phys. Stat. Sol. (a), 1976, 36, 73.
7. Igarashi Y., Kurudama K., Niimi T., Japan, J. Appl. Phys., 1968, 7, 3, 300.
8. Takase A., Umebayashi S., Kishi K., Japan, J. Appl. Phys., 1982, 21, 10, 1447.
9. Bagratishvili G. D., Janelidze R. B., Jishiashvili D. A., Phys. Stat. Sol. (a), 1983, 78, 115.
10. Белый В. И. и др., Нитрид кремния в электронике, М.: Наука, 1982, 180 с.
11. Nakamura G., Sato K., Yukimoto Y., Japan, J. Appl. Phys., 1982, 21, 2, 297.



УДК 541,1+622.362.5

О.М. МДИВНИШВИЛИ, Л. Я. УРИДИЯ, Е. А. ХУЧУА

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СИСТЕМЕ ДИАТОМИТ— ГИДРОКСИД КАЛЬЦИЯ И АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛУЧАЕМЫХ ПРОДУКТОВ

Процесс взаимодействия кремнезема с гидроксидом кальция хорошо известен и издавна находит широкое применение в строительной практике, так как механизм твердения и прочностные характеристики большинства стройматериалов предопределяются составом и структурой силикатов кальция, кристаллизующихся в присутствии воды, или в процессе температурного воздействия. Однако уже в 30-е годы было обращено внимание на то, что некоторые аморфные и кристаллические гидросиликаты кальция обладают достаточно высокой адсорбционной способностью.

По механизму реакций взаимодействие кремнезема с гидроксидом кальция может быть двух типов [1]. К первому типу относятся процессы замещения протона поверхностной силанольной группы электронофильными агентами, которое обеспечивается неподеленной парой электронов у кислорода группы Si—ОН. Второй тип реакций с поверхностью включает процессы нуклеофильного замещения гидроксильных групп и силикатного иона (расщепление связей Si—O—Si). Поэтому интенсивность взаимодействия гидроксида кальция с кремнеземом при переходе от его кристаллических форм (кварц) к аморфным гидратированным формам (опал) возрастает. Наиболее ярким представителем активной аморфной формы кремнезема в природе является диатомит, запасы которого у нас в стране и, в особенности, в Закавказье, достаточно велики. Процесс взаимодействия диатомита с растворами гидроксида кальция проходит в две стадии и охватывает оба типа реакций, протекающих как по электронофильному, так и по нуклеофильному механизму.

Первые упоминания о возможности щелочной активации диатомита путем его известкования встречаются в работе [2]. Позднее было показано, что гидроксид кальция вступает в реакцию с глинистыми минералами и другими силикатами, образуя новые соединения — аморфные и кристаллические [3—5], которые могут быть использованы в качестве адсорбентов при очистке различных веществ. Возможность получения адсорбентов с высокой удельной поверхностью путем известкования диатомитов Кисатибского месторождения была показана в работах [6—8].

Фазовые превращения в системе диатомит—гидроксид кальция, так же как и адсорбционные свойства образующихся форм силикатов кальция, в широком интервале температур практически не изучены. В данной статье рассматривается влияние температуры в пределах (100—1000°) на фазовый состав системы диатомит—гидроксид (оксид) кальция и адсорбционные свойства образующихся продуктов.

Известкование диатомита проводилось путем смешения 100 м. ч. диатомита с 60 м. ч. оксида кальция, последующего добавления воды и нагревания суспензии при 90—100° в течение 3 часов. При таком способе достигается постоянная концентрация гидроксида каль-

ция в суспензии в течение всего процесса известкования. Прокаливанию подвергались как продукты гидротермального взаимодействия диатомита с гидроксидом кальция, так и сухие смеси диатомита с оксидом кальция.

Рентгенофазовые исследования, выполненные на установке ДРОН-1,5 с медным анодом, показывают, что в результате гидротермального взаимодействия диатомита с гидроксидом кальция, при температурах, не превышающих 100° , образуется аморфный гидросиликат кальция, и только прокалывание при более высоких температурах приводит к образованию кристаллических фаз. Опыты по изучению фазовых превращений в системах диатомит—гидроксид кальция и диатомит—оксид кальция показывают (рис. 1), что в зависимости от ус-

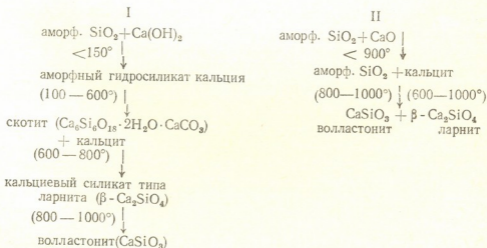


Рис. 1. Фазовые превращения в системах диатомит—гидроксид кальция (а) и диатомит—оксид кальция (б) в интервале температур $100\text{--}1000^\circ$

--- скотит, кальцит
 Δ — ларнит
 \square — волластонит

ловий получения силиката кальция температурные интервалы кристаллизации новых фаз и их состав могут меняться. Относительное содержание образующихся кристаллических фаз оценивалось по интенсивности основных рефлексов в относительных единицах (J, %). Идентификация кристаллических фаз проводилась путем сравнения экспериментальных данных с эталоном по ASTM [9].

На основании полученных данных, реакции, протекающие при взаимодействии диатомита с известью, и соответствующие им фазовые превращения при нагревании можно представить следующими схемами:



Структура широко распространенного минерала волластонита представлена дискретными лентами из Са-октаэдров, которые перерезаны кремнекислородными тетраэдрами, объединенными в бесконечные метасиликатные цепочки $(SiO_3)_\infty$, что же касается скотита, то его строение составляют слои из Са-полиэдров, сцементированных кремнекислородными радикалами, которые в данном соединении представляют собой шестерные кольца с метасиликатной формулой Si_6O_{18} , образующие соответствующие полости [10].

Исследование адсорбции при комнатной температуре молекул воды на природном диатомите, аморфном гидросиликате кальция и продуктах его кристаллизации — скотите и волластоните показывает (рис. 2), что наиболее высокими адсорбционными свойствами по воде характеризуются аморфные продукты известкования диатомита. С увеличением температуры кристаллизации полученных продуктов их адсорбционная способность по воде заметно уменьшается.

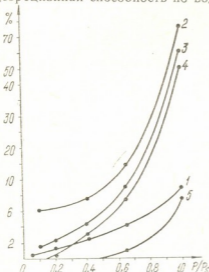


Рис. 2. Изотермы адсорбции паров воды природным диатомитом (1), аморфным продуктом взаимодействия диатомита с гидроксидом кальция (2) и продуктами его кристаллизации при 300° (3), 700° (4) и 1000° (5)

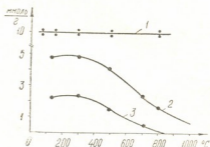


Рис. 3. Влияние температуры прокаливания диатомита модифицированного известкованием на его сорбционную способность по меди (1), гексану (2) и воде (3)

Сравнительное изучение адсорбции веществ различной природы — воды, гексана и ионов меди из раствора на продуктах гидротермальной обработки диатомита гидроксидом кальция, прокаленных в интервале температур 100—1000°, показывает (рис. 3), что адсорбции воды и гексана в образцах, обработанных при температуре 300°, максимальна и с дальнейшим повышением температуры обработки уменьшается. Продукт кристаллизации, образовавшийся при 800—1000° (волластонит), не адсорбирует воду и гексан. В то же время термическая обработка диатомита, подвергнутого известкованию, практически не влияет на адсорбцию ионов меди из раствора, что говорит о возможности использования кристаллических силикатов кальция в качестве эффективных сорбентов при очистке сточных вод.

რეზიუმე

ლიატომიტის კალციუმის ჰიდროქსიდით ჰიდროთერმულად და კალციუმის ოქსიდით დამუშავებულ პროდუქტებში შესწავლილია ფაზური გარდაქმნები 100—1000° ტემპერატურის ინტერვალში.

დადგენილია, რომ ლიატომიტის ჰიდროთერმულად დამუშავების შედეგად მიღებული ამორფული პროდუქტის გახურებისას მიიღება კალციტის და სკოტიტის კრისტალური ფაზები (100—600°), ლარნიტის ტიპის კალციუმის სილიკატი (600—800°) და ვოლასტონიტი (800—1000°).

ლიატომიტ — კალციუმის ოქსიდის სისტემაში დანახულია კალციტის (100—900°), ლარნიტის (700—1000°) და ვოლასტონიტის კრისტალური ფაზები.

ჰიდროთერმული დამუშავებით მიღებული პროდუქტების ადსორბციის უნარი წყლის ორთქლის და ჰექსანის მიმართ მაქსიმუმს აღწევს 300°-მდე გახურებისას. ადსორბენტის თერმული დამუშავებისას (100—1000°) სპილენძის იონების ადსორბცია ხსნარიდან უცვლელი რჩება.

O. M. MDIVNISHVILI, L. Ya. URIDIA, E. A. KHUCHUA

PHASE TRANSFORMATIONS IN THE DIATOMITE—CALCIUM HYDROXIDE SYSTEM AND ADSORPTIVE CAPACITIES OF THE OBTAINED PRODUCTS


Summary

Phase transformations in the products of hydrothermal treatment of diatomite by calcium hydroxide, and also in the diatomite—calcium oxide system have been studied in the temperature range 100—1000°.

It has been established, that under heating in the amorphous products of hydrothermal treatment of diatomite, the crystalline phases of calcite and scotite (100—600°), calcium silicate of larnite type (600—800°) and vollestonite (800—1000°) were consecutively diagnosed, while in the diatomite—calcium oxide system—crystalline phases of calcite (100—900°), larnite (700—1000°) and vollastonite (800—1000°). The adsorptive capacity of hydrothermal treatment products of diatomite by water vapour and hexane reaches its maximum at 300°, and decreases afterwards. Adsorption of copper ions from the solution during thermal treatment of the adsorbent did not change within the limits of 100—1000°.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

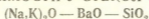
1. Стрелко В. В., Каниболоцкий В. А. Колл. журнал, 1971, 33, № 5, с. 750—756.
2. Кальверт Р. Диатомиты. Промстройиздат, 1933.
3. Дмитриев П. П. Известковая активация природных минеральных сорбентов для нефтепродуктов. Ташкент, изд. ФАН Узб. ССР, 1975.

- 
4. Diamond S., Kinther B., J. Coll. and Interf. Science, 1966, 22, № 3, с. 240—249.
 5. Sidney A., Greenberg I., J. Phys. Chem. 1956, 60, № 2, с. 325.
 6. Тивадзе А. А. Труды XV научно-технической конференции ГПИ, 1970, вып. 4, с. 68—73.
 7. Мдивнишвили О. М. В сб.: Сырьевая база кремнистых пород СССР и их использование в народном хозяйстве, М.: Недра, 1976.
 8. Мдивнишвили О. М., Уридия Л. Я., Аколова М. Я. В сб.: Вопросы геологии и технологии полезных ископаемых Кавказа, Тбилиси, Сабчота Сакартвело, 1979.
 9. ASTM. Powder diffraction file—Scatch Manual I. CPOS, 1973, Philadelphia
 10. Илюхин В. В., Кузнецов В. А., Лобачев А. Н., Бакшутова В. С. Гидросиликаты кальция, синтез монокристаллов и кристаллохимия, М.: Наука, 1979.
-

УДК 666.11.01 : 666.112.2 : 537.311.3

В. Е. КОГАН, Г. Г. МШВЕЛИДZE, И. А. МЯСНИКОВ, А. А. ПРОНКИН

ВЛИЯНИЕ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА И НИОБИЯ НА ПОЛИЩЕЛОЧНОЙ ЭФФЕКТ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ У СТЕКОЛ СИСТЕМЫ



Ранее было показано [1—5], что введение оксидов железа взамен SiO_2 в двухщелочные силикатные стекла, содержащие оксиды щелочноземельных металлов, приводит к исчезновению экстремума на зависимости $lg\sigma_v = f(\beta_k)$, где $\beta_k = [K]/[Na] + [K]$, т. е. к исчезновению полищелочного эффекта (ПЩЭ).

Данный факт в [3—5] интерпретирован с точки зрения химически микрогетерогенного строения стекла по Р. Л. Мюллеру [6], выражающегося в преимущественном взаимодействии щелочных ионов с различными фрагментами структуры. Так, в [4] отмечалось, что из двух типов структурных единиц (с. е.), содержащих щелочные ионы, а именно $Me^+O-SiO_{3/2}$ и $Me^+[Fe^+O_{4/2}]$, — последние являются ответственными за механизм электрической проводимости. Суммарная объемная концентрация же щелочных ионов ($\sum [Me_i]$) в с. е. $Me^+[Fe^+O_{4/2}] <$

$8 \cdot 10^{-3}$ моль/см³, т. е. недостаточна для проявления ПЩЭ [7].

Одной из возможных причин исчезновения ПЩЭ могло быть возникновение в стеклах электронной составляющей проводимости, однако результаты работ [3, 5, 8], посвященных, в частности, экспериментальному изучению природы проводимости рассматриваемых объектов, говорят об электролитическом характере проводимости в них.

Косвенным подтверждением обоснованности выводов, приведенных в [3—5], стали результаты работ [9, 10], в которых было обнаружено и объяснено, аналогично работам [3—5], отсутствие ПЩЭ в некоторых боросиликатных стеклах при $\sum [Me_i] \approx 11 \cdot 10^{-3}$ моль/см³.

Для данных стекол экспериментально также установлен электролитический характер проводимости [11].

Приведенные данные литературы свидетельствуют об актуальности исследования влияния представителей подгруппы ванадия на ПЩЭ в силикатных стеклах, содержащих щелочноземельные оксиды. С учетом структуры оксидов металлов подгруппы ванадия и с. е., реализуемых ими в стеклах [12—15], при нахождении этих металлов в степени окисления +5, ПЩЭ должен сохраняться, а при восстановлении их до степени окисления +3 следовало ожидать исчезновения ПЩЭ.

В качестве базисных нами были выбраны те же составы стекол, что и в [2—4], а именно: 16% $(Na,K)_2O \cdot 13,5\% BaO \cdot 70,5\% SiO_2$ (мол. %), а в качестве представителя подгруппы ванадия — оксид ниобия, которым в эквимольном количестве замещался оксид кремния.

Однако с учетом данных работ [16, 17], а также указания [3, 8] о том, что железосодержащие стекла являются крайне сложными объектами в методическом плане, ибо характеризуются поведением при $t \geq 300^\circ$ поверхностных пленок, состоящих из оксидов железа и обладающих свойствами, отличными от объемных свойств стекол, нами предварительно проведены контрольные определения природы проводимости стекол состава $16\% (\text{Na}, \text{K})_2\text{O} \cdot 13,5\% \text{BaO} \cdot 12\% \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 58,5\% \text{SiO}_2$ (мол. %) с $\beta_k = 0,25; 0,5; 0,75$ по методике, описанной в [18].

При проведении электролиза во всех экспериментах применялись охранные кольца и в процессе опыта постоянно контролировалось соблюдение закона Кирхгофа для разветвленных цепей, что давало основание говорить о том, что количество электричества, зарегистрированное интегратором тока типа Х-603, соответствует истинному количеству электричества, прошедшего через объем пакета образцов, т.е. полностью исключалось шунтирующее действие поверхностного электросопротивления на объемное. Для каждого состава проведено по десять экспериментов, температура которых, как и в [17], составляла $300-350^\circ$. Для всех изученных составов числа переноса щелочных ионов ($\eta = \eta_{\text{Na}} + \eta_{\text{K}}$) определенные как количество выделившейся при электролизе щелочи (Q'), отнесенное к количеству щелочи (Q_0), которое должно было выделиться по закону Фарадея, составили $0,98 \pm 0,02$. Средняя квадратичная ошибка измерения соответствует доверительному интервалу 0,95. Полученные результаты свидетельствуют (с точностью до погрешности эксперимента, составляющей $\sim 2\%$) о чисто катионной природе проводимости изученных стекол при температуре эксперимента. Эксперименты, проведенные по методике [19] с целью определения доли электронной составляющей проводимости в рассматриваемых объектах, также указали на отсутствие таковой.

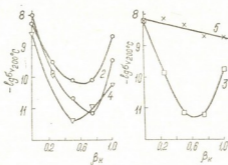


Рис. 1. Полищелочной эффект электрической проводимости у стекол состава $16\% (\text{Na}, \text{K})_2\text{O} \cdot 13,5\% \text{BaO} \cdot x\% \text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot (70,5-x)\text{SiO}_2$ (мол. %): 1—4—слабоокислительные условия синтеза, 5—восстановительные условия синтеза; 1— $x=0$, 2— $x=6$, 3,5— $x=12$, 4— $x=18$.

Приведенные результаты с учетом линейной зависимости $\lg \sigma \cdot f(1/T)$ [3, 8] свидетельствуют об ионном характере проводимости полищелочных силикатных стекол, содержащих оксиды железа, в интервале температур $80-420^\circ$.

Исследование эквимольной замены SiO_2 на Nb_2O_5 в базисных стеклах показало, что при синтезе в печах с силитовыми нагревателями при свободной циркуляции воздуха ПЩЭ имеет место вне зависимости от количества введенного в состав Nb_2O_5 (рис. 1). При



этом получают прозрачные неокрашенные стекла, что с учетом данных [12] говорит о преимущественном нахождении ниобия в степени окисления +5. При введенных количествах Nb_2O_5 (до 18 мол.%) ниобий в степени окисления +5 преимущественно, вероятно, реализует тетраэдрическую координацию, в пользу чего говорят и данные работ [13, 14], причем, как и у фосфорнокислородного тетраэдра одна из связей ниобий—кислород двойная. Таким образом, введение Nb_2O_5 в рассматриваемые стекла приводит наряду с с. е. типа $Me^+O-SiO_{3/2}$ к образованию преимущественно с. е. типа $Me^+O-NbOO_{2/2}$, в которых, как и в кремнекислородных, щелочные ионы реализуют связь Me^+-O , т. е. степень их закрепления в обоих типах с. е. в первом приближении равнозначна, что и обеспечивает сохранение ПЩЭ. Ограничение содержания Nb_2O_5 в стеклах 18 моль.%, вероятно, связано с тем, что дальнейшее увеличение его концентрации ведет к образованию групп $[NbO_6]$ [12], которые, по-видимому, не могут встраиваться в кремнекислородный каркас, приводя первоначально к глушению, а затем и к полной кристаллизации составов (наблюдаемое глушение вызвано макрорасслаиванием составов).

При восстановительных условиях варки (исследованы для составов с содержанием Nb_2O_5 12 моль.%) получены стекла синего цвета, что с учетом данных [12] говорит об образовании низших оксидов ниобия, в частности о его переводе в степень окисления +3. В этом случае, наряду с с. е. $Me^+O-SiO_{3/2}$ и частично сохранившимися с. е. $Me^+O-NbOO_{2/2}$, реализуются и с. е. $Me^+[Nb-O_{4/2}]$, являющиеся, по нашему мнению, ответственными за механизм переноса, в которых степень закрепления щелочного иона отличается от первых двух типов с. е. и при этом наблюдается исчезновение ПЩЭ.

Для всех ниобийсодержащих составов, аналогично железосодержащим, нами экспериментально установлен электролитический характер проводимости.

Проведенное исследование совместно с рассмотренными в работе литературными данными позволило нам сформулировать необходимое условие исчезновения ПЩЭ в стеклах с суммарной объемной концентрацией щелочных ионов, равной, либо превышающей $8 \cdot 10^{-3}$ моль/см³. Таким образом является одновременное образование в стеклах с. е. типа $Me^+O-XO_{3/2}$ и $Me^+[Y-O_{4/2}]$, в которых характер взаимодействия щелочного иона с анионной частью с. е. различен.

Институт кибернетики АН ГССР

Поступило 31.07.1984

В. კობახიძე, ზ. შხველიძე, ი. შიასნიკოვი, ა. პრონინი

ჩინის და ნიობიუმის ოქსიდების გავლენა ელექტროგამტარობის მრავალბუნებრივ შემთხვევაში (Na,K)₂O — BaO — SiO₂ სისტემის მიხედვით

რეზიუმე

შესწავლილია ექვიმოლარული შეცვლის გავლენა SiO_2 -ის Nb_2O_5 -ით 16% (Na, K)₂O · 13,5% BaO · 70,5% SiO_2 (მოლ. %) შედგენილობის მინების ელექტროგამტარობაზე.

დადგენილია, რომ მცირე დამყანგველ გარემოში მოხარშულ მინებში გვაქვს მრავალბუნებრივი ეფექტი, იმ დროს, როდესაც აღმდგენელ არეში სინთეზირებულ ნიობიუმშემცველ შედგენილობებში ეს ეფექტი ქრება.

განხილული შედგენილობებისა და ანალოგიური რკინაშემცველი მრავალბუნებრივი მიწებისათვის ცდით დადგენილია გამტარებლობის ელექტროლიტური ხასიათი.

მიღებული შედეგები ახსნილია რ. მიულერის მიხედვით მინის კონსტრუქციულ რადიკალურ მოდელზე და აღნაგობით.

ჩატარებული კვლევისა და ლიტერატურული მონაცემების საფუძველზე ჩამოყალიბებულია მრავალტუტე ეფექტის გაქრობის აუცილებელი პირობა მინებისათვის ტუტე იონების მოცულობითი კონცენტრაციით $\geq 8 \cdot 10^{-3}$ მოლ/სმ³.

V. E. KOGAN, G. G. MSHVELIDZE, I. A. MIASNIKOV, A. A. PRONKIN

IRON AND NIOBIUM OXIDES INFLUENCE ON THE MIXED ALKALI EFFECT OF ELECTROCONDUCTIVITY IN THE GLASS SYSTEMS OF $(\text{Na}, \text{K})_2\text{O}-\text{BaO}-\text{SiO}_2$

Summary

Effect of equimolar exchange of SiO_2 by Nb_2O_5 on electroconductivity of glass composition 16% $(\text{Na}, \text{K})_2\text{O} \cdot 13,5\% \text{BaO} \cdot 70,5\% \text{SiO}_2$ (mole %) was studied.

It was indicated, that when the glasses were melting under weak oxidized conditions, the mixed alkali effect took place, but in the case of synthesis of niobium containing compositions under reduced condition it does not take place.


The electrolytic character of conductivity was experimentally determined for the invented compositions, and also for analogous iron-containing mixed alkali glasses.

The obtained results are explained from the point of view of chemical ly micro-inhomogeneous structure of glass according to Muller.

On the basis of this investigation and data of literature, the necessary conditions of disappearance of the mixed alkali effect in glasses with volume concentration of alkali ions larger than or equal to $8 \cdot 10^{-3}$ mol./cm³ were formulated.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Хартшвили Л. С. Автореф. канд. дисс., Тбилиси, 1971.
2. Кутателадзе К. С., Верулашвили Р. Д., Хартшвили Л. С., Камушадзе И. Г. Сб. трудов и/т объединения «ГрузНИИСтром», Тбилиси, 1973, вып. VII, с. 100—104.
3. Коган В. Е. Автореф. канд. дисс., Л., 1976.
4. Коган В. Е., Верулашвили Р. Д., Кутателадзе К. С. Тез. докл. к IV Всесоюзному симпозиуму по электрическим свойствам и строению стекла, Ереван, 1977, с. 86—89.
5. Спиридонов В. А. Автореф. канд. дисс., Л., 1978.
6. Мюллер Р. Л. Сб. Химия твердого тела. Л., 1965, с. 9—63.
7. Мюллер Р. Л. Электропроводность стеклообразных веществ. Л., изд. ЛГУ, 1968, 252с.
8. Пронкин А. А., Коган В. Е., Верулашвили Р. Д. ЖПХ, 1977, 50, 1, с. 53—55.
9. Коган В. Е., Мачарадзе Т. Г. Изв. АН СССР, сер. хим., 1980, 6, 4, с. 332—331.

- 
10. Евстропьев К. К., Коган В. Е., Мачарадзе Т. Г., Пронкин А. А.
Тез. докл. и сообщ. VII Всесоюзного совещания по стеклообразному состоянию
Л., 1981, с. 105—106.
11. Гегенава А. Г., Коган В. Е., Мачарадзе Т. Г., Мачарадзе М. Ш.
Сб. трудов и/т объединения «ГрузНИИстром», Тбилиси, 1980, с. 68—75.
12. Петровский Г. Т., Щеглова З. Н., Евтушенко И. В. Физ. и хим.
стекла, 1979, 5, 5, с. 595—598.
13. Павлушкин М. Н., Агарков А. С., Стецюп О. А., Барышек Г. О.,
Производство и исследование стекла и силикатных материалов. Ярославль, 1973,
с. 16—20.
14. Бобкова Н. М., Рачковская Г. А. Физ. и хим. стекла, 1976, 2, 3, с. 223—
227.
15. Мирошниченко О. Я., Момбелли В. В. Физ. и хим. стекла, 1983, 9, 5,
с. 521—526.
16. Верулашвили Р. Д., Камушадзе И. Г. Сб. трудов и/т объединения
«ГрузНИИстром», Тбилиси, 1980, с. 61—68.
17. Камушадзе И. Г. Автореф. канд. дисс., Рига, 1983.
18. Пронкин А. А., Евстропьев К. К., Мачарадзе Т. Г. Физ. и хим.
стекла, 1979, 5, 3, с. 329—333.
19. Liang C. C., J. Electrochem. Soc., 1973, 120, 10, p 1289—1292
-



УДК 621.315 : 665.662

Н. И. ПИРЦХАЛАВА, Р. В. СИРАДЗЕ

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСУШКИ ОТРАБОТАННОГО ТРАНСФОРМАТОРНОГО МАСЛА С ПОМОЩЬЮ КЛИНОПТИЛОЛИТА

При работе силовых трансформаторов со временем имеет место старение, увлажнение трансформаторного масла, что значительно ухудшает его электроизоляционные свойства. Одним из самых перспективных способов осушки органических жидкостей является адсорбционный метод, который широко применяется и для регенерации отработанных трансформаторных масел. В качестве адсорбентов для глубокой осушки органических веществ применяют цеолиты как искусственные, так и природные. Применение цеолитов, в том числе и природных, в качестве сорбентов определяется диаметром «входных окон» в пористой структуре цеолита. Для осушки масел размер «окон» должен быть больше размера молекулы воды (3 Å), но меньше размеров молекул углеводородов масла, которые оцениваются величиной 6—9 Å [1]. Для регенерации трансформаторных масел в основном применяют искусственные адсорбенты, в то время как дешевые природные адсорбенты не нашли еще достаточно широкого применения. Природные адсорбенты, обладающие достаточно высокими адсорбционными свойствами, должны занять в регенерации трансформаторных масел такое же место, какое они получили в нефтеперерабатывающей промышленности.

Все искусственные адсорбенты дефицитны и дорогостоящи, что делает их применение экономически выгодным только при условии многократного использования после восстановления. Необходимость восстановления адсорбентов усложняет использование их для регенерации масел, так как требуются дополнительное оборудование и значительные затраты рабочей силы. В связи с этим, применение для регенерации энергетических масел различных природных адсорбентов, дешевых и доступных, обладающих достаточно высокой адсорбционной способностью, имеет большое народнохозяйственное значение [1]. Из природных цеолитов размером «входных окон» 4 Å обладает в числе других клиноптилолит — наиболее распространенный и доступный природный цеолит. В природе он находится в виде туфов, чистота которых нередко позволяет использовать их в качестве высокоселективного сорбента без предварительного обогащения [2, 3]. Помимо высокой обезвоживающей способности, клиноптилолит обладает рядом преимуществ технологического характера: высокой механической прочностью, легкостью регенерирования, отсутствием сложной предварительной подготовки и др.

Нами были проведены серии исследований с целью оптимизации процесса осушки трансформаторного масла клиноптилолитом месторождения Хекордзула (ГССР). Добываемый открытым способом указан-



ный минерал содержит более 65% цеолита. Изучаемый клиноптилолит получали из товарной партии путем размельчения исходного сырья до заданной дисперсности с последующей промывкой и отжигом избранной фракции. Промывку цеолита производили до полного удаления пыли, после чего влажный образец сушили в термостате при 120°. Отжигали просушенный цеолит в муфельной печи в течение трех часов при температурах от 200 до 500°. Прокаленный цеолит переносили в эксикатор с концентрированной серной кислотой, где он охлаждался до комнатной температуры и хранился до опытов.

Было изучено влияние температуры прокаливания клиноптилолита на глубину осушки трансформаторного масла. Установление оптимальной температуры прокаливания используемого цеолита имеет важное практическое значение для достижения наибольших величин осушки и, что не менее значительно, с целью уменьшения энергетиче-

Т а б л и ц а 1

Зависимость глубины осушки трансформаторного масла от температуры прокаливания клиноптилолита. Начальное содержание воды в масле 0,0085 %

Температура прокаливания клиноптилолита, °С	Содержание воды в масле после осушки, масс. %	Степень осушки, %
200	0,0031	64
275	0,0024	72
300	0,0014	84
325	0,0013	85
350	0,0015	83
375	0,0022	74
400	0,0030	65
500	0,0039	54

ских затрат при отжиге исходного сырья. Полученные данные приведены в таблице 1. Как видно из полученных результатов, наибольшая глубина осушки достигается на образце, прокаленном при 325—350°. Установленная нами оптимальная температура предварительного прокаливания используемого клиноптилолита практически совпадает с таковой, полученной в работах [4—6], где для отжига и последующей регенерации данного цеолита также указывается температурная область 300—350°.

Для выяснения влияния размера частиц адсорбента на его дегидратирующую способность товарная партия природного клиноптилолита была раздроблена и просеяна через металлические сита с сетками разных номеров. Отобранные фракции цеолита промывали и прокаливали при оптимальной температуре 325—350°. Осушку масла проводили при комнатной температуре. Полученные результаты приведены в табл. 2. Как видно из приведенных данных, исследуемая зависимость достигает оптимума в области размера частиц адсорбента 3—5 мм.

Размельчение товарной партии клиноптилолита до 5 мм резко увеличивает осушающую способность клиноптилолита, что, по-видимому, вызвано увеличением общей поверхности контакта адсорбента

с маслом и увеличением скорости диффузии молекул воды в ^{внутри-} кристаллический объем цеолита. Дальнейшее увеличение дисперсности клиноптилолита ухудшает его обезвоживающее действие.

Таблица 2

Зависимость степени осушки трансформаторного масла от размера частиц клиноптилолита

Начальное содержание воды в масле 0,0085 %

Размер частиц, мм	Конечное содержание воды в масле, %	Степень осушки, %
1,0—1,5	0,0031	63
1,5—2,0	0,0026	69
2,0—3,0	0,0019	78
3,0—4,0	0,0010	88
4,0—5,0	0,0014	84
5,0—6,0	0,0017	80
6,0—7,0	0,0021	75
7,0—8,0	0,0027	68

Таблица 3

Изменение содержания воды от количества осушенного масла

Количество осушенного масла, кг	Весовое соотношение цеолит/масло	Конечное содержание воды в масле, масс. %	Степень осушки, %
4	1 : 12	0,0005	94
8	1 : 24	0,0007	92
10	1 : 30	0,0010	88
12	1 : 36	0,0013	86
14	1 : 42	0,0015	83
16	1 : 48	0,0018	80
18	1 : 54	0,0020	78
20	1 : 60	0,0023	74
22	1 : 66	0,0026	69

Была изучена осушка трансформаторного масла клиноптилолитом в динамических условиях. В адсорбер длиной 250 мм помещали 300 г клиноптилолита зерна 4—5 мм, предварительно прокаленного при 325—350° в течение трех часов. Средняя скорость фильтрации масла 5,5—6 мл/мин. Температура масла при контактировании 25°. Для

осушки брали отработанное масло с пробивным напряжением 12 кВ, содержащее 0,009% воды. Способность клиноптилолита сорбировать воду из масла оценивалась до проскоковой концентрации 0,002%. Результаты приведены в таблице 3.

Из полученных результатов видно, что проскоковая концентрация достигается после пропускания 18 кг масла. Расход адсорбента составляет 1,8% от массы осушенного масла. Пробивное напряжение средней пробы высушенного масла составляет 60—65 кВ.

Таким образом, применение природного клиноптилолита в качестве адсорбента обеспечивает эффективную осушку трансформаторного масла, пробивное напряжение повышается до 60—65 кВ, а расход сорбента не превышает 2%.

Исходя из вышеизложенного, можно сделать вывод, что применение для осушки трансформаторного масла высокоэффективного, дешевого и доступного адсорбента — природного клиноптилолита, запасы которого велики на территории СССР, вместо дорогостоящего промышленного алюмосиликатного адсорбента, оправдано и его можно рекомендовать для практики.

Тбилисский государственный университет

Поступило 31.03.1985

ბ. ფირცხალავა, რ. სირაძე

ნამუშევარი სატრანსფორმატორო ზეთის კლინოპტილოლითით
გასურობის გამოკვლევა

რეზიუმე

ნამუშევარი სატრანსფორმატორო ზეთის გასაწრობად გამოყენებულია საქართველოს სსრ (ხეკორძულა) ბუნებრივი საბადოს კლინოპტილოლითი. შესწავლილია კლინოპტილოლითის წინასწარი თერმული დამუშავების ტემპერატურისა და მისი მარცვლების ზომის გავლენა ზეთის გაწრობის სიღრმეზე. დადგენილია, რომ ზეთის გაწრობის მაქსიმალური უნარით ხასიათდება წინასწარ 325—350°-მდე გახურებული 3—5 მმ-იანი მარცვლების მქონე კლინოპტილოლითი.

შესწავლილია ზეთის გაწრობა დინამიკურ პირობებში 25°-ზე. აღსორბენტად კლინოპტილოლითის გამოყენება უზრუნველყოფს ნამუშევარი სატრანსფორმატორო ზეთის ეფექტურ გაწრობას — ზეთის გამრღვევი ძაბვა 10—12 კილოვოლტიდან მატულობს 60—65 კილოვოლტამდე, ხოლო დახარჯული აღსორბენტის რაოდენობა არ აღემატება გაწრობადი ზეთის მასის 2%-ს.

N. I. PIRTSKHALAVA, R. V. SIRADZE

AN INVESTIGATION OF DRYING OF WASTE TRANSFORMER OIL BY CLINOPTILOLITES

Summary

Clinoptilolites from the Georgian SSR deposit (Khekordzula) were used for drying of waste transformer oils. The influence of the temperature of preliminary thermal treatment of clinoptilolites and the size of grains upon depth of drying was investigated. It was established that clinoptilolites

preliminary heated at temperature 325 — 350°C and containing grains from 3 to 5 millimetres in size have the maximal capacity of oil drying.

The drying of oil was investigated in dynamic conditions at temperature of 25°C. The application of clinoptilolites as absorbent provides efficient drying of transformer oil, the breaking tensivity of oil increases from 10—12 to 60—65 kW, while the amount of the used adsorbent is not more than 2% of the dehydrated oil amount.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Маневич Л. О., Осушка масла цеолитами и дегазация, М.: «Энергия», 1980.
 2. Пигузова Л. И., Высококремнеземные цеолиты и их применение в нефтепереработке и нефтехимии, М.: «Химия», 1974.
 3. Клиноптилолит. Труды симпозиума по вопросам исследования и применения клиноптилолита, Тбилиси, «Мецниереба», 1977.
 4. Мамедов И. И., Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г. и др. Известия АН ГССР, серия химическая, 1977, т. 3, № 3, 282—287.
 5. Мамаладзе И. Б., Кешелава В. Г., Электрические станции, 1980, II, 64—65.
 6. Бенашвили Е. М., Учანიшвили Т. Г., Гвенцадзе Э. В., Беридзе Г. Ю. Наука производству, Тбилиси, «Мецниереба», 1983, т. 5, с. 198—205.
-



ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 669.333.7

Г. Д. КАРАШВИЛИ, Н. П. КИКНАДЗЕ, Р. И. АГЛАДЗЕ, В. Ю. МИНДИН

К МЕТОДИКЕ ИЗМЕРЕНИЯ $E_{\text{н}}$ ПРИ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ КОНЦЕНТРАТОВ

В настоящее время возрос интерес к переработке медьсодержащих концентратов низкотемпературными гидрометаллургическими методами [1, 2], обладающими рядом преимуществ по сравнению с пирометаллургическими, в том числе — возможностью переработки сравнительно бедных концентратов и отсутствием выбросов, загрязняющих воздушный бассейн.

Реализовать все возможности гидрометаллургических процессов возможно только при оптимальном управлении этими процессами, а для этого необходимо определить наиболее информативные параметры этих процессов и изыскать возможности оперативного контроля этих параметров.

Так как в основе гидрометаллургической переработки медьсодержащих концентратов лежат окислительно-восстановительные реакции, то окислительно-восстановительный потенциал раствора ($E_{\text{н}}$) оказывает существенное влияние на основные показатели процесса.

Несмотря на то, что методика измерения $E_{\text{н}}$ достаточно хорошо разработана [3, 4], необходимо в каждом конкретном случае и, особенно, при измерениях в агрессивных средах подобрать материал индикаторного электрода. Именно этому вопросу — подбору индикаторного электрода для измерения $E_{\text{н}}$ в процессах выщелачивания медных концентратов в сильно кислых средах посвящена данная работа.

Методика эксперимента

Метод определения $E_{\text{н}}$ — прямое измерение (регистрация) потенциала индикаторного электрода относительно электрода сравнения.

Индикаторные электроды — платиновые ЭПВ-1, ЭТПА-01М, электрод из спектрального графита ($D = 8$ мм, $l = 30$ мм), электрод из стеклогуглерода -СУ ($D = 1,5$ мм, $l = 15$ мм).

Электрод сравнения — насыщенный хлор-серебряный электрод ЭВЛ-1М1. Измерительный прибор — вольтметр ЦЛА ($R_{\text{вх}} = 10^{12}$ Ом), регистрирующий прибор — автопотенциометр КСП-4, схема установки — на рис. 1.

Проверка работоспособности всех индикаторных электродов проведена в растворе ферро-феррицианида калия. Для определения работоспособности исследуемых электродов в условиях, экстремальных для реального эксперимента (по соотношению компонентов, по концентрации кислоты и т. д.), были использованы растворы соляной, азотной и серной кислот, в которые раздельно и совместно вводились диоксид марганца, ионы закисного и окисного железа, халькопирит. Все опыты проводились при температуре кипения растворов ($101-103^\circ$).

Основные вопросы, которые нас интересовали: стойкость электродов в условиях эксперимента, стабильность и совпадение измеренных значений потенциалов, стабильность потенциалов во времени, воспроизводимость результатов.

Электрод, с неудовлетворительным результатом на одном из этапов, в остальных этапах не участвовал. Исключение было сделано для платинового электрода ЭПВ-1 по причинам, которые будут разобраны ниже.

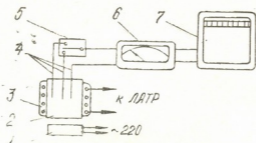


Рис. 1. Схема установки: 1 — магнитная мешалка, 2 — реактор, 3 — нагреватель, 4 — электроды, 5 — переключатель, 6 — высокоомный вольтметр, 7 — автопотенциометр

Коррозионная стойкость электродов

Для определения стойкости были проведены опыты в наиболее агрессивной среде «соляная кислота — диоксид марганца» при соотношениях компонентов, вызывавших выделение хлора. В этих условиях пленочный платиновый электрод оказался нестойким, хотя в первый момент на нем удалось зафиксировать потенциал хлора. Можно предположить, что и монолитный платиновый электрод будет разрушаться в этих условиях, однако при осуществлении процесса в укрупненном масштабе возможно создание устройств сигнализации и регулирования, предотвращающих достижение системой потенциала выделения хлора.

Стойкость остальных электродов в этом растворе оказалась удовлетворительной. В растворах остальных кислот с указанными выше добавками все электроды показали одинаковую стойкость.

Стабильность и совпадение измеренных значений потенциалов

Наихудшие результаты в этой серии опытов показали графитовые электроды. Они существенно инерционны и плохо «чувствуют» изменение E_n , особенно в области повышенных значений этой величины. Так, при последовательном введении в раствор серной кислоты двуокиси марганца, хлорида натрия и ионов двухвалентного железа на стеклоуглеродном и платиновом электродах были получены четкие скачки E_n (рис. 2) в отличие от графитового электрода.

Воспроизводимость результатов

На электродах из Cu и Pt воспроизводимость проверялась многократным измерением E_n в одних и тех же средах в возможно более идентичных условиях (состав раствора, температура). Наибольшее из зафиксированных различий между электродами одной марки составило 10 мВ, между Cu и Pt наибольшее различие составило 20 мВ.

На основе проведенных исследований мы остановили свой выбор на электродах из СУ и с использованием этих электродов провели опыты совместного выщелачивания халькопирита в солянокислом, серно-кислом и азотнокислом растворах.

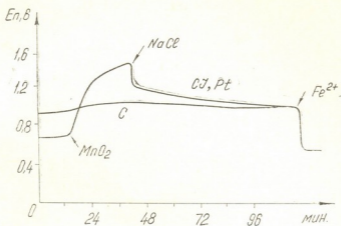


Рис. 2. Зависимость E_n от времени на электродах из стеклоглериода (СУ), платины (Pt) и графита (C) при последовательном введении в 98% H_2SO_4 MnO_2 , $NaCl$, Fe^{2+}

Выщелачивание халькопирита в солянокислом растворе в присутствии диоксида марганца оказалось возможным вести в режиме без выделения хлора, благодаря контролю E_n .

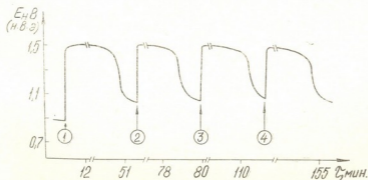


Рис. 3. Изменение E_n в системе халькопирит — серная кислота — диоксид марганца. Халькопирит — 20 г, H_2SO_4 (30%) — 500 мл, стрелками указаны моменты добавления MnO_2 : 1 — 5 г, 2, 3, 4 — по 2 г

В сернокислой среде измерение E_n при выщелачивании халькопирита позволяет четко идентифицировать присутствие в растворе ионов Fe^{2+} ($E_n = 0,8 В$) и тем самым определить моменты времени, в которые необходимо добавлять к смеси диоксид марганца (рис. 3).

Измерение E_n при выщелачивании халькопирита в азотнокислой среде позволяет определить время, когда в раствор необходимо добавить азотную кислоту.

На основе вышесказанного можно утверждать, что по совокупности положительных свойств наиболее пригоден для целей измерения E_{H} в исследованных в данной работе системах электрод из стеклоуглерода.

Грузинский политехнический институт им. В. И. Ленина

Геологический институт им. А. И. Джanelидзе АН ГССР

Поступило 18.04.1985

ბ. შარაშვილი, ნ. კიკნაძე, რ. აგლაძე, ვ. მინდინი

საინჟინერო-მეცნიერო კონსერვაციის ჰიდრომეტალურგიული გადამამუშავებისას

E_{H} გაზომვის მეთოდი

რეზიუმე

შესწავლილია სპილენძმემცველი სულფიდური კონცენტრატების მარილმჟავა, გოგირდმჟავა და აზოტმჟავა ხსნარებით ჰიდრომეტალურგიული გადამამუშავების პროცესში უანგვა-ალდგენითი პოტენციალის გაზომვისას პლატინის, გრაფიტისა და მინა-ნახშირბადის ელექტროდების შერჩევის საკითხი. მიღებული მონაცემების განზოგადების შედეგად, მოცემულ სისტემებში E_{H} გაზომვისათვის საუკეთესოდ არის მიჩნეული მინა-ნახშირბადის ელექტროდი.

G. D. KARASHVILI, N. P. KIKNADZE, R. I. AGLADZE, V. YU. MINDIN

ON THE METHODS OF E_{H} MEASUREMENTS IN HYDROMETALLURGIC REPROCESSING OF CONCENTRATES CONTAINING COPPER

Summary

The applicability of electrodes made of platinum, graphite and glass-carbon for measurements of the reduction—oxidation potential in the processes of hydrometallurgic reprocessing of sulfide concentrates containing copper in solutions of hydrochloric, sulfuric and nitric acids has been studied.

By sum of indices glass-carbon electrode is most suitable for E_{H} measurements.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Цейдлер А. А. Цветные металлы, 1976, № 5, с. 26—29.
2. Агладзе Р. И., Кикнадзе Н. П., Миндин В. Ю. Авт. свид. СССР, № 694555, Б. И. № 40, 1979, с. 98.
3. Захаревский М. С. Окредметрия, М.: Химия, 1967.
4. Заходякин А. А., Ивановский В. В., Шнейерсон Я. М. Авт. свид. СССР, № 863694, Б. И. № 34, 1981, с. 142.



УДК 661.181.1

К. К. ДЖАПАРИДZE, П. Д. ЦИСКАРИШВИЛИ, Н. А. ТАРАШВИЛИ,
Н. З. ХОТЕНАШВИЛИ

СМОЛЯНОЙ ЛИПТОБИОЛИТ В КАЧЕСТВЕ СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ИОНИТОВ

В настоящее время известно большое количество ионообменных материалов, широко применяемых в производстве.

Из твердых горючих ископаемых иониты, в частности, катиониты получают как из торфа, так и из бурых и каменных углей.

Смолянолиптобиолитовый уголь отличается от других твердых горючих ископаемых большой твердостью. Механическая прочность — важная характеристика для всех видов ионитов. Поэтому, исследование ткибульского смоляного липтобиолита, как сырья для получения ионитов, представляет значительный интерес.

В литературе имеются сведения о сульфировании концентрата обогащенного рабдописитового угля, предварительно хлорированного, а затем обработанного бензолом в присутствии треххлористого алюминия [1].

Целью данной работы является сульфирование природного ткибульского липтобиолитового угля и исследование полученных при этом продуктов.

Высокомолекулярное вещество смоляного липтобиолита является весьма интересным сырьем с точки зрения его химической переработки, однако его обогащение связано с определенными трудностями. Предложено множество технологических схем обогащения смоляного угля, однако практического осуществления в производственных масштабах они не нашли ввиду больших потерь угля (подразумевается получение концентрата с зольностью 7—10%).

Для сульфирования применялся высокозольный (до 40%) природный липтобиолит, т. к. при обработке серной кислотой зольность его значительно уменьшается (табл. 1). Размеры частиц концентрата составляли 0,5—1,6 мм.

Как сульфлирующий агент, серная кислота применяется в большом избытке, так как в процессе сульфирования в реакционной массе накапливается вода, и в результате этого концентрация кислоты снижается. Наряду с уменьшением активности кислоты, по мере ее разбавления начинается обратный сульфированию процесс — гидролитическое расщепление сульфокислоты [2].

Соотношение угля с 98%-ой серной кислотой в наших опытах составляло соответственно 1:5.

Для опытов брали колбу с обратным холодильником и мешалкой. Смесь кислоты и концентрата перемешивалась при комнатной температуре в течение 30 минут, а затем отстаивалась при различных конечных температурах в течение 5 часов. После окончания опыта охлажденная реакционная масса промывалась дистиллированной водой до нейтральной реакции и доводилась до воздушно-сухого состояния.

Термическая обработка смеси осуществлялась в интервале температур 130—190°.

В результате взаимодействия угля с концентрированной серной кислотой образуется продукт сульфирования смоляного липтобиолита, который заметно отличается от исходного продукта как внешним видом, так и составом и свойствами.

Сульфированный липтобиолитовый уголь — хрупкий продукт черного цвета с повышенной гигроскопичностью. По сравнению с исходным сырьем сульфопроduct угля характеризуется повышенным содержанием серы и кислорода (табл. 1), указывающим на протекание в органической массе липтобиолита процессов как сульфирования, так и окисления.

Таблица 1

Влияние температуры сульфирования на свойства сульфопроductов

Температура сульфирования, °С	Зольность сульфопроductа, %	Элементный состав органической части, %			
		С	Н	S	(O + N) по разности
130	23	59,14	8,16	3,90	28,80
150	19	57,20	6,77	5,15	30,88
170	17	56,70	6,00	5,10	32,20
190	12	57,80	4,90	3,64	33,66

Содержание серы в ионогенных группах сравнительно ниже общего содержания серы в сульфопроductе. Такое расхождение объясняют наличием «неактивной» ее формы в сульфоугле [3].

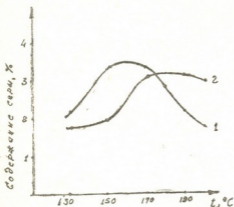


Рис. 1. Зависимость содержания серы в сульфоугле от температуры процесса.

1. Содержание общей серы за вычетом серы исходного угля, %.
2. Содержание серы в ионогенных группах, %.

Содержание в продуктах сульфирования липтобиолитового угля кислых групп (сульфокарбоксильных и фенольных гидроксильных) определяли известными методами [4, 5].

Сульфорирующее действие серной кислоты на липтобиолит выражается появлением в продуктах его сульфирования сильнокислотных сульфогрупп, окислительное же действие кислоты при повышении температуры сульфирования подтверждается увеличением содержания слабокислотных карбоксильных групп в сульфопроductе. Наличие вышеуказанных групп придает сульфопроductу ионообменные свойства.

На рисунке 2 дается изменение содержания ионогенных групп сульфопроductа липтобиолитового угля в зависимости от температуры его сульфирования.

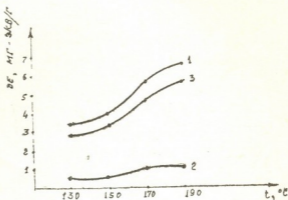
Увеличение полной обменной емкости (статической) сульфопроductа с ростом температуры сульфирования угля, главным образом,



обусловлено увеличением слабокислотных групп (рис. 2). С ростом температуры сульфирования в сульфопродукте липтобиолита одновременно увеличивается содержание сильнокислотных групп, но сравнительно незначительно. Среднее значение этого показателя по величине статической обменной емкости сульфированного при 170—180° липтобиолита составляет 0,5—0,8 мг-экв/г.

Рис. 2. Влияние температуры сульфирования на содержание в сульфоугле кислых групп.

1. Суммарное содержание кислых групп/ПСОЕ/, мг-экв/г.
2. Содержание сильнокислотных групп/СОЕ/, мг-экв/г.
3. Содержание слабокислотных групп (по разности), мг-экв/г.



Что же касается полной обменной емкости сульфолиптобиолита, то она значительно превышает соответствующий показатель сульфоуглей [4,6] и равняется 5—6 мг-экв/г.

После обработки концентрированной серной кислотой липтобиолит при нагревании не переходит в пластическое состояние и не спекается, но приобретает способность частично растворяться в 5%-ом растворе NaOH [2, 4].

Растворимость в щелочи сульфолиптобиолита увеличивается с повышением температуры его получения, — растворы становятся более темными.

Растворимость сульфолиптобиолита в значительной мере зависит также от продолжительности контакта липтобиолита с серной кислотой.

Для удаления из сульфопродуктов органических и неорганических примесей, внесенных при изготовлении ионитов, они подвергаются обработке в кислоте (5% HCl) и в щелочи (5% NaOH). Полная обменная емкость сульфированного липтобиолитового угля после такой обработки изменяется незначительно.

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

Поступило 28.11.1984

ბ. ჯაფარიძე, ვ. ცისკარიშვილი, ნ. თარაშვილი, ნ. ხობაშვილი

ფისოვანი ლიფტობიოლიტი, როგორც ნაღვლიანი იონიტიზაციის მისაღებად

რეზიუმე

ჩატარებულია მაღალნაცრიანი (40%) ტყიბულის ფისოვანი ნახშირის სულფირება 130—190° ტემპერატურულ ინტერვალში.

სულფირების პროცესში ნახშირის ნაცრიანობა მცირდება და 190°-ზე მიღებულ პროდუქტში შეადგენს 12%.

სულფირების ტემპერატურის ზრდით სულფონახშირის სრული გაცვლითი ტევადობა იზრდება და 170—180°-ზე NaOH-ის მიხედვით შეადგენს 5—6 მგ-ეკვ/გ.

WAX LIPTHOBIOLITE AS A RAW MATERIAL FOR OBTAINING OF IONITES

Summary

The sulphuration of the high ash-content Tkibuli wax coal has been conducted in the temperature range 130—190°.

The ash-content diminishes in the sulphuration process and is equal to 12% in the final product obtained at 190°.

The total exchange capacity of sulphur-coal increases with the increase of sulphuration temperature, and is 5—6 mg-equiv/g at 170 — 180° according to NaOH.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Сб. Исследования в области синтеза и модификации высокомолекулярных соединений. Тбилиси, изд. «Мецниереба», 1979, 129.
2. Аронов С. Г., Скляр М. Г., Тютюнников Ю. Б., Комплексная химико-технологическая переработка углей, К., изд. Техника, 1968, 105, 109.
3. Чешко И. Д., Кутуев Р. Х., Яковлев В. И., Проскуряков В. А., Смирнова Н. Д., Химия твёрдого топлива, 1979, 4, 74.
4. Салдадзе К. М., Пашков А. Б., Титов В. С., Ионобменные высокомолекулярные соединения, М., изд. ГХИ, 1960, 89, 117.
5. Ольшанова К. М., Потапова М. А., Морозова Н. М., Практикум по хроматографическому анализу, М., изд. Высшая школа, 1970, 156.
6. Поконова Ю. В., Химия смолестоасфальтеновых веществ нефти. Л., изд. Ленинградского технологического института им. Ленсовета, 1978, 2.



УДК 546,47 : 544,6

Т. Н. ХОПЕРИЯ, М. Г. МГАЛОБЛИШВИЛИ, Г. И. ДЖИШКАРИАНИ,
З. Ш. ГЛОНТИ

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ НИКЕЛЯ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ РАСТВОРОВ ХИМИЧЕСКОГО НИКЕЛИРОВАНИЯ

В процессе химического никелирования, после определенного времени рабочий раствор истощается и становится непригодным для дальнейшего использования. Это происходит по нескольким причинам: снижается рН раствора, увеличивается концентрация фосфит-ионов и выпадает в осадок фосфит никеля, уменьшается концентрация ионов никеля (II), увеличивается концентрация мешающих ионов [1—3]. Все это заметно снижает скорость реакции и качество покрытия. Однако при однократном использовании раствора часто в нем остается почти одна треть первоначального количества ионов никеля, возвращение которого в производство имеет большое значение. С другой стороны, ионы никеля являются токсичными, и их удаление из сточных вод представляет несомненный интерес [4—6].

Для ионообменного извлечения никеля (II) нами был подобран сорбент-катионит КУ—2 в Н-форме. Была установлена емкость катионита по никелю — полная динамическая обменная емкость (ПДОЕ) — 5,88 ммоль/г при рН 4—4,5. Элюент, обеспечивающий практически полную десорбцию ионов Ni^{2+} , — 10—20% H_2SO_4 (десорбируется 95—98% Ni^{2+}).

Отработанный раствор химического никелирования кроме других примесей содержит ионы Cu^{2+} , Zn^{2+} и Fe^{3+} , которые при неоднократном использовании раствора накапливаются в нем и мешают процессу никелирования.

Для отделения ионов меди от ионов никеля было использовано свойство ионов меди в присутствии избытка тиомочевины образовывать прочный комплексный ион состава $Cu(TM)^+$, константа нестойкости которого порядка 10^{-12} [7]. В тех же условиях ионы никеля (II), цинка (II) и железа (III) с тиомочевинной образуют либо малоустойчивые соединения, либо совсем их не образуют.

Важной особенностью комплексного иона меди с тиомочевинной является его способность поглощаться катионитами из сильноокислых растворов. В дальнейшем катионит регенерируется 5—10% H_2SO_4 с добавлением 0,5% H_2O_2 [8].

В таблице 1 приводятся результаты опытов по поглощению комплексных ионов $Cu(TM)^+$ из сернокислых растворов катионитом КУ—2.

Через колонку с катионитом КУ—2 в Н-форме пропускали 100 мл раствора, который содержал 100 мг Ni^{2+} , 100 мг Cu^{2+} , 50 мг Zn^{2+} и 50 мг Fe^{3+} . В исходный раствор предварительно добавляли 0,7 г тиомочевины для связывания меди в комплексный катион. После пропускания раствора катионит промывали 100 мл дистиллированной воды (для

удаления несвязанной тиомочевины). Затем ионы Ni^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} десорбировали 20%-ной H_2SO_4 . Надо отметить, что ионы Zn^{2+} во время промывания водой (перед десорбцией) частично вымываются (10÷15%). Результаты опытов приводятся в табл. 2.

Таблица 1

Поглощение $Cu(TM)_4^+$ катионитом КУ — 2 из серноокислых растворов различной концентрации			Сорбировано Cu^{2+}	
Состав исходного раствора			Сорбировано Cu^{2+}	
Cu^{2+} , мг	ТМ, %	H_2SO_4 , %	мг	%
50	0,7	5	41,9	84,0
50	0,7	10	49,6	99,0
50	0,7	20	49,2	99,0
50	0,7	30	48,2	97,0

Таблица 2

Содержание ионов Ni^{2+} , Zn^{2+} и Fe^{3+} в элюате после их десорбции H_2SO_4 различной концентрации				
Ион	Содержание в исходном растворе, мг	Содержание в элюате, мг конц. H_2SO_4 , %		
		5	10	20
Ni^{2+}	100	89,8	96,5	95,1
Zn^{2+}	50	36,9	39,6	38,9
Fe^{3+}	50	45,2	46,0	45,9

Как видно из табл. 2, ионы никеля, железа и цинка практически полностью переходят в фильтрат и отделяются от ионов меди.

На следующем этапе Ni^{2+} отделяется от остальных мешающих ионов (Fe^{3+} , Zn^{2+}) на анионите АВ-17 из солянокислых растворов. В

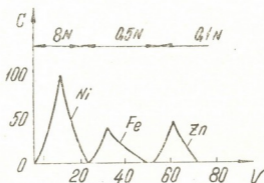


Рис. 1. Кривые элюирования ионов никеля (II), железа (III) и цинка (II) на анионите АВ-17. С — содержание элементов во фракции элюата, мг/10мл. V — объем элюата, мл.

основе этого разделения лежит свойство ряда катионов, в частности, железа (III) и цинка (II) образовывать хлоридные анионные комплексы в солянокислых растворах высокой концентрации. В тех же условиях никель (II) не образует анионных комплексов [9].



Через колонку с анионитом АВ-17 в Cl-форме пропускали 20 мл раствора, содержащего 100 мг Ni²⁺, 50 мг Fe³⁺ и 50 мг Zn²⁺ в 8 N растворе HCl. При этом Fe³⁺ и Zn²⁺ сорбировались в виде комплексных анионов [FeCl₄]⁻ и [ZnCl₄]²⁻, а никель практически не сорбировался и проходил в фильтрат. Затем последовательно вымывались Fe—0,5 N HCl и Zn—0,1 N HCl. Результаты экспериментов приводятся на рисунке.

Научный центр химической металлизации при институте металлургии АН ГССР

Поступило 08.02.1985

თ. ხოპერია, მ. მგალობლიშვილი, გ. ჯიშკარიანი, ზ. ლლონტი

ნიკელის იონების ამოწმობა კიმიური მონიკალაზის ნამუშევარი ხსნარებიდან

რეზიუმე

ქიმიური მონიკალაზის ნამუშევარი ხსნარებიდან ნიკელის რეგენერაციისათვის შერჩეულია სორბენტი და დესორბენტი, დადგენილია სორბციისა და დესორბციის ოპტიმალური პირობები.

მონიკალაზის ნამუშევარი ხსნარები შეიცავს მინარეგებს, რომელთა მოცილება აუცილებელია. სპილენძის დასაცილებლად ჩვენს მიერ გამოყენებულია მისი თვისება თიოშარდოვანასთან მოგვეცეს მდგრადი კომპლექს-იონი Cu(TM)⁴⁺ მაშინ, როდესაც Ni²⁺, Zn²⁺ და Fe³⁺ მასთან მდგრად კომპლექსებს არ იძლევიან. Cu(TM)⁴⁺ ძლიერმეავა ხსნარებიდან სორბირდება კატიონიტ KY—2-ზე და 10% H₂SO₄-ით Ni²⁺ Zn²⁺ და Fe³⁺-ის ელუირებისას არ გადადის ფილტრატში. ამ ელემენტების შემდგომი დაცილება წარმოებს ანიონიტ AB—17-ზე. პროცესს საფუძვლად უდევს ძლიერმეავა გარემოში Fe³⁺ და Zn²⁺-ის ქლორიდული კომპლექსების წარმოქმნა, რომლებიც სორბირდებიან ანიონიტზე. ნიკელი გადადის ფილტრატში.

T. N. KHOPERIA, M. G. MGALOBlishVILI, G. I. JISHKARIANI, Z. SH. GLONTI
REMOVING OF NICKEL IONS FROM THE WASTE SOLUTIONS OF ELECTROLYSIS NICKEL PLATING

Summary

The nickel regeneration from the solution of electrolysis nickel plating is of great importance from the point of economy and for the protection of surroundings.

The used solution of electrolysis nickel plating contain much impurity as Fe³⁺, Cu²⁺, Zn²⁺. It is necessary to withdraw them. We used the property of copper to make stable complex of copper ions with thio carbamide whereas Ni and other elements don't make the stable complexes. This ion—complex of copper is sorbed on the cation KU—2 from the strong acid solution and then at elutriation of Ni²⁺, Fe³⁺, Zn²⁺ 10% of H₂SO₄ is not filtrated.

The sorbent and the optimal conditions of sorbtion and desorbition are chosen. Then Ni²⁺ is separated from Fe³⁺ and Zn²⁺ on the anionite AB-17. The separation is based on the formation of Fe³⁺ and Zn²⁺ chloride complexes in the acid medium which are sorbed on the anions, Ni²⁺ passes into the filtrate.



1. Хоперия Т. Н. Химическое никелирование неметаллических материалов металлургия, 1982, 144 с.
2. Kopperia T. N. Proceedings of the 10th World Congress on metal Finishing, Kyoto, Japan, 1980, p 147—151.
3. Горбунова К. М., Никифорова А. А., Садаков Г. А. Итоги науки. Электрохимия, М.: ВИНТИ, 1968, с. 5—55.
4. Очистка промышленных сточных вод предприятий цветной металлургии (сборник статей). Новосибирск, Зап. Сиб. кн. изд., 1966, 142 с.
5. Защита окружающей среды и техника безопасности в гальваническом производстве (материалы семинара), М., 1982, 148 с.
6. Смирнов И. Б. Очистка сточных вод от неорганических загрязнений за рубежом, М.: Цветметинформация, 1976, 98 с.
7. Яцимирский К. Б., Васильев В. П. Константы нестойкости комплексных соединений, М.: Изд. АН СССР, 1959, 206 с.
8. Быков И. Е. Изв. Сиб. отд. АН СССР, 1961, № 12, с. 72—77.
9. Преображенский В. К., Цвелиховский В. П., Мельников В. Н. Радиохимия, 1960, № 1.



КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.128

Г. В. ЦИЦИШВИЛИ, А. В. ДОЛИДЗЕ, Г. И. БАЛАРДЖИШВИЛИ

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТИЛЦИКЛОПЕНТЕНОВ ДЕГИДРАТАЦИЕЙ
 ЦИКЛОГЕКСАНОЛА НА ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Возросший интерес к разработке способов получения циклопентеновых углеводородов обусловлен возможностью синтеза на их основе биологически активных соединений, а также перспективных мономеров.

Известен ряд методов получения циклопентеновых углеводородов, но простотой технологического решения и высокими техническими показателями привлекает внимание способ синтеза метилциклопентенов из циклогексанола. Ранее из циклических спиртов посредством серной кислоты [1] в присутствии окиси алюминия, активированного угля и промышленного алюмосиликата [2] были получены соответствующие циклопентеновые углеводороды. При дегидратации циклогексанола на природном алюмосиликате — гумбрине [3] замечено, что кроме дегидратации с получением циклогексена, частично происходит его последующая изомеризация. Изучена изомеризация циклогексена в метилциклопентен при дегидратации циклогексанола над окисью алюминия [4] и с применением природного цеолита — клиноптилолита месторождения Ай-Даг Азербайджанской ССР [5]. В реакции дегидратации циклогексанола использован также цеолит типа У в Fe-форме [6].

С целью повышения выхода метилциклопентенов при дегидратации циклогексанола был исследован ряд катализаторов, приготовленных на основе клиноптилолитсодержащих пород Грузии (месторождение Тедзами), характеризующихся сравнительно большим содержанием железа [7]. Катализаторы получали методом нанесения, а также ионного обмена с использованием растворов соответствующих солей.

Т а б л и ц а 1

Результаты изучения превращения циклогексена импульсным методом при 300°

Катализаторы	Состав катализата, % (масс.)			
	метилциклопентены	метилциклопентан	исходный циклогексен	бензол
Клиноптилолит (Кл)	15	0	85	0
Кл (5%нанесенного Fe)	6	0	74	20
Кл (активированный H ₃ PO ₄)	44	0	56	0
Кл (ионный обмен с Ca ²⁺)	21	0	79	0
Кл (2% нанесенного Ni)	0	0	5	95
Кл (ионный обмен с Fe ³⁺)	61	1	35	3

Предварительно для отбора изомеризующих катализаторов была изучена изомеризация циклогексена импульсным методом. Опыты проводились при 200—490° (табл. 1). При повышении температуры до 490° на клиноптилолите, активированном H_3PO_4 , выход метилциклопентенов увеличивается до 70%. На остальных катализаторах выход гораздо меньше. Еще более высокий выход метилциклопентенов получается на клиноптилолите, содержащем ионы трехвалентного железа.

Дегидратацию циклогексанола в присутствии различных катализаторов проводили на установке проточного типа в температурном интервале 200—490° при объемной скорости до 0,3—0,5 ч⁻¹ (табл. 2).

Увеличение объемной скорости до 0,5 ч⁻¹ не способствует повышению доли изомеризации с получением метилциклопентенов. Возрастание температуры несколько увеличивает выход целевых продуктов и в этом случае следует отметить, что на клиноптилолите, содержащем ионы Fe^{3+} , наблюдается значительное увеличение выхода метилциклопентенов.

Таблица 2

Результаты изучения превращения циклогексанола проточным методом при 300°

Катализаторы	Состав катализата, % (масс.)			
	метилциклопентены	метилциклопентан	исходный циклогексен	бензол
Клиноптилолит (Кл)	2	0	93	5
Кл, активированный H_3PO_4	12	2	86	0
КлFe (нанесенный)	3	0	82	15
КлNi ²⁺ (ионный обмен)	16	2	82	0
КлNi (нанесенный)	0	0	96	4

Опыты, проведенные на укрупненной лабораторной установке с объемом катализатора, равным 300 мл, подтвердили полученные данные.

В результате проведенного исследования установлено, что катализаторы на основе природного цеолита — клиноптилолита можно успешно использовать для получения метилциклопентенов из циклогексанола.

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

Поступило 20.11.1984

ბ. ციციშვილი, ა. დოლიძე, ზ. ბალაგვიშვილი
მეთილციკლოპენტენების მიღება ციკლოპენტანოლის
დეიდრატაციით ცეოლიტურ კატალიზატორზე

რეზიუმე

კლინოპტილოლითსა და მის მოდიფიცირებულ ფორმებზე შესწავლილია ციკლოპენტანოლის დეჰიდრატაცია გამდინარე მეთოდით და ციკლოპენტენის იზომერიზაცია — იმპულსური მეთოდით. დეჰიდრატაცია ტარდებოდა 200—490° ინტერვალში, 0,3—0,5 სთ⁻¹ მოცულობითი სიჩქარის დროს. კლინოპტილოლითის ზოგიერთ მოდიფიცირებულ ფორმებზე ოპტიმალურ პირობებში მეთილციკლოპენტენების გამოსავალი 85%-მდე გაიზარდა.

SYNTHESIS OF METHYLCYCLOPENTHENES BY DEHYDRATION OF
 CYCLOHEXANOL ON ZEOLITE CATALYSTS

Summary

Izomerisation of cyclohexane was studied by impulse method on clinoptilolite containing catalysts and their modified forms. Dehydration of cyclohexanol was studied by gas-flow method.

Dehydration was carried out in the temperature range from 200°—to 490° at volume velocity 0,3—0,5 hour⁻¹.

The yield of methylcyclopenthenes on some of modified clinoptilolites containing catalysts in optimal conditions is not less than 85%.

ЭКОНОМКА — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Синтез органических препаратов, сб. 1, 1949, 509.
2. Шуйкин Н. М., Тулупова Е. Д., Остапенко Э. Г. Нефтехимия, 1966 т. 6, № 5, 764.
3. Арешидзе Х. И., Таварткиладзе Е. К. ЖПХ, 1949, т. 22, № 2, 119.
4. Мусаев М. Р., Мехтиев С. Д. Докл. АН Азерб. ССР, 1964, т. 20, № 5, 11.
5. Мусаев М. Р., Кличкова С. Н., Мехтиев С. Д. Докл. АН Азерб. ССР, 1964, т. 20, № 8, 27.
6. Левина С. А., Громова Г. К., Ермоленко Н. Ф., Николина В. П., Борисович А. Д., Прокопович А. А., Описько А. И. Изв. АН БССР, сер. хим., 1970, № 1, 9.
7. Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г. Природные цеолиты и возможности их использования в народном хозяйстве, Тбилиси, Мецниереба, 1978.



УДК 661.871.16

Р. И. АГЛАДЗЕ, О. В. ОРЛОВА, Л. А. БЕРИШВИЛИ

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ФАКТОРОВ НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРОДИАЛИЗНОЙ ОЧИСТКИ ДВУОКИСИ МАРГАНЦА

Создание высококачественных мембран из полимерных ионообменных материалов способствовало распространению электродиализа в электрохимической промышленности. Электронноселективная мембранная технология нашла широкое применение при очистке, разделении и концентрировании веществ без фазового превращения [1].

Ввиду простоты аппаратного оформления технологического процесса и сравнительно низкого расхода электроэнергии, отказа от потребления химических реактивов, возможности осуществления автоматизированного непрерывного процесса, электродиализ в настоящее время зарекомендовал себя как один из самых экономичных и перспективных методов [2].

Крупнокристаллическая электролитическая двуокись марганца (ЭДМ), применяемая в качестве активного материала положительного электрода марганцево-цинковых сухих гальванических элементов, содержит примеси (как в химически связанном виде, так и в адсорбированном состоянии), от которых зависят электротехнические характеристики источников тока и сроки сохранности этих элементов.

К числу вредных примесей, которые накапливаются в составе активной двуокиси марганца в процессе электролиза [3] из сернокислых растворов сульфата марганца и оказывают отрицательное влияние на емкостные характеристики ЭДМ, в первую очередь относятся сульфат-ионы, содержание которых достигает 2% (в пересчете на SO_3).

Поэтому вопрос разработки эффективных способов очистки ЭДМ от вредных примесей представляет собой актуальную задачу по повышению качества этой продукции.

Ранее нами была установлена возможность электродиализной очистки ЭДМ от ряда вредных примесей и изучено влияние ряда параметров на процесс очистки (величина напряжения тока, протекающего через электродиализатор, время процесса электродиализной очистки, различные соотношения твердой фазы к жидкой) [4].

Целью данной работы является изучение влияния размеров зерен ЭДМ и температуры электролита на процесс электролизной очистки и проверка качества очищенного продукта на электрохимическую активность и долговечность элементов, где применяется двуокись марганца.

Все эксперименты проводились в сконструированном нами лабораторном 3-х камерном электродиализаторе с использованием отечественных ионитовых мембран марок МА-40 и МК-40. Схема установки и методика проведения процесса электродиализной очистки описаны нами ранее [4].

Очистке подвергались порции ЭДМ, полученные в проблемной лаборатории сверхчистого марганца и его соединений Грузинского политехнического института им. В. И. Ленина, из сернокислых растворов

сульфата марганца (состав электролита: 50 г/л Mn^{2+} и 60 г/л H_2SO_4 ; $t = 95^\circ C$; $Da = 1 A/dm^2$) на аноде, изготовленном из сплава титан-марганец (TiMn 16).



Эксперименты проводились при ранее установленных оптимальных условиях — напряжении 10 В и соотношении Т : Ж = 1 : 3 [4].

Согласно техническим условиям ЭДМ, применяемая в химических источниках тока МЦ-системы, должна содержать не менее 65% фракций, проходящих через сито № 0,07 и не менее 35%, — проходящих через сито № 0,21. В соответствии с этим, нами изучена эффективность электродиализной очистки образцов ЭДМ с размерами зерен $\leq 0,07$ и $> 0,07 \leq 0,21$ мм. Как показали эксперименты (рис. 1, I) в изученных

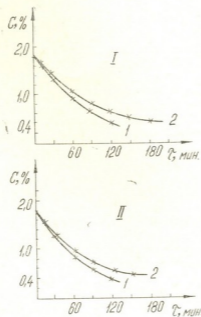


Рис. 1. Зависимость эффективности очистки ЭДМ (C , %) во времени (τ , мин) от размера зерен (I) и температуры (II). 1 — для фракции $< 0,07$ мм; 2 — для фракции $> 0,07 \leq 0,21$ мм; 1¹ — при температуре $55^\circ C$; 2¹ — при температуре $20^\circ C$.

пределах тонкость помола ЭДМ несущественно влияет на эффективность очистки во времени, что исключает необходимость разделения фракций ЭДМ перед ее электродиализной очисткой.

Изучение влияния температуры на процесс очистки ЭДМ (рис. I, II) показало, что в пределах $20-55^\circ C$ этот параметр также несущественно влияет на эффективность очистки ЭДМ, которая может быть с достаточной полностью осуществлена уже при комнатной температуре.

Нами определялись электротехнические характеристики образцов очищенной электродиализом ЭДМ путем изготовления из этих образцов элементов МЦ-системы типа карманных батарей (КБ), которые подвергались разряду в анодном режиме на постоянное внешнее сопротивление 117 Ом (см. табл. 1).

Разрядные характеристики элементов МЦ — системы типа КБ, приготовленных в проблемной лаборатории ГПИ им. В. И. Ленина, после зованием ЭДМ, полученной в проблемной лаборатории ГПИ им. В. И. Ленина, после ее очистки электродиализом

Содержание SO_4^{2-} -ионов в ЭДМ (в пересчете на SO_3), %		MnO ₂ общий, %	MnO ₂ окс., %	Разрядные характеристики элементов (КБ) Режим разряда анодный, внешнее сопротивление 117 Ом			
до очистки	после			ЭДС, В	начальное напряжение, В	продолжительность разряда, ч	Емкость, А·ч
1,88	0,49	91,0	89,3	1,75	1,72	144	1,45
1,72	0,45	92,0	89,8	1,72	1,70	144	1,42
1,80	0,45	91,0	89,2	1,72	1,70	144	1,42

Как видно из приведенных в таблице 1 результатов, емкостные характеристики элементов, изготовленных из очищенной электродиализом ЭДМ, значительно превышают допустимые значения (1,25 А·ч).

С учетом ранее полученных нами данных [4], можно рекомендовать следующие оптимальные условия электродиализной очистки ЭДМ: напряжение на электродиализаторе — 10 В; соотношение Т : Ж = 1 : 3; фракционный состав — соответствующий техническим условиям; температура 20 — 25°; время очистки — 2,5 ч.

Грузинский политехнический институт им. В. И. Ленина

Поступило 12.04.1985

რ. აგლაძე, ო. ორლოვა, ლ. ბერიშვილი

ზოგიერთი ფაქტორების გავლენა მანგანიუმის ორჟანგის ელექტროდიალიზური გაწმენდის პროცესზე

რ ე ზ ი მ ე

შესწავლილია ფრაქციული შედგენილობის და ტემპერატურის გავლენა ელექტროდიალიზური მანგანიუმის ორჟანგის (მმმ) ელექტროდიალიზური გაწმენდის ეფექტურობაზე.

გამოვლინებულია ამ პარამეტრების უმნიშვნელო გავლენა, რაც იძლევა საშუალებას, რათა მმმ-ს ელექტროდიალიზური გაწმენდა საკმარისი ეფექტურობით განხორციელდეს ტექნიკური მოთხოვნილებების შესაბამისი მისი მარცვლების ზომების შემთხვევაში 20—25° C ტემპერატურის დროს (გაწმენდის დრო — 2,5 ს).

ელექტროლიზით გაწმენდილი მმმ-დან დამზადებული ელემენტების ტევადობის მაჩვენებლები (1,42—1,45 ა·სთ) აღემატება დასაშვებ სიდიდეს (1,25 ა·სთ).

R. I. AGLADZE, O. V. ORLOVA, L. A. BERISHVILI

THE INFLUENCE OF SOME FACTORS ON THE PROCESS OF ELECTRODIALYSIS PURIFICATION OF MANGANESE DIOXIDE

Summary

The influence of fractional composition and temperature on the effectiveness of electrodiagnosis purification of electrolytic manganese dioxide was studied.



Unsignificant influence of these factors was elicited, which made possible to carry out the process of electro dialysis purification of EDM with sufficient effectiveness, at its fineness of grinding, corresponding to the technical conditions and at temperature 20—25°C (time of purification 2,5 A·h). Capacitance characteristics of the elements, produced from the purified by electro dialysis EDM, make 1,42—1,45 A·h, significantly exceeding the possible values (1,25 A·h).

საზოგადოებრივი — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Сб. Ионообменные мембраны в электролизе. Под ред. Салдадзе К. М., М., 1970.
2. Гребенюк В. Д. Электролиз. Киев: Техника, 1976.
3. Зауташвили Л. А., Агладзе Р. И., Ванидзе К. Ш. Сб. Электрохимия марганца, т. VI, Тбилиси, Мецниереба, 1975, 152—159.
4. Агладзе Р. И., Орлова О. В., Вардишвили М. А. Известия АН ГССР, серия химическая, 1979, т. 5, № 3, 270—273.



УДК 541.183 + 543.422.25

В. Г. ЦИЦИШВИЛИ

ОБОБЩЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ ДИФФУЗИИ В ГЕТЕРОГЕННОМ
ОБЪЕКТЕ

В структурно-динамических исследованиях гетерогенных объектов релаксационными методами основной проблемой интерпретации экспериментальных данных является вопрос описания характерной зависимости релаксационных параметров от времени в виде степенных функций с дробными показателями. В ЯМР спектроскопии эта особенность учтена в модели гетеродинамической системы [1], ключевым моментом которой является описание обобщенной диффузии как взаимосвязи между Лаплас-образами времени (s) и обобщенных координат (p). В [1] эта взаимосвязь установлена на основе обобщения уравнения, выведенного Слонимским [2], и может быть записана следующим образом:

$$s = \sum_{n=1}^{\infty} D_{2n} \quad (1)$$

Величины D_{2n} рассматриваются как моменты обобщенного диффузионного процесса в пространстве обобщенных координат X , изменения которых при движении молекул в общем случае не являются марковским случайным процессом [3].

В данной работе приводятся результаты расчетов моментов для различных вероятностных моделей «движения» в пространстве X . Без потери общности координату X можно определить как безразмерную. К примеру, таким образом можно описать относительные изменения частот молекулярных движений в различных областях гетерогенной среды, распределение потока молекул в порах адсорбента и т. п. В качестве временного масштаба удобно определить время «неподвижности» τ_X в пространстве X , а для отражения молекулярного движения в нем достаточно рассмотреть дискретные вероятностные модели.

В случае задания модели смещений в виде распределения Пуассона, в соответствии с уравнениями баланса [1, 2] можно получить следующее выражение:

$$D_{2n} = (\tau_X \exp(L) (2n)!)^{-1} \sum_{k=1}^{\infty} L^k k^{2n} / k!, \quad (2)$$

где L — математическое ожидание смещения, которое может быть задано для конкретной гетерогенности. На ЭВМ «АДТ-4500» (ЧССР) были рассчитаны семейства кривых $D_{2n}(L)$ для $n = 1 \div 8$ и $L = 0,1 \div 12$ (с шагом 0,1). Как и следовало ожидать, при $L \leq 1$ в ряде (1) безусловно доминирует слагаемое с D_2 , т. е. процесс описывается коэффициентом диффузии и соответствует винеровскому случайному блужданию с фрактальной траекторией [4], имеющей производную порядка 1/2. При $L > 2$ доминирующую роль начинают играть моменты более высоких порядков, и порядок производной траектории понижается

до $1/2n$. Для практических применений важна область $p < 5$, т. к. погрешность экспериментального определения дробного показателя степени не менее 10%. Анализ огибающей семейства $D_{2n}(L)$ приводит для области $2 < L < 5$ к следующим соотношениям:

$$n = 1,2L - 0,4, \quad \log(\tau_x D_{2n}) = 0,5n. \quad (3)$$

При более высоких значениях L Лаплас-образы s и p можно считать несвязанными, следовательно указанные выше явления в релаксации могут проявляться как гетеродинамизм при структурно-динамической сопоставимости молекулярных реориентаций и гетерогенности.

Распределение Пуассона применимо, если вероятность «события» (смещения в пространстве X) меньше 0,1. При больших вероятностях события Φ корректнее применять геометрическое распределение. Выражение для моментов в этом случае можно получить в виде:

$$D_{2n} = \Phi(\tau_x(2n)!)^{-1} \sum_{k=1}^{\infty} (1 - \Phi)^k k^{2n}. \quad (4)$$

Расчет показывает, что все семейство кривых $D_{2n}(\Phi)$ пересекается в одной точке $\Phi_0 = 0,632$, что эффективно приводит гетеродинамическую систему к одному из гомодинамических пределов: при $\Phi > \Phi_0$ винеровский процесс нивелирует гетерогенность среды, а при $\Phi \leq \Phi_0$ пространственный масштаб гетерогенности несоизмерим с масштабом молекулярных смещений. Аналогичный результат получен для распределения Паскаля, однако Φ_0 стремится к единице с ростом числа учитываемых повторяющихся событий. Для распределения Пойа расчеты $D_{2n}(L, \Phi)$ выявляют область L , в которой порядок производной фрактальной траектории понижен, однако как размеры этой области, так и наклоны огибающих семейств кривых резко уменьшаются по сравнению с (3) с ростом вероятности события Φ .

Полученные результаты позволяют рассматривать экспериментальные данные по релаксации на основе понятий о фрактальности траекторий молекулярных движений в гетерогенной среде, дают возможность проведения количественной обработки данных с помощью соотношений (3), определяют условия проявления гетеродинамизма в релаксационных явлениях. В частности, рассмотрение обобщенной диффузии при большой вероятности события объясняет отсутствие проявлений гетеродинамизма в магнитной релаксации растворов парамагнитных ионов.

Институт фармакохимии
им. И. Г. Кутателадзе АН СССР

Поступило 10.05.1985

3. Gვიზივილი

დიფუზიის განზოგადებული პროცესები ჰაბაროვანურ ობიექტში

რეზიუმე

განხილულია დიფუზიის განზოგადებული პროცესი ჰეტეროგენურ ობიექტში. კავშირი დროის და არამარკოვისებული კოორდინატების ლაპლას-ასახვის შორის დამყარებულია მომენტების საშუალებით, რომლებიც რიცხობრივ გამოთვლილია სხვადასხვა ალბათური პროცესებისათვის. გამოთვლის შედეგები გვაძლევს საშუალებას განვსაზღვროთ მოლეკულური მოძრაობის ტრაექტორიების შესაბამისი ფუნქციების წარმოებულის წილადღობა.

EXTENDED DIFFUSION PROCESSES IN A HETEROGENEOUS
MEDIUM

Summary

Extended diffusion process in a heterogeneous medium is considered in such way that to constraint Laplas transforms of time and non-Marcovian generalized coordinates] are considered in the spectrum of moments. For some probabilistic models of molecular motion the moments are calculated numerically. From the computations it is possible to definite the fractal of the molecular trajectory for the concretized structure of the heterogeneity.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Цицишвили В. Г., Киколадзе В. С. Радиоспектроскопия. Пермь, Пермский государственный университет, 1980, с. 123.
2. Слонимский Г. Л. Высокомолек. соед., 1978, т. А20, № 8, 1712.
3. Цицишвили В. Г., Слонимский Г. Л., Федин Э. И. Конформационные изменения биополимеров в растворах, Тбилиси, Институт физики АН ГССР, 1985, с. 24.
4. Зельдович Я. Б., Соколов Д. Д. УФН, 1985, т. 146, вып. 3, 493.



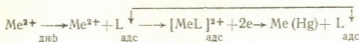
УДК 543.253

В. Ш. ЦВЕНИАШВИЛИ, М. В. МАЛАШХИЯ

НОВЫЙ ВАРИАНТ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ 2,1,3-ЭЛЕМЕНТОДИАЗОЛОВ

Определение ароматических 2,1,3-элементодиазолов лежит в основе многих косвенных аналитических методик [1—3], в том числе анализа следов воды в различных объектах [4]. Ранее [5] было показано, что 2,1,3-элементодиазолы могут быть определены методами классической и переменноточковой полярографии. С целью понижения предела обнаружения в настоящей работе предложен не описанный ранее усовершенствованный вариант полярографического определения указанных соединений.

Предволны переходных металлов с ароматическими 2,1,3-элементодиазолами впервые наблюдались в работе [6] и были интерпретированы как каталитические, связанные с процессом образования и восстановления полярографически активного комплекса из иона металла и диазола, причем лиганд регенерируется на электроде:



Наиболее полно каталитический эффект проявляется при полярографировании никеля (II) в присутствии 2,1,3-бензоселенодиазола (БСД). На основе исследования влияния концентрации лиганда-катализатора, иона металла и фона, природы и состава фонового элект-

Таблица 1

Определение 2,1,3-бензоселенодиазола по каталитическому току
 электровосстановления Ni²⁺

Взято, мг	\bar{X}	n	S
4,86	4,90	10	0,14

тролита, температуры и pH среды на величину предельного каталитического тока (i_k) установлено, что наиболее подходящим фоном для анализа БСД по i_k является 0,1 М раствор NaNO₃. На этом фоне прямая пропорциональность между i_k полярографически активного комплекса и концентрацией БСД наблюдается в интервале концентраций $2,0 \cdot 10^{-6}$ — $5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л. В этих условиях определение можно вести с помощью метода добавки стандарта. Однако при концентрации лиганда выше указанного предела метод становится неточным и необходимо использование только калибровочного графика зависимости i_k от концентрации БСД. Оптимальный состав электролита:



0,1 моль/л $\text{NaNO}_3 + 0,002$ моль/л $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + X$ моль/л БСД. Полярнографирование нужно вести в интервале потенциалов $-0,6 \div -1,1$ В. Величину i_k необходимо измерять при одном и том же потенциале, равном $-0,85$ В. Калибровочный график строят в интервале концентраций БСД $1,0 \cdot 10^{-6} \div 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Методика определения БСД опробована на искусственно приготовленных смесях. Статистическая обработка результатов анализа показала удовлетворительную точность метода (см. таблицу 1). Предел обнаружения БСД $- 1,0 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Работу проводили с помощью полярографа ОН-105 (ВНР). Использовали трехэлектродную ячейку, снабженную рубашкой для термостатирования. Потенциалы измеряли по отношению к водному насыщенному каломельному электроду. Применяли свежий 0,2%-ный раствор желатина. Кислород из ячейки удаляли продувкой аргоном. Растворы готовили на бидистилляте.

Институт неорганической химии
и электрохимии АН ГССР

Поступило 25.12.1984

ვ. წვენიაშვილი, მ. მალაშხია

2,1,3-ელემენტოდიазოლის პოლაროგრაფიული განსაზღვრის
ახალი ვარიანტი

რეზიუმე

შემოთავაზებულია 2,1,3-ელემენტოდიазოლების პოლაროგრაფიული განსაზღვრის ახალი ვარიანტი, რომელიც ეყრდნობა აღნიშნულ ლიგანდებთან გარდამავალი ელემენტების კომპლექსნაერთების ელექტროაღდგენის პროცესში წარმოქმნილ კატალიზურ ეფექტს. ელექტროლიტის ოპტიმალური შედგენილობა 0,1 მოლ/ლ $\text{NaNO}_3 + 0,002$ მოლ/ლ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + X$ მოლ/ლ ლიგანდი. პოლაროგრაფიულ გაზომვებს აწარმოებენ $-0,6 \div -1,1$ ვ პოტენციალის ინტერვალში. კატალიზურ დენს ზომავენ 0,85 ვ პოტენციალის მნიშვნელობისას.

განსაზღვრას აწარმოებენ საკალიბრო მრუდის დახმარებით.

2,1,3-ელემენტოდიазოლის განსაზღვრის ზღვარი შეადგენს $1,0 \cdot 10^{-6}$ მოლ/ლ.

V. SH. TSVENIASHVILI, M. V. MALASHKHIA

THE NEW VARIANT OF POLAROGRAPHIC DETERMINATION
OF 2,1,3-ELEMENTODIAZOLS

Summary

The new variant of polarographic determination of 1,2,3-elementodiazols is suggested. It is based on the catalytic effect, emerging in the process of electroreduction of transitive metals complex with the named ligands.

Optimal composition of electrolyte is grounded. The determination is carried out with the help of calibration graphic.

The limit of discovery of 2,1,3-elementodiazol— $1,0 \cdot 10^{-6}$ mol/l.



1. Hoste J., Gillis J., *Anal. chem. acta*, 1955, v. 12, № 2, p. 158.
 2. Cheng K. L. *Anal. chem.*, 1956, v. 28, № 11, p. 1738.
 3. Claude le Peintre M., *Compt. rend*, 1961, v. 243, p. 1968.
 4. Митчел Дж., Смит Д. *Акваметрия*, М., изд. Химия, 1980, с. 363.
 5. Цвениაშვილი В. Ш., Жданов С. И., Тодрес З. В., *ХГС*, 1968, № 4, с. 712.
 6. Цвениაშვილი В. Ш., Малашхия М. В., Хавтаси Н. С., Гаприяшვილი В. Н. *ЖОХ*, 1983, 53, № 8, с. 1851.
-



АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ
 ДВЕНАДЦАТОГО ТОМА

А

- Абхазава И. И., № 1, 75
 Авалиани А. Ш. № 3, 204
 Аватков О. Н. № 1, 25
 Агладзе Р. И. № 2, 126, № 2, 156, № 4, 293; № 4, 308
 Акимов В. К. № 1, 34; № 3, 171
 Алексеева Т. А. № 3, 175
 Амирханашвили К. Д. № 1, 17
 Амиридзе Э. С. № 1, 70
 Андроникашвили Т. Г. № 2, 133; № 4, 267
 Андриасова И. А. № 1, 30
 Андгуладзе М. К. № 3, 217
 Анели Д. Н. № 1, 56
 Арвадзе М. М. № 3, 212
 Арешидзе Х. И. № 3, 237

Б

- Багратишвили Г. Д. № 4, 272
 Базгадзе И. Г. № 4, 256
 Байрамашвили И. А. № 1, 30
 Баларджишвили Г. И. № 4, 305
 Бараташвили И. Б. № 3, 192
 Барнабишвили Д. Н. № 2, 140
 Бахтадзе А. Б. № 1, 25
 Бердзенишвили И. Т. № 2, 120
 Беришвили Л. А. № 4, 308
 Берикашвили И. Г. № 3, 222
 Берлин Ю. А. № 2, 108
 Бекаури Н. Г. № 3, 217
 Бекаури М. Н. № 3, 217
 Броучек Ф. И. № 1, 67; № 4, 247
 Бусев А. И. № 3, 171

В

- Вардосанидзе Г. О. № 2, 149
 Вачнадзе В. Г. № 1, 44
 Веcko В. М., № 1, 25

Г

- Гаголишвили М. Ш. № 2, 149
 Гаджиев М. К. № 1, 70
 Гаприндашвили В. Н. № 3, 222
 Гвелеснани М. Т. № 3, 171
 Гвенцадзе Э. В. № 3, 217
 Гвердцители М. И. № 3, 231
 Гелашвили Н. С. № 1, 75
 Гигаури Р. Д. № 1, 49
 Гоголадзе Д. Д. № 4, 260
 Гоголидзе В. А. № 2, 97

- Гогодзе Н. И. № 2, 140
 Гогвишвили Н. Ш. № 2, 156
 Гогичадзе Л. Д. № 3, 222
 Гогичаева С. П. № 1, 67
 Годердзишвили Л. И. № 1, 49
 Годунова Л. Ф. № 4, 260
 Гозалов А. Л. № 4, 247
 Гониашвили А. Ш. № 3, 217
 Городынский А. В. № 3, 184
 Гофман Н. Т. № 2, 126
 Глазова А. М. № 2, 93
 Глонти З. Ш. № 4, 301

Д

- Давиташвили Е. Г. № 1, 11; № 1, 78; № 2, 87; № 3, 167
 Даушвили Д. А. № 2, 120
 Дгебуадзе Т. П. № 2, 120
 Девдариани О. А. № 1, 61
 Девдариани Р. О. № 3, 231
 Дельвиг И. С. № 3, 175
 Дзигвашвили Т. Р. № 1, 73
 Джабишвили Н. А. № 1, 11; № 1, 78; № 2, 87
 Джanelидзе Р. Б. № 4, 272
 Джалпаридзе К. К. № 4, 297
 Джишкарнани Г. И. № 4, 301
 Дидидзе А. В. № 3, 217
 Догонадзе Р. Р. № 3, 184
 Долаберидзе Н. М. № 3, 180
 Долоидзе А. В. № 1, 73; № 4, 305
 Дохтуришвили Н. С. № 1, 75

З

- Заркуа З. Л. № 1, 75

И

- Иашвили Р. Я. № 2, 137

К

- Кабзинадзе Э. В. № 2, 126
 Кайгородова Л. К. № 4, 260
 Каландаришвили Д. З. № 1, 17
 Каландия И. А. № 3, 227
 Каландадзе Н. Д. № 4, 252
 Караулашвили Д. И. № 3, 212
 Каргаретели Л. Н. № 1, 11; № 2, 87
 Карпов И. И. № 3, 184
 Кариаули М. М. № 4, 247
 Карпейская Е. И. № 4, 260
 Каршвили Г. Д. № 4, 293
 Картвелишвили В. Г. № 1, 38
 Кардава М. А. № 2, 133



Каминский А. В. № 1, 25
 Кикнадзе Н. П. № 4, 293
 Киперман С. А. № 1, 78
 Клабуновский Е. И. № 4, 260
 Кобаладзе З. В. № 2, 97
 Ковальчук М. Д. № 2, 133
 Коган В. Е. № 4, 283
 Колбасов Г. Я. № 3, 184
 Коява Н. А. № 3, 234
 Крупенникова А. Ю. № 3, 180 № 4, 267
 Кудзиев А. Г. № 1, 25; № 2, 93
 Кудзиев Г. А. № 1, 25
 Курцхалия Ц. С. № 3, 212

Л

Ландия М. В. № 1, 78
 Лаперашвили Л. Я. № 4, 267
 Левитина Е. С. № 4, 260
 Лонгурашвили Н. Т. № 2, 103

М

Майсурадзе Н. А. № 1, 75
 Малахия М. В. № 3, 199; № 4, 315
 Марсагишвили Т. А. № 3, 184
 Маркова Т. Б. № 2, 146
 Мглобlishვილი М. Г. № 4, 301
 Мгебришვილი Л. Г. № 4, 267
 Мдивნიшვილი О. М. № 4, 278
 Меладзе С. М. № 3, 234
 Миндин В. Ю. № 4, 293
 Микадзе И. И. № 1, 17
 Модебадзе М. Е. № 3, 167
 Мукбаниани О. В. № 3, 234
 Мшвелидзе Г. Г. № 4, 283
 Мясников И. А. № 4, 283

Н

Надирадзе А. А. № 2, 115
 Надирашвили М. В. № 3, 212
 Наскидашвили Ц. И. № 2, 97
 Нахуциришвили И. Г. № 4, 272
 Небиеридзе Н. М. № 1, 70

О

Оганезов К. А. № 1, 30
 Озиашвили Е. Д. № 2, 143
 Окуджава Н. Г. № 4, 267
 Ониани Г. Г. № 2, 133
 Орлова О. В. № 4, 308
 Орловский В. П. № 1, 11; № 2, 87

П

Папава Г. Ш. № 1, 75
 Парцахашвили Г. Л. № 1, 61
 Пирцхалава Н. И. № 4, 288
 Пронкин А. А. № 4, 283

Р

Размаде З. Ш. № 2, 137

С

Сагинашвили М. Г. № 2, 103; № 2, 149
 Салдадзе К. М. № 3, 212
 Саруханишвили А. В. № 2, 120

Секирин И. В. № 3, 184
 Сирадзе Р. В. № 4, 288
 Сираканиа Н. М. № 2, 143
 Схиладзе Н. Р. № 1, 44
 Схиртладзе Н. Н. № 2, 153
 Супаташвили Г. Д. № 1, 38

Т

Табуцидзе М. Л. № 1, 30
 Тактакишвили М. О. № 2, 108
 Тараненко Н. И. № 3, 184
 Тарашвили Н. А. № 4, 297
 Теплицкая Т. А. № 3, 175
 Ткешелашвили Г. И. № 2, 93
 Томидина В. И. № 1, 25
 Топчишвили М. И. № 1, 56
 Торонджадзе Д. Д. № 1, 34

У

Урдия Л. Я. № 4, 278

Х

Ханавашвили Л. М. № 2, 234
 Харсон М. С. № 1, 73
 Хидашели Т. М. № 2, 137
 Хинтибидзе Л. С. № 3, 171
 Хомасуридзе Ж. Ф. № 1, 103
 Ховерия Т. Н. № 4, 301
 Хотенашвили Н. З. № 4, 297
 Хучуа Е. А. № 4, 278

Ц

Цагарейшвили Д. Ш. № 3, 192
 Цвенишвили В. Ш. № 3, 199; № 4, 315
 Цивадзе А. Ю. № 2, 146
 Циклаури О. Г. № 3, 204
 Цинцадзе Г. В. № 4, 256
 Цинцадзе М. Г. № 2, 146
 Цискаришвили П. В. № 4, 297
 Цицишвили Г. В. № 2, 133; № 2, 140; № 3, 180; № 4, 305
 Цицишвили В. Г. № 4, 312
 Цкитишвили М. Г. № 1, 17

Ч

Чивадзе Г. О. № 2, 97; № 4, 260
 Чиракадзе Г. Г. № 2, 103; № 2, 149
 Чочия Н. И. № 1, 49
 Чрелашвили М. В. № 1, 17
 Чуприя Д. А. № 3, 204

Ш

Шакарашвили П. С. № 3, 217
 Шарашенидзе Т. В. № 1, 70
 Шатакишвили Т. Н. № 1, 49
 Шатберова Э. Б. № 2, 93
 Швелашвили А. Е. № 1, 17
 Шецирули Г. И. № 3, 237

Э

Эсакия К. Е. № 2, 143
 Эсартя И. Г. № 3, 234

Я

Явич П. А. № 1, 44

რედაქციის მისამართი:

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

Адрес редакции:

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

Корректор Н. А х о б а д з е

Сдано в набор 16.6.1986; подписано к печати 14.11.1986; формат
бумаги 70×108¹/₁₆; бумага № 1; высокая печать; усл. печ. л. 7,0; уч.-изд. л. 5,7;
УЭ 06750; тираж 1110; заказ 1922; 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

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

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

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

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

Резюме на английском и грузинском языках, список использованной литературы, таблицы и подписи к рисункам 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 фамилия 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 фамилия авторов, заглавие статьи, к которой относятся рисунки. Рисунки и таблицы должны быть представлены в двух экземплярах (в наложенном 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: фамилия и инициалы всех авторов, название журнала, год, том, номер (серия), страница;

б) для книг: фамилия 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 «СГС». Кроме них можно использовать лишь единицы, допускаемые к применению наравне с единицами СИ.

10. К статье должен быть приложен реферат в двух экземплярах, составленный во forme 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.

675/4

Цена 90 коп.

Индекс

