



ISSN—0132—6674

784-f
1988

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

146
784-f

ქიმიკი

სარია
СЕРИЯ

ХИМИЧЕСКАЯ

1988 N3 - თბილისი - თბილისი - TOM
TBILISI - VOL.

14

СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ



საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე
 ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИНСКОЙ ССР

ქიმიის სერია
СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ტომი 14, № 3
 Том

ჟურნალი დაარსდა 1975 წელს
 Журнал основан в 1975 году

გამომცემლობა „მეცნიერება“ თბილისი
 ИЗДАТЕЛЬСТВО «МЕЦНИЕРЕБА» ТБИЛИСИ 1988



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 Ахобалдзе**

Сдано в набор 30.04.1988; подписано к печати 15.07.1988; формат
бумаги 70×108¹/₁₆; бумага № 1; высокая печать; усл. печ. л. 7,0; уч.-изд. л. 5,8;
УЭ 09983; тираж 1100; заказ 1883; цена 90 коп.

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

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

სარედაქციო კოლეგია

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

პასუხისმგებელი მდივანი ე. შუბლაძე

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Р. И. Агладзе, А. Ш. Авалиани, Т. Г. Андрикошвили (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 რ ს ი

არარობანული და ანალიზური ძივბი

მზარეულიშვილი ნ., ნათიძე ვ. თულიუმის შერეული კარბონატების სინ-
თეზი და კვლევა 171

ჯაბიშვილი ნ., კარგარეთელი ლ., ლანდია მ. გადოლინიუმისა და
მანგანუმის შერეული ორთოფოსფატების სინთეზი და კვლევა 177

ანჯაფარიძე დ., აკიმოვი ვ. ოსმიუმის ექსტრაქციულ-ფოტომეტრიული გან-
საზღვრა თიობირნის გამოყენებით 181

ორბანული ძივბი

სამსონია შ., შოგენოვი ვ., კოზლოვი გ., მიკიტაევი ა., აბრამო-
ვა ი., ვასილიევა ვ. თერმომედიკი პოლიმერული აფსკების ნიმუშების ფი-
ზიკურ-მექანიკური თვისებებისა და შემოღვეულურ სტრუქტურას შორის კავშირი 186

მგელაძე ვ., ლონგურაშვილი ნ., ედიბერიძე დ., ჭირაქაძე გ.
მაღალმოღვეულური ნაჯერი ამინების სინთეზი 191

კამიანოვი ვ., კუპრაშვილი ბ., ლებედევი ა., სივირილოვი პ. სა-
ქართველოს ნავთობების ფისოვან-ასფალტენურ ნივთიერებათა სტრუქტურულ-
ჯგუფური ანალიზი 197

ფიზიკური ძივბი

ბაღდავაძე ჯ., ცაგარეიშვილი დ., ცხადაია რ., გველესიანი გ.
კრისტალური არაორგანული ნაერთების ენთალპიის ნაზრდის გამოთვლის მეთო-
დი $O=298,15 K$ ტემპერატურულ შუალედში 205

კოკოჩაშვილი თ., ახატიაანი ვ., ძოწენიძე მ. წყალბად-ჟანგბადის ნა-
რევის აალების პირველი ზღვრის ინჰიბირებული გადანაცვლება ბრომ-
წყალბადით 209

გასვიანი ნ., სუპატაშვილი დ. ტუტე მეთალის მოლიბდატის ელექტროქიმი-
ური ქცევა Na, K, Cs/Cl ლლობილში 215

სტანკევიჩი ი., ბაკურაძე რ. ელექტრული სიმკვრივის ფუნქციონალის მეთო-
დის დისკრეტული ანალიგი და სრული π -ელექტრონული ენერჯის შეფასების მი-
ანლოებითი ფორმულები 223

ტექნოლოგი

გეასალია ლ., ჭავჭავანიძე მ. ქლორწყალბადის დაქანგვის პროცესის ოპტიმიზა-
ცია სპონენძ-ქრომ-მანგანუმიან კატალიზატორზე 227

მოკლე წერილები

ციციშვილი გ., ანდრონიკაშვილი თ., ქიქოძე ქ., ზარდალიშვი-
ლი ს., გაზაშვილი თ. ბუნებრივი ცეოლითების ეკონომიკური ეფექტიანო-
ბის მაჩვენებლები მემცენარეობაში 231

ბროუჩუკი ფ., დემეტრაშვილი რ., ორლოვა ო. გერმანიუმის (IV) და
ტიტანის (IV) ქრომატოგრაფიული გაყოფა და მათი დაცილება თანმხლები ლითო-
ნებისაგან ანიონიტების EDTA-ფორმებზე 234

ავალიანი ა., ხარჩილაძე ი., ჯმუხაძე ე. კალციუმის ლიფუზიის კოედიცა-
ენტის განსაზღვრა Cu-Al-ის თხევად კათოდში 237

გვერდწითელი მ. კარბონწყაეებსა და 2,6-დინიტრობენზილ-ანიონს შორის პრო-
ტონის გადატანის რეაქციების თეორიული გამოკვლევა 240

СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Мзареулишвили Н. В., Натидзе В. П., Синтез и исследование смешанных карбонатов тулия	167
Джабишвили Н. А., Каргаретели Л. Н., Ландия М. В. Синтез и исследование смешанных ортофосфатов гадолия и марганца	173
Анджапаридзе Д. И., Акимов В. К. Экстракционно-фотометрическое определение осмия с помощью тиопирина	174

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Самсония Ш. А., Шогенов В. Н., Козлов Г. В., Микитаев А. К., Абрамова И. М., Васильева В. А., О связи между физико-химическими свойствами и надмолекулярной структурой пленочных образцов термостойких полимеров	183
Мгеладзе В. С., Лонгурашвили Н. Т., Эдиберидзе Д. В., Чиракадзе Г. Г. Синтез высокомолекулярных насыщенных аминов	188
Камьянов В. Ф., Купрашвили Б. Г., Лебедев А. К., Сивирянов П. П. Структурно-групповой анализ смолисто-асфальтеновых веществ нефтей Грузии	193

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Багдавадзе Д. И., Цагарейшвили Д. Ш., Цхадая Р. А., Гвелесиани Г. Г. Метод расчета приращения энтальпии кристаллических неорганических соединений в интервале температур 0—298,15 К	198
Кокочашвили Т. В., Азатян В. В., Дзоценидзе З. Г. Ингибированное смещение первого предела воспламенения водородно-кислородной смеси бромистым водородом	207
Гасвиани Н. А., Супаташвили Д. Г.* Электрохимическое поведение молибдата щелочного металла в расплаве Na, K, CS/Cl	211
Станкевич И. В., Бакурадзе Р. Ш. Дискретный аналог метода функционала от электронной плотности и приближенные формулы для оценки полной π -электронной энергии	217

ТЕХНОЛОГИЯ

Гвасалия Л. И., Чавчанидзе М. А. Оптимизация процесса окисления хлористого водорода на медьхроммарганцевом катализаторе	224
---	-----

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г., Кикодзе К. О., Зардалишвили О. Ю., Газашвили Т. Ш. Экономические показатели эффективности использования природных цеолитов в растениеводстве	229
Броучек Ф. И., Деметрашвили Р. А., Орлова О. В. Хроматографическое разделение германия (IV) и титана (IV) и их отделение от сопутствующих металлов на ЭДТА-формах анионитов	232
Авалиани А. Ш., Харчиладзе И. В., Джмухадзе З. Д. Коэффициенты диффузии кальция в жидком Cu/Al катоде	235
Гвердцители М. И. Теоретическое исследование реакций переноса протона между карбоновыми кислотами и 2,6-динитробензил анионом	238
	165

CONTENTS

INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

Mzareulishvili N. V., Natidze V. P. Synthesis and study of mixed thulium carbonates	172
Jabishvili N. A., Kargareteli L. N., Landia M. V. The synthesis and investigation of gadolinium and manganese double orthophosphates	178
Anjaparidze D. I., Akimov V. K. Extraction-photometric determination of osmium using thiopyrine	181

ORGANIC CHEMISTRY

Samsonya Sh. A., Shogenov V. N., Kozlov G. V., Mikitaev A. K., Abramova I. M., Vasilieva V. A. On relationship of physico-mechanical properties and supermolecular structure of thermoresistant polymers	186
Mgeladze V. S., Longurashvili N. T., Ediberidze D. V., Chirakadze G. G. Synthesis of saturated high-molecular amines	191
Kamyanov V. F., Kuprashvili, B. G., Lebedev A. K., Sivilov P. P. Structural-group analysis of the resinous-asphaltene compounds of the Georgian crude oils	197

PHYSICAL CHEMISTRY

Bagdavadze J. I., Tsagareishvili D. Sh., Tskhadaia R. A., Gveliesiani G. G. Method of computation of enthalpy increment of crystalline inorganic compounds in the temperature range from 0 to 298.15 K	205
Kokochashvili T. V., Azatyan V. V., Dzotsenidze Z. G. The inhibition displacement of the first limit of ignition hydrogen-oxygen mixture by HBr	209
Gasviani N. A., Supatashvili D. G. Electrochemical behaviour of alkali metal molybdate in Na, K, Cs/Cl melt	216
Stankevich I. V., Bakuradze R. Sh. A discrete analogue of the electron density functional method and approximated formulas for total π -electron energy estimation	223

TECHNOLOGY

Gvasalia L. I., Chavchanidze M. A. The optimization of chlorine hydride oxidization process on cuprum-chrome-manganese catalyst	227
---	-----

SHORT COMMUNICATIONS

Tsitsishvili G. V., Andronikashvili T. G., Kikodze K. O., Zardalishvili O. Yu., Gazashvili T. Sh. Economical indices of effectiveness of natural zeolites usage in plant growing.	231
Brouček F. I., Demetrashvili R. A., Orlova O. V. Chromatographic separation of germanium (IV) and titanium (IV) and their detachment from the attendant metals on EDTA-forms of anionites	234
Avaliani A. Sh., Kharchiladze I. V., Jmukhadze Z. D. Calcium diffusion coefficient in the pool Cu-Al cathode	237
Gverdtsiteli M. I. Theoretical investigation of the reaction of proton transfer between carboxylic acids and 2,6-dinitrobenzil anion	240



НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546 : 543 : 667.656.264

Н. В. МЗАРЕУЛИШВИЛИ, В. П. НАТИДЗЕ

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕШАННЫХ КАРБОНАТОВ ТУЛИЯ

Исследование сложных систем, включающих карбонаты и гидроксиды двух металлов, проведенное ранее, показало, что на основании диаграмм остаточных концентраций можно сделать вывод о разделении пар элементов, а также установить условия получения смешанных солей с ценными техническими свойствами [1—3].

В настоящей статье приводятся результаты изучения процесса образования, состава и свойств совместно осажденных карбонатов тулия и празеодима.

Исследования проводились при постоянном исходном содержании $Tm^{3+}(Pr^{3+})$ и переменной концентрации карбоната калия при $25^{\circ}C$ методом остаточных концентраций и измерения рН. Производился также химический, термогравиметрический и рентгенографический анализ выделенных смешанных соединений.

Все применяемые в данной работе соли имели квалификацию х.ч. Отношение карбоната к металлу в исходной смеси, обозначаемое через n , изменялось в широких пределах.

Результаты изучения системы $Tm(NO_3)_3-Pr(NO_3)_3-K_2CO_3-H_2O$ при 25° методом остаточных концентраций, представленные на рис. 1, показывают, что осаждение ионов тулия и празеодима происходит одновременно, однако вначале процесса преимущественно выпадают ионы тулия. Так, например, при $n=0,5$ больше половины (56%) ионов тулия переходят в осадок в виде нормального карбоната, тогда как празеодим при этом в основном (85,6%) остается в растворе.

Дальнейшим увеличением n до $n=1,5$ соотношение $Tm^{3+}:Pr^{3+}$ в осадке постепенно увеличивается, и образуются тулий-празеодимовые смешанные основные соли переменного состава, что подтверждается химическим анализом как равновесных растворов, так и твердых фаз.

Ниже приводятся результаты химического анализа твердой фазы, выделенной при $n=1,0$. Для $Tm_2(CO_3)_3 \cdot Pr(OH)_{0,6}(CO_3)_{1,2} \cdot 2H_2O$ найдено: %: Tm — 43,30; Pr — 18,37; CO_3 — 32,14; OH^- — 1,43; H_2O — 4,76; вычислено, %: Tm — 43,48; Pr — 18,14; CO_3^{2-} — 32,43; OH^- — 1,43; H_2O — 4,52.

Образование смешанного тулий-празеодимового основного карбоната подтверждается методом инфракрасной спектроскопии.

ИК-спектр, снятый на UR-20 в КВг для $Tm_2(CO_3)_3 \cdot Pr(OH)_{0,6}(CO_3)_{1,2} \cdot 2H_2O$, характеризуется широкой полосой поглощения в области 3400 см^{-1} , отвечающей валентным колебаниям OH^- группы. Для исключения влияния OH^- группы кристаллизационной воды исследуемая соль предварительно обезвоживалась. Спектр безводного основ

საქ. სსრ მეცნიერებათა
სსრ. სსრ. რესპუბ.
ქიმიის სერია

ного карбоната характеризовался значительно менее интенсивной поглощением в области 3400 см^{-1} , чем в предыдущем случае; это объясняется наличием гидроксильной группы в безводной соли.

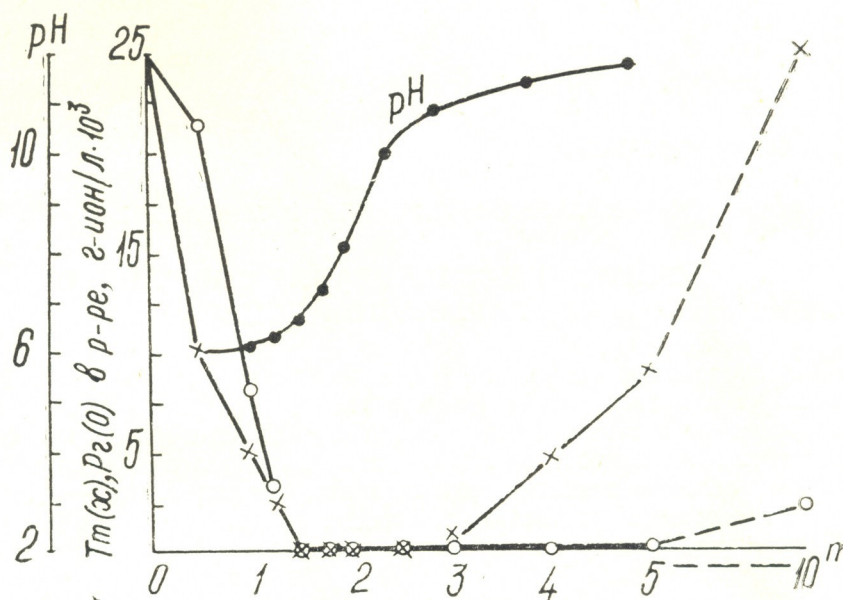


Рис. 1 Остаточные концентрации $Tm(x)$, $Pr(\cdot)$ и pH равновесных растворов в системе $Tm(NO_3)_3-Pr(NO_3)_3-H_2O$

Проведено также термогравиметрическое исследование выделенного соединения. На дериватограмме $Tm_2(CO_3)_3 \cdot Pr(OH)_{0,6}(CO_3)_{1,2} \cdot 2H_2O$ (рис. 2в) четко выраженный эндоэффект при $160^\circ C$ связан с потерей кристаллизационной воды. При дальнейшем нагревании образца происходит разложение соли с одновременной ее кристаллизацией, о чем указывает экзотермический эффект при температуре $340^\circ C$.

Смешанная тулий-празеодимовая основная соль — рентгеноаморфное вещество, и снять ее дебаеграмму не удалось, а в прокаленной до $340^\circ C$ соли не совсем четко, но все же появляются линии, характерные для кристаллических веществ.

В данной системе процесс осаждения тулия и празеодима заканчивается при эквивалентном соотношении реагирующих компонентов $n=1,5$. В этой точке на графике, отражающем изменение величины pH , наблюдается излом кривой (рис. 1). Ниже приводятся результаты химического анализа твердой фазы, выделенной при $n=1,5$. Для $Tm_2(CO_3)_3 \cdot Pr_2(CO_3)_3 \cdot 6H_2O$ найдено, %: Tm —25,82; Pr —26,31; CO_3^{2-} —33,43; H_2O —14,40; вычислено, %: Tm —26,23; Pr —25,91; CO_3^{2-} —33,09; H_2O —14,77.

На рис. 2(г) представлены результаты термического разложения твердой фазы, выделенной при $n=1,5$, состава $Tm_2(CO_3)_3 \cdot Pr_2(CO_3)_3 \cdot 6H_2O$. Нагревание указанной смешанной соли в интервале температур $20-120^\circ C$ приводит к частичной потере кристаллизационной воды, что на термограмме сопровождается эндотермическим эффектом; при дальнейшем нагревании образца происходит ступенчатая декарбонизация соли. Полное разложение осадка с образованием конечного

продукта термоллиза наблюдается при 820°C. Состав прокаленного осадка отвечает формуле $Tm_2O_3 \cdot Pr_6O_{11}$.

На рис. 2 сопоставлены кривые нагревания карбоната тулия (а), карбоната празеодима (б), тулий-празеодимовой основной смешанной соли (в) и смешанного тулий-празеодимового карбоната. Из представленных данных видно, что все четыре кривые, как по характеру, так и по форме отличаются друг от друга, что указывает на индивидуальность полученных соединений. Некоторое различие наблюдается

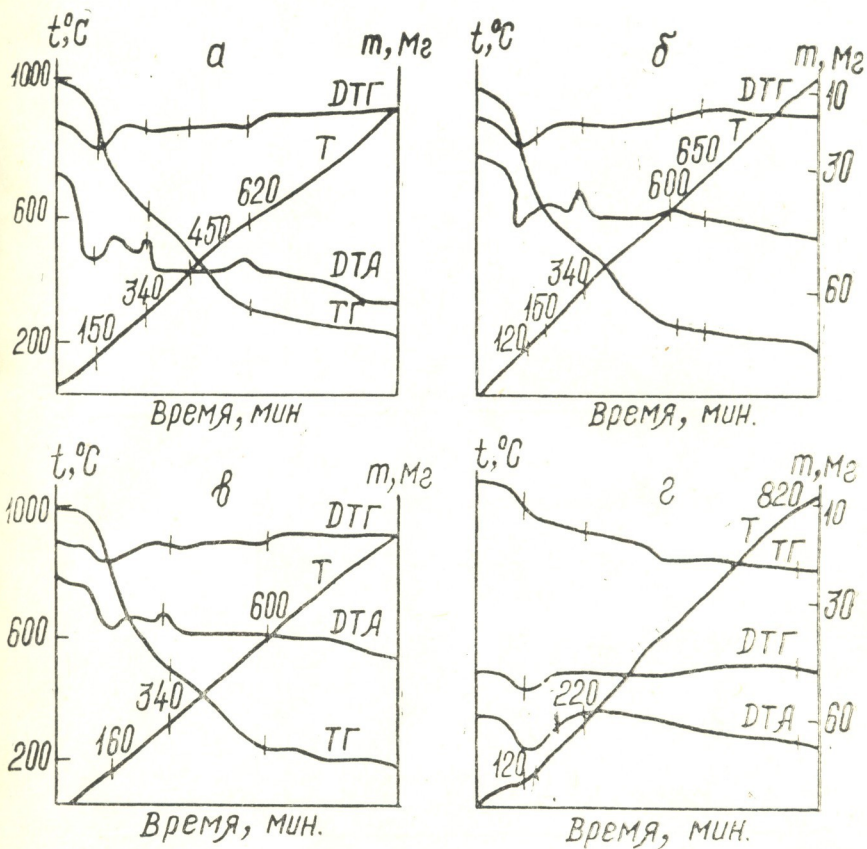


Рис. 2 Термограммы: $Tm_2(CO_3)_3 \cdot 3,5H_2O$ (а), $Pr_2(CO_3)_3 \cdot 2H_2O$ (б), $Tm_2(CO_3)_3 \cdot Pr(OH)_{0,6}(CO_3)_{1,2} \cdot 2H_2O$ (в) и $Tm_2(CO_3)_3 \cdot Pr_2(CO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (г).

на дифрактограммах продуктов прокаливания $Tm_2(CO_3)_3 \cdot 3,5H_2O$, $Pr_2(CO_3)_3 \cdot 2H_2O$ и $Tm_2(CO_3)_3 \cdot Pr_2(CO_3)_3 \cdot 6H_2O$, представленных на рис. 3.

Согласно данным остаточных концентраций (рис. 1) следует, что за эквивалентной точкой с увеличением содержания карбоната калия образуются осадки переменного состава. Процесс растворения карбоната тулия начинается при $n=3$, в связи с чем в равновесных растворах концентрация ионов тулия постепенно увеличивается, и при значении $n=9,2$ они полностью переходят в раствор, а карбонат празеодима при этом количественно остается в твердой фазе.

Растворимость карбоната тулия в избытке осадителя связана с образованием растворимого комплексного карбоната. Согласно данным химического анализа, состав указанной соли отвечает формуле $K_3[Tm(CO_3)_3] \cdot 3H_2O$, для которого найдено, %: К — 23,12; Тм — 32,82; CO_3^{2-} — 34,91; H_2O — 9,15; вычислено, %: К — 22,55; Тм — 32,47; CO_3^{2-} —

—34,60; H_2O —10,38. $K_3[Tm(CO_3)_3] \cdot 3H_2O$ является кристаллическим веществом, что подтверждается рентгенографическим анализом.

В системе, начиная с $n=10$, в равновесных растворах появляются ионы празеодима, количество которых постепенно увеличивается, и лишь при $n=25$ карбонат празеодима полностью растворяется. Раз-

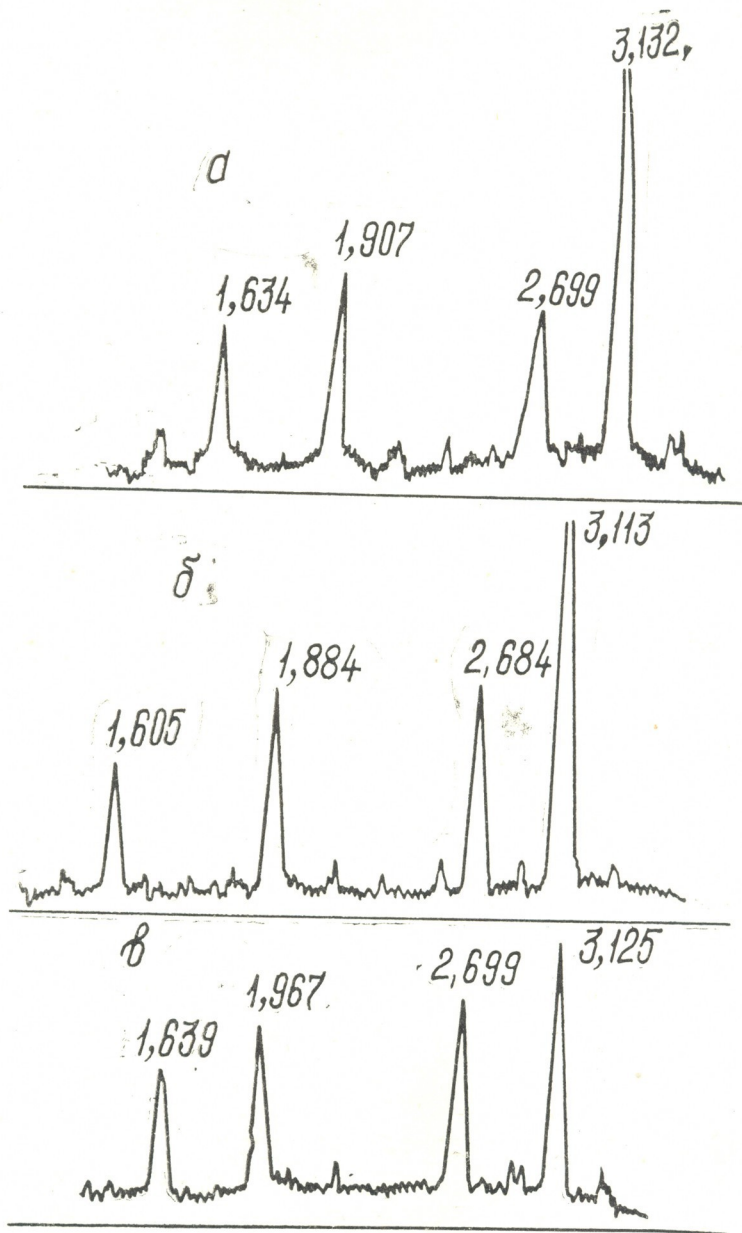


Рис. 3. Дифрактограммы $Tm_2O_3 \cdot n$ (а), Pr_6O_{11} (б) и $Tm_2O_3 \cdot Pr_6O_{11}$ (в).

личие в растворимости карбонатов тулия и празеодима в избытке осадителя послужило поводом для разработки карбонатного метода разделения тулия и празеодима. Ниже приводится описание этого метода.

0.2 г смешанного карбоната помещают в стакан емкостью 100—150 мл, добавляют 100 мл воды. Для их растворения приливают соляную кислоту до слабокислой реакции по метилоранжу, раствор нагревают и

170

по окончании выделения пузырьков углекислого газа вводят 16-ти кратный избыток 20% раствора карбоната калия. В указанных условиях тулий переходит в раствор в виде тулината калия $K_3[Tm(CO_3)_3]$, а празеодим количественно остается в твердой фазе. После двухчасового отстаивания раствор фильтруют через плотный фильтр (синяя лента), осадок промывают 1%-ным раствором карбоната калия, переносят в стакан емкостью 100—150 мл, добавляют воду до объема 100 мл и для разложения осадка смесь подкисляют соляной кислотой. После прекращения выделения CO_2 раствор нейтрализуют аммиаком до слабокислой реакции и затем определяют празеодим оксалатным методом.

Таблица 1

Отделение тулия от празеодима

Взято, г		Найдено, г	
Tm	Pr	Tm	Pr
0,0860	0,0080	0,0861	0,0080
,	0,0120	0,0862	0,0118
,	0,0180	0,0859	0,0180
,	0,0250	0,0857	0,0260
,	0,0500	0,0858	0,0520
,	0,0580	0,0857	0,0590
,	0,0750	0,0258	0,0770
,	0,0810	0,0859	0,0820
,	0,0950	0,0859	0,0810

Фильтрат, содержащий $K_3[Tm(CO_3)_3]$, подкисляют соляной кислотой и при нагревании разрушают указанный комплекс, после чего тулий также определяют оксалатным методом.

Разделение тулия и празеодима карбонатным методом подтверждено данными спектрального анализа. В осадках прокаленного оксида тулия обнаружены лишь следы примеси празеодима.

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

Поступило 25.02.1987

ბ. მზარაუღიშვილი, ვ. ნათიძე

თულის მისი უარყოფილი კარბონატების სინთეზი და კვლევა

რეზიუმე

ფიზიკურ-ქიმიური კვლევის მეთოდებით შესწავლილია თულისისა და პრაზეოდიმის კარბონატების ერთდროული დალევის პროცესი.

დადგენილია, რომ $Tm(NO_3)_3 - Pr(NO_3)_3 - K_2CO_3 - H_2O$ სისტემაში ურთიერთქმედების დროს თანმიმდევრულად წარმოიქმნება ნაერთები: $Tm_2(CO_3)_3 \cdot Pr(OH)_{0,6}(CO_3)_{1,2} \cdot 2H_2O$, $Tm_2(CO_3)_3 \cdot Pr_2(CO_3)_3 \cdot 6H_2O$ და $K_3[Tm(CO_3)_3] \cdot 3H_2O$.

მიღებული ნაერთების ინდივიდუალობა დადასტურებულია ქიმიური, თერმული და ინფრაწითელი სპექტროსკოპული ანალიზის მეთოდებით.

დადგენილია თულისისა და პრაზეოდიმის კარბონატების სხვადასხვა სხნადობა ჭარბ დამლექავში, რაც საფუძვლად დაედო მათი დაცულების კარბონატული მეთოდის შემუშავებას.

SYNTHESIS AND STUDY OF MIXED THULIUM CARBONATES

Summary

Coprecipitation process of thulium and praseodymium carbonates has been studied by physicochemical methods of investigation.

It has been established that the interaction of the carbonates in $Tm(NO_3)_3 - Pr(NO_3)_3 - K_2CO_3 - H_2O$ system results in successive formation of $Tm_2(CO_3)_3 \cdot Pr(OH)_{0,6}(CO_3)_{1,2} \cdot 2H_2O$, $Tm_2(CO_3)_3 \cdot Pr_2(CO_3)_3 \cdot 6H_2O$ and $K_3[Tm(CO_3)_3] \cdot 3H_2O$.

The individuality of the obtained products was confirmed by chemical thermogravimetric and IR spectral methods of analysis.

The difference in solubility of thulium and praseodymium carbonates in the excess of precipitant was established on the grounds of which the carbonate method of their separation was worked out.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Мзареулишвили Н. В., Натидзе В. П. В сб.: Исследования в области химии комплексных и простых соединений некоторых переходных металлов, Тбилиси: «Мецниереба», 1970, 170.
2. Имнадзе Р. А., Мзареулишвили Н. В., Лагидзе Н. И. Сообщения АН ГССР, 1982, 106, I, 62.
3. Мзареулишвили Н. В., Натидзе В. П., Давиташвили Е. Г. Сообщения АН ГССР, 1984, 15, I, 81.



УДК 546.185.662.711

Н. А. ДЖАБИШВИЛИ, Л. Н. ҚАРГАРЕТЕЛИ, М. В. ЛАНДИЯ

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕШАННЫХ ОРТОФОСФАТОВ ГАДОЛИНИЯ И МАРГАНЦА

С научной и практической точек зрения представляется интересным изучение закономерностей образования сложных по составу фосфатных соединений, исследование их свойств и построение фазовых диаграмм соответствующих систем.

Ранее нами было изучено взаимодействие ионов La^{3+} , Ni^{2+} , PO_4^{3-} и $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ [1] методом остаточных концентраций. Доказано, что при взаимодействии этих ионов выпадают труднорастворимые осадки различного состава.

Представляется логичным дальнейшее развитие химии фосфатов РЗЭ по пути изучения возможности образования тройных фосфатов.

В литературе имеются данные по изучению взаимодействия ионов Gd^{3+} , PO_4^{3-} , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ [2—4], а также Mn^{2+} и PO_4^{3-} [5—7], по данным которых при взаимодействии этих ионов выделяются средние и смешанные соли разного состава.

Настоящая работа посвящена синтезу и изучению некоторых свойств тройных фосфатов Gd^{3+} , Mn^{2+} и M^+ (где $\text{M} = \text{Na}^+$, K^+ , NH_4^+).

Основным методом исследования был метод остаточных концентраций (МОК). В качестве исходных веществ брали нитраты гадолиния, марганца, ортофосфаты калия, натрия и аммония квалификации х.ч.

Для исследования систем готовились смеси, в которых при постоянном исходном содержании $\text{Gd}^{3+} = \text{Mn}^{2+} = 0,0125$ г-ион/л количество фосфат-иона изменялось в широких пределах концентрации, и соотношение PO_4^{3-} ($\text{Gd}^{3+} + \text{Mn}^{2+}$), обозначаемое в дальнейшем через n , постепенно увеличивалось. Объем смеси во всех случаях равнялся 100 мл.

Для предотвращения окисления Mn^{2+} во все системы за исключением аммонийной вводились малые количества гидросиламина.

После шестичасового перемешивания смесей при 25° , в равновесном растворе определялись количества не выпавших в осадок ионов Gd^{3+} , Mn^{2+} и PO_4^{3-} . По данным анализа растворов, предварительно устанавливался состав выделенных соединений. В нужных случаях анализировали твердые фазы, которые отжимали под прессом и сушили на воздухе до получения постоянной массы.

В табл. 1 приведены результаты исследования систем $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 - \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 - \text{M}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ (где $\text{M} = \text{Na}^+$, K^+ , NH_4^+). По данным анализов жидких и твердых фаз, реакции протекают по стадиям. В первой стадии реакции во всех трех системах при $n = 0,5$ образуется трехводный фосфат гадолиния $\text{GdPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, для которого:

найдено, %: $\text{Gd}^{3+} - 50,67$; $\text{PO}_4^{3-} - 30,58$; $\text{H}_2\text{O} - 18,75$;

вычислено, %: $\text{Gd}^{3+} - 51,34$; $\text{PO}_4^{3-} - 31,00$; $\text{H}_2\text{O} - 17,63$.

При дальнейшем увеличении n (0,84) в системе с натрием, выделяется осадок следующего состава: $4\text{GdPO}_4 \cdot \text{NaMnPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, найдено, %: Gd^{3+} — 44,30; Mn^{2+} — 4,10; Na^+ — 2,18; PO_4^{3-} — 33,66; H_2O — 15,76;
 вычислено, %: Gd^{3+} — 44,99; Mn^{2+} — 3,93; Na^+ — 1,65; PO_4^{3-} — 33,96; H_2O — 15,45.

Дальнейшее увеличение концентрации осадителя приводит к изменению состава осадка, количество NaMnPO_4 увеличивается, и при $n=1,0$ получается соединение $3\text{GdPO}_4 \cdot 2\text{NaMnPO}_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, процентный состав которого следующий:

найдено, %: Gd^{3+} — 36,93; Mn^{2+} — 8,49; Na^+ — 2,87; PO_4^{3-} — 36,37; H_2O — 15,34,
 вычислено, %: Gd^{3+} — 36,27; Mn^{2+} — 8,45; Na^+ — 3,54; PO_4^{3-} — 36,51; H_2O — 15,22.

Таблица 1

Данные по растворимости в системе
 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 - \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 - \text{M}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ (25°)
 (постоянное содержание $\text{Gd}^{3+} = \text{Mn}^{2+} = 0,0125$ г-ион/л)

В исходной смеси		Найдено в растворе			Найдено в осадке			PO_4^{3-} $\text{Gd}^{3+} + \text{Mn}^{2+}$ в осадке	Состав твердой фазы
n	PO_4^{3-} г-ион/л · 100	г-ион/л · 100							
		Gd^{3+}	Mn^{2+}	PO_4^{3-}	Gd^{3+}	Mn^{2+}	PO_4^{3-}		
$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 - \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 - \text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$									
0,5	1,25	—	1,25	—	1,25	—	—	1,0	$\text{GdPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
0,84	2,10	—	0,48	—	1,25	0,77	2,10	1,0	$4\text{GdPO}_4 \cdot \text{NaMnPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
1,0	2,5	—	—	—	1,25	1,25	2,50	1,0	$3\text{GdPO}_4 \cdot 2\text{NaMnPO}_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
1,67	4,18	—	—	1,70	1,25	1,25	2,48	1,0	} $\text{GdPO}_4 \cdot \text{NaMnPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
4,0	10,0	—	—	7,59	1,25	1,25	2,50	1,0	
6,0	15	—	—	12,48	1,25	1,25	2,52	1,0	
10,0	25	—	—	22,50	1,25	1,25	2,50	1,0	
$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 - \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 - \text{K}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$									
0,5	1,25	—	1,25	—	1,25	—	1,25	1,0	$\text{GdPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
0,84	2,10	—	0,42	—	1,25	0,83	2,10	1,0	$7\text{GdPO}_4 \cdot \text{KMnPO}_4 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$
1,0	2,5	—	—	—	1,25	1,25	2,50	1,0	$3\text{GdPO}_4 \cdot 2\text{KMnPO}_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
1,67	4,18	—	—	1,64	1,25	1,25	2,54	1,0	} $\text{GdPO}_4 \cdot \text{KMnPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
4,0	10,0	—	—	7,48	1,25	1,25	2,52	1,0	
6,0	15	—	—	12,50	1,25	1,25	2,50	1,0	
0,0	25	—	—	22,50	1,25	1,25	2,50	1,0	
$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 - \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 - (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$									
0,5	1,25	—	1,25	—	1,25	—	1,25	1,0	$\text{GdPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
0,84	2,10	—	0,95	0,60	1,25	0,30	1,50	1,0	$3\text{GdPO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{MnPO}_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
1,0	2,5	—	—	0,06	1,25	1,25	2,44	1,0	$3\text{GdPO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{MnPO}_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
1,67	4,18	—	—	1,68	1,25	1,25	2,50	1,0	} $\text{GdPO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{MnPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
4,0	10,0	—	—	7,49	1,25	1,25	2,51	1,0	
6,0	15	—	—	12,47	1,25	1,25	2,53	1,0	
10,0	25	—	—	22,50	1,25	1,25	2,50	1,0	

Формирование осадка заканчивается при $n=1,67$, и получается соединение $\text{GdPO}_4 \cdot \text{NaMnPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Дальнейшее увеличение концентрации осадителя не приводит к изменению в осадке. Для этого со-

единения найдено, %: Gd^{3+} —28,33; Mn^{2+} —10,38; Na^+ —4,65; PO_4^{3-} —34,93
 H_2O —22,71;

вычислено, %: Gd^{3+} —28,53; Mn^{2+} —9,97; Na^+ —4,17; PO_4^{3-} —34,46;
 H_2O —22,86;

Реакция взаимодействия нитратов гадолиния и марганца с орто-фосфатом калия протекает в какой-то мере иначе (табл. 1). В начале реакции при $n=0,5$ образуется средний фосфат гадолиния, химический состав которого приведен выше.

Дальнейшее увеличение n до 0,84 приводит к выделению осадка следующего состава $7GdPO_4 \cdot KMnPO_4 \cdot 30H_2O$

найдено, %: Gd^{3+} —45,85; Mn^{2+} —2,14; K^+ —2,06; PO_4^{3-} —29,93;
 H_2O —22,02;

вычислено, %: Gd^{3+} —44,11; Mn^{2+} —2,20; K^+ —1,57; PO_4^{3-} —30,45;
 H_2O —21,64; При $n=1,0$ выделяется $3GdPO_4 \cdot KMnPO_4 \cdot 7H_2O$ для которого

найдено, %: Gd^{3+} —36,72; Mn^{2+} —7,71; K^+ —4,95; PO_4^{3-} —36,54,
 H_2O —14,08;

вычислено, %: Gd^{3+} —35,39; Mn^{2+} —8,24; K^+ —5,87; PO_4^{3-} —35,62;
 H_2O —14,85. В этой системе, как и в предыдущей, при $n=1,67$ получается соединение $GdPO_4 \cdot KMnPO_4 \cdot 7H_2O$, для которого

найдено, %: Gd^{3+} —27,80; Mn^{2+} —9,92; K^+ —7,65; PO_4^{3-} —33,13;
 H_2O —21,5;

вычислено, %: Gd^{3+} —27,72; Mn^{2+} —9,69; K^+ —6,89; PO_4^{3-} —33,48;
 H_2O —22,20, и состав которого не меняется при увеличении концентрации осадителя.

В системе $Gd(NO_3)_3—Mn(NO_3)_2—(NH_4)_3PO_4—H_2O$ реакция взаимодействия протекает подобно системе с Na_3PO_4 (табл. 1). В этой системе при $n=0,5$ получается $GdPO_4 \cdot 3H_2O$, при $n=0,84—3GdPO_4 \cdot NH_4MnPO_4 \cdot 11H_2O$, для которого

найдено, %: Gd^{3+} —41,85; Mn^{2+} —5,27; NH_4^+ —1,53; PO_4^{3-} —34,20;
 H_2O —17,15;

вычислено, %: Gd^{3+} —42,02; Mn^{2+} —4,89; NH_4^+ —1,60; PO_4^{3-} —33,83;
 H_2O —17,63, а при $n=1,0$;

найдено, %: Gd^{3+} —36,85; Mn^{2+} —8,31; NH_4^+ —2,91; PO_4^{3-} —36,37;
 H_2O —15,56;

вычислено, %: Gd^{3+} —36,55; Mn^{2+} —8,51; NH_4^+ —2,79; PO_4^{3-} —36,79;
 H_2O —15,34.

В этой системе, как и в предыдущих, при $n=1,67$ получается осадок $GdPO_4 \cdot NH_4MnPO_4 \cdot 7H_2O$, состав которого в дальнейшем при увеличении n не меняется. Процентный состав этого соединения следующий:

найдено, %: Gd^{3+} —28,98; Mn^{2+} —10,32; NH_4^+ —3,05; PO_4^{3-} —35,04;
 H_2O —22,61;

вычислено, %: Gd^{3+} —28,79; Mn^{2+} —10,06; NH_4^+ —3,30; PO_4^{3-} —34,77;
 H_2O —23,07.

Все выделенные соединения, кроме $GdPO_4 \cdot 3H_2O$, в исходном состоянии рентгеноаморфны, а средний фосфат гадолиния имеет гексагональную модификацию, что совпадает с литературными данными [3].

Изучены термографические свойства выделенных соединений.

Термическое разложение среднего фосфата гадолиния и двойной соли с натрием в общей форме совпадают с литературными данными [2], поэтому их не приводим.

Как видно из дериватограммы $\text{GdPO}_4 \cdot \text{KMnPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1), происходит ступенчатая дегидратация, чему соответствуют эндоэффект на кривой нагревания при 120° и изменение на ДГТ при 120 и 320° . Наряду с дегидратацией при 320° происходит кристаллизация соли, чему соответствует экзоэффект, который перекрывает эффект дегидра-

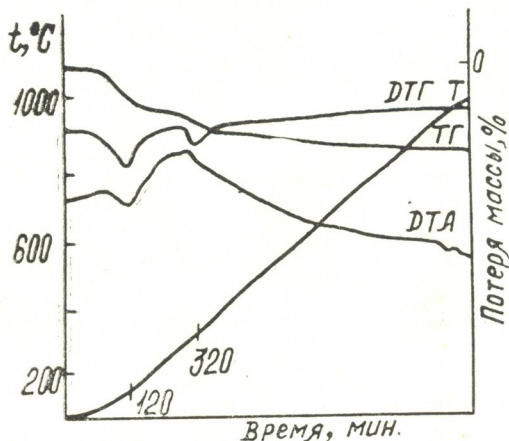


Рис. 1. Дериватограмма $\text{GdPO}_4 \cdot \text{KMnPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

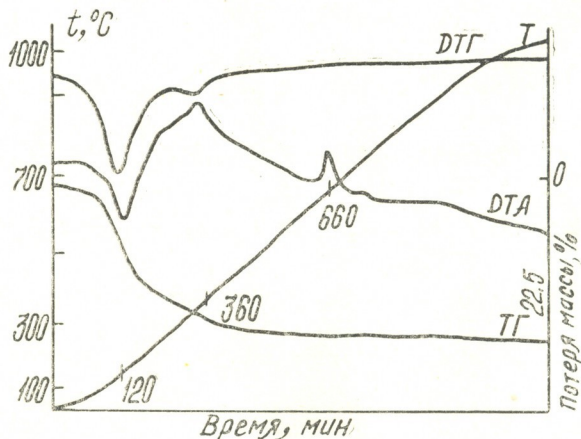


Рис. 2. Дериватограмма $3\text{GdPO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{MnPO}_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$

тации. Остальная часть кристаллизационной воды (5,66%) теряется постепенно, без каких-либо эффектов на кривой нагревания.

На рис. 2 приведена дериватограмма $3\text{GdPO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{MnPO}_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$. При нагревании этой соли происходит тоже ступенчатая дегидратация при 120 и 360° ; наряду с дегидратацией происходит выделение и окисление аммиака, которому соответствует экзоэффект при 360° , а экзоэффект при 660° соответствует кристаллизации безводного продукта.

На кривой нагревания $\text{GdPO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{MnPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (рис. 3) отмечаются два эндоэффекта при 100° и 280° , которые соответствуют ступен-

ჩათი დეჰიდრატაციი და წყლის გამოყოფის პროცესში, რომელიც ხდება 200° (ექსოეფექტი გრაფიკულ ნაგავში). მეორე ექსოეფექტი 360° შეესაბამება კრისტალიზაციას ნაგავის ნაგავის. დარჩენილი ნაგავის კრისტალიზაციის წყალი (6,45%) ნაგავის ნაგავის.

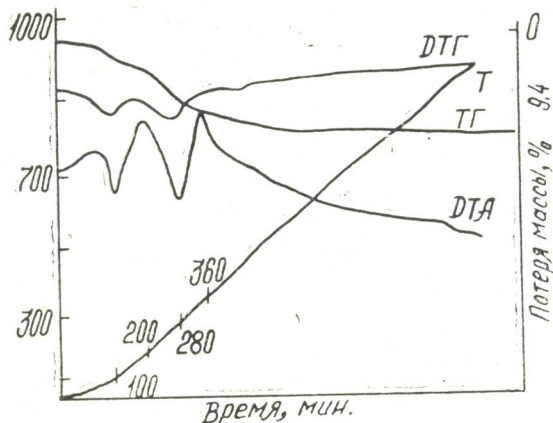


Рис. 3. Дериватограмма $GdPO_4 \cdot NH_4MnPO_4 \cdot 7H_2O$

Данные хроматографического анализа выделенных соединений и продуктов их нагревания показывают, что все соли, за исключением аммонийных солей, содержат только ортофосфат-ионы, а в аммоний-содержащих солях при нагревании до 350° наряду с ортофосфат-ионами появляются и пирофосфат-ионы. Конечные продукты нагревания содержат только пирофосфат-ион.

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

Поступило 20.02.1987

ბ. ჯაბიშვილი, ლ. კარგარეთელი, მ. ლანდო

ბადლინიუმისა და მანგანუმის შერეული ორთოვოსფატების
სინთეზი და კვლევა

რეზიუმე

ნარჩენ კონცენტრაციითაა მეთოდით შესწავლილია სისტემები: $Gd(NO_3)_3 - Mn(NO_3)_2 - M_3PO_4 - H_2O$, (სადაც $M = Na^+, K^+, NH_4^+$). დადგენილია, რომ Gd^{3+} , Mn^{2+} და PO_4^{3-} იონების ურთიერთქმედებისას გამოიყოფა შემდეგი სახის საშუალო და ორმაგი ფოსფატები: $GdPO_4 \cdot 3H_2O$; $4GdPO_4 \cdot NaMnPO_4 \cdot 12H_2O$; $3GdPO_4 \cdot 2NaMnPO_4 \cdot 11H_2O$; $7GdPO_4 \cdot KMnPO_4 \cdot 3H_2O$; $3GdPO_4 \cdot 2KMnPO_4 \cdot 11H_2O$; $3GdPO_4 \cdot NH_4MnPO_4 \cdot 11H_2O$; $3GdPO_4 \cdot 2NH_4MnPO_4 \cdot 11H_2O$; $GdPO_4 \cdot MMnPO_4 \cdot 7H_2O$.

მიღებული ნაერთები შესწავლილია ქიმიური, თერმოგრაფიული, ქაღალდის ქრომატოგრაფიული და რენტგენოგრაფიული ანალიზის მეთოდებით.

THE SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF GADOLINIUM AND
 MANGANESE DOUBLE ORTHOPHOSPHATES

Summary

The systems $Gd(NO_3)_3-Mn(NO_3)_2-M_3PO_4-H_2O$, (where M is Na^+ , K^+ , and NH_4^+), have been studied by residual concentration method.

While the interaction of Gd^{3+} , Mn^{2+} and PO_4^{3-} ions the following types of normal and double phosphates were formed: $GdPO_4 \cdot 3H_2O$; $4GdPO_4 \cdot NaMnPO_4 \cdot 12H_2O$; $3GdPO_4 \cdot 2NaMnPO_4 \cdot 11H_2O$; $7GdPO_4 \cdot KMnPO_4 \cdot 3H_2O$; $3GdPO_4 \cdot 2KMnPO_4 \cdot 11H_2O$; $3GdPO_4 \cdot NH_4MnPO_4 \cdot 11H_2O$; $3GdPO_4 \cdot 2NH_4MnPO_4 \cdot 11H_2O$; $GdPO_4 \cdot MMnPO_4 \cdot 7H_2O$.

The obtained products were studied by chemical, thermographic, paper chromatographic and X-ray methods.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Давиташвили Е. Г., Джабишвили Н. А., Ландия М. В., Каргаретели Л. Н. Тезисы докладов шестой всесоюзной конференции по фосфатам «Фосфаты-84», Алма-Ата, 1984, с. 587.
2. Петушкова С. М., Тананаев И. В., Ж. неорган. химии, 1963, 8, 5, 1064—1069.
3. Кузнецов В. Г., Петушкова С. М., Тананаев И. В. Ж. структ. химии, 1964, 5, 3, 397—403.
4. Петушкова С. М. Канд. диссерт., М., 1964.
5. Голощاپов М. В., Мартыненко Б. В., Торгашин Ю. Т., Ж. неорган. химии, 1970, 15, 3, 670—673.
6. Мартыненко Б. В., Голощاپов М. В., Торгашин Ю. Т. Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 1974, 7, 7, 1200—1204.
7. Мартыненко Б. В. Автореф. канд. диссертации, Воронеж, 1973.

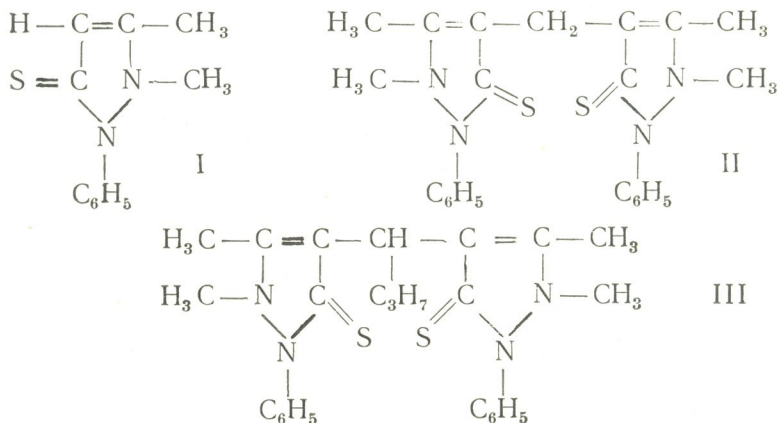


УДК 546.94:547.77:542.61

Д. И. АНДЖАПАРИДЗЕ, В. К. АКИМОВ

ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСМИЯ С ПОМОЩЬЮ ТИОПИРИНА

В последние годы большое практическое применение нашли новые органические реагенты—1-фенил-2,3-диметилпиразолон-5 (тиопирин) (I), дитиопирилметан (II) и пропилдитиопирилметан (III).



Указанные реагенты хорошо растворяются в минеральных и органических кислотах, спиртах, ацетоне, хлороформе; не поглощают в видимой области спектра [1]. Тиопирин, дитиопирилметан и пропилдитиопирилметан проявляют в неводных средах свойства слабых оснований. Тиопирин и его производные образуют со многими элементами в зависимости от условий соединения $\text{Me}(\text{R})_m\text{X}_n$ (нейтральные или слабокислые растворы) или $(\text{R}\cdot\text{H})_{m-n}[\text{Me}_m\text{X}_n]$ (кислые растворы), где R—тиопирин или его производные, X—электроотрицательный лиганд.

Образующиеся соединения в ряде случаев обладают ценными аналитическими свойствами: мало растворимы в воде, хорошо экстрагируются органическими растворителями, часто комплексные соединения интенсивно окрашены.

Эти свойства комплексов успешно используются для гравиметрических, фотометрических методов определения, экстракционного разделения и концентрирования следов элементов.

Область применения платиновых металлов в современной технике постепенно расширяется, чем и объясняется большой интерес к аналитической химии этих металлов [2, 3].

Цель настоящей работы состояла в разработке нового экстракционно-фотометрического метода определения осмия (VIII) с помощью производных тиопиразолон.

По данным литературы комплексы осмия с тиопирином, дитиопирилметаном и пропилдитиопирилметаном в присутствии роданид-, перхлорат- или трихлорацетат-ионов полностью экстрагируются хлороформом [2]. Но экстракционно-фотометрический метод определения

осмия в присутствии роданид- или перхлорат-ионов в литературе не описан.

Экстракт комплексного соединения осмия с тиопирином в присутствии перхлорат-ионов окрашен в голубовато-зеленый цвет.

Оптическая плотность экстракта в случае дитиопирилметана значительно понижена по сравнению с оптической плотностью комплексов с тиопирином. Кривые светопоглощения хлороформных экстрактов комплексов имеют максимум: при 650 нм для комплекса с тиопирином и 670 нм — для комплекса с дитиопирилметаном.

Найдено, что 1,5—4N HCl — область оптимальной кислотности среды, где оптическая плотность хлороформного экстракта сохраняет максимальное значение.

Изучено влияние концентрации тиопирина и перхлорат-ионов на полное переведение осмия в комплексное соединение. Найдено, что для переведения 200 мкг осмия в комплекс достаточно добавить 1 мл 0,5N раствора HClO_4 и 2 мл 1%-ного раствора тиопирина.

Методом сдвига равновесия установлено соотношение $[\text{Os}] : [\text{тиопирин}] = 1:2$ и $[\text{Os}] : [\text{ClO}_4^-] = 1:2$. С другой стороны надо учесть, что при взаимодействии осмия (VIII) с тиопирином осмий восстанавливается до шестивалентного, а затем образует комплексный катион [2, 3].

На основе этого можно сделать вывод, что при взаимодействии осмия (VIII) с тиопирином и перхлорат-ионами образуется комплексное соединение — $[\text{OsO}_2(\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S})_2] (\text{ClO}_4)_2$.

Оптическая плотность хлороформного экстракта комплекса достигает максимального значения через 15—20 мин после экстрагирования и практически не изменяется в течение 2 ч.

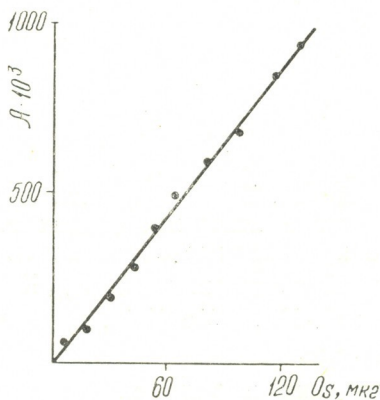


Рис. 1. Калибровочная кривая

Закон Бера соблюдается для 6—120 мкг осмия. Молярный коэффициент поглощения $\epsilon = 1,2 \cdot 10^4$.

На основе полученных данных был разработан экстракционно-фотометрический метод определения осмия.

Ход анализа: К водному раствору OsO_4 , содержащему 6—120 мкг Os, добавляют 2 мл 1%-го раствора тиопирина и 1 мл 0,5N раствора HClO_4 , затем добавляют 4 мл 6N HCl (для создания нужной кислотности), объем водной фазы доводят до 15 мл дистиллированной водой. Раствор встряхивают с 10 мл хлороформа. Оптическую плотность измеряют относительно чистого хлороформа на фотоэлектроколориметре марки ФЭК-56М ($l=1$ см, светофильтр № 9). На

основе полученных результатов была построена калибровочная кривая (рис. 1).

Содержание Os во взятой на анализ пробе определяют по построенной в тех же условиях калибровочной кривой.

Определению осмия разработанным нами экстракционно-фотометрическим методом не мешают 10—100-кратные количества Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ru^{4+} , Co^{2+} . Определению мешает Hg^{2+} . Результаты определения осмия в присутствии перечисленных выше ионов приведены в таблице 1.

Таблица 1

Экстракционно-фотометрическое определение осмия с помощью тиопирина в присутствии некоторых катионов (взято 100 мкг Os)

Введено, мг	Найдено Os, мкг	Ошибка		Введено, мг	Найдено Os, мкг	Ошибка	
		мкг	%			мкг	%
1,0 } 5,0 } 10,0 }	103,0 102,5 98,5	+3 +2,5 -1,5	3,0 2,5 1,5	1,0 } 5,0 } 10,0 }	102,0 100,0 98,0	+2,0 0 -2,0	2,0 0 2,0
1,0 } 5,0 } 10,0 }	100,0 101,0 102,0	+1,0 +2,0 +3,0	1,0 2,0 3,0	1,0 } 5,0 } 10,0 }	103,0 101,0 100,0	+3,0 +1,0 0	3,0 1,0 0
1,0 } 5,0 } 10,0 }	103,0 100,0 100,0	+3,0 0 0	3,0 0 0	1,0 } 5,0 } 10,0 }	100,0 100,0 101,0	0 0 +1	0 0 1,0

Таким образом, экстракционно-фотометрическое определение осмия с помощью тиопирина дает достаточно точные результаты.

Тбилисский государственный университет

Поступило 09.02.1987

დ. ანჯაფარიძე, ვ. აკიმოვი

ოსმიუმის მასტრაქციულ-ფოტომეტრიული განსაზღვრა
თიოპირინის გამოყენებით

რეზიუმე

პერქლორატ-იონების თანაობისას წარმოქმნილი ოსმიუმის კომპლექსი თიოპირინთან ხასიათდება შთაწექმის მოლური კოეფიციენტის მაღალი მნიშვნელობით. დადგენილია კომპლექსის წარმოქმნის ოპტიმალური პირობები. წონასწორობის გადახრის მეთოდით ნახულია თანაფარდობა $[\text{Os}] : [\text{თიოპირინი}] = 1:2$ და $[\text{Os}] : [\text{ClO}_4^-] = 1:2$. მოწოდებულია კომპლექსის სავარაუდო ფორმულა $[\text{OsO}_2(\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S})_2](\text{ClO}_4)_2$. მოწოდებულია 6—120 მკგ ოსმიუმის განსაზღვრის ექსტრაქციულ-ფოტომეტრიული მეთოდი.

D. I. ANJAPARIDZE, V. K. AKIMOV

EXTRACTION-PHOTOMETRIC DETERMINATION OF OSMIUM USING THIOPYRINE

Summary

The method of extraction-photometric determination of osmium using thiopyrine in the presence of perchlorate-ions has been worked out. The method makes it possible to determine 6—120 mkg of osmium.

It has been established that as a result of osmium interaction with thiopyrine and perchlorate ions a complex of the following composition is formed: $[\text{OsO}_2 (\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S})_2] (\text{ClO}_4)_2$

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Абрадушкин Ю. С., Акимов В. К., Анджапаридзе Д. И. Сообщения АН ГССР, 1975, 79, 1, 97—99.
2. Акимов В. К., Бусев А. И., Клиот Л. Я. Ж. аналит. химии, 1977, 32, 5, 1004—1008.
3. Аналитическая химия элементов. Сб.: Платиновые металлы, М., Наука, 1972, с. 32.



ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.64:539.3

Ш. А. САМСОНИЯ, В. Н. ШОГЕНОВ, Г. В. КОЗЛОВ, А. К. МИКИТАЕВ,
 И. М. АБРАМОВА, В. А. ВАСИЛЬЕВА

О СВЯЗИ МЕЖДУ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ
 И НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРОЙ ПЛЕНОЧНЫХ
 ОБРАЗЦОВ ТЕРМОСТОЙКИХ ПОЛИМЕРОВ

18847

Наличие различных функциональных групп в макромолекулярной цепи полимера, как и применение различных растворителей, может привести к получению контролируемых межмолекулярных контактов и, следовательно, направленному влиянию на процессы структурообразования. Цель настоящей работы — выявить характер превращений надмолекулярной структуры ряда термостойких полимеров под воздействием растворителей нескольких типов и установить корреляцию с изменением их физико-механических свойств.

Объектами исследования служили две группы пленочных образцов: пленки одной различались химическим строением повторяющегося звена полимеров [1], пленки другой — растворителем, используемым для их приготовления. Данные, характеризующие физико-механические свойства пленочных образцов, приведены в таблице. На

Таблица 1

Физико-механические свойства пленочных образцов исследуемых полимеров

№	Обозначение полимера	Растворитель	$E_{\text{ког}}$, кДж/мол	ρ , кг/м ³ × 10 ³	E, ГПа	$\sigma_{\text{в}}$, МПа	$\epsilon_{\text{в}}$	$\epsilon_{\text{р}}$
I	ХАЭТИК — — Диан	хлороформ	82,6	1,222	1,62	95,0	0,109	0,48
II	ХАЭТИК — — ЭОДХ	хлороформ	99,0	1,224	1,99	98,0	0,099	0,39
III	ХАЭТИК — — ФФ	хлороформ	99,3	1,219	2,28	103,0	0,098	0,13
Ia	ХАЭТИК — — Диан	дихлорэтан	82,6	1,223	1,86	89,6	0,089	0,37
Iб	ХАЭТИК — — Диан	тетрахлорэтан	82,6	1,200	1,99	83,8	0,071	0,08

рис. 1 представлены электронномикроскопические фотографии, снятые с поверхностей пленок исследуемых полимеров. Отличительной особенностью пленочных образцов I и II является наличие отдельных глобул (размером ~ 600 Å и 800 Å соответственно). В пленках III размер несколько больше (~ 1200 Å), и они расположены не столь равномерно, как в пленочных образцах I и II, образуя агломераты, состоящие из десятков и сотен глобул, причем в промежутках между агломератами отдельные глобулы практически не наблюдаются. Аналогичная тенденция существует и в рядах I, Ia и Ib, причем в пленках Ib агломераты сливаются по существу в единое це-

საქ. სსრ კ. 18847
 სს. სს. გვსაგმ.
 18847

лое. Нетрудно видеть, что между тенденцией в изменении надмолекулярной структуры (рис. 1) и характером изменения механических параметров (см. табл.) существует закономерная связь. Смысл ее заключается в том, что при переходе отдельных глобул к их агломератам возрастает модуль упругости E , а величины предела вынужденной эластичности σ_v (для ряда I, Ia и Ib), соответствующей σ_v деформации ϵ_v и деформации до разрушения ϵ_p , уменьшаются.

Для пленок I, II, III увеличение E можно связать с ростом энергии когезии $E_{\text{ког}}$ [2], характеризующей межмолекулярное взаимодействие (ММВ) в полимерах. Для пленок I, Ia и Ib величина $E_{\text{ког}}$, определенная по методике, предложенной в работе [3], одинакова

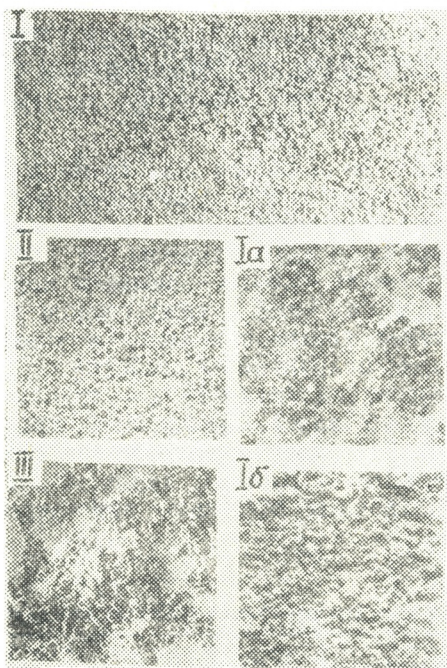


Рис. 1. Электронномикроскопические фотографии, снятые с поверхностей пленочных образцов исследуемых полимеров (в скобках указан растворитель, применяемый для приготовления пленок). I — ХАЭТИК-Диан (хлороформ); II — ХАЭТИК—ЭОДХ (хлороформ); III — ХАЭТИК — ФФ (хлороформ); Ia — ХАЭТИК-Диан (дихлорэтан); Ib — ХАЭТИК-Диан (тетрахлорэтан).

возрастание E можно объяснить армирующим эффектом глобул, представляющих собой более упорядоченную и более плотно упакованную часть полимера в матрице того же полимера, но с меньшей степенью упаковки. Известно [4], что процесс вынужденной эластичности осуществляется путем преодоления энергетических барьеров межмолекулярного происхождения. Исходя из этого, следовало бы ожидать симбатный характер изменения величин E и σ , что, однако, не подтверждается экспериментально. Известно также, что макроскопическая вынужденная эластичность реализуется при достижении некоторой конечной деформации ϵ_v . Это означает, что ММВ деформированного до ϵ_v полимера будет отличаться от ММВ того же полимера, но не подвергнутого деформации. Изменение в ММВ обусловлено сильным ангармонизмом ван-дер-ваальсовых связей [5], величину

которого можно охарактеризовать с помощью параметра Грюнайзена γ . В работе [6] показано, что между величинами γ и ϵ_B существует обратнопропорциональная зависимость.

Из данных таблицы следует, что при переходе от отдельных глобул к их агломератам ангармонизм межмолекулярных связей усиливается. Поскольку процесс вынужденной эластичности связан с преодолением барьеров ММВ, характеризуемых величиной $E_{кор}$, а ангармонизм межмолекулярных связей по существу характеризует степень

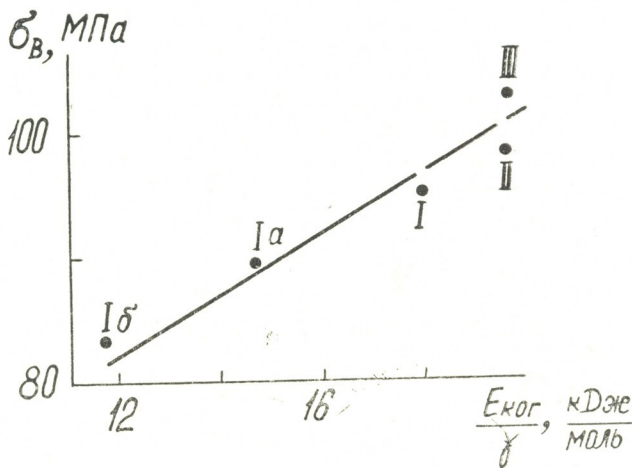


Рис. 2. Зависимость между пределом вынужденной эластичности (σ_B) и величиной, характеризующей межмолекулярное взаимодействие деформированного до ϵ_B полимера ($E_{кор}/\gamma$) (обозначения соответствуют обозначениям рис. 1.)

их ослабления, то имеются все основания для установления следующей корреляции (рис. 2): $\sigma_B = f(E_{кор}/\gamma)$. Таким образом, можно предположить, что величина E контролируется армирующим эффектом глобул, а процесс вынужденной эластичности — свойствами межглобулярной матрицы. Аналогичная точка зрения высказана в работе [7] для сшитых полимеров.

Анализ широкоугольных рентгеновских дифрактограмм пленочных образцов 1, Ia и 1б позволил сделать два вывода. Во-первых, независимо от того, какой использован растворитель для получения пленок, полимеры остаются аморфными, т. е. изменения механических свойств не связаны с появлением кристалличности. Во-вторых, неизменность положения максимума аморфного гало позволяет утверждать, что замена растворителя не способствует изменению расстояния между макромолекулами полимера [8]. Об этом свидетельствуют и данные о практически постоянной плотности ρ пленок 1, Ia и 1б (см. табл.). Можно предположить, что увеличение размера и объемной доли глобул происходит не за счет более плотной интегральной упаковки полимера, а связано с перераспределением плотности упаковки глобул и межглобулярной матрицы. Другими словами, чем больше объемная доля плотноупакованных глобул, тем более «рыхлой» становится межглобулярная матрица. Уменьшение плотности упаковки межглобулярной матрицы вероятней всего и вызывает усиление ангармонизма межмолекулярных связей, а это, в свою очередь, отражается на величинах σ_B и ϵ_B так, как описано выше.



Величина ϵ_p или, точнее, разности $\epsilon_p - \epsilon_B$ будет определяться энергией, затраченной на макроскопическую вынужденную эластичность или площадью под кривой $\sigma - \epsilon$, ограниченную значениями ϵ_B и ϵ_p . Если вернуться к предположению, что процесс вынужденной эластичности реализуется в межглобулярной матрице, то становится очевидным наличие корреляции между объемной долей межглобулярной матрицы и величиной ϵ_p (или $\epsilon_p - \epsilon_B$). Максимальной величиной $\epsilon_p - \epsilon_B$ обладают пленочные образцы I и II (отдельные глобулы), величина $\epsilon_p - \epsilon_B$ уменьшается для пленок III и Ia (агломераты глобул) и, наконец, для пленки Ib, где межглобулярная матрица практически не наблюдается, разность $\epsilon_p - \epsilon_B$ очень близка к нулю. Отметим, что отжиг поликарбоната приводит к увеличению размера глобул (что при их неизменном количестве означает уменьшение объемной доли межглобулярной матрицы) при постоянной плотности, а это, в свою очередь, вызывает значительное охрупчивание полимера [9]. Таким образом, независимо от того, каким путем достигается изменение объемной доли глобул в полимере (вариацией химического состава, способа приготовления, термообработкой), тенденция в изменении пластичности полимера остается неизменной.

В заключение отметим, что вышеизложенная концепция связи механических свойств полимера с его надмолекулярной структурой нуждается в уточнении и расширении для других классов полимеров.

Тбилисский государственный университет

Поступило 23.07.1986

Кабардино-Балкарский госуниверситет, г. Нальчик

ПО «Пластмассы», г. Москва

შ. სამსონია, ვ. შოგენოვი, გ. კოზლოვი, ა. მიკიტაევი, ი. აბრამოვი,
ვ. ვასილიევა

თერმორეზისტული პოლიმერული ანსკაების ნიშნულების ფიზიკურ-მექანიკური
თვისებებისა და ზემოლეკულურ სტრუქტურას შორის კავშირი

რეზიუმე

შესწავლილია ზოგიერთი თერმორეზისტული პოლიმერის ზემოლეკულური სტრუქტურის გარდაქმნის ხასიათი სხვადასხვა გამხსნელის არეში. ნაჩვენებია, რომ პოლიმერის ზემოლეკულური სტრუქტურის ცვლილების ხასიათსა და მექანიკური თვისებების ცვლილებას შორის არსებობს კანონზომიერი კავშირი.

SH. A. SAMSONYA, V. N. SHOGENOV, G. V. KOZLOV, A. K. MIKITAEV
I. M. ABRAMOVA, V. A. VASILIEVA

ON RELATIONSHIP OF PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES AND
SUPERMOLECULAR STRUCTURE OF THERMORESISTANT POLYMERS

Summary

Physico-mechanical properties of the film samples of thermoresistant polymers being different by nature and sizes of supermolecular structure have been investigated. It is found, that elasticity modulus is controlled by globules reinforcing effect, whereas the process of forced elasticity-by interglobular matrix properties. It is supposed that an increase of the size and the volume of globules is not due to the denser integral packing of a polymer, but rather to the redistribution of globules packing density and the interglobular matrix.

ՄԹԵՐԱԹՅՈՒՆ — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Козлов Г. В., Кехарсаева Э. Р., Шогенов В. Н., Берикетов А. С., Хараев А. М., Микитаев А. К. Высокомол. соед., Б, 1986, т. 28, I, с. 3.
2. Микитаев А. К., Козлов Г. В., Шогенов В. Н. Пласт. массы, 1985, 2, с. 32.
3. Magso S., Bello A., Fatou J. Eur. Polimer J., 1981, v. 17, 1, p. 41
4. Песчанская Н. Н., Берштейн В. А., Степанов В. А. Физика твердого тела, 1978, т. 20, II, с. 3371.
5. Warfield R. W. Macromolec. Chem., 1974, 175, p. 3285
6. Шогенов В. Н., Козлов Г. В., Микитаев А. К. Тез. докл. региональной научно-технической конференции «Полимеры в сельском хозяйстве», Нальчик: КБГУ, 1985, с. 74.
7. Mijovic J., Koutsky J. A. Polimer, 1979, v. 20, 9, p. 1095
8. Овчинников Ю. К., Антипов Е. М., Маркова Г. С. Высокомол. соед., А, 1975, т. 17, 8, с. 1806.
9. Adam G. A., Cross A., Navard R. N. J. Mater. Sci., 1975, v. 10, 11, p. 1582

УДК 547.233

В. С. МГЕЛАДЗЕ, Н. Т. ЛОНГУРАШВИЛИ, Д. В. ЭДИБЕРИДZE,
 Г. Г. ЧИРАКАДZE

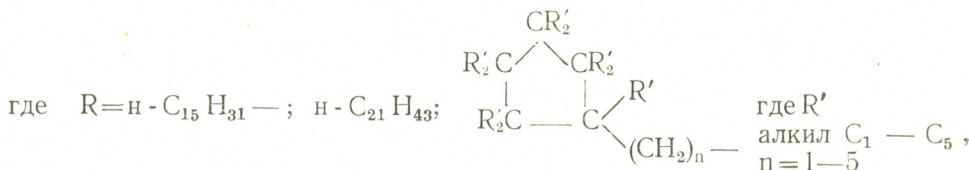
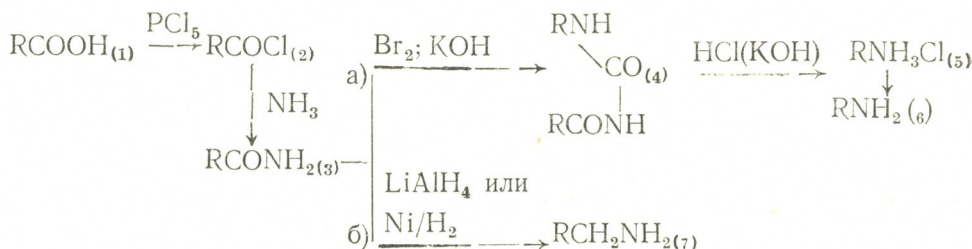
СИНТЕЗ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ НАСЫЩЕННЫХ АМИНОВ

Амины широко используются в органическом и биорганическом синтезе. На их основе получают полиамидные волокна, ядохимикаты, лекарственные препараты, витаминизирующие средства, дезэмульгаторы и др. Представляет интерес использование аминов в синтезе синтетических красителей [1].

Синтез аминов осуществляется различными методами, из которых наибольшее практическое значение имеют реакции алкилирования аммиака и аминов, восстановления различных азотсодержащих соединений, внутримолекулярных перегруппировок, включающих миграцию алкильного радикала к электродефицитному атому азота. Однако высокомолекулярные амины, как правило, получаются с низкими выходами [2].

Целью работы является модификация классических методов синтеза для получения высокомолекулярных насыщенных ациклических аминов с неразветвленной цепью из доступных жирных кислот и их промышленных смесей, а также циклических насыщенных аминов из нафтеновых кислот, выделяемых в качестве побочных смол в процессе нефтепереработки (смесь—асидол).

Синтез аминов осуществляли по схеме:



Состав и строение промежуточных и конечных продуктов синтеза определялись различными методами анализа, включающими ИК спектроскопию (UR-10), тонкослойную, колоночную и газо-жидкостную (Биохром 3100) хроматографию, элементный и функциональный анализ и др. [3, 4].

По схеме (а) амины № 1—3, 5—7 (таблица 1) получали из соответствующих карбоновых кислот, а 1-аминогептадекан — из стеариламида [5]. Нагреванием*) последовательно загружаемой смеси ами-

*) Время нагревания возрастает с увеличением молекулярной массы амидов.

Физико-химические константы синтезированных насыщенных аминов

№	Амин	М	Т кип, °С/мм рт. ст.		Т пл., °С		n _D ²⁰	Элементный анализ получено вычислено			Выход, % (а, б)
			эксперим.	литерат.*)	эксп.	лит.*)		эксп лит.*)	С, %	Н, %	
1	1 - аминотетрадекан	213,41	160—161/5	162/5	35—37	37—38,5	1,4380	78,92	14,52	6,68	75/72
							1,4382	78,80	14,64	6,56	
2	1 - аминопентадекан	227,44	148—149/4	153/5	33—35	35	1,4396	79,88	14,50	5,72	86/75
							1,4390	79,22	14,62	6,16	
3	1 - аминогексадекан	241,50	152—153/4	177/9	44—47	47	1,4431	79,84	14,44	6,01	82/72
							1,4414	79,59	14,61	5,80	
4	1 - аминогептадекан	255,49	159—160/4	150/2	46—49	49	1,4435	79,99	14,32	5,81	80/69
							1,4424	79,92	14,60	5,48	
5	1 - аминооктадекан	269,52	164—167/4	176/12	49—51	51	1,4388	91,10	14,41	5,45	75/70
							1,4402	90,22	14,59	5,20	
6	1 - аминононадекан	283,54	188—190/4	181/3	50—52	54	1,4423	81,21	14,33	5,04	72/70
							1,4410	80,49	14,57	4,94	
7	1 - аминогенэйкозан	326,05	240—241/7	217/3	65—69	67	—	81,32	14,21	4,68	68/62
								81,15	14,55	4,30	

*) [См 7]

да (0,06 М), брома (0,03 М) и 90 мл 5% раствора КОН получают алкилацилмочевину (4), при обработке которой концентрированной соляной кислотой выделяют солянокислый алкиламмоний. Индивидуальные амины выделяют в щелочной среде.

По схеме (б) к раствору LiAlH_4 (0,08М) в 70 мл абсолютного эфира при перемешивании добавляют амид карбоновой кислоты (0,05 М) в 50 мл абсолютного эфира и смесь кипятят в приборе с насадкой Сокслета в течение 4—15 ч*. После разрушения не вошедшего в реакцию LiAlH_4 и растворения гидроксида алюминия (ледяная вода и 10% серная кислота) амин экстрагируют эфиром и выделяют перегонкой под вакуумом.

Оптимальные условия синтеза аминов устанавливаются на основании данных тонкослойной хроматографии. В таблице 2 на примере образования 1-аминодекана приведены значения R_f для исходного, промежуточных и конечного продуктов (по схеме а и б, 13 и 11 ч соответственно).

Таблица 2

Значение R_f реагентов при синтезе 1-аминооктадекана

№	Кислота	Амид	Алкилацил-мочевина	Амин	Система бензол:ацетон	Схема
1	0,88	0,64	0,52	0,14	3:2	а
2	0,84	0,64	0,53	0,15	3:2	а
3	0,93	0,81	—	0,18	3:2	б
4	0,93	0,73	—	0,20	3:2	б
5	0,94	0,55	—	0,16	2:1	б

Константы синтезированных аминов приведены в таблице 1. В ИК спектрах всех синтезированных аминов имеются характерные для аминогрупп пики поглощения при частотах 3360—3370 см^{-1} (два

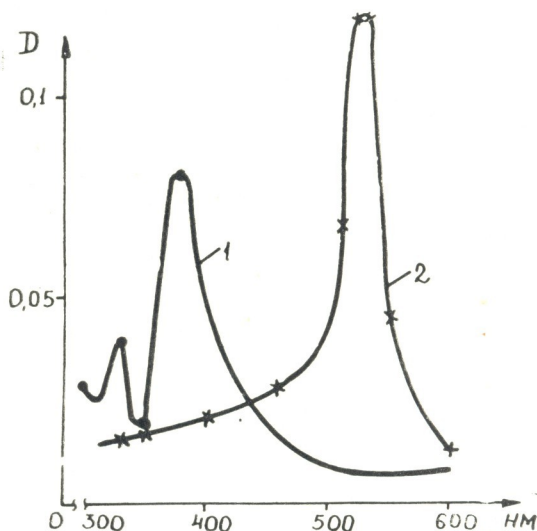


Рис. 1. Хроматограмма фракции асидола

максимума, обусловленные симметричными и антисимметричными колебаниями N—H связи) и 1640—1630 см^{-1} (максимум, обусловленный деформационными колебаниями N—H связи) [3]. У соответ-

ствующего амида имеется поглощение при частотах 1680 см^{-1} (поглощение на 1640 см^{-1} — отсутствует), а также при 3200 см^{-1} . У алкил-ацилмочевины деформационные колебания сдвинуты в область 1690 см^{-1} .

Представляет интерес синтез насыщенных циклических аминов из смесей свободных нафтеновых кислот, выделяемых из асидола (ГОСТ 13302-77).

Из оксида отгоняется фракция $T_{\text{кип}} 200\text{—}215^\circ\text{C}/6\text{ мм рт. ст.}$ Кислотно-основная эквивалентная масса смеси 80, средняя молекулярная масса — $240\text{—}260$ [8]. Для определения количества компонентов смеси карбоксильную группу переводят в сложноэфирную [9] и хроматографируют (1 колонки 4 м, носитель — Хроматон NAW—DMCS, жидкая фаза—Карбовакс 20 М, T исп. 210°C , T кол. 80°C , T дет. 150°C , V газа-носителя 35 мл/мин). Смесь содержит 7 компонентов (рис. 1).

Синтез аминов осуществлен по вышеописанной схеме (направление а). Данные элементного анализа, ИК спектры подтверждают образование аминов. Хроматограмма смеси аминов содержит семь пиков, что указывает на превращение всех кислот в соответствующие амины.

Грузинский политехнический институт
им. В. И. Ленина

Поступило 29.12.1986

З. მგელაძე, ნ. ლონგურაშვილი, დ. ედიბერიძე, გ. შირაკაძე

მაღალმოლეკულური ნაჯერი ამინების სინთეზი

რეზიუმე

აღწერილია ნაჯერი $C_{15}\text{—}C_{21}$ ამინების სინთეზი შესაბამისი ამიდების აღდგენისა და გადაჯგუფების რეაქციებით (ალკილაცილშარდოვანას, როგორც შუალედური პროდუქტის, წარმოქმნით).

მიღებულია ციკლური ამინების ნარევი ასიდოლიდან. ამინები წარმოიქმნებიან მაღალი გამოსავლით და ხასიათდებიან მაღალი სისუფთავით.

V. S. MGELADZE, N. T. LONGURASHVILI, D. V. EDIBERIDZE, G. G. CHIRAKADZE

SYNTHESIS OF SATURATED HIGH-MOLECULAR AMINES

Summary

Saturated amines $C_{15}\text{—}C_{21}$ have been synthesized from the corresponding amides of carboxylic acids by reactions of reduction and rearrangement accompanied by formation of alkylacylurea. The mixture of cyclic amines has been synthesized from the fraction isolated from acidole.

The synthesis is characterized by a high yield, while the amines are characterized by high purity.



1. Ullmans Encyklopadie der technischen Chemic Verlag Chemic, 1976, В. 11, р. 447—452
2. Общая органическая химия (ред. И. Сазерленд, перев. с англ.), М.: Химия, 1982, т. 3, с. 11—81.
3. Комерс Р., Крейчи М. Газовая хроматография. В кн.: Лабораторное руководство по хроматографическим и смежным методам (ред. Микеш О., перев. с англ.), М.: Мир, т. II, 1982, с. 553—643.
4. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: ИЛ, 1963, с. 355—371.
5. Vogel A. A. Textbook of Practical Organic Chem., N. Y., Longmass, 1963, 3—Ed., р. 413—426
6. Органикум. Практикум по органической химии (перев. с нем.), М.: Мир, 1979, т. 2, с. 190—192.
7. Физические константы алфатических аминов. Сост. Ээк М. Х., Кууск А. Э., Талли, 1983, с. 2—10.
8. Мазор Л. Методы органического анализа. М.: Мир, 1986, с. 473.

УДК 665.7.033.28(479.22)

В. Ф. КАМБЯНОВ, Б. Г. КУПРАШВИЛИ, А. К. ЛЕБЕДЕВ, П. П. СИВИРИЛОВ

СТРУКТУРНО-ГРУППОВОЙ АНАЛИЗ СМОЛИСТО-АСФАЛЬТЕНОВЫХ ВЕЩЕСТВ НЕФТЕЙ ГРУЗИИ

Комплексное использование данных об элементном и функциональном составе, средних молекулярных массах и результатов количественной радиоспектрометрии позволяет расчетным путем получить дополнительные углубленные сведения о строении молекул нефтяных компонентов. Приведенные в предыдущем сообщении [1] материалы исследования высокомолекулярных соединений (ВМС) из самгорской, норийской и сунсинской нефтей дают возможность провести структурно-групповой анализ.

Для уменьшения влияния ассоциации молекул асфальтенов и смол на количественные характеристики их спектров ПМР, описанные в [1] результаты интегрирования спектров, снятых при различных концентрациях веществ в растворах, экстраполированы нами к бесконечному разбавлению в соответствии с рекомендациями [2]. Скорректированные таким образом данные по среднему распределению протонов в молекулах сведены в табл. 1, где N_a — количество

Таблица 1

Среднее распределение протонов в молекулах асфальтенов и смол по данным спектрометрии ПМР

№№ пп.	Продукты	Доля протонов, %					Количество протонов в средней молекуле					Всего
		H'_a	$H'_{нас}$	H'_α	H'_β	H'_γ	N_a	$N_{нас}$	N_α	N_β	N_γ	
ВМС из самгорской нефти												
1	Асфальтены	20	80	19	46	15	19,6	78,5	18,6	45,2	14,7	98,1
2	Смолы I	16	84	11	52	21	10,7	55,9	7,3	34,6	14,0	66,6
3	Смолы II	13	87	25	49	13	6,0	39,9	11,5	22,4	6,0	45,9
ВМС из норийской нефти												
4	Асфальтены	16	84	22,5	46,5	15	13,8	72,8	19,5	40,3	13,0	86,6
5	Смолы I	18	82	16	50	16	8,3	37,8	7,4	23,0	7,4	46,1
6	Смолы II	18	82	18	48	16	7,1	32,6	7,1	19,1	6,4	49,7
7	Остаток > 350	14	86	16	43	27	6,5	39,8	7,4	19,9	12,5	46,3
ВМС из сунсинской нефти												
8	Асфальтены	15	85	25	46	14	18,5	104,9	30,9	56,7	17,3	123,4
9	Смолы	11	89	14	45	30	7,9	63,7	10,0	32,2	21,5	71,6

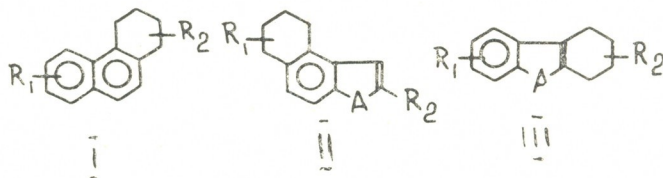
незамещенных протонов в ароматических ядрах и $N_{нас}$ — общее количество атомов Н в насыщенных структурах; последнее складывается из количества протонов в группах CH_3 , CH_2 и CH , находящихся в α -положениях к ароматическим ядрам, карбонильным функциональным группам.

пам и гетероатомам (H_a), в группах CH_2 и CH (H_b), а также (H_v), непосредственно не связанных с ароматическими ядрами, карбонилами и гетерофункциями ($H_{нас} = H_a + H_b + H_v$). Аналогичные характеристики распределения протонов в процентном выражении помечены в табл. 1 штрихом.

Из многочисленных известных способов интегрального структурного анализа тяжелых нефтяных фракций нами выбрана методика [3], наиболее приемлемая при исследовании нативных компонентов нефти. Эта методика позволяет рассчитать большое количество средних структурных параметров, важнейшими из которых можно считать величину отношения H/C в насыщенных структурах (x_{cp}), число изолированных ароматических ядер в молекулах (m_a), количества атомов углерода в ароматических (C_a), нафтеновых (C_n) и парафиновых (C_p) структурах в абсолютном или процентном выражении, число связанных с заместителями периферических углеродных атомов в ароматических ядрах (C_a), количество метильных групп, непосредственно не связанных с ароматическими системами, карбонильными функциями или гетероатомами (C_v), общее количество колец (K_0) в том числе ароматических (K_a), гетероароматических ($K_{a,гет}$) и нафтеновых ($K_{нас}$), степень замещенности ароматических ядер (σ_a). В табл. 2, где приведены вычисленные по методике [3] значения перечисленных структурных параметров, указаны, кроме того, величины некоторых из них, характеризующие не молекулу в целом, а средние полициклоароматические блоки (структурные единицы) молекул. Такие параметры, рассчитанные как отношения аналогично обозначенных валовых величин к m_a , помечены звездочками.

Обсуждение найденных структурных особенностей молекул ВМС удобнее вести, начиная с наименее полярных (слабее адсорбирующихся на силикагеле) и характеризующихся меньшими размерами молекул смол II.

По полученным расчетным данным, в молекулах смол фр. II из норийской нефти содержатся примерно равные количества моно- и бициклических систем ($m_a = 1,50$). В подавляющем большинстве полициклических ядер (структурных единиц), содержащихся в этих молекулах, сконденсированы два ароматических ($K_a = 2,13$) и одно нафтеновое кольца ($K_{нас} = 0,86$), то-есть ядра в целом являются трициклическими ($K_0^* = 2,99$). Около половины ароматических ядер могут содержать гетероцикл ($K_{a,гет}^* = 0,53$). Средняя длина алифатических цепочек (алкильных заместителей), в расчете на одну структурную единицу не превышает 7—8 углеродных атомов ($C_n^* = 8,3$); учитывая очень малую величину $C_v^* = 1,4$, можно полагать, что парафиновые фрагменты молекул имеют преимущественно неразветвленный

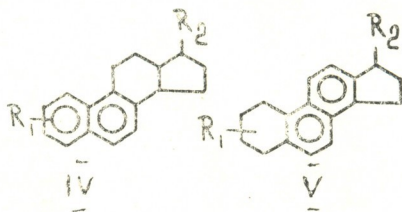


характер. Строение описанных ядер можно отобразить одной из формул (I)—(III), где R_1 —H или CH_3 , R_2 —н. C_7 — C_8 и A — любой из присутствующих в молекулах гетероатомов.

Средние структурные параметры молекул высокомолекулярных компонентов нефтей

Продукты	$x_{\text{ср}}$	m_a	C_a	C_{II}	C_{II}	$C_{a^*}, \%$	$C_{II^*}, \%$	$C_{II^*}, \%$	C_a	C_{II}	K_O	K_a	$K_{a^*_{\text{гет}}}$	$K_{\text{нас}}$	K_{O^*}	K_{a^*}	$K_{a^*_{\text{гет}}}$	$K^*_{\text{нас}}$	C_a^*	C_{II}^*	C_{γ}^*	σ_a
В М С из самгорской нефти																						
Асфальтены	1,67	3,03	45,4	41,9	4,9	49,2	45,4	5,3	11,1	4,9	21,10	10,97	1,63	10,12	6,96	3,61	0,54	3,35	15,0	3,7	1,6	0,36
Смоли I	1,80	1,80	19,5	18,4	13,34	38,1	35,9	26,0	4,2	4,6	9,09	4,63	0,83	4,46	5,05	2,57	0,46	2,48	10,8	2,3	2,6	0,28
Смоли II	1,98	1,55	14,5	9,1	11,1	41,8	26,3	31,9	5,8	2,0	5,60	3,26	0,48	2,33	3,61	2,10	0,31	1,51	9,4	3,8	1,3	0,49
В М С из норийской нефти																						
Асфальтены	1,48	3,18	36,4	44,9	4,3	49,6	52,4	5,0	13,2	4,3	24,56	8,78	1,63	15,78	7,72	2,76	0,51	4,96	11,4	4,2	1,4	0,49
Смоли I	1,90	1,60	15,4	6,6	13,2	43,7	18,7	37,6	3,9	2,5	5,27	3,52	0,61	1,75	3,29	2,24	0,38	1,05	9,6	2,4	1,6	0,32
Смоли II	1,90	1,50	13,4	4,6	12,4	44,1	15,1	40,8	3,7	2,1	4,48	3,20	0,75	1,27	2,99	2,13	0,53	0,86	8,9	2,5	1,4	0,31
Остаток 350°	1,94	1,39	12,5	8,3	12,2	37,9	25,2	36,9	3,8	4,2	4,59	2,65	0,27	1,94	3,30	1,91	0,19	1,39	9,0	2,7	3,0	0,37
В М С из супсинской нефти																						
Асфальтены	2,08	3,36	48,5	3,7	46,7	49,0	3,7	47,3	15,0	5,8	12,35	11,92	2,03	0,43	3,68	3,55	0,43	0,13	14,4	4,5	1,7	0,45
Смоли	1,97	1,73	17,2	13,7	20,3	33,5	26,7	39,8	5,4	8,2	7,49	4,12	0,97	3,37	4,33	2,38	0,56	1,95	9,9	3,1	4,2	0,40

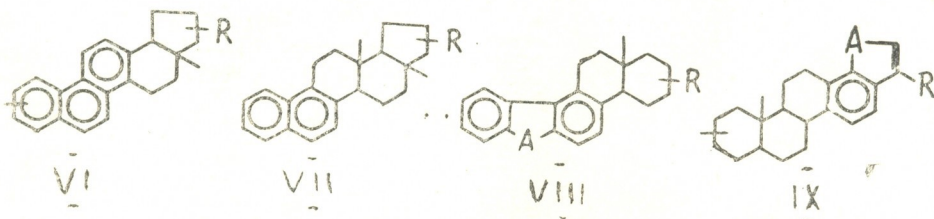
Следуя той же логике рассуждений, можно вывести, что смолы И самгорской нефти близки к только что описанным по количеству структурных единиц в составе молекул и средним размерам ароматических ядер, но несколько богаче нафтеновыми фрагментами ($K_{\text{нас}}^* = 1,5$), беднее гетероароматическими циклами и содержат в среднем более короткие алифатические цепи (не длиннее $R_2 \approx C_5 - C_6$). Диароматические ядра в молекулах этой фракции смол сконденсированы с одним или двумя нафтеновыми циклами ($K_{\text{нас}}^* = 1,5$). В последнем случае ароматические ядра могут размещаться не только с краю, как в (IV), но и внутри полициклического блока, как в (V). На это



указывают повышенные величины C_a^* и степень замещенности ароматических ядер $\sigma_a = 0,49$.

Из сходных с (I) — (III) структурных единиц, по-видимому, построены и молекулы смол I из норийской нефти. По сравнению со смолами II в последних несколько повышена доля биядерных молекул ($m_a = 1,60$) и чуть выше содержание ароматических и насыщенных колец.

Молекулы смол I из самгорской нефти в среднем состоят из пентациклических структурных единиц, в каждой из которых сконденсированы два-три ароматических и недостающее до пяти количество нафтеновых колец. Около 80% молекул содержат две такие единицы, а остальные — по одной. Ароматические ядра, в 46% случаев включающие гетероцикл, располагаются на периферии полициклических блоков. Алкильные фрагменты представлены одной-двумя метильными группами, связанными чаще всего с нафтеновыми циклами и алифатической цепочкой из пяти-шести углеродных атомов (в расчете на одну структурную единицу). По своему строению полициклические блоки в этих молекулах должны быть близки к одной из структур (VI) — (IX).



Смолы из супсинской нефти также содержат в молекулах одну или две структурные единицы. Доля двухядерных молекул в них несколько выше, чем в аналогичных фракциях (суммарных бензолных смолах) из самгорской и норийской нефтей. Средние количества ароматических и нафтеновых колец в составе каждой структурной еди-

ницы молекул супсинских смол очень близки к средним арифметическим соответствующих величин для смол из самгорской нефти, так что в этих молекулах, видимо, сочетаются полициклические блоки одних и тех же структурных типов. Главное отличие молекул супсинских смол состоит в заметно большей развитости в них парафиновых фрагментов, которые включают 11,7 атомов С в расчете на структурную единицу вместо 7—8 для остальных изученных образцов смол.

Изученные образцы асфальтенов содержат в молекулах в среднем почти вдвое большее количество структурных единиц ($m_a = 3,0—3,4$) и характеризуются более высокой степенью ароматичности и большими средними габаритами ароматических ядер ($K_a^* = 2,8—3,6$) по сравнению со смолами.

Наблюдаются явные связи структурных параметров асфальтеновых молекул с химической природой нефти в целом.

Молекулы асфальтенов из нафтеново-ароматической [4] норийской нефти содержат преимущественно три- и реже диареновые ядра и очень богаты нафтеновыми структурами: на каждое ароматическое ядро в них приходится в среднем пять насыщенных циклов. Учитывая, что полициклические системы, в которых сконденсированы более чем по 5—6 колец, имеют среди нефтяных компонентов сугубо подчиненное значение [5], можно предполагать, что в молекулах норийских асфальтенов могут присутствовать полностью насыщенные, не содержащие ароматических ядер, полициклановые структурные блоки, например, типа стерановых или тритерпановых. В таком случае общее количество структурных единиц в молекуле должно быть несколько больше, чем число ароматических ядер $m_a = 3,18$, а величина $K_a^* = 7,7$, вычисленная как отношение K_a/m_a , должна быть соответственно завышенной. Судя по величине $C_a^* > 4,0$, ароматические ядра в нафтеноароматических структурных единицах этих молекул располагаются внутри полициклических блоков. Из алкильных фрагментов в молекулах имеются только метильные группы, связанные с нафтеновыми циклами.

Асфальтены из самгорской нефти по структурным характеристикам в целом сходны с норийскими, но содержат более крупные ароматические ядра (в среднем три- и тетраароматические) и несколько беднее нафтеновыми кольцами. Алкильные заместители в их молекулах также представлены только метильными группами.

Наконец, асфальтены из метановой супсинской нефти [4, 6] при почти таких же размерах и числе ареновых ядер в молекулах содержат крайне мало нафтеновых колец: в 87% структурных единиц последние отсутствуют вовсе, а в остальных присутствует не более чем по одному насыщенному циклу. Зато парафиновые структуры в молекулах супсинских асфальтенов сильно развиты и включают в среднем до 14 атомов С на структурную единицу. Ясно, что большинство структурных единиц представляют собой три- или тетраареновые ядра, обрамленные двумя-тремя метильными заместителями и одним более длинным (в среднем до C_{10}), могущим иметь как линейное, так и разветвленное строение.

Сопоставляя полученные результаты с условиями залегания нефтей, в первую очередь, с глубиной погружения нефтенасыщенных пластов (на норийском месторождении — 1000—1400 м [4], на самгорском — около 2000 м [7] и на супсинском — 2900—3400 м [4]), можно прийти к заключению, что катагенные превращения под действием глубинного фактора, обуславливая закономерные изменения химического типа нефтей в целом, вызывают параллельные трансформации состава и структуры нефтяных ВМС. На примере изученных веществ, особенно асфальтенов, отчетливо видно, что с ростом глубины залегания и переходом от нафтенового типа нефти к метановому повышается количество парафиновых и ароматических и резко

падает содержание нафтовых атомов С в средней молекуле, снижается общая цикличность молекул, но увеличиваются общее количество и средние размеры ароматических ядер и средняя длина алкильных цепей. Параллельно изменяются и многие структурные характеристики смолистых веществ.

Наличие отмеченного параллелизма свидетельствует о генетическом единстве (парагенетичности) ВМС и остальных компонентов нефти. Выявленные закономерности могут служить основой для предсказания структурных особенностей молекул высокомолекулярных компонентов ранее не изучавшихся нефтей новых месторождений и разведочных объектов.

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

Поступило 22.04.1986

Институт химии нефти СО АН СССР

3. კამიანოვი, ბ. კუპრაშვილი, ა. ლებედვი, პ. სივირილოვი

საქართველოს ნავთობების ფისოვან-ასფალტენურ ნაერთთა სტრუქტურულ-ჯგუფური ანალიზის შედეგად დადგენილია აღნიშნული ნაერთების მოლეკულების საშუალო სტრუქტურული პარამეტრები, რომელთა საფუძველზე მოცემულია მოლეკულათა საშუალო ელემენტური სტრუქტურები.

რეზიუმე

საქართველოს ნავთობების ფისოვან-ასფალტენურ ნაერთთა სტრუქტურულ-ჯგუფური ანალიზის შედეგად დადგენილია აღნიშნული ნაერთების მოლეკულების საშუალო სტრუქტურული პარამეტრები, რომელთა საფუძველზე მოცემულია მოლეკულათა საშუალო ელემენტური სტრუქტურები.

V. F. KAMYANOV, B. G. KUPRASHVILI, A. K. LEBEDEV, P. P. SIVIRILOV

STRUCTURAL-GROUP ANALYSIS OF THE RESINOUS-ASPHALTENE COMPOUNDS OF THE GEORGIAN CRUDE OILS

Summary

The structural-group analysis of the resinous-asphaltene compounds of the Georgian crude oils was carried out on the base of elemental analysis, molecular mass and PMR-spectroscopy.

The values of important parameters of mean molecules of the given compounds have been determined.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Меликадзе Л. Д., Купрашвили Б. Г., Лебедев А. К., Сивиритлов П. П., Камьянов В. Ф. Изв. АН ГССР, сер. хим., 1987, 13, 4, 256.
2. Камьянов В. Ф., Филимонова Т. А., Горбунова Л. В., Ан В. В., Головки А. К., Лебедев А. К. ТФ СО АН СССР, Томск, 1984, препринт № 19, 54 с.
3. Камьянов В. Ф., Большаков Г. Ф. Нефтехимия, 1984, т. 24, № 4, с. 450—459.
4. Меликадзе Л. Д., Годердзишвили К. Г., Зульфугарлы Д. И. К изучению микроэлементов нефтей Грузии. Тбилиси, Мецниереба, 1976, 98 с.
5. Камьянов В. Ф., Головки А. К., Кураколова Е. А., Коробицна Л. Л. ТФ СО АН СССР, Томск, 1982, препринт № 4, 52 с.
6. Хитири Г. Ш., Меликадзе Л. Д., Топуридзе Л. Ф. Сообщ. АН ГССР, 1983, т. III, № 3, с. 317—320.
7. Габриэлянц Г. А. Геология нефтяных и газовых месторождений. М., Недра, 1979, 328 с.



ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.11

დ. ი. ბაგდავაძე, დ. შ. ცაგარეიშვილი, რ. ა. ცხადა, გ. გ. გველესიანი

МЕТОД РАСЧЕТА ПРИРАЩЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 0—298,15 К

В последние годы получили интенсивное развитие расчеты химических и фазовых равновесий в многокомпонентных и многофазных системах с использованием современных ЭВМ. Подробный обзор и анализ используемых при этом методов даны в [1].

Термодинамические расчеты на ЭВМ обычно выполняются двумя способами: путем поиска условного минимума энергии Гиббса [2] или условного максимума энтропии [3]. Однако для проведения расчетов равновесия на ЭВМ необходимо располагать определенным набором надежных данных о термодинамических свойствах соединений. Так как в настоящее время мы располагаем ограниченным числом этих данных, то на этапе подготовки к проведению расчетов равновесия с помощью ЭВМ возникают определенные трудности, особенно при углубленных исследованиях химических процессов и расширении представлений о возможности образования ранее не учитывавшихся в равновесии соединений. Данное обстоятельство обуславливает необходимость разработки приближенных методов расчета термодинамических характеристик веществ. Когда в качестве критерия равновесия выбрано условие максимальности энтропии [3], для выполнения расчетов при любых заданных условиях необходимо наряду с другими термодинамическими характеристиками индивидуальных веществ привлечь также данные по приращению их энтальпии в интервале 0—298,15КН⁰₂₉₈—Н⁰₀, определяемой по формуле

$$H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = \int_0^{298} C_p dT, \tag{1}$$

где C_p — изобарная теплоемкость вещества, а T — абсолютная температура, К.

Как видно из выражения (1), для расчета функции $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ}$ данного вещества следует располагать экспериментальной кривой $C_p = f(T)$, заданной в интервале 0—298 К. Однако измерение низкотемпературных теплоемкостей требует наличия прецизионных и дорогостоящих калориметров и не всегда возможно, вследствие чего в современных справочниках [4, 5] термодинамических величин для многих важных соединений данные по значениям этой функции, полученные на основе уравнения (1), отсутствуют. Поэтому представляет интерес разработать метод расчета значения функции $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ}$ для кристаллических неорганических соединений.

В настоящей работе предпринята попытка использовать для расчета $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ}$ вещества величину его стандартной энтропии S°_{298} . При этом исходили из следующих соображений: значения обеих

Сопоставление экспериментальных и расчетных величин для некоторых кристаллических бинарных неорганических соединений

Соединения	$H^{\circ}_{298} - H^{\circ}_0$, кал/г - атом		S°_{298} , кал/г - атом. К	Δ , %	Литературный источник
	эксп.	расч.			
1	2	3	4	5	6
AlCl ₃	1026	1018	6,612	-0,77	[6]
BaF ₂	1150	1129	7,676	-1,81	[6]
BaCl ₂	1331	1321	9,853	-0,70	[6]
CaF ₂	929	886	5,486	-4,61	[6]
CsCl	1488	1474	12,09	-0,91	[6]
FeCl ₂	1296	1285	9,396	-0,84	[6]
FeCl ₃	1177	1208	8,504	+2,64	[6]
KCl	1358	1223	9,865	-2,61	[6]
KF	1196	1157	7,958	-3,25	[6]
KBr	1459	1435	11,465	-1,58	[4]
KJ	1517	1508	12,675	-0,61	[4]
LiF	773	725	4,261	-6,20	[6]
LiCl	1112	1069	7,086	-3,84	[6]
MgF ₂	790	766	4,561	-3,00	[6]
MgCl ₂	1096	1075	7,14	-1,92	[6]
MnCl ₂	1200	1287	9,42	+7,25	[6]
NaCl	1268	1218	8,618	-3,92	[6]
NaF	1014	963	6,13	-4,99	[6]
NaBr	1386	1362	10,39	-1,65	[4]
NaJ	1465	1455	11,78	-0,63	[4]
Al ₂ O ₃	479	448	2,434	-6,54	[6]
B ₂ O ₃	445	472	2,58	+5,98	[6]
BaO	1190	1198	8,40	+0,72	[6]
BeO	335	320	1,689	-4,28	[6]
CaO	835	792	4,75	-5,19	[6]
CeO ₂	826	820	4,963	-0,76	[6]
Co ₃ O ₄	614	617	3,514	+0,54	[4]
Cr ₂ O ₃	730	671	3,88	-8,07	[4]
CuO	847	837	5,095	-1,21	[4]
Cu ₂ O	1012	1102	5,403	+8,90	[4]
FeO	1160	1087	7,26	-6,26	[4]
Fe ₂ O ₃	744	713	4,178	-4,10	[6]
Fe ₃ O ₄	839	819	4,96	-2,35	[6]
GeO ₂	576	569	3,164	-2,06	[6]
La ₂ O ₃	945	958	6,086	+1,40	[6]
Li ₂ O	577	542	3,019	-6,13	[6]
MgO	617	573	3,22	-7,17	[6]
MnO	1100	1097	7,35	-0,30	[4]
MnO ₂	697	721	4,233	+3,47	[4]
Mn ₂ O ₃	832	860	5,28	+3,41	[4]
Mn ₃ O ₄	829	861	5,285	+3,86	[4]
MoO ₂	663	643	3,686	-3,05	[4]
MoO ₃	752	778	4,645	+3,41	[4]
Na ₂ O ₂	939	909	5,67	-3,23	[6]
NbO ₂	739	736	4,343	-0,34	[4]
Nb ₂ O ₅	760	783	4,685	+3,03	[4]
NiO	806	763	4,54	-5,28	[4]
PbO	1254	1181	8,21	-5,82	[4]
SiO ₂	552	590	3,33	+6,81	[6]
SrO	1020	1006	6,50	-1,41	[6]
Ta ₂ O ₅	784	809	4,885	+3,25	[4]
TiO	737	712	4,165	-3,44	[6]
Ti ₂ O ₃	687	654	3,766	-4,73	[6]
Ti ₃ O ₅	689	669	3,865	-2,92	[6]
U ₃ O ₈	929	964	6,139	+3,81	[6]
VO	725	690	4,015	-4,77	[4]
V ₂ O ₃	844	785	4,700	-6,99	[4]
V ₂ O ₅	731	754	4,471	+3,16	[4]
WO ₂	696	692	4,027	-0,56	[6]
WO ₃	738	763	4,536	+3,38	[6]
ZnO ₂	697	690	4,012	-1,00	[6]

1	2	3	4	6	6
BaS	1292	1283	9,370	-0,10	[4]
CaS	1076	1035	6,765	-3,82	[4]
CdS	1170	1208	8,500	+3,22	[4]
FeS	1117	1082	7,205	-3,16	[4]
FeS ₂	767	719	4,217	-6,26	[6]
MgS	996	950	6,015	-4,62	[4]
MnS	1393	1306	9,650	-6,27	[4]
MnS ₂	1128	1157	7,960	+2,60	[4]
SnS	1200	1174	8,140	-2,13	[4]
TiS ₂	994	976	6,240	-1,80	[6]
ZnS	1065	1049	6,900	-1,46	[4]
Al ₄ C ₃	562	544	3,037	-3,12	[6]
B ₂ C	269	250	1,296	-6,99	[6]
Cr ₂ C ₂	724	700	4,084	-3,28	[4]
Cr ₂ C ₃	822	798	4,800	-2,88	[4]
Cr ₂₃ C ₆	861	828	5,027	-3,83	[4]
Fe ₃ C	1082	1003	6,475	-7,32	[4]
Mo ₂ C	844	856	5,243	+1,39	[4]
Nb ₂ C	847	838	5,106	-1,04	[4]
SiC	391	372	1,985	-4,82	[6]
TaC	778	832	5,060	+6,98	[4]
Ta ₂ C	917	1006	6,500	+9,66	[4]
TiC	551	523	2,900	-5,10	[6]
ZrC	701	686	3,982	-2,18	[6]
CoSi	890	848	5,180	-4,76	[4]
CoSi ₂	880	842	5,133	-4,36	[4]
CrSi ₂	801	749	4,433	-6,51	[6]
Cr ₇ Si ₃	930	880	5,437	-5,37	[6]
CrSi	910	873	5,380	-4,07	[4]
Cr ₂ Si	896	847	5,175	-5,46	[4]
FeSi ₂	800	744	4,400	-6,96	[4]
Fe ₃ Si	1030	969	6,175	-5,96	[4]
Fe ₅ Si ₃	1032	979	6,262	-5,17	[4]
MnSi	930	903	5,625	-2,88	[4]
MnSi _{1,7}	844	813	4,911	-3,68	[4]
Mn ₃ Si	1034	976	6,237	-5,63	[4]
Mn ₅ Si ₃	1105	1064	7,037	-3,70	[4]
Mo ₃ Si	1020	989	6,350	-3,07	[4]
NiSi	930	900	5,600	-3,21	[4]
VSi ₂	833	785	4,700	-5,76	[4]
V ₃ Si	1100	1033	6,750	-6,07	[4]
LaB ₆	476	513	2,838	+7,77	[6]
MgB ₂	542	518	2,867	-4,48	[6]
NbB ₂	547	539	3,000	-1,53	[4]
TiB ₂	444	420	2,269	-5,34	[6]
ZrB ₂	530	517	2,863	-2,44	[6]
AlN	463	444	2,410	-4,16	[6]
BN	314	335	1,770	+6,65	[6]
NbN	693	685	3,975	-1,20	[4]
Nb ₂ N	980	987	6,333	+0,69	[4]
TiN	656	629	3,596	-4,04	[6]
ZrN	788	777	4,644	-1,33	[6]
FeSe ₂	1090	1051	6,913	-3,59	[4]
HgSe	1455	1459	11,835	+0,28	[4]
TlSe	1440	1487	12,300	+3,24	[4]
Ag ₂ Te	1540	1489	12,333	-3,34	[4]
FeTe ₂	1189	1159	7,983	-2,48	[4]
HgTe	1570	1542	13,325	-1,79	[4]
NiTe ₂	1317	1302	9,600	-1,17	[4]
ZnTe	1310	1407	11,03	+7,42	[4]
GaP	961	978	6,260	+1,81	[6]
JnAs	1233	1256	9,050	+1,87	[4]
JnSb	1339	1363	10,41	+1,84	[4]
Mg ₂ Ge	1077	1048	6,89	-2,66	[6]
NbCr ₂	1077	1023	6,656	-5,02	[4]

Сопоставление экспериментальных и расчетных величин $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ}$ для некоторых кристаллических сложных кислородных соединений

Соединения	$H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ}$, кал/г-атом		S_{298}° , кал/г-атом. К	Δ , %	Литератур- ный источ- ник
	эксп.	расч.			
1	2	3	4	5	6
Al ₂ SiO ₅	511	511	2,785	0	[6]
Be ₂ SiO ₄	417	402	2,192	-3,61	[6]
Ca [Al ₃ Si ₂ O ₈]	613	638	3,664	+3,91	[4]
Ca ₂ Al [AlSiO ₇]	663	706	4,178	+6,06	[4]
Ca ₃ Al ₂ [SiO ₄] ₃	563	551	3,055	-2,07	[4]
Ca ₃ Fe ₂ [SiO ₄] ₃	685	692	4,075	+1,09	[4]
CaMg (SiO ₃) ₂	602	603	3,416	+0,25	[4]
Ca ₂ Mg [Si ₂ O ₇]	688	704	4,166	+2,31	[4]
Ca ₂ SiO ₄	700	699	4,124	-0,15	[4]
Ca ₃ SiO ₅	752	743	4,477	-1,18	[4]
Ca ₃ [Si ₂ O ₇]	702	708	4,195	+0,83	[4]
CdSiO ₃	730	765	4,660	+4,54	[4]
Fe ₂ SiO ₄	766	780	4,957	+4,34	[4]
Li ₂ SiO ₃	575	570	3,180	-0,92	[4]
MgSiO ₃	579	578	3,238	-0,17	[6]
Mg ₂ SiO ₄	590	579	3,248	-1,77	[6]
2 MgO · 2Al ₂ O ₃ · 5 SiO ₂	572	595	3,355	+3,84	[4]
Mg ₃ Al ₂ [SiO ₄] ₃	550	545	3,015	-0,83	[4]
Mg ₄ Al ₁₀ Si ₂ O ₂₃	411	410	2,155	-0,22	[4]
MnSiO ₃	686	716	4,260	+4,21	[4]
Na ₂ SiO ₃	753	750	4,535	-0,39	[6]
Na ₂ [ZrSiO ₅]	785	783	4,811	-0,25	[4]
PbSiO ₃	775	832	5,24	+6,80	[6]
Pb ₂ SiO ₄	887	946	6,371	+6,23	[4]
Zn ₂ SiO ₄	709	744	4,485	+4,71	[4]
ZrSiO ₄	594	594	3,347	0	[6]
BeAl ₂ O ₄	447	428	2,263	-4,27	[6]
BeAl ₆ O ₁₀	480	461	2,468	-3,94	[6]
CaAl ₂ O ₄	652	670	3,900	+2,64	[4]
CaO · 2Al ₂ O ₃	607	621	3,542	+2,28	[4]
CaO · 6Al ₂ O ₃	531	515	2,812	-3,05	[4]
3CaO · Al ₂ O ₃	747	741	4,464	-0,80	[4]
12CaO · 7Al ₂ O ₃	711	713	4,239	+0,35	[4]
FeAl ₂ O ₄	624	633	3,628	+1,42	[4]
LiAlO ₂	578	569	3,175	-1,56	[4]
MgAl ₂ O ₄	526	506	2,752	-3,88	[6]
NaAlO ₂	711	709	4,206	-0,22	[6]
Al ₂ TiO ₅	591	583	3,275	-1,27	[4]
BaTiO ₃	846	823	5,160	-2,74	[4]
Ba ₂ TiO ₄	980	977	6,714	-0,30	[6]
BaSrTiO ₄	926	962	6,542	+3,70	[4]
CaTiO ₃	761	743	4,480	-2,29	[6]
Co ₂ TiO ₄	869	874	5,642	+0,62	[4]
FeTiO ₃	809	812	5,060	+0,31	[6]
Fe ₂ TiO ₄	858	888	5,771	+3,34	[4]
Fe ₂ TiO ₅	792	767	4,675	-3,15	[4]
Li ₂ TiO ₃	657	637	3,655	-3,08	[4]
MgTi ₂ O ₅	670	689	4,050	+2,80	[4]
Mg ₂ TiO ₄	643	674	3,930	+4,55	[4]
MgTiO ₃	651	624	3,560	-4,19	[6]
MnTiO ₃	798	807	5,016	+1,06	[4]
Na ₂ TiO ₃	820	788	4,850	-3,95	[6]
SrTiO ₃	824	827	5,200	+0,38	[6]
Zn ₂ TiO ₄	774	791	4,885	+2,22	[4]
FeCo ₂ O ₄	747	719	4,285	-3,70	[4]
FeCr ₂ O ₄	760	787	4,847	+3,45	[4]
Ca ₂ Fe ₂ O ₅	840	806	5,011	-4,04	[4]
CoFe ₂ O ₄	801	758	4,600	-5,36	[4]
CuFeO ₂	830	838	5,300	+0,97	[4]
CuFe ₂ O ₄	792	783	4,814	-1,08	[4]

1	2	3	4	5	6
NiFe ₂ O ₄	753	725	4,328	-3,76	[4]
ZnFe ₂ O ₄	767	831	5,234	+7,62	[4]
BaNiO ₃	816	775	4,740	-5,05	[4]
CaMoO ₄	789	791	4,883	+0,30	[4]
FeMoO ₄	820	822	5,150	+0,20	[4]
La ₂ (MoO ₄) ₃	840	858	5,482	+2,06	[4]
MgMoO ₄	758	774	4,733	+2,05	[4]
PbMoO ₄	924	968	6,616	+4,57	[4]
LaVO ₃	1090	998	6,960	-8,41	[4]
MgV ₂ O ₈	715	717	4,266	+0,27	[4]
Mg ₂ V ₂ O ₇	725	728	4,354	+0,40	[4]
Na ₃ VO ₄	885	876	5,662	-0,95	[4]
CaWO ₄	796	809	5,035	+1,60	[4]
FeWO ₄	804	832	5,241	+3,32	[4]
MgWO ₄	686	687	4,030	+0,14	[6]
Na ₂ WO ₄	863	860	5,500	-0,39	[4]
PbWO ₄	930	976	6,700	+4,69	[4]
LiBO ₂	536	556	3,088	+3,63	[6]
NaBO ₂	695	733	4,393	+5,15	[6]
AlPO ₄	588	631	3,616	+6,87	[4]
Ca ₂ P ₂ O ₇	675	697	4,113	+3,22	[6]
Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂	722	735	4,414	+1,82	[6]
Pb ₁₀ (PO ₄) ₂	909	957	6,492	+5,03	[4]
BaZrO ₃	903	907	5,960	+0,40	[4]

функций определяются путем интегрирования экспериментальных кривых $C_p = f_1(T)$ и $C_p|T = f_2(T)$, вследствие чего между ними должна существовать четкая корреляция; наряду с этим, в справочниках ча-

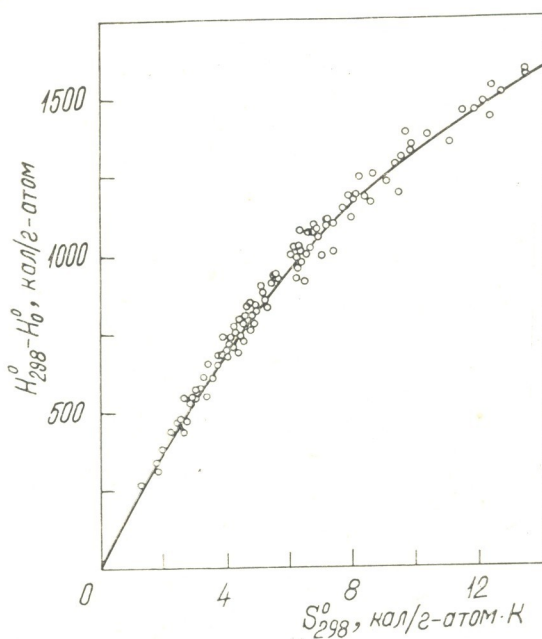


Рис. 1. Взаимосвязь между $H_{298}^0 - H_0^0$ и S_{298}^0 для кристаллических бинарных неорганических соединений

сто приведена величина стандартной энтропии вещества, которая определена экспериментально методом ЭДС или же с помощью существующих расчетных методов; следовательно, представляется возмож-

ным эти значения S_{298}° использовать для нахождения искомой функции на базе корреляции $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = f(S_{298}^{\circ})$.

Для установления взаимосвязи между г-атомными величинами $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ}$ и S_{298}° в работе использован эмпирический метод; в частности, на базе приведенного в [4, 6] экспериментального материала построены графики в координатах « $(H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ}) - S_{298}^{\circ}$ », изображенные на рис. 1 и 2 соответственно для кристаллических бинарных неорганических веществ и сложных кислородных соединений, под которыми подразумеваются вещества, состоящие из трех или более элементов, одним из которых является кислород. Их такое выделение в са-

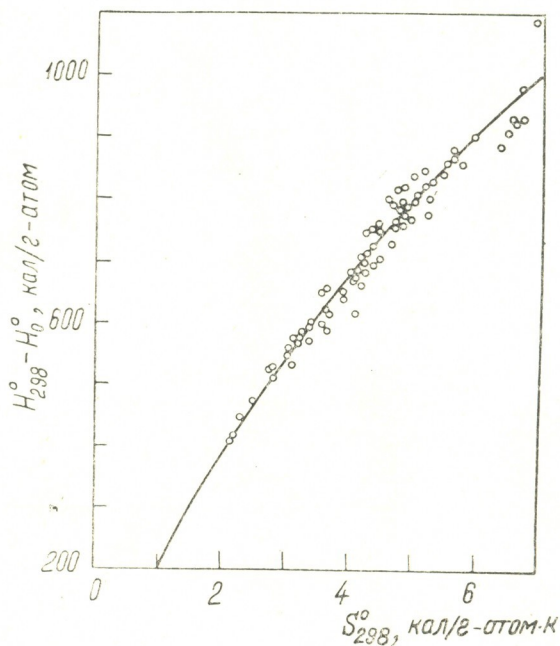


Рис. 2. Взаимосвязь между $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ}$ и S_{298}° для кристаллических сложных кислородных соединений

мостоятельную группу объясняется особым поведением кислорода в сложных веществах в отношении вносимой им доли в теплоемкость соединения [7]. Как видно из этих рисунков, очертания сглаженных кривых для обеих групп веществ незначительно отличаются друг от друга, а функциональная связь $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = f(S_{298}^{\circ})$ близка к экспоненциальной зависимости. Анализ представленных на рис. 1 и 2 сглаженных кривых показал, что они могут быть аппроксимированы с высокой точностью следующими уравнениями:

1) для кристаллических бинарных неорганических соединений

$$H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 204 S_{298}^{\circ} \exp(-S_{298}^{\circ}/23,5) \quad (2)$$

2) для кристаллических сложных кислородных соединений

$$H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 216 S_{298}^{\circ} \exp(-S_{298}^{\circ}/17) \quad (3)$$

В табл. 1 и 2 сопоставлены экспериментальные и рассчитанные из уравнений (2) и (3) значения величин функции $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ}$ для обеих групп веществ. Видно, что уравнения (2) и (3) позволяют с удовлетворительной точностью определить $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ}$ веществ с помощью их стандартной энтропии; в частности, максимальное расхож-

дение между экспериментальными и расчетными величинами этой функции для 210 рассмотренных веществ не превышает 9,7%, а средние значения этих расхождений для представленных в табл. 1 и 2 соединений соответственно равны $\pm 3,6\%$ и $\pm 2,6\%$.

В заключение следует отметить, что в тех случаях, когда в справочнике или периодической литературе отсутствует рекомендованное значение стандартной энтропии для рассмотренного вещества, расчет функции $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ}$ из уравнений (2) и (3) следует выполнять с использованием приближенной величины его стандартной энтропии, найденной на основании описанных в [8] расчетных методов.

Институт металлургии им. 50-летия
СССР АН ГССР

Поступило 01.12.1986

ჯ. ბაღდავაძე, დ. ცაგარეიშვილი, რ. ცხადაია, გ. გველესიანი

კრისტალური არაორგანული ნაერთების ენთალპიის ნაზრდის გამოთვლის მეთოდი
0—298,15 K ტემპერატურულ დიაპაზონში

რეზიუმე

კრისტალური არაორგანული ნაერთების $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ}$ ფუნქციის გამოთვლისათვის გამოყენებულია მათი სტანდარტული ენტროპიის S_{298}° სიდიდე. არსებული ექსპერიმენტული მასალების ბაზაზე $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ}$ და S_{298}° გატომურ სიდიდეებს შორის ურთიერთკავშირის დასადგენად აგებულია გრაფიკები შესაბამისად კრისტალური ბინარული არაორგანული ნივთიერებებისა და რთული ქაზბადნაერთებისათვის. $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = f(S_{298}^{\circ})$ მრუდები მაღალი სიზუსტით აპროქსიმირებულია შემდეგი განტოლებებით:

კრისტალური ბინარული არაორგანული ნაერთებისათვის

$$H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 204 S_{298}^{\circ} \exp(-S_{298}^{\circ}/23,5);$$

კრისტალური რთული ქაზბადნაერთებისათვის

$$H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 216 S_{298}^{\circ} \exp(-S_{298}^{\circ}/17).$$

210 ნივთიერებებისათვის ექსპერიმენტულ და გამოთვლილ $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ}$ სიდიდეთა შორის მაქსიმალური სხვაობა არ აღემატება 9,7%, ხოლო განხილული ნაერთებისათვის ამ გადახრის საშუალო მნიშვნელობები შესაბამისად ტოლია $\pm 3,6\%$ და $\pm 2,6\%$.

J. I. BAGDAVADZE, D. Sh. TSAGAREISHVILI, R. A. TSKHADAIA,
G. G. GVELESIANI

METHOD OF COMPUTATION OF ENTHALPY INCREMENT OF CRYSTALLINE INORGANIC COMPOUNDS IN THE TEMPERATURE RANGE FROM 0 TO 298.15 A

Summary

Standard entropy values of crystalline inorganic compounds have been used for computing their $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ}$ function. To establish interrelation between g -atomic values $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ}$ and S_{298}° plots have been constructed on the „ $(H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ}) - S_{298}^{\circ}$ “ coordinates on the basis of available experimental data for crystalline binary inorganic substances and complex oxygen compounds. Equations approximating smoothed curves have been obtained. Maximum discordance between the experimental and calculated values $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ}$ for 210 substances does not exceed 9.7%, while the mean values of this discordance for the considered compounds are $\pm 3.6\%$ and $\pm 2.6\%$, respectively.

1. Воронин Г. Ф. В сб. Физическая химия. Современные проблемы (под ред. Колотыркина Я. М.). М.: Химия, 1984, с. 112.
2. Алемасов В. Е. Дрегалин А. Ф., Тишин А. П., Худяков В. А. Термодинамическое и теплофизические свойства продуктов сгорания. М.: ВИНТИ, т. I, 1971, 266 с.
3. Синярев Г. Б., Ватолин Н. А., Трусов Б. Г., Моисеев Г. К. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. М.: Наука, 1982, 264 с.
4. Термические константы веществ (под ред. Глушко В. П.). М.: ВИНТИ, вып. 1—10, 1965—1982.
5. JANAF thermochemical tables NSRDS — NBS 37. Wash.: Gov. print. off., 1971, 1144 p.
6. Киреев В. А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М.: Химия, 1970, 520 с.
7. Ландия Н. А. Расчет высокотемпературных теплоемкостей твердых неорганических веществ по стандартной энтропии. АН ГССР, Тбилиси, 1962, 224 с.
8. Цагарейшвили Д. Ш. Методы расчета термических и упругих свойств кристаллических неорганических веществ. Тбилиси: Мецниереба, 1977, 264 с.

УДК 541.124/128

Т. В. КОКОЧАШВИЛИ, В. В. АЗАТЯН, З. Г. ДЗОЦЕНИДЗЕ

ИНГИБИРОВАННОЕ СМЕЩЕНИЕ ПЕРВОГО ПРЕДЕЛА ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ВОДОРОДНО-КИСЛОРОДНОЙ СМЕСИ БРОМИСТЫМ ВОДОРОДОМ

Известно, что при гашении пламени хладонами образуется именно HBr . Обусловлено это тем, что энергия связи $\text{C}-\text{Br}$ значительно меньше энергии связи $\text{C}-\text{F}$ [1]. Кроме этого, как будет показано ниже, HBr должен обладать ингибирующим действием, в отличие от HCl или HF , что и обусловило выбор HBr в качестве добавки.

При наличии большого сходства с реакцией, ингибированной хлористым водородом [2], в приведенной схеме имеется резкое отличие, которое существенно повышает ингибирующее действие бромистого водорода. Реакция $\text{Cl} + \text{H}_2 = \text{HCl} + \text{H}$ является фактически термонейтральной ($\Delta H = 4,6$ кДж/моль), а в случае реакции брома $\text{Br} + \text{H}_2 = \text{HBr} + \text{H}$ — требует затраты около 66,9 кДж/моль, что и оказывает тормозящее влияние при протекании реакции между водородом и кислородом.

Различие в термохимии этих двух реакций приводит к существенному различию в кинетике взаимодействия хлора и брома с водородом. В то время, как все атомы Cl , реагируя с H_2 , регенерируют носителей цепей процесса горения, атомы Br , согласно нашим предварительным подсчетам, в основном должны погибать, не успевая войти в реакцию продолжения цепей.

В отличие от хлористого водорода, бромистый водород должен существенно ингибировать воспламенение водородо-кислородной смеси. Это следует из сопоставления констант скоростей элементарных процессов, обуславливающих эффективность ингибирования:



Значения констант для реакций (а), (б) и (в) взяты из литературы [3, 4]. Здесь следует учесть также реакцию



которая также существенно ингибирует процесс воспламенения смесей водорода с кислородом.

Сопоставим скорости реакций гибели атомного водорода в результате взаимодействия с молекулами бромистого водорода (а) и молекулами кислорода (б).

$$\frac{W_a}{W_б} = \frac{K_a [\text{H}] [\text{HBr}]}{K_б [\text{H}] [\text{O}_2]} = 25,42$$

Вычисления нами проведены при 900К для смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 0,5\%$ HBr . Отношение $W_a/W_б$ получается равным 25,42, где W_a и $W_б$ соответствуют

скоростям реакций (а) и (б). Отсюда следует, что атомы водорода раз быстрее будут реагировать с молекулами HBr , чем вступать в реакцию разветвления (б), бромистый водород должен эффективно ингибировать воспламенение водородо-кислородной смеси, в частности, на первом пределе, при условии, если он не будет активным восстановителем носителя цепи — атома водорода.

Схему реакции можно представить следующей совокупностью стадий*.



Рассмотрим конкуренцию гетерогенной гибели атомарного брома со стадией продолжения цепей:

$$\frac{W_{-6}}{W_{\text{Br}}} = \frac{K_{-6} [\text{H}_2]}{K_{\text{Br}}},$$

где W_{-6} и W_{Br} — скорости стадий $\text{H}_2 + \text{Br}$ и гетерогенной гибели атомов Br , K_{-6} и K_{Br} — соответствующие константы скоростей.

$$\frac{W_{-6}}{W_{\text{Br}}} = \frac{5,49 \cdot 10^{-15} \cdot 3,11 \cdot 10^{16}}{85,39} \cong 2$$

Таким образом, скорость реакции $\text{Br} + \text{H}_2$ может быть в два раза преваляировать над обрывом цепей $\text{Br} \rightarrow \text{ст.}$, т. е. скорость гетерогенной гибели Br сравнима со скоростью развития цепей с участием этих атомов.

Эти расчеты показывают, что бромистый водород должен ингибировать воспламенение водородо-кислородной смеси около первого предела.

Экспериментальное исследование бромистого водорода на пределе воспламенения нам представлялось интересным, т. к. среди ингибиторов горения одним из наиболее эффективных оказался тетрафторидибромэтан $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$ [6], который при взаимодействии с атомами водорода образует бромистый водород. Этот последний, в свою очередь, также станет ингибировать процесс горения водорода.

Наблюдения проводились на вакуумной установке, в реакционном сосуде, покрытом слоем NaF . После каждого измерения критического давления воспламенения смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + x\% \text{HBr}$ проверялась воспроизводимость с помощью чистой смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$, не содержащей примесей.

Результаты эксперимента приведены на рис. 1, из которого видно, что в отличие от HCl , HBr при всех его концентрациях ингибиру-

* Здесь приведена общепринятая нумерация элементарных стадий процессов горения водорода [5].

ეტ воспламенение водородо-кислородной смеси. На основании данных [2] следует заключить, что ингибирующее действие HBr еще сильнее, чем это видно на рис. 1.

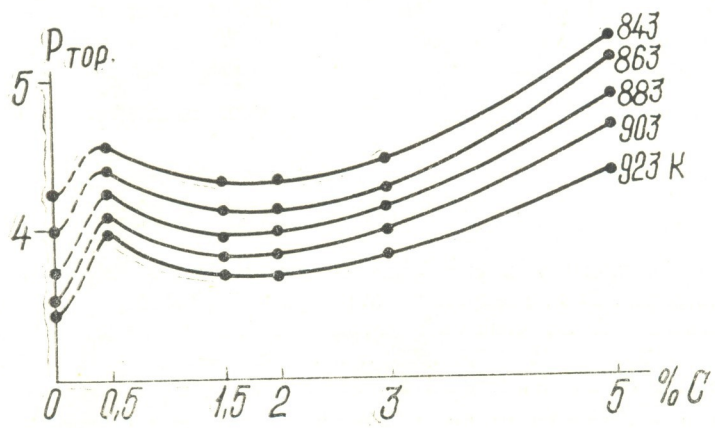


Рис. 1. Зависимость первого предела воспламенения смеси $2H_2+O_2$ от начального содержания HBr в кварцевом сосуде с покрытием из NaF

Если характер адсорбции HBr выражен не менее сильно, чем в случае HCl, то указанным наложением гомогенного и гетерогенного влияния объясняется своеобразная зависимость P_1 от % HBr.

Тбилисский государственный университет

Поступило 04.12.1986

თ. კოკოჩაშვილი, ვ. აზათიანი, ზ. ძოჭენიძე

წყალბად-ჟანგბადის ნარევის ატმოსფეროში ჰიდრობრმის ინჰიბირებელი გავლენის შესახებ

რეზიუმე

შესწავლილია ბრომწყალბადის გავლენა წყალბადის წვის კინეტიკაზე.

HBr-ის მოქმედება არსებითად განსხვავდება HCl-ის მოქმედების მექანიზმისაგან. მიზეზი ამისა არის ის, რომ რეაქცია $Cl + H_2 = HCl + H$ თერმონეიტრალურია, ხოლო რეაქცია $Br + H_2 = HBr + H$ მოითხოვს 167 კჯ/მოლს, რაც წარმოადგენს ამ რეაქციის შემაკავებელ ფაქტორს.

მაკონკურირებელი რეაქციების სიჩქარეთა შეფარდება გვიჩვენებს, რომ წყალბადის ატომები 25-ჯერ უფრო სწრაფად შედის რეაქციაში ბრომწყალბადის მოლეკულებთან, ვიდრე განშტოების $H + O_2 = OH + O$ რეაქციაში.

კვლევათა შედეგად დადგენილია, რომ HBr-ის ყველა კონცენტრაციების პირობებში ხდება წყალბად-ჟანგბადის ნარევის ინჰიბირება.

T. V. KOKOCHASHVILI, V. V. AZATYAN, Z. G. DZOTSENIDZE

THE INHIBITION DISPLACEMENT OF THE FIRST LIMIT OF IGNITION HYDROGEN-OXYGEN MIXTURE BY HBr

Summary

The influence of HBr on kinetic of hydrogen combustion was studied.

The influence of HBr essentially differs from the mechanism of HCl

action. $\text{Cl} + \text{H}_2 = \text{HCl} + \text{H}$ reaction is termoneutral, where as $\text{Br} + \text{H}_2 = \text{HBr} + \text{H}$ reaction requires 67 kJ/mol, this is the braking factor in the process.

The ratio of velocities of competing reactions show, that atoms of hydrogen react with HBr molecules 25 times faster than they act in the branching reaction $\text{H} + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{O}$

The experimental investigation show, that HBr in all concentrations inhibits the combustion process of hydrogen-oxygen mixtures.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Энергия разрыва химических связей, потенциалы ионизации и сродство к электрону (отв. ред. В. Н. Кондратьев), М.: Наука, 1974, с. 105.
2. Кокочашвили Т. В., Азатян В. В., Дзоценидзе З. Г., Мусеридзе М. Д. Сообщ. АН ГССР, 1982, т. I, 105, с. 77—80.
3. Карпинский Б. В., Рябикин Ю. А., Мансуров З. А., Ксандопуло Г. И., Дубинин В. В., Гершензон Ю. А., Иванов Б. А. Материалы третьего Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву, М.: Наука, 1972, с. 716—719.
4. Азатян В. В., Семенов Н. Н., Кинетика и катализ, 1972, т. 13, I, с. 17—25.
5. Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, М.: Изд. АН СССР, 1958, с. 586.
6. Baldwin R. R., Rossister B. N., Walker R. W., Kinetic Parameters of the Deuter Oxygen Reaction, Frans-Farad. Soc., 1970, part. 8, v. 66, p. 2004—2015.

УДК 541,143

Н. А. ГАСВИАНИ, Д. Г. СУПАТАШВИЛИ

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ МОЛИБДАТА ЩЕЛОЧНОГО МЕТАЛЛА В РАСПЛАВЕ Na, K, Cs/Cl

Значение тугоплавких металлов, в том числе и молибдена, для новой техники трудно переоценить. Электрохимическое осаждение молибдена непосредственно из легкодоступных природных кислородсодержащих соединений весьма заманчиво. Целью настоящего исследования было изучение электрохимического поведения Na_2MoO_4 в хлоридных расплавах.

Фоном при исследовании была выбрана эвтектическая смесь $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{CsCl}$ в соотношении 17:17:66% масс. соответственно. Исходные соли NaCl , KCl , CsCl , а также Na_2MoO_4 и BaCl_2 были квалификации х.ч. или ос.ч. Реактивы тщательно высушивались и предварительно переплавлялись.

Эвтектика в количестве 100 г загружалась в служивший анодом стеклографитовый тигель, подвешенный на платиновом токоподводе в кварцевой пробирке. Рабочим электродом служил торец платиновой проволоки, запаянной в пирексовую трубку. Площадь поверхности тигеля составляла $(5 \div 8) \cdot 10^{-2}$ см². Электродом сравнения также была платиновая проволока. Температура процесса регулировалась в пределах $600 \pm 3^\circ$. Вольтамперные зависимости снимались в нестационарном режиме поляризации.

Ввиду того, что осциллополярграф ПО-5122 обладает слишком высокой чувствительностью по току (1000 мкА), он был спарен с потенциостатом П-5848. Тем самым достигалось увеличение диапазона рабочего тока до 100 мА.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Несмотря на большие скорости развертки потенциала, волна электровосстановления MoO_4^{2-} на хроновольтамперограммах имеет предельный, а не пиковый характер, что в какой-то степени является подтверждением того, что стадия массопереноса не играет доминирующей роли в кинетике восстановления молибдата. Волна формируется в области потенциалов 0,9—1,0 В. Иногда этой волне предшествует предволна, однако последняя плохо воспроизводится (рис. 1,8).

Анализ нестационарных волн в координатах $i_p - C$; $i_p - v^{1/2}$; $\frac{i_p}{v^{1/2}} - v^{1/2}$ (рис. 3—5) показывает, что электродный процесс не является

чисто диффузионным, и дает основания предположить, что на транспортные затруднения накладываются ограничения кинетического характера. Очевидно, что в стадии переноса заряда участвуют частицы, которые образуются с конечной скоростью в результате обменных взаимодействий с компонентами фона из исходных молекул, содержащих молибден. При высоких скоростях изменения потенциала электрохимически активные формы не успевают образовываться, и волна формируется в режиме, отличном от диффузионного, т. е. в кинетическом.

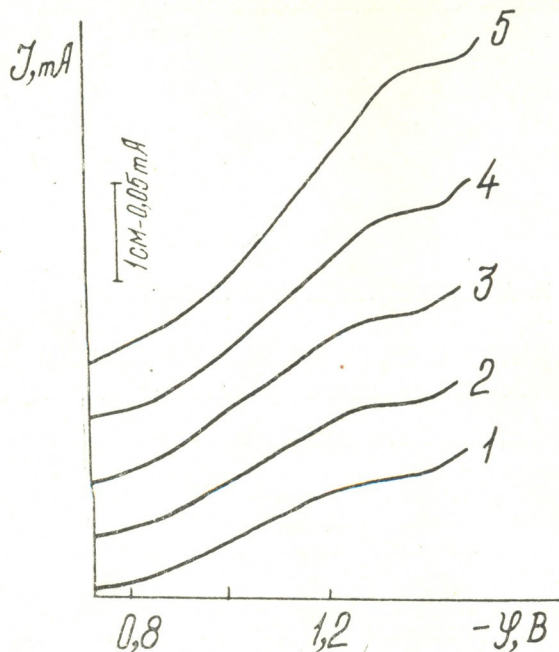


Рис. 1. Потенциодинамические вольтамперные характеристики платинового катода в расплаве $\text{KCl} - \text{NaCl} - \text{CsCl}$, содержащем $2 \cdot 10^{-3}$ моль/см³ Na_2MoO_4 , при скоростях развертки (В/с): 1—0,125; 2—0,25; 3—0,5; 4—1; 5—3.

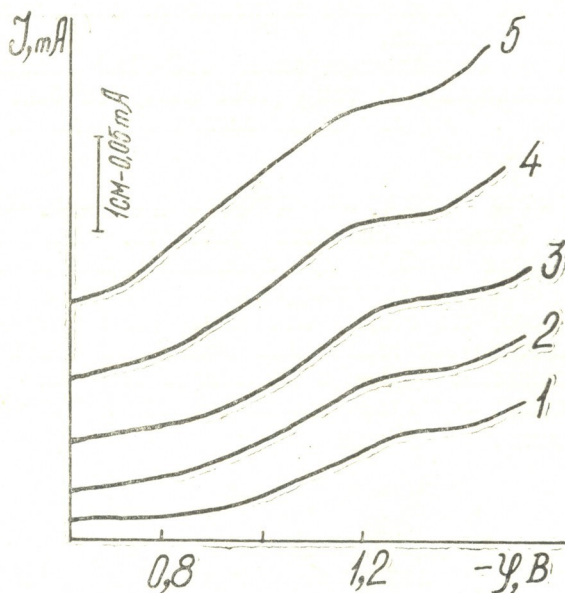


Рис. 2. Потенциодинамические вольтамперные характеристики платинового катода в расплаве $\text{KCl} - \text{NaCl} - \text{CsCl}$ при скорости развертки 0,25 В/с и концентрациях молибдата (моль/см³): 1— $1 \cdot 10^{-4}$; 2— $3 \cdot 10^{-4}$; 3— $1 \cdot 10^{-3}$; 4— $3,5 \cdot 10^{-3}$; 5— $3,5 \cdot 10^{-3} + 6 \cdot 10^{-4} \text{BaCl}_2$.

С целью подтверждения изложенных рассуждений были проведены поляризационные измерения в расплаве, подкисленном путем введения акцепторов кислородных ионов в виде хлорида бария. Если предшествующая реакция является реакцией первого (псевдопервого) порядка и представляет собой реакцию диссоциации сложного аниона с отщеплением иона кислорода, то путем изменения активности последнего можно добиться увеличения скорости образования электрохимически активных форм, что, в свою очередь, приведет к увеличению скорости процесса. Действительно, как видно из рис. 2 (кри-

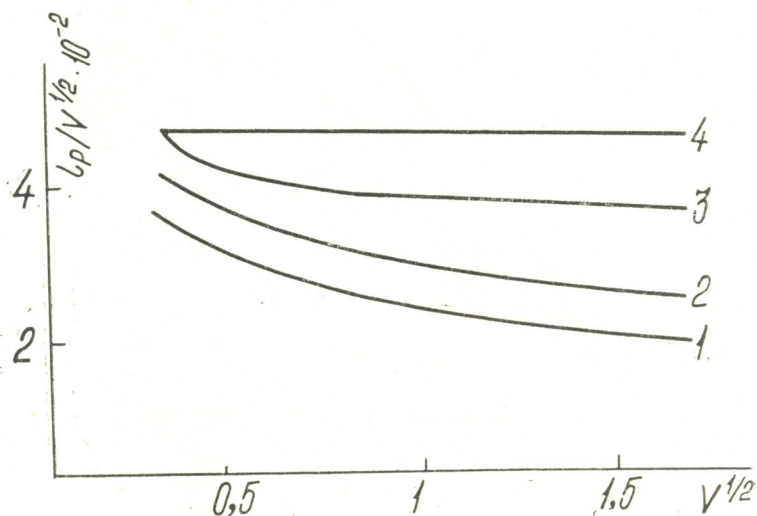


Рис. 3. Зависимости $\frac{i_p}{v^{1/2}} - v^{1/2}$ катодного процесса платинового электрода в расплаве $\text{KCl}-\text{NaCl}-\text{CsCl}$, содержащем Na_2MoO_4 , (моль/см³): 1— $1 \cdot 10^{-4}$, 2— $7 \cdot 10^{-4}$, 3— $3,5 \cdot 10^{-3}$, 4— $3,5 \cdot 10^{-3} + 6 \cdot 10^{-4} \text{ BaCl}_2$.

вая 5), подкисление расплава приводит к увеличению скорости процесса электровосстановления. Анализ вольтамперных зависимостей в координатах $\frac{i_p}{v^{1/2}} - v^{1/2}$ (рис. 3) при избытке акцепторов ионов кисло-

рода показывает, что кинетические торможения снимаются, и процесс переходит к диффузионному режиму. Таким образом, схему процесса электровосстановления молибдата можно представить так:



Подтверждением приемлемости предложенной схемы можно считать тот факт, что рассчитанные значения коэффициента диффузии деполяризатора при отсутствии и при избытке ионов кислорода находятся в хорошем соответствии между собой. Это говорит о том, что в обоих случаях в стадии перехода участвуют одни и те же формы.

Для расчета коэффициента диффузии было применено уравнение нестационарных необратимых хроновольтамперограмм [1]:

$$i_p = \sqrt{\pi} H_p (bt)_n FCD^{1/2} \left(\frac{\alpha n_a FV}{RT} \right)^{1/2}$$

Функцию тока рассчитывали по выражению

$$H_p(bt) = \frac{(i_p/v^{1/2})_{v \rightarrow 0} \cdot 0,96}{(i_p/v^{1/2})_{v=0}}$$

Подстановка соответствующих значений дает величину 0,3. Подставив это значение в уравнение пикового тока для одноэлектронного перехода, получили значение коэффициента диффузии $4 \cdot 10^{-5}$ см²/с.

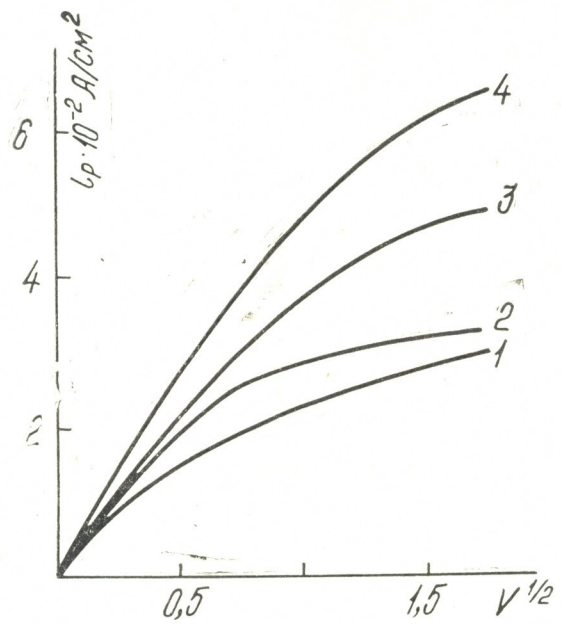


Рис. 4. Зависимости $i_p - v^{1/2}$ катодного процесса платинового электрода в расплаве KCl—NaCl—CsCl, содержащем Na_2MoO_4 , (моль/см³): 1— $1 \cdot 10^{-4}$, 2— $3 \cdot 10^{-4}$, 3— $3,5 \cdot 10^{-3}$, 4— $3,5 \cdot 10^{-3} + 6 \cdot 10^{-4}$ BaCl_2 .

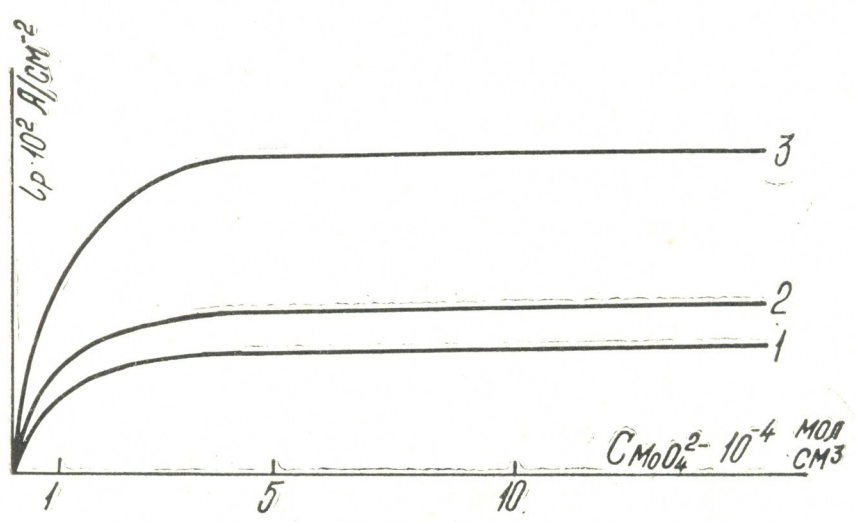


Рис. 5. Зависимость катодной плотности тока от концентрации деполаризатора в расплаве KCl—NaCl—CsCl при 600° и скоростях развертки: 1—0,125; 2—0,25; 3—1 (В/с)

При высоких скоростях развертки иногда появлялись пики, анализ которых по критериям Мацуды и Аябе [2] производился по формуле

$$\varphi_p - \varphi_{p/2} = -1,857 \frac{RT}{\alpha n_a F}$$

Исходя из экспериментальных значений потенциалов, был рассчитан кинетический параметр αn_a , который составил 0,42. Если допустить, что $\alpha=0,5$, то $n=1$. Используя уравнение Гохштейна [3]

$$K = \frac{4,35 i_p}{nFC} \exp \left[\frac{\alpha n_a F \varphi_p}{RT} \right],$$

где i_p — пиковый ток, φ_p — потенциал пика, n — количество электронов, F — число Фарадея (96500 Кл), C — концентрация, T — абсолютная температура, R — универсальная газовая постоянная, была также рассчитана гетерогенная константа скорости переноса заряда при потенциале электрода сравнения; ее значение составило 3,65 см/с.

Используя экспериментальные значения функции тока по ее зависимости от кинетического фактора, было найдено значение последнего — 1,5. Константу равновесия реакции псевдопервого порядка K_1 рассчитали по выражению

$$K_1 = \frac{C - [MoO_4^{2-}]}{[MoO_4^{2-}]}$$

Полученное значение составляет 1,5. После подстановки соответствующих значений в уравнение кинетического фактора

$$\alpha = \left(\frac{b}{k + kK_1} \right)^{1/2}, \quad \text{где } b = \frac{\alpha n_a FV}{RT},$$

получили $K=0,48 \text{ с}^{-1}$.

Время жизни MoO_3 определяется выражением $1/kK_1$. Соотношение равновесных концентраций исходных частиц и продуктов диссоциации соответствует соотношению времен жизни этих частиц:

$$\frac{[MoO_3]}{[MoO_4^{2-}]} = \frac{\tau^p [MoO_3]}{\tau^p [MoO_4^{2-}]}$$

Рассчитанные значения параметров электродного процесса приводятся ниже.

Таблица 1

Кинетические параметры процесса электровосстановления молибдат-иона в расплаве Na, K, Cs/Cl

$D, \text{ см}^2/\text{с}$	$H_p(\text{bt})$	αn_a	n	K_1	$K, \text{ с}$	$K_c, \text{ см/с}$	$\tau^p [MoO_3], \text{ с}$
$4 \cdot 10^{-5}$	0,3	0,42	1	1,5	0,48	3,65	4,2

Институт неорганической химии
и электрохимии АН СССР

Поступило 25.02.1987

ბ. ბასვიანი, დ. სუბატაშვილი

ბუნებრივი მემალის მოლიბდატის ელექტროქიმიური ქცევა
Na, K, Cs/Cl ლლგბილში

რეზიუმე

შესწავლილია Na_2MoO_4 -ის ელექტროქიმიური ქცევა არასტაციონარულ პირობებში ტუტე მეტალთა ქლორიდების ფონზე. მიღებული ვოლტამპერული მახასიათებლების ანალიზით დადგენილია პროცესის შეუქცევადობა და კინეტიკური ხასიათი. გათვლილია ზოგიერთი კინეტიკური მახასიათებელი.

აღმოჩნდა, რომ სისტემის „შემქავება“ — უანგბად იონების აქცეპტორის (Ba^{2+}) დამატება იწვევს კინეტიკური შეზღუდვების მოხსნას და პროცესის დიფუზიურ რეჟიმში გადასვლას. გათვლილია დიფუზიის კოეფიციენტი.

N. A. GASVIANI, D. G. SUPATASHVILI

ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF ALKALI METAL MOLYBDATE IN Na,K,Cs/Cl MELT

Summary

Electrochemical behaviour of Na_2MoO_4 has been studied under non-stationary conditions against a background of chlorides melt of alkali metals. Irreversibility and kinetic character of the process have been ascertained by the analysis of volt-ampere characteristic.

The meanings of α_{n_0} , of kinetic factor, life-time of electrochemically active particles of MoO_3 , formed as a result of the preceding chemical reaction, constant unit of charge carrying velocity, have been calculated from experimental data.

It was found out that „acidification“ of the system by adding acceptors of oxygen ions—(Ba^{2+})—causes a removal of kinetic restrictions and change of the process to diffusion regime.

The coefficient of diffusion for the given case has been calculated.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Delahey A. J. Amer. Chem. Soc., 1953, 75, 1190.
2. Matsuda O., Auabe Y. Z. Electrochem., 1955, 59, 494.
3. Гохштейн А. Я., Гохштейн Я. П. ДАН СССР, 1960, т. 131, № 3, с. 601—604.



УДК 539.193

И. В. СТАНКЕВИЧ, Р. Ш. БАКУРАДЗЕ

ДИСКРЕТНЫЙ АНАЛОГ МЕТОДА ФУНКЦИОНАЛА ОТ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ И ПРИБЛИЖЕННЫЕ ФОРМУЛЫ ДЛЯ ОЦЕНКИ ПОЛНОЙ π -ЭЛЕКТРОННОЙ ЭНЕРГИИ

В последние годы в литературе широко обсуждается метод функционала от электронной плотности, который нашел широкое применение для исследования электронного строения атомов, молекул полимеров и кристаллов [1—6]. Наиболее удачные результаты получены для квантовых систем, содержащих большое число электронов, что является естественным, так как метод основан на статистическом приближении.

В настоящей статье мы обсуждаем дискретный вариант этого приближения.

Речь идет о полуэмпирических функционалах энергии для молекул, которые зависят только от значений электронной плотности на атомах и не зависят от таких характеристик электронного строения молекул, как порядки связей или заселенности связей. Один из таких функционалов для π -электронных систем был предложен в [4]. В этой работе предполагалось, что порядки связей $P_{\mu\nu}$ являются функцией от электронной плотности на соответствующих атомах:

$$P_{\mu\nu} = K_{\mu\nu} f(P_{\mu\mu}, P_{\nu\nu}), \quad (1)$$

где $K_{\mu\nu}$ — эмпирические параметры, названные коэффициентами связи. Функция $f(x, y)$ определена при $0 \leq x \leq 2$, $0 \leq y \leq 2$ и обладает следующими свойствами: $f(x, y) = f(y, x)$, $f(0, x) = 0$, $f(x, x) = 0$. $K_{\mu\nu}$ — вообще говоря, могут зависеть от межатомного расстояния $r_{\mu\nu}$: $K_{\mu\nu} = K_{\mu\nu}(r_{\mu\nu})$.

Формулу (1) можно использовать для преобразования функционалов энергии π -электронной системы, используемых в квантовой химии (например, в приближениях Паризера-Парра-Попла или Хюккеля), что приводит к выражениям, зависящим только от электронной плотности на атомах. При этом в силу полуэмпирического характера метода происходит переход к новой системе параметров. Кроме того, существенно уменьшается число независимых переменных: выражение для энергии зависит только от величин $P_{\mu\mu} = q_{\mu}$, которые удовлетворяют соотношению

$$\sum_{\mu=1}^n q_{\mu} = n, \quad (2 > q_{\mu} > 0), \quad (2)$$

где n — число π -электронов.

В работе [4] такой подход был использован для исследования электронного строения полиенов и полиинов в приближении «Разные орбитали для разных спинов» и было показано, что использование

соотношения (1) позволяет достаточно просто находить приближенные аналитические выражения для полной π -электронной энергии полимерных молекул и исследовать характер зависимости энергии от параметров метода.

Приближенные формулы для полных π -электронных энергий привлекают внимание специалистов уже несколько десятков лет [7—9]. В настоящее время в результате численного анализа расчетных данных с помощью различных аппроксимационных процедур получено более двадцати топологических формул для полной π -электронной энергии, определяемой в методе Хюккеля, большинство из которых зависят от числа вершин, ребер и кекулевских структур молекулярных графов. Точность некоторых из этих формул была оценена недавно в работе [10].

В настоящей статье при расчете полной π -электронной энергии сопряженных углеводородов по методу Хюккеля для вывода приближенных формул нового типа, зависящих от числа вершин и степеней вершин молекулярного графа, воспользуемся методом коэффициента связи.

Обозначим через α - и β -кулоновский и резонансный интегралы в методе Хюккеля и предположим для простоты, что $K_{\mu\nu}$ не зависит от индексов μ и ν , т. е. $K_{\mu\nu} = K$, где $K > 0$. Тогда выражение для энергии сопряженного углеводорода с углеродными центрами примет вид

$$E(P_{11}, \dots, P_{nn}) = \alpha \sum_{i=1}^n q_i + \beta K \sqrt{q_i q_j} \quad (3)$$

Суммирование в последней сумме распространено на все пары смежных атомов. Минимизация этого выражения при условии (2) сводится к задаче собственных значений

$$AX = \lambda X, \quad (4)$$

где A — матрица смежности соответствующего молекулярного графа, λ — множитель Лангранжа; $X = (x_1, x_2, \dots, x_n)$ n -мерный вектор, координаты которого удовлетворяют следующим условиям:

$$x_i > 0, \quad i = 1, \dots, n, \quad \sum_{i=1}^n x_i^2 = n.$$

Так как матрица A относится к классу неразложимых матриц с неотрицательными элементами, то из теоремы Фробениуса [11] следует, что максимальное собственное число λ_{\max} матрицы положительно, имеет кратность, равную единице, а соответствующий собственный вектор имеет положительные компоненты. Поэтому спектральная задача (4) имеет единственное решение, а экстремальное значение функции (3) вычисляется по формуле

$$E = n\alpha + \lambda_{\max} \cdot n \cdot \beta \cdot K. \quad (5)$$

Из формулы (5) следует, что в каждом конкретном случае значение параметра β может быть переопределено таким образом, чтобы выражение E совпало со значением полной π -электронной энергии. Анализ численных значений параметра K для 67 различных сопряженных углеводородных молекул показал, что параметр K меняется не очень сильно: $K \approx 0,56 \pm 0,05$. Причем для изомеров значение K меняется только в третьем десятичном знаке. Кроме того, для полимерных молекул значение K мало меняется с ростом числа элементарных фрагментов. Эти обстоятельства наводят на мысль искать приближен-

ное выражение для полной π -электронной энергии сложных систем в виде (5), определяя K' по методу наименьших кварталов для систем, имеющих сходное строение. В результате получим:

$$E \approx n\alpha + \lambda_{\max} \cdot \beta \cdot n \cdot K' \quad (6)$$

Формула (6) не удобна для приложений, т. к. содержит наибольшее собственное число матрицы смежности. Однако это собственное число легко оценить, используя экстремальные свойства собственных чисел симметрических матриц

$$\lambda_{\max} \geq (AX_0, X_0), \quad (7)$$

где X_0 — пробный вектор, а также различные другие оценки для границ собственных чисел. Анализ компонент собственных векторов, соответствующих λ_{\max} , наводит на мысль использовать в качестве пробного вектора X_0 вектор, составленный из степеней d_i вершин молекулярного графа

$$x_0 = \frac{1}{\sqrt{\sum_{i=1}^n d_i}} \cdot (d_1, \dots, d_n). \quad (8)$$

Для λ_{\max} получим следующую приближенную формулу (см. также [12]):

$$\tilde{\lambda} \approx \frac{1}{\sum_{i=1}^n d_i^2} \cdot \sum_{i=1}^n f_i d_i, \quad (9)$$

где f_i равно сумме степеней вершин смежных с i -ой вершиной. Формула (9) приводит к значению $\tilde{\lambda}_{\max}$, которое отличается от точных значений λ_{\max} примерно на 0,03.

Более точные оценки получаются, если перейти к матрице A^2 . Диагональные элементы этой матрицы равны степеням вершин, а недиагональные (для систем без четырехчленных циклов) — нулю или единице. Единица появляется в том случае, когда две вершины будут соединены лишь посредством двух ребер. Такой матрице может быть сопоставлен взвешенный граф G' , причем веса h_i (в данном случае степени вершин исходного графа $h_i = d_i$) приписываются только вершинам. В случае взвешенного графа такого типа с топологической матрицей A формулу (9) следует заменить на следующее выражение где суммирование распространено на индексы j , соответствующие вершинам, смежным с i -ой в графе G' .

$$\tilde{\lambda}_{\max} \approx \frac{\sum_{i=1}^n S_i (d_i' + d_i)}{\sum_{i=1}^n (d_i' + d_i)^2} \quad (10)$$

Здесь d_i' — степень вершины графа G' , а

$$S_i = (d_i' + d_i) d_i + \sum_{j=1}^n A'_{ij} (d_j' + d_j),$$

где суммирование распространено на индексы j , соответствующие вершинам, смежным с i -ой в графе G' .

Обозначим через d_{min} — минимальную из степеней вершин d_i' графа G' . Перейдем от матрицы A^2 к матрице $B = I \cdot A^2 \cdot d_{min}$, где I — единичная матрица n -го порядка. Тогда, используя формулу (10), получим

$$\tilde{\lambda}_{max} \approx \sqrt{d_{min} + \frac{\sum_{i=1}^n m_i (d_i' + d_i - d_{min})^2}{\sum_{i=1}^n (d_i' + d_i - d_{min})^2}} \quad (11)$$






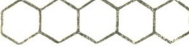






где

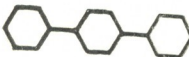

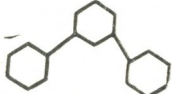
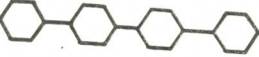
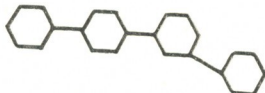
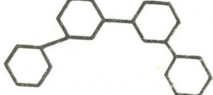
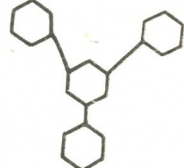
$$m_i = (d - d_{min}) \cdot (d_i' + d_i - d_{min}) + \sum_{j \neq i} A'_{ij} (d_j' + d_j - d_{min})$$

Таблица 1
Значения E_π (ед. β), \tilde{E}_π (ед. β), λ_{max} , $\tilde{\lambda}_{max}$ для некоторых сопряженных углеводов

Молекула 1 ($K=0,61$)	λ_{max}	$\tilde{\lambda}_{max}$	E_π	\tilde{E}_π	$\frac{ E_\pi - \tilde{E}_\pi }{E_\pi} \cdot 100\%$	$E_\pi \approx$ $\approx 0,908 \sqrt{2mn}$
	2,2784	2,2763	16,38337	16,6625	1,7	16,0385
	2,1357	2,132	10,4242	10,4042	0,19	10,2728
	2,2105	2,2074	18,8778	18,8512	0,14	18,6085
	2,1543	2,1456	12,9321	13,0882	1,2	12,8411
	2,1576	2,1251	15,4596	15,5557	0,62	15,4093
	2,1829	2,1784	21,4010	21,2612	0,65	21,1780
	2,1700	2,1676	23,9340	23,8003	0,56	23,7473
	2,1639	2,1579	26,4715	26,32638	0,55	26,3163

Эта формула, которая зависит лишь от степеней вершин графов G и G' , более точная, чем (9), и приводит к абсолютной ошибке, лежащей в интервале 0,004—0,018. Подставляя в формулу (6) вместо λ_{max} выражение (11), получим приближенную формулу для полной π -электронной энергии, которая зависит от параметра K' . В таблице 1 приведены точные значения полных π -электронных энергий E_π , λ_{max} и $\tilde{\lambda}_{max}$.

Молекула II ($K' = 0,5566$)	λ_{\max}	$\tilde{\lambda}_{\max}$	E_{π}	\tilde{E}_{π}	$\frac{ E_{\pi} - \tilde{E}_{\pi} }{E_{\pi}} \cdot 100\%$	$E_{\pi} \approx$ $\approx 0,908\sqrt{2\pi n}$
	2,4667	2,4602	24,9308	24,6482	1,13	24,9659
	2,5069	2,5017	25,1874	25,1161	0,28	24,9659
	2,4846	2,4717	25,1012	24,7635	1,34	24,9659
	2,4990	2,4883	25,1922	24,9298	1,04	24,9659
	2,5320	2,4314	25,2744	25,5616	0,34	24,9659
	2,4955	2,4375	30,5440	29,8474	2,28	30,7113
Молекула II ($K' = 0,5566$)						
	2,5211	2,5115	30,8805	30,7538	0,41	30,7113
						
	2,5219	2,5071	30,8794	30,6999	0,58	30,7117
	2,5145	2,5028	30,7626	30,6473	0,37	30,7113
	2,5510	2,5443	30,9361	31,1555	0,71	30,7113
	2,5348	2,5177	30,9432	30,8297	0,37	40,7113

Молекула III ($K' \approx 0,57899$)	λ_{\max}	$\tilde{\lambda}_{\max}$	E_{π}	\tilde{E}_{π}	$\frac{ E_{\pi} - \tilde{E}_{\pi} }{E_{\pi}} \cdot 100\%$	$E_{\pi} \approx$ $\approx 0,908\sqrt{2m\pi}$
	2,3474	2,3343	24,7723	24,3113	1,86	24,3642
	2,3942	2,3879	24,7776	24,8696	0,37	24,3642
	2,3582	2,3479	24,7658	24,4477	1,28	24,3642
	2,3751	2,3565	33,1618	32,7233	1,32	32,6880
	2,3830	2,3667	33,15488	32,8788	0,83	32,6880
	2,3906	2,3756	33,1483	32,9885	0,48	32,6880
	2,4198	2,4012	33,1473	33,3440	0,59	32,6880

а также приближенные значения \tilde{E}_{π} , вычисленные описанным выше способом для некоторых групп сопряженных углеводородных молекул, а также найденные по формуле $E_{\pi} \approx 0,908(2,_{m\pi})^{1/2}$, которая является наилучшей приближенной однопараметрической формулой для π -электронной энергии сопряженных углеводородных молекул [10]. Значение параметра выбрано равным среднему арифметическому значению K' для молекул, входящих в соответствующую группу.

Вектор (8) можно использовать в качестве начального приближения в простой итерационной процедуре для нахождения

$$\lambda_{\max} \approx \frac{(A^{K+1} X_0)_i}{(A^K X_0)_i} \quad (12)$$

Как известно [13, 14], эта итерационная процедура сходится к точному значению λ_{\max} . Формулы (12) и (6) могут служить источниками различных приближенных топологических формул для полной π -электронной энергии.

ელექტრონიკის სიმკვრივის ფუნქციონალის მეთოდის დისკრეტული
ანალოგი და სრული π -ელექტრონული ენერჯის შეფასების
მიხსლოვებითი ფორმულა

რ ე ზ ი უ მ ე

შეუღლებული ნახირშეყალბადებისათვის აგებულია ელექტრონული სიმ-
კვრივის ფუნქციონალის დისკრეტული ანალოგი ჰიუკელის მიხსლოვებს ფარ-
გლებში. ნაჩვენებია, რომ პარამეტრების მნიშვნელობის შესაბამისი არჩევისას
ორივე მიდგომას მივყავართ სრული π -ელექტრონული ენერჯის ერთნაირ
მნიშვნელობამდე.

მიღებულია სრული π -ელექტრონული ენერჯის მიხსლოვებითი ტიპოლო-
გიური ფორმულა; რომელიც დამოკიდებულია მოლეკულური გრაფის წვერო-
ების რიცხვზე და წვეროების ხარისხზე.

I. V. STANKEVICH, R. Sh. BAKURADZE

A DISCRETE ANALOGUE OF THE ELECTRON DENSITY FUNCTIONAL
METHOD AND APPROXIMATED FORMULAS FOR TOTAL π -ELECTRON
ENERGY ESTIMATION

S u m m a r y

Within the limits of Hückel approximation for conjugated hydrocarbons
a discrete analogue of the electron density functional has been constructed.
It is shown that with appropriate choice of parameter values both methods
result in equal values of the total π -electron energy. An approximated to-
pological formula has been obtained for the total π -electron energy depen-
ding on a number of vertices and vertex degrees of the molecular graph.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Hohenberg P., Kohn H., Phys. Rev., 1964, 136, B, p. 864.
2. Rajadopal A. K., Adv. Chem. Phys., 1980, 41, p. 59.
3. Резник И. М., Препринт Дон. ФТИ-82—32, 1982.
4. Никеров М. В., Станкевич И. В., Журн. структ. химии, 1983, 22, № 1, с. 3.
5. Бочвар Д. А., Станкевич И. В., Бакурадзе Р. Ш. Тезисы IX все-
союзного совещания по квантовой химии, Иваново, 1985, с. 187—188.
6. Станкевич И. В., Бакурадзе Р. Ш., Ж. физ.-хим., 1986, 60, № 8, 1924.
7. Hall G. G. Proc. Roy. Soc. (London), 1955, A 222, p. 251.
8. Бочвар Д. А., Станкевич И. В., Журн. стр. хим., 1980, 21, № 4, с. 61.
9. Graovac A. G., Gutman I., Trinajstić N., Topological Approach to the
Chemistry of Conjugated Molecules, Springer-Verlag, Berlin, 1977.
10. Gutman I., Bulletin de la Soc. Chem., 1983, 48 (8), p. 495.
11. Гантмахер Ф. Р., Теория матриц, М.: Наука, 1966, 576 с.
12. Hall G. G. Molec. Phys., 1977, 33, p. 551—557.
13. Березин И. С., Жидков Н. П., Методы вычислений, т. 1, М.: Физматгиз,
1960, 464 с.
14. Березин И. С., Жидков Н. П., Методы вычислений, т. 2, М.: Физматгиз,
1962, 620 с.



ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 66.097.3

Л. И. ГВАСАЛИЯ, М. А. ЧАВЧАНИДЗЕ

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА НА МЕДЬХРОММАРГАНЦЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

При получении хлорорганических соединений, производство которых с каждым годом возрастает, в большом количестве выделяется хлористый водород, утилизация которого является весьма актуальной проблемой, как с экологической, так и с экономической точек зрения.

Одним из перспективных направлений переработки абгазного HCl является его каталитическое окисление по уравнению



Для осуществления реакции (1) рекомендованы катализаторы нанесенного типа, в состав которых в качестве активных компонентов входят CuCl_2 , KCl , Cr_2O_3 [1—3], а носителями применяются $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 , TiO_2 .

Использование этих катализаторов позволяет проводить процесс при 723—743 К и объемных скоростях газового потока 1200 ч⁻¹. При этом степень конверсии хлористого водорода достигает 92—94% от равновесного. Однако после 40-часовой работы наблюдается снижение активности катализаторов, вследствие вымывания газовым потоком с поверхности носителя активных компонентов [4].

Нами был разработан новый активный медьхроммарганцевый (МХМ) катализатор, обладающий более высокой стабильностью. В исходном состоянии активными компонентами катализатора являются оксиды меди, хрома и марганца, нанесенные на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Суммарное содержание активных компонентов 15—21,5% от общего веса катализатора.

Исследование окисления хлористого водорода кислородом воздуха проводили на проточной лабораторной установке, представленной на рис. 1.

Для получения хлористого водорода использовали колбу (1) с концентрированной соляной кислотой, куда из разделительной воронки (2) прибавляли концентрированную серную кислоту, выделяющийся хлористый водород проходил через осушительную склянку (3) и сосуд со стеклянной ватой (4). Воздух микрокомпрессором (6) через осушительную склянку (3) и сосуд со стеклянной ватой (4) подавался в смеситель (7), где и смешивался с хлористым водородом. Газовая смесь из смесителя (7) подавалась в реактор (8), который обогревался печью (9). В реактор, изготовленный из кварцевого стекла, помещался катализатор в объеме 3 см³ (размер зерен 1,5 мм). Температуру в слое катализатора измеряли термопарой, соединенной с пирометром (10). Реакционная смесь после реактора, пройдя холодильник (11), поступала в поглотительные склянки (12) с раствором йодистого калия.

Анализ реакционной смеси проводили по методу Майе [5], основному при применении раствора йодистого калия. При взаимодействии пробы газа с этим раствором хлористый водород абсорбируется, а свободный хлор окисляет ион йода до свободного йода. Выделившийся-

ся йод титровали 0,02 N раствором тиосульфата натрия, а количество абсорбированного хлористого водорода определяли титрованием NaOH в присутствии метилоранжа.

Реакция (1) является обратимым экзотермическим процессом, поэтому окисление HCl в Cl₂ не может быть полным из-за термодинамических ограничений. Температурная зависимость константы рав-

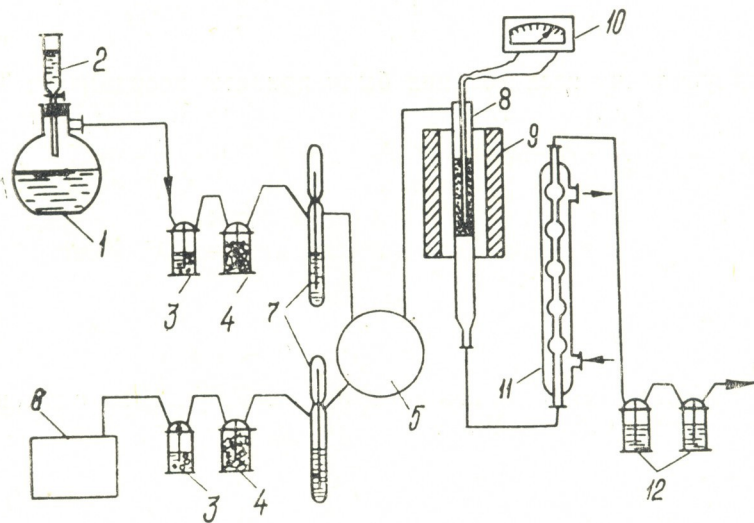


Рис. 1. Схема лабораторной установки: 1 — колба с соляной кислотой; 2 — раздельная воронка; 3 — осушитель; 4 — сосуд со стеклянной ватой; 5 — смеситель; 6 — микрокомпрессор; 7 — реометры; 8 — реактор; 9 — печь; 10 — пирометр с термопарой; 11 — холодильник; 12 — поглотительная склянка

новесия K_p этой реакции описывается уравнением [6]:

$$K_p = \frac{P_{Cl_2}^2 \cdot P_{H_2O_2}}{P_{HCl}^4 \cdot P_{O_2}} = \frac{5980,33}{T} - 6,70$$

Равновесная степень превращения HCl в Cl₂ помимо K_p зависит также от состава исходной газовой смеси и может быть определена с помощью уравнения:

$$K_p = \frac{(0,5ax)^4 \cdot (a+b+c - 0,25ax)}{(a-ax)^4 \cdot (b - 0,25ax)}$$

где x — равновесная степень превращения HCl в Cl₂, в долях единицы, a , b , c , — соответственно содержание HCl, O₂ и N₂ в исходной реакционной смеси, в долях единицы.

Активность катализатора оценивалась по степени превращения HCl в Cl₂ в % от равновесного — Y .

Для определения оптимальных параметров (температура, объемная скорость газового потока, соотношение воздух : HCl в исходной газовой смеси) процесса окисления HCl в Cl₂ кислородом воздуха на медьхроммарганцевом был применен метод математического планирования экспериментов [7]. На первом этапе для описания степени окисления хлористого водорода был использован полный факторный эксперимент типа 2³. Условия и матрица планирования полного факторного эксперимента приведены соответственно в таблице 1.

Условия планирования эксперимента

Факторы	-1	0	+1	Интервал
T, К	663	673	689	15
V	220	250	280	30
n	0,5	1	1,5	0,5

За исходную точку исследования были приняты координаты: $T=672$ К, $V=250$, $n=1$. Матрица планирования представляет собой таблицу действительных и кодированных значений факторов и содержит всевозможные комбинации уровней варьирования факторов. Переход от натуральных переменных T, V, n к безразмерным кодированным X_1, X_2, X_3 осуществлялся согласно условиям кодирования.

$$X_1 = \frac{T-673}{10}, X_2 = \frac{V-250}{30}, X_3 = \frac{n-1}{0,5}$$

Опыты рандомизировались во времени. Результаты опытов приведены в таблице 2, столбец Y_0 .

Таблица 2

Матрица планирования в кодированных переменных

Z_1	Z_2	Z_3	X_0	X_1	X_2	X_3	Y_1	Y_2	Y_0
623	220	0,5	+1	-1	-1	-1	86,1	85,9	86,0
623	220	1,5	+1	-1	-1	+1	87,8	86,6	87,2
643	220	0,5	+1	+1	-1	-1	90,0	91,4	90,7
643	280	1,5	+1	+1	+1	+1	89,4	91,0	90,2
623	280	1,5	+1	-1	+1	+1	86,0	87,0	86,5
623	280	0,5	+1	-1	+1	-1	83,0	83,9	83,5
643	280	0,5	+1	+1	+1	-1	85,2	86,0	85,6
643	220	1,5	+1	+1	-1	+1	92,9	81,5	92,2

По данным полного факторного эксперимента были рассчитаны коэффициенты регрессионного уравнения в кодированных переменных:

$$Y = 87,663X_0 + 2,013X_1 - 1,213X_2 + 1,365X_3 - 0,563X_4 + 0,163X_5 + 0,538X_6 + 0,238X_7 \quad (1)$$

Проверка полученного регрессионного уравнения на адекватность осуществляется по G_p и F_p критерию: $F_p = \frac{S^2_{ag}}{S^2\{y\}}$; $G_p = \frac{S^2_{i \max}}{\sum S_i^2} =$

$$= \frac{1,280}{5,440} = 0,235, G_p < F_p, 0,235 < 0,6798; \text{ оценка дисперсии опыта } S^2\{y\}$$

равнялась 0,689. Расчетное значение критерия Фишера $F_p = 1,9$ меньше критического ($F_p = 3,8$), следовательно уравнение (1) адекватно описывает изучаемый процесс. Исключая из уравнения (1) незначимые коэффициенты, получим линейное уравнение:

$$y = 87,663 + 2,013X_1 - 1,213X_2 + 1,363X_3 \quad (2)$$

Реализация кругого восхождения



Интервал варьирования и уровень факторов	X ₁	X ₂	X ₃	Y, %
Основной уровень O _{x1}	673	250	1,0	
Интервал варьирования ε _i	10	30	0,5	
Коэффициенты регрессии b _i	2,013	- 1,213	1,363	
Произведение ε _i x b _i	20,13	-36,39	0,68	
Шаг b _i x ε _i /10	5,0	- 4,0	1,0	
Опыты	673	250	1,0	91,3
	678	246	1,1	91,7
	683	242	1,2	93,7
	684	238	1,3	98,2
	693	232	1,4	97,3

Реализация кругого восхождения показывает, что наилучший результат 98,2% достигается при T=688 K, V=238 ч⁻¹, n=1,3. Эти же параметры являются оптимальными для процесса окисления хлористого водорода.

ლ. გვასალია, მ. ჭავჭავანიძე

ქლორწყალბადის დაჟანგვის პროცესის ოპტიმიზაცია სპილენძ-ქრომ-მანგანუმიან კატალიზატორზე

რეზიუმე

ექსპერიმენტის მათემატიკური დაგეგმვის მეთოდის გამოყენებით დადგენილია ქლორწყალბადის დაჟანგვის პროცესის ოპტიმალური პარამეტრები: ტემპერატურა, მოცულობითი სიჩქარე, ფარდობი O₂:HCl სარეაქციო აირთა ნარევი.

ქლორწყალბადის დაჟანგვის ხარისხის წრფივი ასახვისათვის გამოყენებულია 2³ ტიპის სრული ფაქტორული ექსპერიმენტი. მიღებული რეგრესიის განტოლებიდან ჩანს, რომ ტემპერატურისა (T) და O₂:HCl-ის თანაფარდობის (n) გაზრდით და მოცულობითი სიჩქარის (V) შემცირებით გარდაქმნის ხარისხი იზრდება.

პროცესის ოპტიმიზაციის მიზნით გამოყენებულია უსწრაფესი ასვლის მეთოდი. ჩატარებული კვლევის საფუძველზე დადგენილია, რომ სპილენძ-ქრომ-მანგანუმიან კატალიზატორზე ქლორწყალბადის დაჟანგვის ოპტიმალური წერტილებია: T=688K, V=238 სთ⁻¹, n=1,3, რომლის დროსაც დაჟანგვის ხარისხი აღწევს წონასწორულის 98,2%.

L. I. GVASALIA, M. A. CHAVCHANIDZE

THE OPTIMIZATION OF CHLORINE HYDRIDE OXIDIZATION PROCESS ON CUPRUM-CHROME-MANGANESE CATALYST

Summary

Mathematical model of chlorine hydride oxidization process was obtained by mathematical method of experiment planning on cuprum-chrome-manganese catalyst. The equation of regression has been obtained, which gives an adequate description of the studied process.

The optimal parameters were determined by steep ascent method: the temperature T=688 K, the gas-flow volume-velocity evaluated in HCl V=238⁻¹ and the ratio O₂:HCl in gas mixture—1,3, with these the degree of oxidization of chlorine hydride into chlor makes 98,2% from equilibrium.

1. Теддер Дж., Нехвател А., Джубб А. Промышленная органическая химия, М.: Мир, 1977, 166 с.
2. Энглин А. А., Гужновская Т. Д. ВХО им. Менделеева Д. И., 1969, т. 14, 166 с.
3. Голодец Г. И. Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода, Киев: Наукова думка, 1977, 348 с.
4. Мухленов И. П., Дерюжкина В. И., Власов Е. А., Черепков Г. В., Пак В. Н., Зорько Н. В. Авт. свид. СССР № 764718, В 01 23/26, заявл. 22.11.78. № 2688005, опубл. 29.09.80. БИ № 35.
5. Мeye Н. Untersuchungen iiber die HCl — oxidation on kupferoxidchromoxid — koptanten, Disse, Hall, 1963
6. Чернюк Г. П., Жуковская И. И., Челядин Л. И., Агроскин И. И., Флид Р. М. Кинетика и катализ, 1976, т. X, выпуск 5, 1237 с.
7. Хартман К., Лецкий Э., Шефер В. Планирование эксперимента в исследовании технологических процессов, М.: Мир, 1977, 114—160.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 631.635

Г. В. ЦИЦИШВИЛИ, Т. Г. АНДРОНИКАШВИЛИ, К. О. КИКОДЗЕ,
О. Ю. ЗАРДАЛИШВИЛИ, Т. Ш. ГАЗАШВИЛИ

ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ В РАСТЕНИЕВОДСТВЕ

Ранее было показано, что внесение природных цеолитов, в частности, клиноптилолитсодержащих туфов в почву способствует увеличению урожайности ряда сельскохозяйственных культур [1].

Многолетними исследованиями, проводимыми на Гардабанской опытной станции овощеводства, установлена целесообразность использования природных цеолитов в открытом грунте при выращивании овощных культур [2].

В результате проведенных нами исследований выявлена эффективность внесения клиноптилолитсодержащих туфов в почву при выращивании таких сельскохозяйственных культур, как морковь «Нантская» и перец «Болгарский 79». Опыты проводились на серо-коричневых почвах пригородной зоны г. Тбилиси.

Экономическая эффективность использования природных цеолитов рассчитывалась по методикам, приведенным в соответствующей литературе [3].

В таблице 1 приведены результаты расчета некоторых экономических показателей, в частности, условный чистый доход, рентабельность, себестоимость одного центнера продукции, доход на каждый затраченный рубль.

В таблице приведены данные, где наряду с контролем, в котором в почву вносились минеральные удобрения, согласно агротехническим нормам, рассмотрены результаты по использованию смеси минеральных удобрений с природным цеолитом, с возрастающим количеством последнего (5 вариантов).

Выращивание одного центнера моркови обходится в 3 руб. 70 коп., перца — в 5 руб. 27 коп. Внесение одного центнера цеолита — в 2 руб. 10 коп. Реализационная цена одного центнера моркови — 20 руб., перца — 40 руб. Условный чистый доход — это разность реализационной стоимости полученного дополнительного урожая и затрат, связанных с внесением цеолита.

Рентабельность в % — это условный чистый доход, отнесенный к затратам, связанным с внесением цеолита, помноженный на 100. Себестоимость — это затраты, отнесенные к прибавке урожая. Доход на каждый затраченный рубль — это отношение стоимости полученного дополнительного урожая к затратам, связанным с внесением цеолитов.

Из табличных данных следует, что для выращивания как моркови, так и перца наиболее благоприятны четвертый, пятый и шестой варианты. В таблице 1 приведены некоторые экономические показатели при выращивании перца и моркови, усредненные за два года (1985—86 гг.). Следует отметить, что цеолиты вносились только в первый год, а в следующий год для выращивания использовались

Таблица I

Некоторые экономические показатели выращивания перца и моркови в период 1985—86 гг.

№№ пп	Схема опыта		Урожай, ц/га	Прибавка урожая, ц/га в год	Стоимость прибавки урожая, руб.	Затраты, связан. с внесен. цеолита, руб.	Условный чистый доход, руб.	Рентабель- ность, %	Себестоим- ость при- бавки уро- жая, руб.	Чистый доход на зат- раченный рубль, в руб.
	Контроль		170							
1	N ₉₀ P ₉₀ K ₁₂₀ /га по агроправилам	мор. пер.	153							
2	N ₉₀ P ₉₀ K ₁₂₀ +60 ц цеолита/га	мор. пер.	180 160	10 7	200 280	78,35 81,44	121,65 198,56	155,3 243,81	7,83 11,63	2,55 3,43
3	N ₉₀ P ₉₀ K ₁₂₀ +90 ц цеолита/га	мор. пер.	199 179	29 26	580 1040	139,01 163,01	440,99 876,99	317,23 537,99	4,79 6,26	4,17 6,37
4	N ₉₀ P ₉₀ K ₁₂₀ +150 ц цеолита/га	мор. пер.	213 192	43 39	860 1560	223,50 260,26	636,50 1299,74	284,78 499,40	5,19 6,67	3,94 5,99
5	N ₉₀ P ₉₀ K ₁₂₀ +180 ц цеолита/га	мор. пер.	228 206	58 53	1160 2120	278,03 328,65	881,97 1791,35	317,22 545,06	4,79 6,20	4,17 6,45
6	N ₉₀ P ₉₀ K ₁₂₀ +210 ц цеолита/га	мор. пер.	240 218	70 65	1400 2600	327,95 391,77	1072,05 2208,23	326,89 563,65	4,68 6,02	4,26 6,63

только минеральные удобрения, т. е. имеет место эффект последствия добавки цеолитов. Как видно из табличных данных, усредненные экономические показатели в этом случае значительно улучшены, а это наиболее ярко проявляется в четвертом, пятом и шестом вариантах.

Таким образом, использование в агрономии природных цеолитов обеспечивает не только увеличение объема производства сельскохозяйственной продукции, но и снижает ее себестоимость.

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

СХИ ГССР

Поступило 15.01.1987

ბ. ციციშვილი, თ. ანდრონიკაშვილი, ჯ. კიკოძე, ს. ჯარდალიშვილი, თ. ზაზაშვილი

**ბუნებრივი ცეოლითების ეკონომიკური ეფექტიანობის მაჩვენებლები
ამცენარეობაში**

რეზიუმე

ნაჩვენებია, რომ ბუნებრივი ცეოლითების შეტანით სტაფილოსა და ბულგარული წიწაკის მოსავლიანობა საგრძნობლად იზრდება. ეკონომიკური ეფექტიანობა კერძოდ, პირობითი წმინდა შემოსავალი 950,40 და 2009,67 მან. აღწევს.

G. V. TSITSISHVILI, T. G. ANDRONIKASHVILI, K. O. KIKODZE,
O. Yu. ZARDALISHVILI, T. SH. GAZASHVILI

**ECONOMICAL INDICES OF EFFECTIVENESS OF NATURAL ZEOLITES
USAGE IN PLANT-GROWING**

Summary

Economical effectiveness of the harvest, net-profit, in particular, increased by 950,40 and 2009,67 roub., respectively for carrot and capcicum with application of natural zeolites.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Forii K. Natural Zeolites Occurence, Properties, Use, Oxford, New-York, Pergamon Press, 1978, 441
2. ჯარდავა მ. ა., ციციშვილი გ. ვ., ანდრონიკაშვილი თ. გ., კოვალუჩუკ მ. ა., იონიანი გ. გ. Изв. АН ГССР, сер. хим., 1986, т. 12, № 2, 133.
3. Баранов Н. Н. Экономика использования удобрений и гербицидов, М.: Колос, 1964, 319.

УДК 543.544

Ф. И. БРОУЧЕК, Р. А. ДЕМЕТРАШВИЛИ, О. В. ОРЛОВА

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ГЕРМАНИЯ (IV) И ТИТАНА (IV) И ИХ ОТДЕЛЕНИЕ ОТ СОПУТСТВУЮЩИХ МЕТАЛЛОВ НА ЭДТА-ФОРМАХ АНИОНИТОВ

Проведенное нами ранее изучение сорбционного поведения германия (IV) [1] и титана (IV) [2] на ЭДТА-формах анионитов АВ-16 и АВ-17 в динамических условиях позволило установить оптимальные условия сорбции и эффективность исследованных элюентов (растворы ЭДТА; HCl; NaOH; NH₄OH; (NH₄)₂CO₃; смесь 0,005 н ЭДТА+5% NaCl, рН 1,5; дист. H₂O).

Как показали эксперименты, германий (IV) практически не сорбируется на ЭДТА-форме анионита АВ-17. Проскок германия (IV) в фильтрат наблюдается в первой же фракции, а его остаточное количество легко вымывается из колонки дистиллированной водой.

Динамическая сорбционная емкость ЭДТА-формы анионита АВ-16 до начала проскока в фильтрат германия (IV) при скоростях потока германийсодержащего раствора 0,5—5 см/мин лежит соответственно в пределах 0,44—0,85 мг-экв/г, и при оптимальной скорости потока 2,5 см/мин равна 0,65 мг-экв/г, т. е. вполне достаточна для хроматографического отделения миллиграммовых количеств германия.

Динамические сорбционные емкости ЭДТА-форм анионитов АВ-16 и АВ-17 по титану (IV) в указанном выше интервале скорости потока лежат соответственно в пределах 0,25—0,07 и 0,14—0,03 мг-экв/г, также достаточных для отделения его миллиграммовых количеств на указанных анионитах.

Выявленные нами различия в механизме и эффективности сорбции и элюирования германия (IV) и титана (IV) в изученных хроматографических системах «Ион германия (титана) — анионит, модифицированный анионами ЭДТА» и их интерпретация в свете развитых теоретических представлений о процессах сорбции и элюирования в комплексобразовательно-сорбционной хроматографии на модифицированных анионитах [3—7], а также результаты проведенных на кафедре аналитической химии ГПИ им. В. И. Ленина исследований хроматографического поведения алюминия (III), железа (III), кобальта (II), никеля (II), меди (II), хрома (III) и ионов других металлов на ЭДТА-формах анионитов [8—11], позволили разработать новые хроматографические методы разделения германия (IV) и титана (IV) и их отделения от указанных выше металлов на ЭДТА-формах анионитов АВ-16 и АВ-17. Схемы этих разделений приведены в таблице 1.

Эффективность разработанных методик проверялась на модельных смесях. В таблице 2 для иллюстрации приведены результаты анализа модельных смесей германия (IV) и титана (IV) после их хроматографического разделения на ЭДТА-формах анионитов АВ-16 и АВ-17 по приведенным в таблице 1 схемам. Конечные определения

разделяемых металлов в элюатах производились известными фото-метрическими методами (германий — с фенилфлуороном, титан — с перекисью водорода).



Таблица 1

Схемы хроматографического разделения германия (IV) и титана (IV) и их отделения от ионов сопутствующих металлов на ЭДТА-формах анионитов

№№	Анионит АВ-16	
	Разделяемые элементы	Элюенты (в порядке элюирования)
1	Ge — Ti	5% NaOH — 4н HCl
2	Fe — Ge	0,1 н ЭДТА — 10% NaOH
3	Al — Ge	0,1 н ЭДТА — 10% NaOH
4	Cr — Ge	H ₂ O — 10% NaOH
5	Co — Ge	0,3 н ЭДТА — 10% NaOH
6	Ni — Ge	0,3 н ЭДТА — 10% NaOH
7	Mn — Ge	0,3 н ЭДТА — 10% NaOH
8	Cu — Ge	0,3 н ЭДТА — 10% NaOH
9	Fe, Al — Ti	0,1 н ЭДТА — 4н HCl
10	Ni, Co, Cu, Mn — Ge — Ti	0,3 н ЭДТА — 10% NaOH — 4н HCl
11	Cr — Al, Fe, Co, Ni, Cu — Mn — Ti	H ₂ O — 0,3 н ЭДТА — 4 н HCl

Анионит АВ-17		
12	Ge — Ti	H ₂ O — 4н HCl
13	Ge — Fe, Al, Ni — Ti	H ₂ O — 0,1 н ЭДТА — 4н HCl
14	Ge — Co, Cu, Mn — Ti	H ₂ O — 0,3 н ЭДТА — 4н HCl

Таблица 2

Определение германия (IV) и титана (IV) в модельных смесях после хроматографического разделения на ЭДТА-формах анионитов

№№ п/п	Марка анионита в ЭДТА-форме	Взято, мг		Найдено после разделения			
		Ge	Ti	Ge		Ti	
				мг	отн. ошиб- ка, %	мг	отн. ошиб- ка, %
1	АВ-16	2,0	0,2	1,978	-1,1	0,210	+5,0
2	АВ-16	2,0	1,0	2,0	0,0	0,985	-1,5
3	АВ-16	0,2	20	0,192	-4,0	1,986	-0,7
4	АВ-17	2,0	0,2	1,972	-1,4	0,204	+4,0
5	АВ-17	2,0	1,0	2,014	+0,7	1,024	+2,4
6	АВ-17	0,2	2,0	0,193	-3,5	1,990	-0,5

Разработанные методы разделения легко осуществимы как в условиях исследовательских, так и производственных лабораторий, отличаются простотой выполнения, доступностью анионитов и реагентов, обеспечивают достаточную точность анализов. Все это позволяет рекомендовать их для использования в практике химического анализа.

გერმანიუმის (IV) და ტიტანის (IV) ქრომატოგრაფიული
ბაჟოვა და მათი დაცილება თანხლები ლითონებისაგან
ანიონიტების EDTA-ფორმებზე

რეზიუმე

AB-16 და AB-17 ანიონიტების EDTA-ფორმებზე გერმანიუმის (IV) და ტიტანის (IV) სორბციული ქცევის შესწავლის საფუძველზე შემუშავებულია ამ ლითონთა იონების გაყოფის და მათი ალუმინის (III), რკინის (III), კობალტის (II), ნიკელის (II), სპილენძის (II), მანგანუმის (II) და ქრომის (III) იონებისაგან დაცილების ქრომატოგრაფიული მეთოდები.

F. I. BROUCHEK, R. A. DEMETRASHVILI, O. V. ORLOVA

CHROMATOGRAPHIC SEPARATION OF GERMANIUM (IV) AND
TITANIUM (IV) AND THEIR DETACHMENT FROM THE ATTENDANT
METALS ON EDTA-FORMS OF ANIONITES

S u m m a r y

Chromatographic methods of separation ions of germanium and titanium and their detachment from ions of aluminium (III), ferrum (III), cobalt (II) nickel (II), cuprum (II), manganese (II) and crom (III) have been worked out on the base of obtained experimental data on the sorbtion behaviour of germanium (IV) and titanium (IV) on EDTA-forms of AB-16 and AB-17 anionites.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Орлова О. В. Канд. дисс., Тбилиси, 1974 г.
2. Деметрашвили Р. А. Канд. дисс., Тбилиси, 1974 г.
3. Броучек Ф. И. Известия АН ГССР, серия химич., 1976, т. 2, № 4, 295.
4. Броучек Ф. И. Известия АН ГССР, серия химич., 1977, т. 3, № 2, 103.
5. Броучек Ф. И. Известия АН ГССР, серия химич., 1984, т. 10, № 1, 20.
6. Броучек Ф. И. Известия АН ГССР, серия химич., 1984, т. 10, № 3, 167.
7. Броучек Ф. И. Известия АН ГССР, серия химич., 1984, т. 10, № 3, 216.
8. Гоциридзе Ш. П. Канд. дисс., Тбилиси, 1972 г.
9. Беришвили Л. А. Канд. дисс., Тбилиси, 1973 г.
10. Саганелидзе А. М. Канд. дисс., Тбилиси, 1976 г.
11. Мирианашвили М. В. Канд. дисс., Тбилиси, 1982 г.

УДК 543.544

А. Ш. АВАЛИАНИ, И. В. ХАРЧИЛАДЗЕ, З. Д. ДЖМУХАДЗЕ

КОЭФФИЦИЕНТЫ ДИФФУЗИИ КАЛЬЦИЯ В ЖИДКОМ Cu—Al КАТОДЕ

Кальций и его сплавы находят широкое применение в различных отраслях современной техники — в качественной металлургии, в вакуумной технике и др. [1].

Сплавы кальция для этих целей получают методом электролиза с жидкометаллическим катодом [2].

В настоящей работе методами анодной хронопотенциометрии и осциллографии определены коэффициенты диффузии Ca в сплаве Cu—Al (33:67 вес.% соответственно) в интервале температур 923—973 К. Электролитом во всех опытах служила эвтектическая смесь CaCl_2 —NaCl с температурой плавления 774 К. Квалификация солей — х.ч. и ч.д.а. Электроды — сплав Cu—Al и стеклографит марки СУ-1200, электрод сравнения — свинцовый.

Исследуемый сплав Cu—Al помещали в пробирку ($\varnothing = 4$ мм) из кварца или стекла «пирекс», имеющую отверстие для контакта с электролитом. Токоподвод — молибденовая проволока, изолированная от электролита фарфоровой трубкой. Сплавы готовились непосредственно в измерительной ячейке электрохимическим методом.

По окончании опыта содержание кальция в сплаве определяли трилометрическим титрованием [3]. Методика опытов заключалась в том, что жидкий катод (Cu—Al) поляризовали в потенциостатическом режиме в течение 15—20 с от потенциостата П-5458 со скоростью изменения поляризующего напряжения 0,08 В/с. Регистрацию вольтамперных характеристик анодного процесса проводили с помощью потенциометра КСП-4. Из кривых определяли пиковую плотность тока и затем рассчитывали коэффициент диффузии по уравнению Ренделса—Шевчика:

$$D = \frac{i_p^2 RT}{0,446^2 n^3 F^3 C^2 V} \quad (1)$$

где i_p — пиковая плотность тока, А/см², n — заряд частиц, участвующих в электродном процессе, V — скорость развертки потенциала, В/с, T — температура процесса, К.

Результаты расчетов значений коэффициентов диффузии для различных концентраций кальция в сплаве приведены в табл. 1.

Для этого же температурного интервала коэффициенты диффузии определялись и методом анодной хронопотенциометрии. Необходимые для расчетов по этому методу значения переходного времени определялись по кривым изменения потенциала кальция в сплаве во времени, которые фиксировали с помощью осциллографа типа С1-19Б.

Коэффициенты диффузии рассчитывали по уравнению Санда [4];

$$D = \frac{4i\tau}{n^2 F^2 \pi C_0^2} \quad (2)$$

Экспериментальные данные и результаты расчета коэффициентов диффузии Са в сплаве Cu-Al осциллополюрографическим методом

T, K	Концентрация Са в сплаве, ат. %	Сила тока, А	Пиковая плотн., А/см ²	Коэффициент диффузии Са в сплаве, см ² /с
923	4,00	0,027	0,095	$(0,12 \pm 0,02) \cdot 10^{-6}$
"	5,00	0,054	0,019	$(0,20 \pm 0,04) \cdot 10^{-6}$
"	6,10	0,035	0,046	$(0,20 \pm 0,01) \cdot 10^{-6}$
973	0,49	0,025	0,015	$(0,11 \pm 0,01) \cdot 10^{-5}$
"	6,60	0,020	0,020	$(0,37 \pm 0,05) \cdot 10^{-5}$
"	2,24	0,034	0,018	$(0,12 \pm 0,02) \cdot 10^{-5}$

Таблица 2

Экспериментальные данные и результаты расчета коэффициентов диффузии Са в сплаве Cu-Al методом хронопотенциометрии

T, K	Нач. потенц. сплава, В	Конц. Са в сплаве, ат. %	Сила тока, А	Пиков. плотн. тока, А/см ²	Переходн. время, с	Пиков. плотн., А/см ²	Коэффициент диффузии Са в сплаве, см ² /с
923	1,5	2,78	0,055	0,073	5,4	0,169	$(0,15 \pm 0,05) \cdot 10^{-6}$
"	"	"	0,063	0,084	3,9	0,166	"
"	1,4	2,59	0,070	0,083	1,3	0,094	$(0,18 \pm 0,02) \cdot 10^{-6}$
"	"	"	0,055	0,065	1,7	0,090	"
973	1,3	2,40	0,015	0,107	3,3	0,155	$(0,14 \pm 0,02) \cdot 10^{-5}$
"	"	"	0,009	0,069	2,3	0,194	"

где C_0 — содержание кальция в сплаве, г-ат/см³, τ — переходное время, F — число Фарадея, А·с/г-экв.

Значения плотностей сплавов, необходимые для определения объемной концентрации кальция, рассчитывали по методу аддитивности [5]:

$$\rho = \rho_1 X_1 + \rho_2 X_2 + \rho_3 X_3, \quad (3)$$

где ρ — плотность жидкого сплава, ρ_1, ρ_2, ρ_3 — плотность чистых компонентов, x_1, x_2, x_3 — атомные доли соответствующих компонентов в сплаве.

Для каждой концентрации кальция в сплаве произведение $it\tau^{\frac{1}{2}}$ практически постоянно, т. е. имеет место выполнение условия применимости метода. Анализ данных таблиц показывает, что с увеличением концентрации кальция в сплаве прямопропорционально возрастает и величина $it\tau^{\frac{1}{2}}$, значение коэффициента диффузии меняется от $(0,01 \div 0,04) \cdot 10^{-5}$ см²/с при 923 К до $(0,14 \div 0,20) \cdot 10^{-5}$ см²/с при 973 К, т. е. является величиной того же порядка, что и коэффициенты диффузии кальция в жидком цинке и свинце [6].

კალციუმის დიფუზიის კოეფიციენტის განსაზღვრა Cu—Al-ის
თხევად კათოდში

რეზიუმე

ქრონოპოტენციომეტრული და ოსცილოპოლაროგრაფიული მეთოდით შესწავლილია კალციუმის დიფუზიის კოეფიციენტის სიდიდე Cu—Al-ის თხევად კათოდში კალციუმის სხვადასხვა პროცენტული შემცველობისათვის.

მიღებული მონაცემების განზოგადების შედეგად დადგენილია, რომ კალციუმის დიფუზიის კოეფიციენტის სიდიდე Cu—Al-ის თხევად შენადნობში იცვლება $0,01 \div 0,02 \cdot 10^{-5}$ სმ²/სეკ. (923 K), $0,15 \div 0,2 \cdot 10^{-5}$ სმ²/სეკ. (973 K) ფარგლებში, ე. ი. იმავე რიგისაა, რაც კალციუმის დიფუზიის კოეფიციენტი თხევად ტყვიასა და თუთიაში.

A. Sh. AVALIANI, I. V. KHARCHILADZE, Z. D. JMUKHADZE

CALCIUM DIFFUSION COEFFICIENT IN THE POOL Cu—Al CATHODE

Summary

The value of calcium diffusion coefficient in the pool Cu-Al cathode for various calcium concentrations has been studied by oscillographic and chronopotentiometric methods.

According to the experimental data, the value of calcium diffusion coefficient varies in the range from $0.01 \div 0.02 \cdot 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ (at 923 K) to $0.15 \div 0.2 \cdot 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ (at 973 K), i. e. it is of the same order as calcium diffusion coefficient in liquid zinc and lead.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

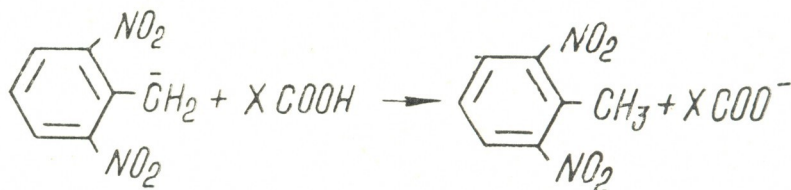
1. Родякин В. В. Кальций, его соединения и сплавы. М.: Metallurgy, 1967, с. 84.
2. Волкович А. В., Кривопушкин А. В., Ничков И. Ф., Журавлев В. И., Емельяненко В. П. Изв. вузов. Цветная металлургия, 1, 1978, с. 41.
3. Пономарев А. И. Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород. М., 1961, с. 369.
4. Захаров М. С., Баканов В. И., Пнев В. В. Хронопотенциметрия. М.: Химия, 1978, с. 172.
5. Морачевский А. Г., Авалиани А. Ш., Миндин В. Ю. Жидкие катоды. Тбилиси, Мецниереба, 1978, с. 116
6. Кривопушкин А. В., Волкович А. В., Ничков И. Ф., Морозов С. А. Изв. вузов. Цветная металлургия, 1981, с. 42.

УДК 541.127

М. И. ГВЕРДЦИТЕЛИ

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ ПЕРЕНОСА ПРОТОНА МЕЖДУ КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ И 2,6-ДИНИТРОБЕНЗИЛ АНИОНОМ

В работе [1] была изучена кинетика реакций переноса протона между некоторыми карбоновыми кислотами и 2,6-динитробензил анионом. Уравнение изучаемых реакций имеет вид:



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

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

где ΔG_0 — свободная энергия реакций; E_s — энергия реорганизации растворителя (ккал/моль); κ — трансмиссионный коэффициент; $\omega_{\text{эфф}}$ — эффективная частота флуктуации поляризации растворителя (с^{-1}); ΔV — реакционный объем (моль^{-1}).

Для оценки параметра E_s воспользуемся результатом работы [2], согласно которому величина E_s в приближении эквипотенциальных эллипсоидов вращения [4] равняется:

$$E_s = 0,43 e^2 \left(\frac{1}{\epsilon_0} - \frac{1}{\epsilon_s} \right) \left[\frac{1}{\sqrt{a_1^2 - c_1^2}} \arctg \frac{\sqrt{a_1^2 - c_1^2}}{c_1} + \frac{1}{\sqrt{a_2^2 - c_2^2}} \arctg \frac{\sqrt{a_2^2 - c_2^2}}{c_2} - \frac{2}{R} - \frac{a_1^2 - c_1^2}{3R^3} - \frac{a_2^2 - c_2^2}{3R^3} \right], \quad (2)$$

где e — заряд электрона; ϵ_0 и ϵ_s — соответственно оптическая и статическая диэлектрическая проницаемость; a_1, c_1, a_2, c_2 — полуоси эллипсоидов вращения, моделирующие реагенты; R — расстояние между центрами эллипсоидов.

Исходя из структурных данных [5] и электронного строения реагентов и продуктов реакций, и принимая во внимание, что расстояние переноса протона обычно находится в пределах 0,5—0,8 Å [6], энергия реорганизации растворителя составляет $E_s = 54$ ккал/моль.

Для воды $\omega_{\text{эфф.}} = 10^{13} \text{ сек}^{-1}$ [7]. Оценка реакционного объема дает значение $\Delta V = 10^{-3} \text{ моль}^{-1}$.

Трансмиссионный коэффициент κ оценивался по формуле [2]:

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

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

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

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

Результаты расчета корреляционной зависимости $\Delta^\ddagger G \sim \Delta G_0$ приведены на рис. 1. Среднеквадратическое отклонение эксперимен-

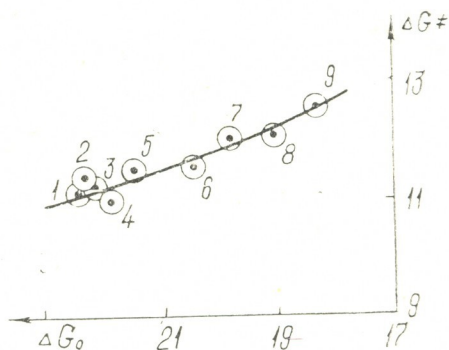


Рис. 1. Корреляция между свободными энергиями активации и реакции для процесса переноса протона между некоторыми карбоновыми кислотами и 2,6 — динитробензил анионом. Точкам на рисунке соответствует: 1. $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$; 2. ClCH_2COOH ; 3. BrCH_2COOH ; 4. $(\text{COOH})\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COOH})$; 5. $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{COOH}$; 6. $(-\text{CH}_2\text{COOH})_2$; 7. CH_3COOH ; 8. $\text{OOC}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$; 9. $-\text{OOCCH}_2\text{COOH}$

тальных точек от теоретической кривой не превышает $\pm 0,3 \text{ ккал/моль}$, т. е. находится в пределах экспериментальной погрешности. Коэффициент симметрии α определяется как [2]:

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

Для данной реакционной серии в интервале значения ΔG_0 от -23 до -17 , α меняется от 0,29 до 0,34.



რეზიუმე

ქიმიური რეაქციის კინეტიკის კვანტურ-მექანიკური თეორიის ფარგლებში გამოთვლილია ცხრა კარბონმჟავასა და 2,6-დინიტრობენზილ-ანიონს შორის პროტონის გადატანის პროცესების ძირითადი კინეტიკური პარამეტრები — გამხსნელის რეორგანიზაციის ენერგია და ტრანსმისიული კოეფიციენტი. დადგენილია ამ რეაქციების არაადიაბატურობა.

თეორიულად მიღებული შედეგები კარგად ესადაგება ცდით მიღებულ მონაცემებს.

M. I. GVERDTSITELI

THEORETICAL INVESTIGATION OF THE REACTION OF PROTON TRANSFER BETWEEN CARBOXYLIC ACIDS AND 2,6-DINITROBENZIL ANION

Summary

The main kinetic parameters (solvent reorganization energy and transmission coefficient) for the proton transfer reactions between some carboxylic acids and 2,6-dinitrobenzil anion have been calculated within the bounds of quantum-mechanical theory of kinetics of the liquid-phase chemical reactions in polar liquids. Theoretically calculated values and the experimental data are in good agreement.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Langmuir M. E., Dogliotti L., Black E. D., Wettermark G. J. Am. Chem. Soc., 1969, 91, 2204.
2. Догондзе Р. Р., Кузнецов А. М. Итоги науки и техники. Физ. хим., кинетика, т. 2, ВИНТИ, М., 1972.
3. Гвердцители М. И., Герман Э. Д., Догондзе Р. Р. Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 5, 1029.
4. Харкац Ю. И. Электрохимия, 1974, 10, 1137.
5. Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions. Ed. by Sutton L. E., London, 1958.
6. Levich V. G., Dogonadze R. R., German E. D., Kuznetsov A. M., Kharkats Yu. I. Electrochem. Acta, 1970, 15, 353.
7. Гвердцители М. И., Догондзе Р. Р. Электрохимия, 1976, 12, 1877.

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

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

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

2. Объем статьи, включая таблицы, рисунки (3 рисунка приравниваются к одной странице), подписи к рисункам, список использованной литературы, резюме на грузинском и английском языках и реферат, не должен превышать 12 страниц машинописного текста, отпечатанного через два интервала. С левой стороны 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 вверху) пишется индекс УДК, справа вверху указывается раздел журнала, в котором должна быть опубликована статья, затем следуют инициалы и фамилии авторов, заглавие и текст статьи. В конце текста с левой стороны указывается полное название учреждения, в котором выполнена работа. Статья должна быть подписана всеми авторами с указанием на отдельном листе их адресов и телефонов.

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

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

7. Рисунки должны быть исполнены на белой бумаге или на кальке тушью, с минимальным количеством обозначений. В тексте следует обязательно указать место для рисунков, вынося номер рисунка на поля. На обороте каждого рисунка карандашом должны быть написаны фамилии авторов, заглавие статьи, к которой относится рисунок. Рисунки и таблицы должны быть представлены в двух экземплярах (в 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**: фамилии и инициалы всех авторов, название журнала, год, том, номер (серия), страница;

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

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

Ссылки на неопубликованные работы (кроме диссертаций) не допускаются.

Использованная литература должна быть расположена в порядке последовательности цитирования.

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

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

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 исправления подлежат только ошибки типографии, никакие дополнения или изменения первоначального текста не допускаются.

Редакция бесплатно выдает авторам 12 отдельных оттисков статьи.

6133/161



საქართველოს
 ეროვნული
 ბიბლიოთეკა

Цена 90 коп.

Индекс

76203