

100-2



საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე

784-f
1990

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

144
784-f

ქიმიკი

სერია
СЕРИЯ

ХИМИЧЕСКАЯ

1990 N3 - თბილისი - თბილი
TBILISI - TOM VOL.

16

Handwritten signature



1. ეურნალში «საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე, ქიმიკური ნივთიერებების წერილები ძირითადად ქართულ და რუსულ ენებზე, რომლებშიც ასახულია თეორიულ და ექსპერიმენტულ კვლევათა შედეგები თანამედროვე ქიმიისა და ტექნოლოგიის მიმართულებათა მიხედვით და მიმოხილვითი სამეცნიერო წერილები.

პერიოდულად თავსდება ქრონიკა რესპუბლიკაში ჩატარებული კონფერენციების, თაობირების, სემინარებისა და სხვა სამეცნიერო-საორგანიზაციო ღონისძიებათა შესახებ.

2. წერილის მოცულობა ცხრილებით, ნახატებით (სამი ნახატი უტოლდება ერთ გვერდს), ნახატების ქვემო წარწერებით, დამოწმებული ლიტერატურის ნუსხით, რეზიუმეებით (ქართულ, რუსულ და ინგლისურ ენებზე) არ უნდა აღემატებოდეს მანქანზე ნაბეჭდ 12 გვერდს, 3 სმ სიგანის მიხედვით მარცხენა კიდეზე.

რეზიუმეები, ლიტერატურის ნუსხა, დასათაურებული ცხრილები და ნახატების ქვეწარწერები სრულდება ცალ-ცალკე ფურცელზე.

3. მოკლე წერილის მოცულობა არ უნდა აღემატებოდეს მანქანზე ნაბეჭდ 4 გვერდს. წერილი შეიძლება ილუსტრირებული იყოს 1—2 ნახატით. მას თან უნდა ერთვოდეს რეზიუმეები.

4. სამუშაო უნდა წარმოდგინდეს ორ ცალად, მას უნდა ახლდეს დაწესებულების ნებართვა, სამეცნიერო საბჭოს (კათედრის, განყოფილების, ლაბორატორიის) გადაწყვეტილება მის გამოკვეყნებაზე, საექსპერტო კომისიის დასკვნა.

პირველ გვერდზე ზემო მარცხენა კუთხეში თავსდება უნივერსალური ათობითი კლასიფიკაციის ინდექსი, ხოლო ზემო 2. რყვენა კუთხეში კი მიეთითოს ავტორის განყოფილება, ტექსტს უნდა უძღვოდეს ავტორთა ინიციალები, გვარები და წერილის დასახელება. სტატიის ბოლოს, მარცხენა—დაწესებულება, სადაც შესრულდა შრომა. წერილს ხელს აწერს ყველა ავტორი. წერილის ბოლოს სრულად უნდა იყოს აღნიშნული ავტორთა სახელი, მამის სახელი და გვარი, ბინისა და სასაბურთის მისამართი და ტელეფონის ნომერი.

5. ექსპერიმენტულ ნაწილს წინ ერთვის მოკლე შესავალი, რომელშიც ასახულია სამუშაოს მიზანი, მხოლოდ მას შემდეგ მიღებული შედეგების განხილვა და დასკვნა. ცხრილები უნდა დასათაურდეს.

6. ფორმულები და ასოთა აღნიშვნები ჩაიწეროს გარკვევით, შავი მელნით ან ტუშით. ყურადღება მიექცეს ინდექსებისა და ხარისხის მანკენებლების გამოსახვას. მკაფიოდ უნდა განსხვავდებოდეს ლათინური და ბერძნული ანბანის მთავრული და ნუსხური ასოები.

7. ნახატები უნდა შესრულდეს თეთრ ქაღალზე ან კალაზე ტუშით. ყველა ნახატს უკანა მხარეს ფანქრით უნდა ეწეროს ავტორთა გვარები და სტატიის სათაური. ნახატები და ცხრილები წარმოდგება ორ ეგზემპლარად.

8. დამოწმებული ლიტერატურა იბეჭდება ცალკე ფურცელზე. ავტორთა გვარები წერილის ტექსტში მოცემული უნდა იყოს ძირითადი ტექსტის, ხოლო ლიტერატურის ნუსხაში კი ორიგინალის დაწერილობით. დაცული აქნეს ასეთი თანმიმდევრობა: ავტორის გვარი, ინიციალები, თუ დამოწმებულია საყურადღებო შრომა, ეუჩვენეთ ავტორის სახელწოდება, გამოცემის წელი, ტომი, ნომერი და გვერდები; თუ დამოწმებულია წიგნი, აუცილებელია ეუჩვენეთ მისი სახელწოდება, ქალაქი, გამომცემლობა, წელი და გვერდები. დამოწმებული ლიტერატურა უნდა დალაგდეს დამოწმების შესაბამისი თანმიმდევრობით. გამოუქვეყნებელი მასალების ციტირება (გარდა დისერტაციებისა) დაუშვებელია.

9. ფიზიკური ერთეულების აღნიშვნა უნდა შესაბამებოდეს საერთაშორისო ერთეულების სისტემას.

10. ხელაწერები, რომლებიც არ პასუხობენ აღნიშნულ პირობებს, რედკოლეგიის მიერ არ მიიღება.

11. ეურნალში წერილები იბეჭდება რედაქციაში შემოსვლის რიგის მიხედვით. თუ წერილი მოითხოვს გადაშეწვევას, მისი რიგი იკარგება და წერილი შესწორების შემდეგ ახალი რიგით იბეჭდება. ეურნალის ერთ ნომერში შეიძლება დაიბეჭდოს ავტორის ერთი სტატია და ერთი მოკლე წერილი.

12. რედაქცია ავტორს უთანხმებს კორექტურას. ავტორს უფლება აქვს შეასწოროს მხოლოდ სტამბის შეცდომები.

ავტორს უფასოდ ეძლევა წერილის 12 ამონაბეჭდი.

საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე

(Сакартвелოს ССР მეციერებათა აკადემიის
მაწე, ხიმიის სერია)



ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИНСКОЙ ССР

ქიმიის სერია СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ტომი 16, № 3
Том

ჟურნალი დაარსდა 1975 წლის იანვარში
Журнал основан в январе 1975 года

გამოდის წელიწადში 4-ჯერ
Выходит 4 раза в год

თბილისი
ТБИЛИСИ

• „მეცნიერება“
«МЕЦНИЕРЕБА» •

1990

Известия АН ГССР, серия химическая
(на грузинском, русском и английском языках)

© Известия АН ГССР
Серия химическая, 1990

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 Б. Григалашвили

Сдано в набор 05.03.90. Подписано в печать 02.08.90

Формат 70×108^{1/16}. Бумага № 1. Высокая печать.

7,0 усл.-печ. л. 7,53 кр.-отг. 5,8 уч.-изд. л.

Тираж 1120 экз. Заказ 1424. 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



თ. ანდრონიკაშვილი (რედაქტორი), თ. აგლაძე, ა. ავალიანი, ი. ბარათაშვილი,
ფ. ბროუჩეკი (სწავლული მდივანი), გ. გველესიანი, ვ. ერისთავი, **ლ. მელიქაძე**,
შ. სიღამონიძე, ე. ჭემერტელიძე, გ. ცაგარეიშვილი, გ. ცინცაძე (რედაქტორის
მოადგილე), გ. ციციშვილი, ლ. ხანაშვილი, კ. ჭაფარიძე (რედაქტორის მოად-
გილე), ლ. ჭაფარიძე

პასუხისმგებელი მდივანი ვ. შუბლაძე

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Т. Г. Андроникашвили (редактор), Т. Р. Агладзе, А. Ш. Авалиани,
И. Б. Бараташвили, Ф. И. Броучек (ученый секретарь), Г. Г. Гвелеси-
ани, К. Г. Джапаридзе (зам. редактора), Л. Н. Джапаридзе, Э. П. Ке-
мертелидзе, **Л. Д. Меликадзе**, Ш. И. Сидамонидзе, Л. М. Хананашвили,
Г. В. Цицишвили, Г. В. Цинцадзе (зам. редактора), Г. В. Цагареишви-
ли, В. Д. Эристави.

Ответственный секретарь В. В. Шубладзе

EDITORIAL BOARD

T. G. Andronikashvili (Editor), T. R. Agladze, A. Sh. Avaliani, I. B.
Baratashvili, F. I. Brouchek (Scientific Secretary), G. G. Gvelesiani, K. G.
Japaridze (Associate Editor), L. N. Japaridze, E. P. Kemertelidze, **L. D.**
Melikadze, Sh. I. Sidamonidze, L. M. Khananashvili, G. V. Tsitsishvili,
G. V. Tsintsadze (Associate Editor), G. V. Tsagareishvili, V. D. Eristavi

Executive Secretary V. V. Shubladze

შ ი ნ ა ა რ ს ი

საკორგანული და ანალიზური ქიმია

ანდრონიკაშვილი თ. ძაგანია მ. ნადირაძე ნ. ვაზურ ქრომატოგრაფიაში უძრავ ფაზად თხევადი კრისტალის N-(-ნეტოქსიბენზილიდენ)-პ-ტოლუიდილის გამოყენების შესაძლებლობანი	173
ბროუჩევი ფ. ჭირაქაძე მ. რკინის (III) სორბციული ქცევა ანიონების ტარტრატულ ფორმებზე	175
ბოკუჩავა ნ. საქართველოს სამკურნალო ტალახების მინერალოგიური შედგენილობა	179
ცინცაძე მ., კლდიაშვილი რ., ჯანჯალია მ., ცივაძე ა., შარი-მანოვი ი., ცინცაძე გ. 2,6-დიეთილ-2,4,6-ტეტრაზაბიციკლო [3,3,0] ოქტანდიონის-3,7 და მის საფუძველზე მიღებული მანგანიუმის და ლითონის კომპლექსების ⁵¹ H ბირთვული მაგნიტური რეზონანსული სპექტრები ადამიანის შრატულ ალბუმინთან	185

ორგანული ქიმია

ჩივაძე გ. ნასყიდაშვილი ც., კვანტალიანი ე. ნავთობის შიმში ფრაქციების კატალიზური კრეკინგი მოდიფიცირებულ ბუნებრივ ცეოლიტებზე	189
ციციშვილი გ., დოლიძე ა., სოჰინსკი ს., ალავეიძე თ., ტატი-შვილი ლ. კლინობტილოლითურ კატალიზატორებზე ციკლოპექსანოლის დე-ჰიდრატაციის იწ-სპექტროსკოპული შესწავლა	192
გვერდწითელი დ., ციციშვილი ვ., კიკოლაძე ვ. ფენანტრენისა და აცენაფტენის ციკლოალიკლირება	197
მურაჩაშვილი დ., ხანანაშვილი ლ., კობილოვი ვ., ცომაია ნ., შკოლნიკი მ. სილიციუმორგანული ოლიგომერები ბოლო რეაქციისუნარიანი კარბოფუნქციური ჯგუფებით	204
ჭიბუტი ლ., გამზიანი გ. თეორიულად დასაშვები $C_mN_nO_pH_q$ ტიპის იზოელექტრონულ ბრუტო-ფორმულათა რიცხვის გამოთვლა	206

ფიზიკური ქიმია

ნადირაძე ა., ჯაოშვილი კ., ცაგარეიშვილი დ., ოშიაძე ი. ორმა-გი ოქსიდების სტანდარტული ენტროპიების განგარიშების ახალი მეთოდი	214
აბულაძე მ., ნამორაძე მ., ძოწენიძე ზ., მუსეერიძე მ. წყალბადის ატომების პეტეროგენული რეკომბინაცია ტუტემიწა ლითონთა სულფატების ზედაპირზე	216
მახარაძე ლ., ვიახირევი ნ. კაოლინიტის და მონტმორილონიტის ორგანო-კომპლექსების გამოკვლევა რენტგენოგრაფიული და ინფრაწითელი სპექტროსკოპიით	223
გოგიშვილი ნ. მოლიბდენის (VI) იონების გავლენა ელექტროლიზური მანგანუმის დიოქსიდის მიღების პროცესზე	229

ბიქნოლოგია

ზოფერია თ., წიკლაური ც., ნენიჩი ა. პალადიუმის გარეშე აქტივირებით კერამიკის ქიმიური მონიკელება	233
---	-----

მოკლე წერილები

პეტრიაშვილი ლ. ნახშირბადიანი ფერომანგანუმის ფხენილის გავლენა $KMnO_4$ -ის აღდგენის პროცესებზე ტუტე არეში	237
აბაშმაძე მ., გვერდწითელი მ. ლანთანიდების ზოგიერთი ნაერთის აღდგენილი განხილვა	239

СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Андроникашвили Т. Г., Дзаганиа М. А., Надирадзе И. А. Использование жидкого кристалла N-(α -этоксипензиллиден)- <i>p</i> -толуидин в качестве неподвижной фазы в газовой хроматографии	167
Броучек Ф. И., Чиракадзе М. А. Сорбционное поведение железа (III) на тартратных формах анионитов	178
Бокучава Н. В. Минералогический состав лечебных грязей Грузинской ССР	181
Цинцадзе М. Г., Кладашвили Р. Ш., Джанджалия М. В., Цивадзе А. Ю., Шариманов Ю. Г., Цинцадзе Г. В. Ч ЯМР спектры взаимодействия 2,6-диэтил-2,4,6,8-тетразабицикло[3,3,0]-октан- диона-3,7 и комплексов магния и лития на его основе с сывороточным альбумином человека	183

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Чивадзе Г. О., Наскидашвили Ц. И., Кванталиани Е. К. Ка- талитический крекинг тяжелых нефтяных фракций на модифицированных природных цеолитах	186
Цицишвили Г. В., Долидзе А. В., Соминский С. Д., Алави- дзе Т. Г., Таташвили Л. Т. ИК-спектроскопическое изучение дегидратации циклогексанола на клиноптилолитовых катализаторах	190
Гвердцители Д. Д., Цицишвили В. Г., Киколадзе В. С. Цикло- алкилирование фенантрена и аценафтена	194
Мурачашвили Д. У., Хананашвили Л. М., Копылов В. М., Цомаи Н. И., Школьник М. И. Кремнийорганические олигомеры с концевыми реакционноспособными карбофункциональными группами	199
Джибути Л. Л., Гамзиани Г. А. Подсчет количества теоретически до- пустимы изо-электронных брутто-формул типа $C_mN_nO_pH_q$	208

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Надирадзе А. А., Джошвили К. Р., Цагарейшвили Д. Ш., Омнадзе И. С. Новый метод расчета энтропий двойных оксидов	210
Абуладзе М. К., Наморадзе М. А., Дзоценидзе З. Г., Мусери- дзе М. Д. Гетерогенная рекомбинация атомов водорода на поверхности сульфатов щелочноземельных металлов	218
Махарадзе Л. В., Вяхирев Н. П. Рентгенографическое и ИК-спектроско- пическое исследование органокомплексов монтмориллонита и каоли- нита	220
Гогишвили Н. Ш. О влиянии ионов молибдена (VI) на процесс полу- чения электролитического диоксида марганца	225

ТЕХНОЛОГИЯ

Хоперия Т. Н., Циклаури Ц. Г., Ненчы А. В. Химическое никели- рование керамики с беспалладиевым активированием	231
---	-----

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Петриашвили Л. Д. Влияние порошка углеродистого ферромарганца на процесс восстановления $KMnO_4$ в щелочной среде	235
Абашмадзе М. Ш., Гвердцители М. И. Алгебраическое рассмотрение некоторых соединений лантанидов	238

CONTENTS

INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

Andronikashvili T. G., Dzaganian M. A., Nadiradze N. A. The use of liquid crystal <i>N</i> -(<i>n</i> -ethoxybenzylidene)- <i>p</i> -toluidine as stationary phase in gas chromatography	174
Brouček F. I., Chirakadze M. A. Sorption behaviour of iron (III) on tartrate forms of anyonites	178
Bokoochava N. V. Mineralogical compound of medicinal mud in Georgia	182
Tsintsadze M. G., Kldiashvili R. Sh., Janjalya M. V., Tsivadze A. Iu., Sharimanov I. G., Tsintsadze G. V. ¹ H NMR interaction spectra of 2,6-diethyl-2,4,6,8-tetraazabicyclo [3,3,0]-octandion-3,7 and magnesium and lithium complexes on its base with human serum albumin	185

ORGANIC CHEMISTRY

Chivadze G. O., Naskidashvili Ts. I., Kvantaliani E. K. Catalytic cracking of heavy petroleum fractions over modified natural zeolites	189
Tsitsishvili G. V., Dolidze A. V., Sominsky S. D., Alavidze T. G., Tatiashvili L. T. IR-spectral study of dehydration of cyclohexanol on clinoptilolite catalysts	192
Gverdsiteli D. D., Tsitsishvili V. G., Kikoladze V. S. Sycloalkylation of phenanthrene and acenaphthene	197
Murachashvili D. U., Khananashvili L. M., Kopilov V. M., Tsomaya N. I., Shkolnik M. I. Silicon organic oligomers with reaction ability carbofunctional end groups	204
Jibuti L. L., Gamziani G. A. Calculation of the numbers of theoretically possible isoelectronic brutto-formulae of $C_mN_nO_pH_q$ type	208

PHYSICAL CHEMISTRY

Nadiradze A. A., Jaoshvili K. R., Tsagareishvili D. Sh., Omiadze I. S. The new method of calculation of double oxides standard entropies	214
Abuladze M. K., Namoradze M. A., Dzotsenidze Z. G., Museridze M. D. Heterogeneous recombination of hydrogen atoms on the surface of alkaline earth element sulphates	219
Makharadze L. V., Vyakhirev N. P. Rentgenographical and IR-spectroscopic investigation of organocomplexes of montmorillonites and caolinite	224
Gogishvili N. Sh. The influence of molybdenum ions (VI) on the obtaining process of electrolytic manganese dioxide	230

TECHNOLOGY

Khoperia T. N., Tsiklauri Ts. G., Nenitch A. V. Chemical plating of ceramics with palladiumless activation	234
--	-----

SHORT COMMUNICATIONS

Petriashvili L. D. The effect of ferromanganese carbonyl powder on the process of $KMnO_4$ reduction in alkaline media	237
Abashmadze M. Sh., Gverdsiteli M. I., Algebraical consideration of some compounds of lanthanides	239

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.547 : 543 : 544

Т. Г. АНДРОНИКАШВИЛИ, М. А. ДЗАГАНИЯ, Н. А. НАДИРАДЗЕ

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА N-(Н-ЭТОКСИБЕНЗИЛИДЕН)-П-ТОЛУИДИН В КАЧЕСТВЕ НЕПОДВИЖНОЙ ФАЗЫ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

В настоящее время известно несколько тысяч органических соединений, образующих жидкие кристаллы и их количество постоянно увеличивается.

Возрастающий интерес к синтезу жидких кристаллов (ЖК) и к изучению их состава и свойств связан с огромными возможностями их практического применения. Они успешно применяются в электрооптических устройствах, спектроскопии, термографии и биологии.

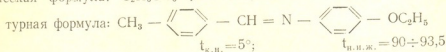
Физико-химические свойства ЖК (различие между жидкокристаллическим и изотропным состоянием) лежат в основе их успешного применения в газовой хроматографии, т. к. позволяют решать наиболее трудные задачи процессов разделения простыми и удобными средствами [1].

К числу особенностей ЖК, как неподвижных фаз для аналитической хроматографии, следует отнести:

- 1) высокую селективность разделения структурных ароматических изомеров, а также других изомеров, в том числе энантиомеров;
- 2) возможность работы в температурных интервалах существования твердого кристалла, смектической, холестерической и нематической мезофаз, а также изотропной жидкости, что позволяет реализовывать как газожидкостный, так и газоадсорбционный варианты хроматографии при использовании одной и той же колонки;
- 3) широкий интервал рабочих температур;
- 4) высокую эффективность колонок при использовании жидких кристаллов с низкой вязкостью (главным образом в нематическом состоянии) и дополнительное повышение селективности за счет использования монокристаллических явлений [2].

В практике газовой хроматографии жидкие кристаллы могут быть использованы в варианте капиллярной хроматографии [1] и насадочных колонок [3].

Целью настоящей работы являлось изучение разделительных свойств жидкого кристалла: N-(н-этоксипбензилиден)-п-толуидин, используемого в системе стационарная фаза — твердый носитель. Химическая формула: $C_2H_5OC_6H_4CH=NC_6H_4CH_3$. Эмпирическая структурная формула:



Интервал существования нематической мезофазы изучаемого жидкого кристалла от 5° до $93,5^\circ$. Начиная с 90° до $93,5^\circ$, происходит переход нематической фазы в изотропную жидкость.

По своему строению его можно отнести к соединениям Шиффа, которые имеют сравнительно низкие температуры фазовых переходов, ограничивающих мезоморфное состояние, и проявляют только



нематический мезоморфизм [2]. Для хроматографических целей по литературным данным в газовой хроматографии применяются ЖК с более высокими температурами фазовых переходов. Поэтому интересно было изучить хроматографические свойства данного жидкого кристалла.

Исследования проводились на хроматографе марки Цвет-500. Колонки $1,0 \times 0,003$ м и $3,0 \times 0,003$ м, детектор работал по принципу теплопроводности. Рабочая температура менялась в диапазоне $50 - 110^\circ$, т. е. жидкокристаллическая неподвижная фаза (ЖКНФ) была изучена как в жидкокристаллической, так и в жидкой фазе. Изучаемый жидкий кристалл был нанесен из раствора толуола на твердый носитель хроматон-N-super с зернением частиц $0,25 - 0,315$ мм в количестве 5% [4].

Газом-носителем служил He. Была определена оптимальная скорость газа-носителя (рис. 1). Как видно из графика зависимости

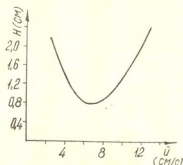


Рис. 1. Зависимость ВЭТТ (см) от линейной скорости газа-носителя He (\bar{u} , см/с) для пентана на ЖКНФ. Температура колонки 60°C , длина колонки $L=1,0$ м.

ВЭТТ (H) от линейной скорости He (\bar{u} , см/с), колонка более эффективна при низких объемных скоростях газа-носителя (20 см³/мин; 25 см³/мин; 30 см³/мин). Исходя из вышеуказанного, оптимальный расход газа-носителя в нашем случае составлял 25 см³/мин.

Изучение хроматографических свойств жидкого кристалла осуществлялось с помощью модельных смесей, состоящих из предельных углеводородов $C_5 - C_{10}$, ароматических углеводородов, одноатомных спиртов $C_1 - C_8$, некоторых эфиров и кетонов.

Для оценки разделительных свойств изучаемого жидкого кристалла были определены удельные удерживаемые объемы (V_R) анализируемых веществ, коэффициенты разделения (K), число теоретических тарелок (N), критерии равномерности ($\bar{\Delta}$), коэффициенты быстродействия (λ), а также длина колонки (L_{k-1}) и время анализа (t_{k-1}) необходимое для полного разделения наилучшим образом разделяемой пары [5].

В табл. 1 приведены значения удельных удерживаемых объемов отдельных веществ. Как видно из табличных данных, легкие компоненты анализируемых смесей элюируются почти одновременно, и они не разделяются, а для более тяжелых компонентов величины V_R значительно повышены, что способствовало улучшению их разделения. Рассмотрение зависимости V_R от температуры термостатирования колонки показало, что при повышении температуры колонки значения V_R уменьшаются, но при температуре фазового перехода 90° ,

значения V_g значительно повышаются, т. е. повышается их удержание на поверхности жидкой неподвижной фазы. В жидких кристаллах, благодаря их анизотропии, реализуются анизотропные межмолекулярные взаимодействия, они характеризуются невысокой полярностью и являются перспективными аналогами однородных адсорбентов [2]. Разделение на ЖКНФ определяется когезионными силами: ориентационными и индукционными. При взаимодействии адсорбат — жидкий кристалл важную роль играет также водородная связь. Характеристики удерживания монотонно уменьшаются по мере приближения перехода стационарной фазы в изотропную жидкость (табл. 1).

Таблица 1

Значения удельных удерживаемых объемов (V_g) некоторых органических соединений на ЖКНФ: N-(*n*-этоксibenзилден)-*p*-толуидин. Твердый носитель хроматон-N-sureg, газ-носитель He, длина колонки: $L_k(I) = 1,0$ м; $L_k(II) = 3,0$ м.

Анализируемые вещества	Температура колонки. °C							
	60		80		90		100	
	I	II	I	II	I	II	I	II
Гептан	1,24	5,70	0,29	5,00	1,89	6,00	1,35	5,70
Изооктан	0,62	5,60	0,58	4,90	2,70	5,70	1,08	5,70
Октан	2,48	6,90	0,87	5,60	3,51	7,30	2,70	7,30
Нонан	5,76	9,40	2,03	6,40	7,84	10,30	7,56	9,10
Декан	11,84	15,50	4,64	8,30	16,80	16,95	13,90	14,31
Бензол	0,62	5,50	0,29	4,90	2,80	7,00	1,62	6,70
Этилбензол	4,03	8,20	1,74	7,90	20,16	25,30	13,10	14,31
Толуол	1,55	6,30	0,87	5,40	7,84	10,0	6,48	9,30
Кумол	6,72	10,40	2,61	6,90	20,20	23,24	17,30	21,06
Псевдокумол	11,16	14,6	9,86	18,50	20,90	48,44	20,50	39,42
M-ксилол	4,43	8,40	3,19	6,30	15,08	16,60	13,93	14,20
P-ксилол	4,34	8,30	3,19	6,30	16,30	17,64	14,0	15,66
O-ксилол	5,27	9,10	4,64	6,90	19,60	22,12	16,40	19,71
Ацетон	2,79	5,10	2,09	4,90	5,60	6,16	5,50	5,94
Метил—этилкетон	3,72	5,40	3,48	5,10	6,90	8,68	6,40	7,56
Метил—бутилкетон	6,08	8,00	4,64	6,0	13,40	18,76	12,00	15,39
Диэтиловый эфир	2,61	5,10	1,55	4,70	4,76	5,10	4,59	4,99
Дибутиловый эфир	6,72	9,10	4,93	6,30	10,90	14,56	10,00	12,64
N-амиловый эфир уксусной кислоты	8,00	11,50	6,38	7,49	20,60	31,92	17,10	24,03
Пропанол	0,93	5,60	0,87	5,10	2,97	6,70	2,70	6,10
n-бутанол	1,24	6,80	1,17	5,40	5,40	9,50	4,20	7,90
Пентанол	2,56	8,70	2,17	6,40	12,32	14,00	10,53	12,20
Гексанол	4,62	—	4,03	8,10	23,40	24,70	20,60	23,76
Гептанол	7,54	—	7,13	12,40	47,76	48,00	39,41	46,50

Интересно отметить, что при температуре, близкой к температуре перехода в изотропную жидкость, в заметной степени уменьшается ориентационный порядок молекул сорбентов. Благодаря этому, на температурной кривой фиксируется скачкообразное изменение сорбционных характеристик при переходе от нематической фазы к изотропной жидкости, что, по-видимому, вызвано повышением растворимости адсорбата в изотропной жидкости.

Рассмотрение коэффициентов разделения также приводит к заключению, что бинарные смеси хорошо разделяются при температуре 90° и длине колонки 3,0 м (табл. 2). Это хорошо видно из хроматограммы разделения смеси спиртов (рис. 2), если при температуре 60° разделяются 4 компонентная смесь, то при 90° — 8 компонентов смеси. Что касается смесей ароматических углеводородов, при 90° значения K отдельных бинарных смесей повышены, но в целом сама смесь

лучше разделяется при 60°, чем при 90° на метровой колонке (рис. 3), подобный результат получается на трехметровой колонке. Чем выше п-м-селективности, то изучаемый жидкий кристалл окажется не-селективным к этим изомерам, а разделение п- и о-ксилолов и м- и о-ксилолов при повышении температуры и длины колонки растет (табл. 2).

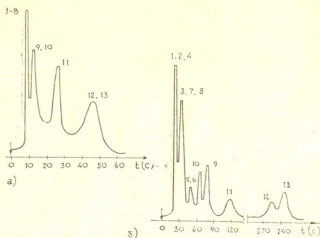


Рис. 2. Хроматограмма смеси спиртов на ЖКНФ, длина колонки 1,0 м, газ-носитель гелий, температура колонки: а) 60°С, б) 90°С. Компоненты смеси: 1—метанол; 2—этанол; 3—пропанол; 4 — пропанол - 2; 5—и-бутанол; 6—изобутанол; 7—трет. бутанол; 8—втор. бутанол; 9—пентанол; 10—изо-пентанол; 11—гексанол; 12—гептанол; 13—октанол

Таблица 2

Коэффициенты разделения бинарных смесей (K). Неподвижная фаза: жидкий кристалл N-(п-этоксibenзилден)-п-толуидин, нанесенный на твердый носитель хроматон-N-super. Газ-носитель— гелий, длина колонки: $L_k(I)=1,0$ м; $L_k(II)=3,0$ м.

Бинарные смеси	Температура колонки, °С							
	60		80		90		100	
	I	II	I	II	I	II	I	II
Изооктан—октан	0,5	1,5	1,0	1,0	0,75	1,3	0,75	1,3
Октан—нонан	0,9	2,0	0,5	1,3	1,8	2,0	1,3	1,3
Нонан—декан	1,2	2,6	1,0	0,8	1,3	2,8	1,7	2,0
Бензол—толуол	0,7	1,0	0,8	—	2,0	2,0	0,8	1,5
Толуол—этилбензол	0,7	0,8	0,8	1,0	2,0	2,4	1,3	2,0
Этилбензол—п-ксилол	0,5	—	0,3	—	0,5	0,7	0,6	0,6
П-ксилол—о-ксилол	0,3	0,5	0,3	—	1,0	0,8	0,5	1,0
О-ксилол—кумол	1,0	1,0	0,5	0,5	—	0,3	—	—
Кумол—псевдокумол	1,0	1,5	1,0	1,0	2,6	3,6	2,6	3,0
Диэтиловый эфир—дибутиловый эфир	0,5	2,3	1,8	2,0	2,2	3,5	2,1	3,0
Дибутыловый эфир—н-амиловый эфир уксусной кислоты	1,0	1,2	0,8	1,0	2,3	3,1	2,0	3,0
Н-амиловый эфир уксусной кислоты—малоновый эфир	4,2	—	1,5	—	6,9	12,2	6,0	9,7
Ацетон—метилэтил кетон	0,5	3,5	1,0	1,6	1,5	1,6	0,8	0,8
Метилэтил кетон—метилбутил кетон	1,5	0,5	0,9	0,6	2,3	3,0	2,0	2,0

Чтобы оценить чистоту разделения не только отдельных бинарных соединений, но и анализируемых смесей в целом, были рассчитаны критерии равномерности разделения многокомпонентных смесей ($\bar{\Delta}$) и коэффициенты быстродействия (λ), а также длина колонки ($L_{(k-1)}$), необходимая для получения $K=1$ и соответствующая продолжительность анализа $t_{(k-1)}$ [5]. В табл. 3 приведены значения соответствующих величин. Величина $\bar{\Delta}$, характеризующая распределение пиков на хроматограмме и являясь аналогом коэффициента селективности, показывает, что пики предельных углеводородов более равномерно распределены при 90°C на метровой колонке, равномерность распределения растет при применении трехметровой колонки. По отношению к смеси ароматических углеводородов более селективна короткая колонка, чем длинная. Об этом свидетельствуют значения $L_{(k-1)}$, а для смеси эфиров более селективна трехметровая колонка.

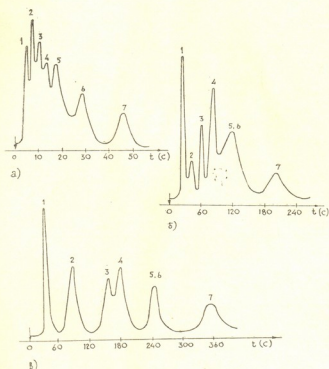


Рис. 3. Хроматограмма смеси ароматических углеводородов на ЖКНФ, газ-носитель—гелий, температура колонки: а) 60°C; б) и в) 90°C. Длина колонки: а) и б) 1,0 м; в) 3,0 м. Компоненты смеси: 1) бензол; 2) толуол; 3) этилбензол; 4) п-ксилол; 5) о-ксилол; 6) кумол; 7) псевдокумол

Коэффициент быстродействия λ является критерием обобщенного типа, определяется селективностью сорбента по отношению к наилучшим образом разделяемой паре и характеризует скорость «генерирования» отдельных пиков. Из данных табл. 3 также можно узнать длину колонки, необходимую для полного разделения анализируемых смесей, и соответствующее время анализа. Некоторое несоответствие длин колонок, необходимых для четкого разделения смесей эфиров, приведенных в табл. 3, вызвано тем, что наилучшим образом разделенная пара соединений на колонках длиной 1 и 3 метра различна

Критерий равномерности $\bar{\Delta}$, коэффициенты быстройдействия λ , длина колонки и время анализа, необходимые для полного разделения анализируемых смесей на ЖКНФ N-(-н-этоксипенилиден)-п-толуидин на хроматон-N-super 0,25-0,315.
Длина колонки: I—1,0 м, II—3,0 м

Анализируемые смеси	Температура колонки, °C	$\bar{\Delta}$		$\lambda, \text{мин}^{-1}$		$L_{(k=1)} \text{ м}$		$t_{(k=1)}$	
		I	II	I	II	I	II	I	II
Смесь предельных углеводородов $C_5 - C_{10}$ (7-компонентная система)	60	0,118	0,291	1,02	1,5	2,00	1,5	2 _{мин}	1 _{мин} 42с
	80	0,22	0,286	3,9	3,08	4,00	3,70	3 _{мин}	2 _{мин}
	90	0,226	0,233	6,36	6,69	1,60	1,80	1 _{мин}	2 _{мин} 28с
Смесь ароматических углеводородов (8-компонентная система)	60	0,210	0,155	1,72	2,74	1,50	2,0	2 _{мин}	50с
	80	0,217	0,179	1,78	3,16	1,10	1,20	2 _{мин}	47с
	90	0,223	0,175	2,64	3,42	3,50	3,30	6 _{мин}	40с
Смесь эфиров (5-компонентная система)	60	0,133	0,314	1,2	1,329	4,0	3,0	4 _{мин}	52с
	80	0,103	0,306	2,7	1,92	4,0	3,0	1 _{мин}	40с
	90	0,304	0,425	2,9	1,5	2,60	2,30	2 _{мин}	27с

(на 1-метровой колонке наилучшим образом разделяется дибутиловый n-амиловый эфир уксусной кислоты).

Литературные данные свидетельствуют о том, что ЖКНФ свойственна высокая эффективность на 1 м длины колонки. Однако изучаемый жидкий кристалл характеризуется низкими температурами

Таблица 4

Зависимость числа теоретических тарелок от температуры и длины колонки

($L_R(I) = 1,0 \text{ м}$, $L_R(II) = 3,0 \text{ м}$). Адсорбент: ЖКНФ N-(-н-этоксипенилиден)-п-толуидин, нанесенный на хроматон-N-super.

Газ-носитель—гелий.

Вещества	Температура колонки, °C					
	60		80		90	
	I	II	I	II	I	II
Изооктан	112	799	139	938	179	1087
Октан	200	355	235	799	323	1421
Нонан	272	355	355	672	427	799
Бензол	139	355	139	799	179	1087
Этилбензол	272	450	179	713	887	1087
Толуол	248	401	176	672	272	799
Кумол	304	355	153	312	430	734
Псевдокумол	291	672	200	501	555	1036
M-ксилол	292	450	139	272	355	890
O-ксилол	355	501	217	799	430	938
Диэтиловый эфир	234	555	200	799	1249	938
Дибутиловый эфир	555	555	355	355	1249	1287
N-амиловый эфир уксусной кислоты	384	355	799	816	2294	890
Малоновый эфир	355	—	174	—	967	6955
Ацетон	200	139	234	672	555	799
Метилэтил кетон	200	312	312	799	1088	2004
Метилбутил кетон	240	450	321	272	799	555
Пропанол	139	272	128	799	672	1121
N-бутанол	116	312	107	200	450	489
Пентанол	125	125	103	272	511	578
Гексанол	174	—	102	100	842	913

ფაზოვ გადასვლები და, ვარაუდით, ამის გამო არის დაბალი ეფექტიურობა ეფირების მიმართ, ხოლო კეტონების მიმართ — მაღალი. აღნიშნული მონაცემები დადასტურებულია ქრომატოგრაფიული მონაცემებით (ტაბლ. 4).

დასკვნაში უნდა აღინიშნოს, რომ გამოკვლეული ქრომატოგრაფიული მონაცემები აჩვენებს, რომ N-(*n*-ეტოქსიბენზილიდენ)-*p*-ტოლიდინი კარგად მუშაობს ტემპერატურული გადასვლის ტემპერატურაზე (90°C). ამ ტემპერატურაზე შეინიშნება მკვეთრი ცვლილება ყველა გამოკვლეული მონაცემის ქრომატოგრაფიული მონაცემების მიხედვით. ასეთი მაღალი ეფექტიურობა დროის შენარჩუნების მიხედვით დადასტურებულია ქრომატოგრაფიული მონაცემებით. ასეთი მაღალი ეფექტიურობა დროის შენარჩუნების მიხედვით დადასტურებულია ქრომატოგრაფიული მონაცემებით.

ინსტიტუტი ფიზიკური და ორგანიკული
ქიმია იმ. პ. გ. მელიქიშვილი ან გ. ს. ს.

დღის 06.07.88

თ. ანდრონიკაშვილი, მ. კახიანი, ნ. ნაღვიანი

გაზური ქრომატოგრაფიული მონაცემები ტემპერატურული გადასვლის N-(*n*-
ეტოქსიბენზილიდენ)-*p*-ტოლიდინის გამოყენების შესაძლებლობის შესახებ

რეზიუმე

შესწავლილია ტემპერატურული გადასვლის N-(*n*-ეტოქსიბენზილიდენ)-*p*-ტოლიდინის გაზური ქრომატოგრაფიაში სტაციონარულ ფაზად გამოყენების შესაძლებლობა. აღებული ტემპერატურული გადასვლის ნემატურ ფაზაში არსებობის ტემპერატურული ინტერვალია 5°-დან 93,5°-მდე.

გამოკვლევა ჩატარდა „Цвет-500“ მარკის ქრომატოგრაფზე, სვეტების სიგრძე შეადგენდა 1,0 და 3,0 მეტრს, დეტექტორი მუშაობდა სითბოგამტარობის პრინციპით. ტემპერატურული გადასვლის ნემატური ფაზის მუშაობის პრინციპით. ტემპერატურული გადასვლის ნემატური ფაზის მუშაობის პრინციპით. ტემპერატურული გადასვლის ნემატური ფაზის მუშაობის პრინციპით. ტემპერატურული გადასვლის ნემატური ფაზის მუშაობის პრინციპით.

საანალიზოდ აღებულ იქნა ნაჯერი ნახშირწყალბადების C₅—C₁₀, არომატული ნახშირწყალბადების, ერთატომიანი სპირტების, ზოგიერთი ეთერებისა და კეტონების ნარევი.

ტემპერატურული გადასვლის დაყოფის უნარიანობის შესაფასებლად გაანგარიშებულია შემდეგი სიდიდეები: საანალიზო ნივთიერებების შეკავების ხვედრითი მოცულობები (V_g), ბინარული ნარევი დაყოფის კოეფიციენტები (K), თეორიული თევზების რიცხვი (N), მოდელური სისტემების ერთგვაროვნების კრიტერიუმები (\bar{A}).

დადგინდა, რომ საკვლევი ნაერთების შეკავების ხვედრითი მოცულობების სიდიდეები სვეტის ტემპერატურის ზრდასთან ერთად მცირდება, ხოლო ფაზური გადასვლის ტემპერატურაზე 90° მნიშვნელოვნად იზრდება. ნაერთების შეკავების დროების მაღალი მგრძობიარობა ტემპერატურული გადასვლის ნემატური ფაზის მუშაობის მიმართ საშუალებას იძლევა გაზური ქრომატოგრაფია გამოვიყენოთ — უძრავი ფაზების სტრუქტურული ცვლილებებისა და ფაზური გადასვლების ტემპერატურების განსაზღვრისათვის.

THE USE OF LIQUID CRYSTAL N-(*n*-ETHOXYBENZYLIDENE)-*p*-TOLUIDINE AS STATIONARY PHASE IN GAS CHROMATOGRAPHY

Summary

Separative properties of liquid crystal N-(*n*-ethoxybenzylidene)-*p*-toluidine used in the system of stationary phase-solid support have been studied.

The interval of existence of the nematic mesophase of liquid crystal was from 5° to 93.5°.

The investigation was carried out on „Tsvet-500“ Chromatograph with the column length 1 and 3 m and detector operating on the principle of heat conduction. The liquid crystal was coated from toluene solution on the solid support -Chromaton N-super, grain size being 0,25 ÷ 0,315 mm in amount of 5%.

The mixtures of saturated hydrocarbons C₅—C₁₀, aromatic hydrocarbons, monoatomic alcohols, some ethers and ketones were used as model ones.

Separative properties of liquid crystal were estimated by specific volumes of retention (V₀) of the analysed substances, coefficients of separation (K) of binary mixtures, the number of theoretical plates (N) uniformity criteria ($\bar{\Delta}$) of model systems.

It was found that the values of retention volumes of the studied compounds decrease with the increase of the column temperature while at phase transition temperature (90°) they increase considerably. High sensitivity of retention times of the compounds to phase state of the sorbent allows to use gas chromatography for solution of the reverse problem—determination of phase transition temperatures and structural changes of stationary phases.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

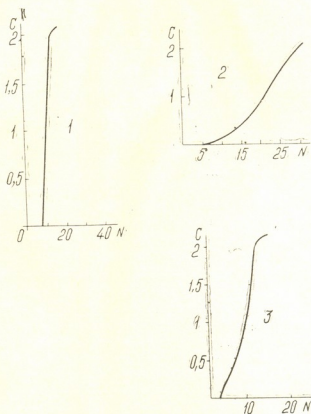
1. Андроникашвили Т. Г., Арустамова Л. Г., Султанов И. Т., Маркарян К. П. Жидкие кристаллы в капиллярной хроматографии. Тбилиси: «Мецниереба», 1982, с. 7.
2. Америк Ю. Е., Кренцель Б. А. Химия жидких кристаллов и мезоморфных полимерных систем. М.: Наука, 1981, с. 323.
3. Magcianiak W., Witkiewicz Z. J. of Chromatography, 1981, v. 207, 333.
4. Вигдергауз М. С., Пахомова В. И. Способ нанесения жидкокристаллической неподвижной фазы на твердый носитель. А.с. № 1054778 (СССР). МКИ G 01 № 31/08. Б.И., 1983, № 42, с. 182.
5. Вигдергауз М. С. Расчеты в газовой хроматографии. М., 1978, с. 30.

№ 543,544

ფ. ბროუჩიკი, მ. შირაძე

რკინის (III) სორბციული ძეგვა ანიონბების ტარტრატულ ფორმეზე

რკინის (III) განსაზღვრას ანალიზური ქიმიის პრაქტიკაში ხელს უშლის მთელი რიგი თანხმლები ელემენტები. ამიტომაც რკინის (III) დაცილების ახალი ეფექტური მეთოდების დამუშავება ერთ-ერთ აქტუალურ საკითხად ითვლება.



ნახ. 1. რკინის (III) სორბციის გამოსავალი მრუდები (pH=2) ანიონიტ AB-16-ის ლეინომევა ფორმეზე სხნარის ნაჯდის 0,5 სმ/წთ (1); 2,5 სმ/წთ (2); 5 სმ/წთ (3) სიქარის დროს

ლეინომევა მრავალ მეტალთა იონებთან იძლევა ტარტრატულ კომპლექსებს, რომელთა შედგენილობა და მდგრადობა დამოკიდებულია მეტ-

ლის ბუნებასა და pH სიდიდეზე [1]. ლენომეავას ამ თვისებამ განაპირობა მისი გამოყენება მთელი რიგი მეტალთა იონების დაცილების ქრომატოგრაფიული მეთოდების დამუშავებაში ანიონიტების ტარტრატული ფორმებზე [2]. ამ თვალსაზრისით მეტად საინტერესოა რკინის (III) და მისი თანხლებები ლითონთა იონების სორბციული ქვეყის შესწავლა კომპლექსწარმოქმნელ—სორბციული ქრომატოგრაფიულ სისტემებში „რკინის (III) იონი—ანიონიტი, მოდიფიცირებული ტარტრატ-იონებით“.

ამ სტატიაში მოცემულია რკინის (III) იონების სორბციისა და დესორბციის შესწავლის შედეგები AB-16 და AB-17 ანიონიტების ტარტრატულ ფორმებზე (T-ფორმებზე).

ანიონიტების გადაყვანა T-ფორმაში ხდებოდა OH-ფორმების დამუშავებით სვეტებში (დიამეტრი — 1,6 სმ; იონიტის შრის სიმაღლე — 9 სმ) 5%-იანი ლენომეავას ხსნარით (30-ჯერადი მოცულობით).

ექსპერიმენტები ტარდებოდა დინამიკურ პირობებში რკინის სულფატის (III) ხსნარის (0,2 მგ/მლ Fe, pH-2) ფილტრაციით ანიონიტების ტარტრატულ ფორმებზე, რომლებიც მოთავსებულია ქრომატოგრაფიულ სვეტებში. ამასთანავე განუწყვეტლივ ხდებოდა ფილტრატის ფრაქციების (10—10 მლ) აღება, რომლებშიც რაოდენობრივად ისაზღვრებოდა რკინის (III) სულფოსალიცილმეავით და 0-ფენანტროლინით [3].

რკინის (III) იონების მიმართ ანიონიტების T-ფორმების სორბციული თვისებების განსასაზღვრავად ჩვენს მიერ აგებული იქნა ამ იონების სორბციის გამოსავალი მრუდები. ხსნარის ნაკადის სიჩქარე შეადგენდა 0,5; 2,5; 5 სმ/წთ.

გამოსავალი მრუდების მიხედვით განესაზღვრეთ სორბენტების დინამიკური სორბციული ტევადობები (დსტ) რკინის (III) იონის გახტომამდე ფილტრატში. ამ სიდიდეების გრაფიკული დამოკიდებულება ხსნარის ნაკადის სიჩქარესთან მოცემულია ნახ. 1-ზე.

რკინის (III) სორბციის შესწავლის შედეგები მყავა ხსნარებიდან (pH-2) ანიონიტების T-ფორმებზე მეტყველებენ ამ სორბენტების გამოყენების შესაძლებლობაზე რკინის (III) იონების ქრომატოგრაფიული დაცილების მეთოდების შესამუშავებლად.

გამოკვლევების შემდგომ ეტაპზე ჩვენს მიერ შესწავლილი იყო რკინის (III) ტარტრატული კომპლექსების დესორბცია ზემოთ აღნიშნული სორბენტების T-ფორმებიდან. ელუენტებად გამოყენებული იყო მარილმეავას (0,01; 0,1 და 1,0) და მწვავე ნატრის ხსნარები (1%; 2%; 10%).

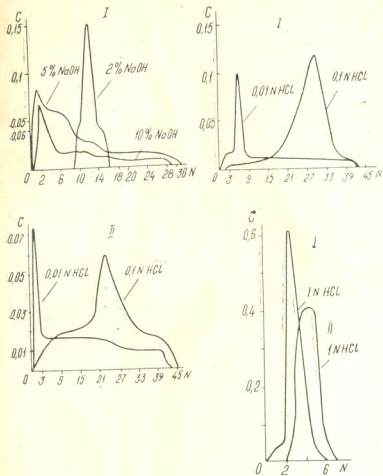
ექსპერიმენტებს ვატარებდით დინამიკურ პირობებში (სვეტის დიამეტრი 1,6 სმ, ხოლო სორბენტის სიმაღლე — 9 სმ) შემდეგი მეთოდის მიხედვით. სვეტებში, რომლებშიაც მოთავსებული იყო ანიონიტები T-ფორმაში, მიმდევრობით ვატარებდით 1 მლ/წთ სიჩქარით 10 მლ მოდელურ რკინის შემცველ ხსნარს (0,2 მგ/მლ Fe, pH-2), დისტილირებულ წყალს 10 მლ რაოდენობით. ამის შემდეგ სვეტებში 5 მლ/წთ ფილტრაციის სიჩქარით ვატარებდით საცდელი ელუენტების ხსნარებს. პარალელურად განუწყვეტლივ ვახდენდით ელუატების ფრაქციების შეგროვებას 10—10 მლ რაოდენობით, რომლებშიც ვსაზღვრავდით რკინის რაოდენობას ფოტომეტრული მეთოდებით.

ამ ექსპერიმენტების შედეგები მოცემულია ელუირების დიფერენციალური გამოსავალი მრუდების სახით (ნახ. 2). გამოკვლეული ელუენტებიდან მარილმეავას ხსნარები რაოდენობრივად რეცხავენ რკინის (III) და მათი ეფექტურობა იზრდება მწკრივში:



რაც შეეხება მწვავე ნატრის ხსნარებს, ისინი 5 მლ/წთ ფილტრაციის სიჩქარის დროს რეცხავენ რკინის (III) ნაწილობრივად 2%-იანი NaOH-ის ხსნარით

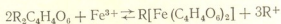
0,5 მლ/წთ ფილტრაციის სიჩქარის შემთხვევაში პრაქტიკულად არ რეცხავს რკინას (III) ანიონიტის T-ფორმიდან. ეს გარემოება აიხსნება რკინის (III) ტარტრატული კომპლექსის გადასვლით მის ძნელადხსნად ჰიდროქსიდურ ფორმად $Fe(OH)_3$ -ში, რომელიც გამოიყოფა ქრომატოგრაფიულ სვეტში ნალექის სახით. კომპლექსწარმოქმნელ-სორბციულ ქრომატოგრაფიულ სისტემებში სორბციისა და დესორბციის მექანიზმის საერთო სქემების [4, 5] და რკინის (III) ტარტრატული კომპლექსის მდგრადობისა [6] და შედგენილობის შესახებ ლი-



ნახ. 2. რკინის (III) დესორბციის ინტეგრალური გამოსავალი მრუდები (pH = 2) ანიონიტ AB-16 და AB-17 ლენომტევა ფორმებიდან სხვადასხვა ელუენტებით.
I — ანიონიტი AB-16; II — ანიონიტი AB-17.

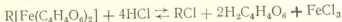
ტრატურული მონაცემების [1] საფუძველზე ჩვენს მიერ შესწავლილ სისტემაში ამ იონების სორბციისა და დესორბციის მექანიზმი შეიძლება გამოსახულ იქნას შემდეგი სქემებით:

1) რკინის (III) სორბციის მექანიზმი



(სადაც R+ ანიონიტის მატრიცის პირობითი კატიონია)

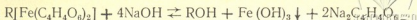
2) რკინის (III) დესორბციის მექანიზმი მარილმჟავას ხსნარებით:



საქართველოს
მეცნიერული

19.631

3) რკინის (III) დესორბციის მექანიზმი მწვავე ნატრის ხსნარებით.



მიღებული შედეგების საფუძველზე შეიძლება გაკეთდეს დასკვნა იმის შესახებ, რომ გამოკვლეულ სისტემაში შესაძლებელია დავაცილოთ რკინა (III) იმ მეტალთა იონებს, რომლებიც არ ელუირდებიან HCl-ის ხსნარებით ან ელუირდებიან ამ ხსნარებით რკინის (III) შემდეგ, და იმ მეტალთა იონებს, რომლებიც ელუირდებიან NaOH-ის ხსნარებით.

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

შემოსულია 20.06.1989

Ф. И. БРОУЧЕК, М. А. ЧИРАКАДЗЕ

СОРБЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЖЕЛЕЗА (III) НА ТАРТРАТНЫХ ФОРМАХ АНИОНИТОВ

Резюме

В динамических условиях изучены процессы сорбции и десорбции ионов железа (III) на тартратных формах (Т-формах) анионитов АВ-16 и АВ-17.

Установлен факт сорбции ионов железа (III) из кислых растворов (pH=2) на Т-формах анионитов. Выявлена эффективность изученных элюентов (растворов HCl и NaOH различной концентрации). Предложен механизм сорбции и десорбции железа (III) в изученной хроматографической системе.

Полученные результаты позволяют прогнозировать возможность хроматографического отделения железа (III) от ионов некоторых сопутствующих металлов, образующих на Т-формах анионитов комплексы различной устойчивости.

F. I. BROUCHEK, M. A. CHIRAKADZE

SORBITION BEHAVIOUR OF IRON (III) ON TARTRATE FORMS OF ANYONITES

Summary

The sorbtion and dissorbtion processes of iron ions have been studied in dynamic conditions on tartrate forms of AB-16 and AB-17 anyonites.

The fact of sorbtion of iron ions from acidic solutions (pH-2) on T-forms of anyonites has been established.

The efficiency of the studied eluents (HCl solutions and NaOH of various concentration) was revealed.

The mechanism of iron sorbtion and dissorbtion in the studied chromatographic system is suggested.

The obtained results make possible the prognosis of chromatographic separation of iron (III) from the ions of some attendant metals, which form complexes of various stability on T-forms of anyonites.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Пятницкий И. В. Успехи химии. 1963, т. XXXII, вып. I, стр. 93.
2. Броучек Ф. И., Чиракадзе М. А. Сообщения АН ГССР, № 2, 1974.
3. Марчерко З. Фотометрические определения элементов. М., 1971.
4. Броучек Ф. И. Изв. АН ГССР, сер. хим., 1976, т. II, № 4, 247.
5. Броучек Ф. И. Изв. АН ГССР, сер. хим., 1984, т. X, № 1, 20.
6. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М., «Химия», 1989.



შპბ 543.3+543.5

6. გოპუჩავა

საქართველოს სამკურნალო ტალახების მინერალოგიური შედგენილობა

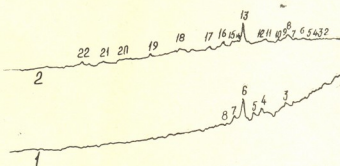
საქართველოს სამკურნალო ტალახები წარმოდგენილია ორი გენეტიკური ჯგუფით: ვულკანური — ახტალა, ფხოველი, კილა-კუპრა, ტულკი-ტაპა, პოლპოი-ტები; ტბის — კუმისი, პალიასტომი.

სამუშაოს მიზანია გამოავლინოს ამ ორი გენეტიკური ჯგუფის ტალახებს შორის მსგავსებისა და განსხვავების ნიშნები.

აღნიშნული ტალახების ნიმუშების მინერალოგიური შედგენილობის შესწავლას ვაწარმოებდით რენტგენოგრაფიული და თერმული ანალიზის მეთოდებით. ტალახების კრისტალური გისოსის გასაშიფრად გამოყენებული იყო დიფერენციალურ-თერმული და რენტგენოგრაფიული ანალიზი. განსაზღვრას ვასრულებდით F. Paulik, I. Paulik, L. Erdey სისტემის დერივატოგრაფზე და დიფრაქტომეტრზე ДРОН-2 მაღალტემპერატურული მისადგმელით КПВТ—1500.

ვულკანური და ტბის ტალახების ნიმუშების რენტგენოგრაფები ერთმანეთისაგან პრაქტიკულად არ განსხვავდებიან. ეს ფაქტი კი იმას მოწმობს, რომ მათი მინერალოგიური შედგენილობა ახლოსაა ერთმანეთთან (ნახ. 1, 2).

ყველა ნიმუშში ძირითად კრისტალურ ფაზას წარმოადგენს კვარცი, კაოლინიტი, მარშალიტი და მცირე რაოდენობით — სილამინიტი და მულიტი.



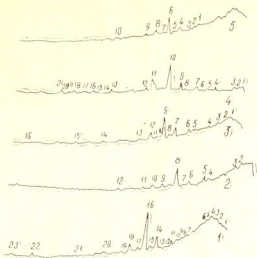
ნახ. 1. ტბის ტალახების რენტგენოგრაფები. 1 — პალიასტომი, 2 — კუმისი

გახურების დიფერენციალური წირებისა და დინამიკური აწონვის წირების ხასიათის მიხედვით ვულკანური და ტბის ტალახები პრაქტიკულად არ განსხვავდებიან ერთმანეთისაგან. ყველა თერმოგრაფაზე აღინიშნება ენდოთერმული ეფექტები 110—120° ტემპერატურაზე, რაც დაკავშირებულია წყლის შთანთქმასთან (ნახ. 3,4). ამ ეფექტს დინამიკური აწონვის წირებზე შეესაბამება მასის ინტენსიური შემცირება 1,6—12%-მდე.

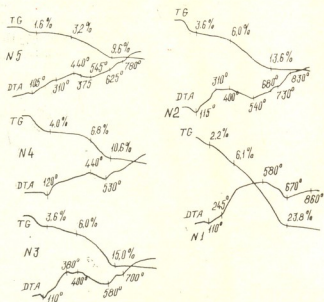
გახურების ყველა დიფერენციალურ წირებზე აღინიშნება ენდოთერმული ეფექტი 500—600° ტემპერატურაზე, რაც ახასიათებს ჰიდროქსილის ჯგუ-

ფის მოცილებას კაოლინიტისა და სხვა თიხისებრი მინერალების კრისტალური ვიზოსიდან. ეს კი მოწმობს იმას, რომ ამ ნიმუშებში კვარცთან ერთად იმყოფ

ქართული
სოციალიზმი



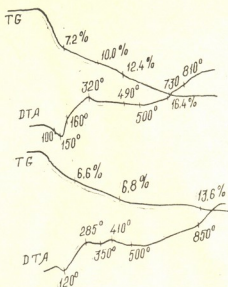
ნახ. 2. ვულკანური ტალახების რენტგენოგრამები. 1 — ახტალა, 2 — ფხოველი, 3 — ტულკი-ტაბა, 4 — კილა-კუბრა, 5 — პოლონი-ტები.



ნახ. 3. ვულკანური ტალახების გახურების დიფერენციალური წირები. 1 — კილა-კუბრა, 2. პოლონი-ტები, 3. ტულკი-ტაბა, 4. ფხოველი, 5. ახტალა

ფება კაოლინიტის ჯგუფის თიხისებრი მინერალები. ამ ეფექტს დინამიკური აწონვის წირებზე შეესაბამება მასის ინტენსიური შემცირება 9—24%-მდე.

ეგზოთერმული ეფექტი 740—860° ტემპერატურაზე ასახავს მინერალუ-
ბისა და სხვა კომპონენტების პროდუქტების დაშლის კრისტალიზაციის პრო-
ცესს. აღნიშნული ტალახების მყარი ფაზის წარმოქმნელი ძირითადი მინერა-
ლებია კვარცი და კაოლინიტი.



ნახ. 4. ტბის ტალახების გახურების დიფერენციალური წირები.
1. კუმისი, 2. პალიასტომი.

მინერალოგიური შედგენილობის შესწავლამ არ გამოავლინა მკვეთრი განსხვავება ვულკანურ და ტბის ტალახებს შორის.

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

შემოსულია 09.09.1989

Н. В. БОКУЧАВА

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЛЕЧЕБНЫХ ГРЯЗЕЙ ГРУЗИНСКОЙ ССР

Резюме

Исследование минералогического состава лечебных грязей ГССР проводили методами рентгенографического и термического анализа.

По своему характеру дифференциальные кривые нагревания и кривые динамического взвешивания, а также рентсенограммы проб сопочных и иловых грязей практически не отличаются друг от друга. Этот факт свидетельствует о том, что их минералогический состав близок. Во всех пробах основными кристаллическими фазами являются кварц, каолинит, маршалит и в небольшом количестве — силиманит и муллит.

S u m m a r y

Mineralogical composition of medicinal mud of Georgian SSR has been investigated by roentgenstructural and thermal analysis.

Differential curves of heating and curves of dynamic suspension, and also roentgenograms of the samples of volcanic and silt containing mud practically don't differ from each other.

This fact is indicative of the similarity of their mineralogical composition.

The main crystalline phases in all samples are: quartz, kaolinit, marshallit, silimanit and mullit in a small amount

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Бокучава Н. В. Кандидатская диссертация. Тбилиси, 1987.
 2. Отчет научно-технического объединения «ГрузНИИстром». Тбилиси, 1973, с. 31; 1975, с. 60; 1979, с. 30.
 3. Эбралидзе Т. П., Бидзинашвили Г. Г. Грязевые вулканы Грузии. Тбилиси, 1976, с. 37—112.
-

УДК 546*34,46+547.495.2

М. Г. ЦИНЦАДЗЕ, Р. Ш. КЛДИАШВИЛИ, М. В. ДЖАНДЖАЛИЯ,
 А. Ю. ЦИВАДЗЕ, Ю. Г. ШАРИМАНОВ, Г. В. ЦИНЦАДЗЕ

¹H ЯМР СПЕКТРЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ 2,6-ДИЭТИЛ-2,4,6,8- ТЕТРААЗАБИЦИКЛО [3,3,0]-ОКТАНДИОНА-3,7 И КОМПЛЕКСОВ МАГНИЯ И ЛИТИЯ НА ЕГО ОСНОВЕ С СЫВОРОТНЫМ АЛЬБУМИНОМ ЧЕЛОВЕКА*

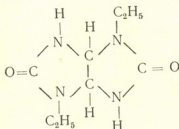
Ранее было показано, что некоторые представители бициклических бисмочевин (ББМ)-2,4,6,8-тетраметил-2,4,6,8-тетраазабицикло-[3,3,0]-октандиона-3,7 (мебикар) и другие производные ББМ являются психотропными препаратами [1]. В плане изучения биологических свойств этих соединений представляет интерес изучение их взаимодействия с сывороточным альбумином человека (САЧ) с помощью ¹H ЯМР спектроскопии. Выяснение механизма взаимодействия лекарственных веществ с альбумином важно не только для выяснения физико-химических свойств этих веществ, которые определяют распределение и выведение лекарств из организма, но и для выяснения механизма взаимодействия лекарственных веществ с рецепторами [2—4].

Попадая в кровь, молекулы физиологически активных соединений взаимодействуют с белками плазмы крови, прежде всего с сывороточным альбумином, образуя соответствующие комплексы [3, 5]. Кроме того, известно, что сродство лекарственных веществ к альбумину часто коррелирует с их биологической активностью, а это позволяет комплекс альбумина с лекарством рассматривать как модель его взаимодействия с рецептором [2—4].

В настоящей работе методом ¹H ЯМР высокого разрешения исследуется возможность образования ДЭТАБОД(L) и продуктов его взаимодействия Mg(NO₃)₂ и LiCl с L с сывороточным альбумином. Используемая нами методика детально рассмотрена ранее в работах [5, 6].

¹H ЯМР спектры регистрировались на спектрометре высокого разрешения JEOL C-60 HL (60 МГц). В качестве растворителя использовалась тяжелая вода D₂O. На рис. 1 представлен спектр L. Как вид-

*) ДЭТАБОД



но из рисунка, спектр состоит из мультиплетов химических групп CH , CH_2 , CH_3 , которые имеют вполне определенные спектральные пара-

3032000000

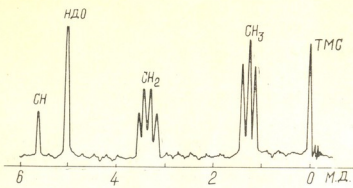


Рис. 1. ^1H ЯМР спектр ДЭТАБОД (L)

метры — ширину линий и химический сдвиг. При введении в раствор САЧ наблюдается уширение конкретных линий.

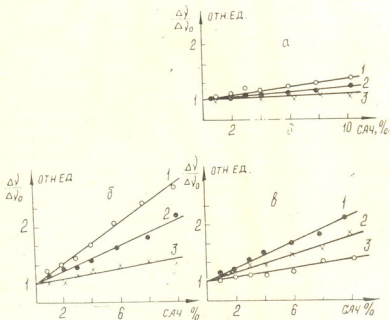


Рис. 2. Зависимости относительного уширения линий для отдельных мультиплетов при отдельных концентрациях САЧ в растворе: а) для L: 1 — для линии при 1,25 м. д.; 2 — для линии при 3,4 м. д.; 3 — для линии при 5,65 м. д. б) для $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{L} \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$: 1 — для линии при 1,25 м. д.; 2 — для линии при 3,4 м. д.; 3 — для линии при 5,65 м. д. в) для $\text{LiCl} \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$: 1 — для линии при 1,25 м. д.; 2 — для линии при 3,4 м. д.; 3 — для линии при 5,65 м. д.

Из анализа полученных данных можно сделать следующее заключение:

1. Соединения $L, Mg(NO_3)_2L, LiCl$ комплексуются с САЧ. К тому же соединения $Mg(NO_3)_2L$ и $LiCl$ связываются сильнее.

2. Первичным звеном связывания является ароматическая часть молекул L с ароматическими группами аминокислот сывороточного альбумина.

Грузинский технический университет
Институт физики АН ГССР

Поступило 28.12.89

მ. ცინცაძე, რ. კლდიაშვილი, მ. ჯანჯალია, ა. ცინცაძე, ი. შარიმანოვი, გ. ცინცაძე

2,6-დიეთილ-2,4,6,8-ტეტრააზაბიციკლო [3,3,0]-ოქტანდიონს-3,7 და მის საფუძველზე მიღებული მაგნიუმის და ლითიუმის კომპლექსების 1H ბირთვული მაგნიტური რეზონანსული სპექტრები ადამიანის სერუმული ალბუმინთან

რეზიუმე

შესწავლილია 2,6-დიეთილ-2,4,6,8-ტეტრააზაბიციკლო [3,3,0]-ოქტანდიონს-3,7 და მასთან მაგნიუმის და ლითიუმის კომპლექსების ურთიერთქმედება ადამიანის შრატულ ალბუმინთან. ურთიერთმოქმედების მექანიზმის გარკვევა ხდებოდა 1H ბირთვული მაგნიტური რეზონანსის მეთოდით. დადგინდა, რომ ურთიერთქმედება კომპლ.ქსებისა უფრო ძლიერია, ვიდრე თავისუფალი ლიგანდისა.

M. G. TSINTSADZE, R. Sh. KLDIASHVILI, M. V. JANJALYA, A. Iu. TSIVADZE,
J. G. SHARIMANOV, G. V. TSINTSADZE

H^1 NMR INTERACTION SPECTRA OF 2,6-DIETHYL-2, 4, 6, 8-TETRAAZABICYCLO [3, 3, 0]-OCTANDION-3,7 AND MAGNESIUM AND LITHIUM COMPLEXES ON ITS BASE WITH HUMAN SERUM ALBUMIN

Summary

H^1 NMR interaction spectra of 2,6-diethyl-2, 4, 6, 8-tetraazabicyclo [3, 3, 0]-octandion-3,7 and magnesium, and lithium complexes on its base with human serum albumin have been studied.

It was established, that the complex interaction was stronger, than that with free ligand.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Лебедев О. В., Хмельницкий Л. И., Епишина А. В., Суворова Л. И., Заиконникова И. В., Зимакова И. Е., Киршин С. В., Карпов А. М., Чудновский В. С., Повстаней М. В., Ересько В. А. Целенаправленный синтез новых нейротропных препаратов. Рига, Зинатне, 1983, 81.
2. Измайлова В. Н., Ребиндер П. А. Структурообразование в белковых системах. М.: 1974.
3. Цицадзе М. Г., Цивадзе А. Ю., Маркова Т. Б., Изв. АН ГССР, сер. химич., 1986, 12, № 2, 146.
4. Сергеев П. В. Биологическая фармакология. М., 1982.
5. Roberts G. G., Tardetzky, O., Adv. Rrotein Chem., 1969, v. 24, 447.
6. Fisher J. J., Jardetzky O., Chem. Soc., 1965, v. 87, 3237.
7. Джанджалия М. В., Шариманов Ю. Г., Мრევიშვილი Г. მ. Сообщения АН ГССР, 1986, 123, № 3, 526.
8. Джанджалия М. В., Шариманов Ю. Г. Биофизика, 1983, т. XXVIII, вып. 4., 579.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 665.64

Г. О. ЧИВАДЗЕ, Ц. И. НАСКИДАШВИЛИ, Е. К. КВАНТАЛИАНИ

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТАХ

Для рационального использования запасов нефти в последнее время большое внимание уделяется вопросам ее более глубокой переработки.

Ограниченное использование нефтяных остатков в области энергетики приводит к их накоплению на нефтеперерабатывающих заводах, что весьма нежелательно. В связи с вышеуказанным, использование этих остатков в качестве сырья в реакции каталитического крекинга с целью получения моторных топлив имеет большое практическое значение, т. к. дает возможность увеличить энергетический баланс страны.

В настоящей работе рассматриваются результаты исследования каталитического крекинга тяжелых нефтяных фракций Самгорского месторождения ГССР с целью получения бензина.

В реакции крекинга были испытаны исходные и модифицированные формы природных цеолитов клиноптилолита месторождений Хекордула (КлХ), Тедзами (КлТ) и филлипсита месторождения Ахалцихе. Катализаторы SmКлХ, SmКлТ готовили методом ионного обмена из КлХ и КлТ — двукратной обработкой 0,1 н раствором соли $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при перемешивании на водяной бане. Стабилизированные формы катализаторов (КлХ, филлипсит, SmКлХ) готовили по методике [1].

В качестве сырья были использованы тяжелые фракции самгорской нефти: мазут, выкипающий выше 350, гудрон, выкипающий выше 500° и деасфальтизированный мазут.

Опыты проводились в проточной системе в кварцевом реакторе с длиной 700 мм и внутренним диаметром 20 мм, со стационарным слоем катализатора в температурном интервале 600—700°.

Реакционную смесь из реактора собирали в сборник, охлаждаемый льдом, где она разделялась на газовую и жидкую фазы.

Газ анализировали на хроматографе ХЛ-3. Жидкие продукты перегонялись, собирались бензиновая фракция C_5 — 200° и фракция 200—320°. Бензиновая фракция анализировалась на хроматографе «Хьюлетт-Паккард» со 100 метровой стеклянной колонкой с нанесенным окваланом.

Количество кокса и потерь определяли путем выжигания катализатора в токе воздуха.

В результате каталитического крекинга гудрона получают жидкие и газообразные продукты, а при крекинге мазута — и вазелинообразная масса, количество которой достигает максимума на катализаторе SmКлХ и составляет 35,6%. При этом выход жидкого катализатора равен 51,7%. При сравнении каталитических свойств исходных цеолитов с катионными формами видно, что в присутствии исходных клиноптилолитов КлХ и КлТ выход жидких продуктов не превышает 34,8% масс. (табл. 1,2).

Результаты реакции крекинга гудрона самгорской нефти. Температура 700°,
объемная скорость подачи сырья 0,5 ч⁻¹



Выход продуктов, % масс.	КлХ	КлТ	SmКлХ	SmКлТ
Жидкий катализат	34,8	24,3	51,7	41,0
Крекинг-газ	23,8	44,8	21,6	20,7
Кокс и потери	41,4	21,9	26,7	38,3
Бензиновая фр. C ₅ —200° в жидком катализате	50,0	48,3	55,3	25,0
Бензиновая фр. на пропущенное сырье	14,6	13,8	29,0	5,2

Таблица 2

Результаты реакции крекинга мазута самгорской нефти. Температура 600°,
объемная скорость подачи сырья 0,25 ч⁻¹

Выход продуктов, % масс.	SmКлХ	SmКлТ	Стабилизированные		
			филлипсит	НКлХ	SmКлХ
Жидкий катализат	32,2	26,3	17,0	62,9	39,2
Крекинг-газ	9,6	22,5	30,0	17,0	18,8
Кокс и потери	22,5	28,1	36,0	14,1	15,6
Бензиновая фр. C ₅ —200° в жидком катализате	40,5	70,0	50,0	55,1	80,0
Бензиновая фр. на пропущенное сырье	12,8	18,4	8,5	24,0	31,3
Вазелинообразная масса	35,5	23,1	17,0	6,1	25,4

Обработкой цеолита по методике [1] в присутствии паров воды возможно увеличить его силикатный модуль и гидротермическую устойчивость. Это имеет большое значение для каталитических реакций крекинга, осуществляемых при высоких температурах. Поэтому в реакции крекинга гудрона и мазута были исследованы стабилизированные цеолитные катализаторы: НКлХ, стабилизированная форма филлипсита, а также стабилизированная катионная форма SmКлХ (табл. 3).

Таблица 3

Результаты реакции крекинга гудрона самгорской нефти на стабилизированных катализаторах

Выход продуктов, % масс.	НКлХ	Филлипсит	SmКлХ
Жидкий катализат	73,5	60,0	57,4
Крекинг-газ	16,4	25,5	22,1
Кокс и потери	10,1	14,5	20,5
Бензиновая фр. C ₅ —200° в жидком катализаторе	59,2	51,9	42,8
Бензиновая фр. на пропущенное сырье	26,1	22,0	14,2

Как показало исследование, выход жидкого катализата в присутствии стабилизированного филлипсита в результате крекинга гудрона достигает 60,0% масс. Выход бензиновой фракции — 50% масс., что

на пропущенное сырье составляет 22% масс. На этом же катализаторе в результате крекинга мазута выход бензина в жидкой фазе катализата составляет 52% масс., а на пропущенное сырье его количество снижается до 8,5% масс.

На стабилизированной форме клиноптилолита количество жидкого катализата достигает 73,5% при крекинге гудрона, а в результате крекинга мазута и деасфальтизованного мазута — соответственно 62,8 и 54,0% масс. Выход бензиновой фракции при крекинге деасфальтизованного мазута содержит 28,1% масс. на пропущенное сырье (табл. 4).

Таблица 4

Результаты реакции крекинга деасфальтизованного мазута. Температура 600°, объемная скорость подачи сырья 0,5 ч⁻¹

Выход продуктов, % масс.	Стаблиз. филлипсит	Стаблиз. НКлХ
Жидкий катализат	47,6	54,0
Крекинг-газ	10,1	16,1
Кокс и потери	14,1	18,7
Бензиновая фр. C ₅ —200° в жидком катализате	32,0	53,1
Бензиновая фр. на пропущенное сырье	8,9	28,1
Вазелинообразная масса	27,2	11,2

Цель деасфальтизации мазута состоит в том, чтобы уменьшить содержание в продукте тяжелых металлов, отрицательно влияющих на процесс крекинга и ухудшающих активность катализатора. Деасфальтизацию проводили по методике [2]. В реакции крекинга гудрона и мазута была испытана также стабилизированная форма SmКлХ. Из экспериментальных данных видно, что на этом катализаторе вазелинообразная масса образуется в максимальном количестве — 25,4% масс., в этом же случае выход бензиновой фракции в жидком катализате равен 80% масс., что на пропущенное сырье составляет 31,3% масс.

При сравнении каталитических свойств образцов, приготовленных на базе природного цеолита клиноптилолита месторождений Хекордула и Тедзами, можно отметить, что во всех случаях катализатор, приготовленный на базе клиноптилолита месторождения Хекордула, проявляет более высокую активность, чем катализатор, приготовленный на базе КлТ.

Стабилизированные формы катализаторов с повышенным силикатным модулем характеризуются более высокими крекирующими свойствами. Но если сопоставить данные, полученные по крекингу гудрона и мазута на катализаторах НКлХ, SmКлХ, стабилизированном филлипсите, видно, что из них наиболее лучшими свойствами обладает стабилизированная форма НКлХ.

Газообразные продукты содержат парафиновые и олефиновые углеводороды ряда C₁—C₄. Суммарный выход углеводородного ряда C₄ достигает максимума 33,0% масс. на катализаторе НКлХ. Выход бутиленов на других катализаторах не превышает 13—15% масс. Низкое процентное содержание бутиленов, вероятно, вызвано повышенным коксоотложением на катализаторе. С увеличением выхода кокса уменьшается конверсия сырья, а также выход бензиновой фракции.

Высокая температура реакции крекинга (700°) усиливает реакции ароматизации, в результате чего бензиновые фракции содержат, в основном, ароматические углеводороды, суммарный выход которых составляет 50—60%.

Октановое число определялось хроматографическим методом и изменяется в зависимости от применяемого катализатора в пределах 78—85.

В результате исследования показана возможность использования гудронов в реакции каталитического крекинга в качестве сырья для получения дополнительных количеств светлых нефтепродуктов.

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

Поступило 13.04.88

ბ. ჩივაძე, ც. ნასკიდაშვილი, ე. კვანტალიანი

ნავთობის მძიმე ფრაქციების კატალიზური კრეკინგი მოდიფიცირებულ ბუნებრივ ცეოლითებაზე

რეზიუმე

საქართველოს სამგორის საბადოს ნავთობის გუდრონის, მაზუთისა და დეასფალტირებული მაზუთის კრეკინგის რეაქციაში გამოკვლეულია ბუნებრივი ცეოლითების — კლინოპტილოლითისა და ფილიფსიტის საწყისი კატიონური და მათი სტაბილური ფორმები.

ნაჩვენებია, რომ კრეკინგის რეაქციაში უკეთესი კატალიზური თვისებებით ხასიათდებიან ფილიფსიტის და კლინოპტილოლითის სტაბილური ფორმები.

კლინოპტილოლითისა და ფილიფსიტის სტაბილურ კატალიზატორებზე გუდრონის კრეკინგის შედეგად წარმოიქმნება შესაბამისად 73,5 და 60,0% თხევადი კატალიზატი ბენზინის ფრაქციის გამოსავლიანობა გატარებული ნედლეულის მიმართ შეადგენს კლინოპტილოლითის თანაობისას 26,1%, ხოლო ფილიფსიტის შემთხვევაში — 22,0%-ს.

ბენზინის ფრაქციების ოქტანური რიცხვი კატალიზატორზე დამოკიდებულებით იცვლება 78—85-ის ზღვრებში.

G. O. CHIVADZE, Ts. I. NASKIDASHVILI, E. K. KVANTALIANI
CATALYTIC CRACKING OF HEAVY PETROLEUM FRACTIONS
OVER MODIFIED NATURAL ZEOLITES

Summary

The original, cationic and stabilized forms of natural zeolites—clinoptilolite and philipsite (Georgian SSR have been studied in the cracking reaction of goudron, masout and deasphaltinated fuel oil of Samgori deposit (Georgian SSR).

The stabilized forms of clinoptilolite and philipsite showed the best catalytic properties in the cracking reaction. 73,5 and 60,0% of liquid catalysate is formed accordingly in cracking reaction of goudron, on the stabilized catalysts of clinoptilolite and philipsite. Benzene fraction yield, regarding the material passed, makes 26,1% in case of clinoptilolite and 22,0% in case of philipsite.

Octane number of benzene fractions varied in the range of 78—85 according to the applied catalyst.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Цицишвили Г. В., Кванталиани Л. К., Гиголашвили Н. Г., Чипашвили Д. С., Микелашвили З. В. Авт. св. СССР № 988765, Б.И., 1983, № 2.
2. Меликадзе Л. Д., Топуридзе Л. Ф., Хитири Г. Ш., Хецуриани Н. Т. Сообщ. АН ГССР, 1985, 117, № 2, 293.

УДК 541.128

Г. В. ЦИЦИШВИЛИ, А. В. ДОЛИДЗЕ, С. Д. СОМИНСКИЙ,
Т. Г. АЛАВИДЗЕ, Л. Т. ТАТИАШВИЛИ**ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ДЕГИДРАТАЦИИ
ЦИКЛОГЕКСАНОЛА НА КЛИНОПТИЛОЛИТОВЫХ
КАТАЛИЗАТОРАХ**

Каталитическое превращение циклогексанола в метилциклопентаны с высоким выходом и селективностью протекает на природном цеолите — клиноптилолите, модифицированном ионами железа (III). Ранее нами было изучено влияние содержания ионов железа (III) на каталитические свойства клиноптилолитового катализатора с применением метода ЭПР [1]. Следует отметить, что дегидратация циклогексанола в качестве тестовой реакции для определения кислотности цеолита была изучена в работе [2].

ИК-спектры модифицированных природных цеолитов, использованных для превращения циклогексанола, изучались в высоковакуумной кварцевой кювете (окно CaF_2), подсоединенной к цельнопаянной вакуумно-адсорбционной установке микрофотометра «Specord IR-75» в частотном интервале $1000\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. Образцы размером $0,5 \times 2\text{ см}^2$ прессовали под давлением 100 кг/см^2 . Вес таблетки не превышал 10 мг. Все образцы для проведения адсорбционных исследований тренировали в вакууме ($p=10^{-3}$ Торр) при 473 К. Исследованы три образца катализаторов: природный клиноптилолит без добавок, клиноптилолит с дополнительно введенными ионами Fe^{3+} и клиноптилолит, полученный экстракцией ионов железа из исходного [1]. Спектры перечисленных катализаторов, предварительно оттренированных в вакууме, практически идентичны. В области $3300\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ наблюдаются широкая полоса поглощения валентных колебаний ОН-группы воды (от которой в цеолитах не удается избавиться даже при температуре выше 473 К), полоса деформационных колебаний воды при 1640 см^{-1} , относящихся к карбоксилатным поверхностным структурам. Поверхностные ОН-группы, носители брэнстедтовской кислотности в спектре выражены слабо, что, вероятно, связано с относительно высоким гидратным фоном в области $3300\text{--}3700\text{ см}^{-1}$.

Напуск паров циклогексанола на образец осуществить не удалось из-за высокой вязкости этого соединения. Поэтому циклогексанол нанесли непосредственно на таблетку в токе аргона, затем кювету запаивали, и образец вакуумировали до $p=10^{-1}$ Торр. Интенсивная десорбция циклогексанола с поверхности образца наблюдалась уже при комнатной температуре, видимо, вследствие того, что циклогексанол не может проникнуть в узкие поры клиноптилолита и находится только на его поверхности.

В спектре циклогексанола, адсорбированного на исходном катализаторе (клиноптилолит без добавок) (рис. 1), присутствуют полоса ОН-группы спирта при 3030 см^{-1} , полоса деформационных колебаний воды при 1630 см^{-1} , полоса колебаний «скелета» (С—С) при 1450 см^{-1} . Подъем температуры заметно меняет спектральную картину: существенно падает интенсивность С—Н колебаний, появляется

слабая полоса при 3030 см^{-1} , а на полосе деформационных колебаний воды появляется неяркое выраженное плечо при 1655 см^{-1} .
 Таким образом, уже при температуре 473 К идет активная дегидратация циклогексанола с образованием циклогексена, 1-метилциклопентена и воды.

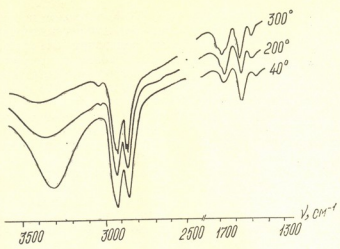


Рис. 1. ИК-спектры циклогексанола на природном клиноптилолите

Повышение температуры до 573 К существенно меняет спектр. Полоса при 3030 см^{-1} увеличивает свою интенсивность, вместо полосы при 2840 см^{-1} — дублет при 2835 и 2850 см^{-1} .

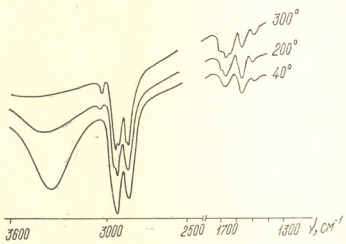


Рис. 2. ИК-спектры циклогексанола на клиноптилолите с дополнительно введенными ионами Fe^{3+}

На полосу деформационных колебаний воды накладываются плечи при 1650 и 1615 см^{-1} . Таким образом, при температуре 573 К на клиноптилолите протекает дегидратация циклогексанола с образова-

нием небольших количеств циклогексана-1, 1-метилциклопентана и его изомеров.

Спектр клиноптилолита с дополнительно введенными ионами Fe^{3+} мало отличается от спектра необработанного клиноптилолита. Центральные картины адсорбированного циклогексанола (при $T=313\text{ K}$) для обоих катализаторов близки.

Однако подъем температуры до 473 K приводит к существенному изменению спектра. Заметно падает интенсивность полосы поглощения ОН-группы спектра. В области колебаний ОН-групп отчетливо видна полоса при 3030 cm^{-1} (рис. 2). Наблюдаются также полосы при 2930 , 2920 и 2840 cm^{-1} , в области деформационных колебаний воды видны полосы при 1650 , 1615 и полоса при 1640 cm^{-1} . Таким образом, уже при температуре 473 K идут не только дегидратация циклогексанола и образование циклогексена, но также образование небольших количеств изомерных метилциклопентенов.

При температуре 573 K в спектре наблюдаются четко выраженные полосы поглощения при 3030 , 2930 , 2910 , 2850 , 1650 , 1640 и 1615 cm^{-1} , что свидетельствует о практически полной дегидратации циклогексанола.

Учитывая вышеизложенное, можно сделать вывод, что введение в клиноптилолит дополнительного количества Fe^{3+} не меняет дегидратирующую способность цеолита, однако существенно интенсифицирует процесс изомеризации в метилциклопентены.

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

Поступило 13.02.88

ბ. ციციშვილი, ა. დოლიძე, ს. სომინსკი, თ. ალავიძე, ლ. ტატიშვილი

კლინოპტილოლითურ კატალიზატორებზე ციკლოჰექსანოლის დეჰიდრატაციის ირ-სპექტროსკოპული შესწავლა

რეზიუმე

მოდირებული ბუნებრივი ცეოლიტების ირ-სპექტრები შესწავლილია მაღალვაკუუმთან კვარცის კიუვეტში (ფანჯარა CaF_2) ვაკუუმ-ადსორბციულ დანადგართან მიერთებულ მიკროფოტომეტრზე „Specord IR-75“.

კლინოპტილოლითურ კატალიზატორებზე 473 — 573 K ტემპერატურულ ინტერვალში ციკლოჰექსანოლის დეჰიდრატაციის შესწავლამ აჩვენა, რომ ციკლოჰექსანოლის გარდაქმნა მიმდინარეობს მთლიანად კლინოპტილოლიტის როგორც საწყის, ასევე რკინის (III) იონებით მოდიფიცირებულ ფორმაზე. კატალიზატორის მაიზომერული აქტივობა დამოკიდებულია კატალიზატორში რკინის (III) იონების შემცველობაზე.

G. V. TSITSISHVILI, A. V. DOLIDZE, S. D. SOMINSKY, T. G. ALAVIDZE,
L. T. TATIASHVILI

IR-SPECTRAL STUDY OF DEHYDRATATION OF CYCLOHEXANOL ON CLINOPTILOLITE CATALYSTS

Summary

IR-spectra of the modified natural zeolites were studied in high vacuum quartz ditch (window CaF_2) connected with the vacuum adsorption device of microphotometer „Specord IR-75“.

The dehydration of cyclohexanol on clinoptilolite catalysts in the range 473 – 573 K has shown, that the conversion of substrate was complete in the presence of the initial clinoptilolite and in that, of the modified by Fe^{3+} ions as well. The isomerizing activity correlates with the content of Fe^{3+} ions in the catalysts.



1. Долидзе А. В., Швец В. А., Алавидзе Т. Г., Татиашвили Т. Г. III Всесоюзная конференция «Применение цеолитов в катализе», М.: 1985, 138.
2. Karge G. H., Kösters H., Wada J. Proc. of the 6-th Int. Zeolite Conf., Reno, 10—15 July, 1983, Guildford, 1984, 308—315.
-



УДК 547.68 : 547.2.547.677

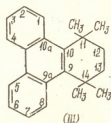
Д. Д. ГВЕРДЦТЕЛИ, В. Г. ЦИЦИШВИЛИ, В. С. КИКОЛАДЗЕ

ЦИКЛОАЛКИЛИРОВАНИЕ ФЕНАНТРЕНА И АЦЕНАФТЕНА

В предыдущих сообщениях нами была описана возможность получения полициклических гидроароматических углеводородов путем циклоалкилирования ароматических соединений ди-третичными-1,4-дихлоридами [1]. Продолжая исследования в этом направлении, в данной работе мы изучили конденсацию фенантрена и аценафтена с 2,5-дихлор-2,5-диметилгексаном в присутствии хлористого алюминия.

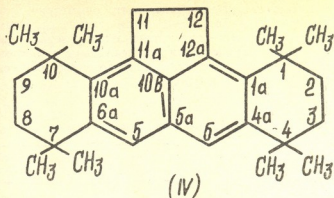
Ядерное алкилирование фенантрена (I) и аценафтена (II) в литературе не описано. Изучены моно- и дициклогексилрование фенантрена [2, 3]. Для введения циклогексильной группы в молекулу фенантрена авторами использованы разные методы алкилирования и выделения 1-, 2-, 3- и 9-циклогексилфенантрены.

По реакции Фриделя-Крафца в случае фенантрена образуются обычно смеси изомерных моно- и дипроизводных. Разделение подобных смесей представляет большие трудности, так как многие производные фенантрена обладают сильно выраженной способностью не выпадать из пересыщенных растворов и образовывать смешанные кристаллы [4]. Ввиду этого, циклоалкилирование фенантрена (I) мы проводили в различных условиях — изучали влияние количества катализатора и продолжительности проведения реакции. Во всех вариантах основным продуктом было кристаллическое вещество с т. пл. 143—145°. Кроме того, всегда присутствовало смолистое вещество, которое не исследовалось. Выделенное нами вещество представляет собой 11,11,14,14-тетраметил-11,12,13,14-тетрагидробензфенантрен и имеет строение III, так как наиболее реакционноспособной частью молекулы фенантрена является связь между углеродными атомами 9 и 10.



Конденсация аценафтена (II) с 2,5-дихлор-2,5-диметилгексаном в присутствии хлористого алюминия проводилась в сходных условиях. Максимальный выход сырого продукта составил 38%, считая на весь взятый в реакцию (II).

В результате проведенных исследований удалось получить кристаллическое вещество с т. пл. 329—330°, которое по данным элементного анализа, молекулярной массы отвечает составу $C_{28}H_{38}$ и имеет строение IV.



Строение полученных углеводородов (III) и (IV) было установлено при помощи ЯМР ^{13}C -спектроскопии.

Вещество (III). Согласно рентгеноструктурным данным [5], фенантрен не является плоской молекулой и в рассматриваемом случае можно ожидать, что число резонансных линий будет увеличено по сравнению с ожидаемым при представлении о существовании плоскости симметрии. Действительно, указанная асимметрия проявляется не только в химических сдвигах метильных групп, но и для метиленовых ядер углерода С-12 и С-13, а также для четвертичных пар ядер — С-11 и С-14, С-9 и С-10. Не противоречит этому и тот факт, что асимметрия в пределах экспериментального разрешения резонансных линий (0,25 Гц) не проявляется для ядер углерода фенантрена, — химические сдвиги этих ядер определяются электронными, а не стерическими эффектами.

В таблице 1 показаны отнесения резонансных линий для (III).

Таблица 1

Отнесения резонансных линий для (III)

Резонирующие ядра	Мультиплетность	Химический сдвиг (в. м. д.)	
4 метильные группы	4	32,4	32,6
14, 11	1	34,4	34,8
13, 12	3	75,2	35,3
4, 5	2	119,6	
1, 2, 3, 6, 7, 8	2	125,8	
9a, 10a	1	128,0	
9, 10	1	143,86	143,94

Приведенное отнесение возможно довести до большей однозначности, если принять, что стерические затруднения во всех случаях приводят к увеличению значения химического сдвига. Тогда резонансные линии в указанных парах можно разбить на две группы, расположенные со стороны «опустившегося» кольца и со стороны «поднявшегося» кольца, и приписать первой группе меньшие, а второй — большие значения химических сдвигов. Однако следует отметить, что подобное уточнение не имеет экспериментального подтверждения, которое может быть получено только путем детального исследования конформационного перехода релаксационными методами ЯМР, что представляет достаточно сложную задачу.

Можно сделать вывод о том, что в данном случае спектральные данные полностью соответствуют структуре изученного соединения.

Вещество IV. Спектральные данные для (IV) согласуются с

представлением о существовании плоскости симметрии, проходящей через атомы углерода С—5а и С—10b. В отличие от рассмотренных ранее соединений [6], химические сдвиги ядер углерода насыщенной части молекулы в большей степени чувствительны к асимметрии относительно «длинной» оси молекулы. Проведенное отнесение спектральных линий приведено в таблице 2.

Таблица 2

Отнесение спектральных линий для (IV)

Резонирующие ядра	Химический сдвиг (δ , м. д.)
4 метильные группы при С-1 и С-10	29,1
4 метильные группы при С-4 и С-7 и метиленовые группы с С-2 и С-9	33,1
С-1, С-4, С-7 и С-10	35,1
С-3 и С-8	35,4
С-11 и С-12	37,6
С-5 и С-6	120,5
С-5а	128,3
С-4а и С-6а	136,8
С-10	137,9
С-1а и С-10а	141,0
С-11а и С-12а	146,1

При отнесении резонансных линий насыщенной части молекулы во внимание принималась возможность вандерваальсового взаимодействия между метильными группами при С—1 и метиленовой группой С—12, приводящего, как правило, к сильнополюльному сдвигу [7]. Отнесение резонансных линий ароматических ядер углерода проведено однозначно и не составляло особой сложности, несмотря на то очевидное обстоятельство, что применение схем аддитивных инкрементов возможно в данном случае только на качественном уровне. Задачу облегчало выделение линий резонанса С—5а и С—10b в соответствии с их меньшей интенсивностью. Согласно схеме аддитивных инкрементов, для С—10b следует ожидать большего значения химического сдвига. Такое отнесение подтверждается крайне малой скоростью спин-решеточной релаксации, наблюдаемой для соответствующей линии — из всех четвертичных ядер углерода в рассматриваемой молекуле ядро С—10b наиболее удалено от протонов и в наименьшей степени доступно для межмолекулярных взаимодействий. Отнесение резонансных линий к ядрам С—1а, С—12а, С—4а и симметричных им ядрам проведено на основании ожидаемого их расположения по аддитивной схеме.

Спектры ЯМР ^{13}C регистрировались на спектрометре БС-567, фирмы «Тесла» (ЧСФР). Растворитель — дейтерохлороформ (В/о «Изотоп», СССР), концентрация 10%. Экспериментальные условия аналогичны описанным в работе [8].

11,11,14,14-тетраметил-11,12,13,14-тетрагидробензфенантрен (III). Реакция проводилась в трехгорлой колбе с мешалкой, термометром и обратным холодильником. К нагретой до 40° смеси 5,12 г фенантрена, 3,6 г 2,5-дихлор-2,5-диметилгексана и 30 мл петролейного эфира (т. кип. $80-90^\circ$) при перемешивании небольшими порциями добавляли 0,6 г хлористого алюминия. После этого смесь нагревалась в течение 8 часов при $75-85^\circ$. После разложения разбавленной соляной кислотой органический слой отделялся, промывался водой, сушился над хлористым кальцием и фракционировался. При $157-165^\circ$ (2,5 мм) отгонялся фенантрен, а при $195-220^\circ$ (2 мм) — маслообразный продукт. Выход этой фракции в разных опытах составлял от 1,6 до 3 г. Она представляла собой густое желтое масло, кристаллизующееся при длительном стоянии. Выпавшие кристаллы отделялись, и пере-

кристаллизацией из смеси спирта с бензолом выделялись бесцветные кристаллы с т. пл. 143—145°, которые по элементному составу отвечали $C_{22}H_{24}$. Найдено, %: С 91,60, 91,30; Н 8,38, 8,52; M_{96} 276. Вычислено, %: С 91,70, Н 8,30, М 288.

1,1,4,4,7,7,10,10-октаметил-11а,12а-циклопентано-1,2,3,4,7,8,9,10-октагидронафтацен (IV). К раствору 3 г аценафтаена и 5,4 г 2,5-дихлор-2,5-диметилгексана в 30 мл петролейного эфира добавляли 0,8 г хлористого алюминия. Продолжительность реакции 7 часов, максимальная температура 85°. После разложения подкисленной водой выпавший осадок отфильтровывали и отжимали на фильтре, промывали холодным этанолом. Высушенный продукт растворяли в смеси бензол—петролейный эфир (1:3) и подвергали хроматографической очистке на колонке с окисью алюминия. Перекристаллизованное из смеси спирт—бензол вещество имеет т. пл. 329—330° (выход 38%). Найдено, %: С 89,81, Н 10,12. M_{96} 373. $C_{28}H_{38}$. Вычислено, %: С 89,84; Н 10,16. М 374.

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

Республиканский центр спектроскопии ЯМР ГССР

Поступило 23.12.88

დ. გვერდსითელი, ვ. ციციშვილი, ვ. კიკოლაძე

ფენანტრენისა და აცენაფთენის ციკლოალკილირება

რეზიუმე

დადგენილია ფენანტრენისა და აცენაფტენის ციკლოალკილირების შესაძლებლობა 2,5-დიქლორ-2,5-დიმეთილჰექსანით ალუმინქლორის თანობისას. მიღებულია და შესწავლილია ახალი ჰიდროარომატული ნაერთები, 11,11,14,14-ტეტრამეთილ-11, 12, 13, 14-ტეტრაჰიდრობენზოფენანტრენი და 1, 1, 4, 4, 7, 7, 10, 10-ოქტამეთილი-11 ა, 12 ა-ციკლოპენტანო-1,2,3,4,7,8,9,10-ოქტაჰიდრონაფტაცენი. მიღებული ნარებების აგებულება დადგენილია ბ. მ. რ. ^{13}C სპექტრის დახმარებით.

D. D. GVERDTSITELI, V. G. TSITSISHVILI, V. S. KIKOLADZE

CYCLOALKYLATION OF PHENANTHRENE AND ACENAPHTHENE

Summary

Cycloalkylation of phenanthrene and acenaphthene with 2,5-dichloro-2,5-dimethylhexane in the presence of anhydrous aluminium chloride has been studied.

Two substances have been separated and characterized: 11,11,14,14-tetramethyl-11,12,13,14-tetrahydrobenzphenanthrene the yield 23%, m. p. 143-145°C (from alcohol-benzol) and 1,1,4,4,7,7,10,10-octamethyl-11a,12a-cyclopentano-1,2,3,4,7,8,9,10-octahydronaphthacene, the yield 38%, m. p. 329-330°C (from alcohol-benzol). Composition of the resulting substances has been established by the data of elemental analysis, molecular mass and NMR ^{13}C spectra.



1. Гвердцители Д. Д., Барабадзе Ш. Ш. Изв. АН ГССР, сер. хим., т. 14, № 1, 78; 1987, т. 13, № 13, 232.
2. Rulle N. G., Nickinbottom W. J. J. Chem. Soc. 1959, 2517.
3. Саидова Н. Г., Саидова Ф. М. ЖОХ, 1961, 31, 2014.
4. Физер Л., Химия производных фенантрена, М.: 1941, I, 31.
5. Китайгородский А. И. Строение органического вещества, М.: Наука, 1982.
6. Гюитер Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР. М., 1984.
7. Гвердцители Д. Д., Ревазишвили Н. С., Цицишвили В. Г., Киколадзе В. С. Сообщения АН ГССР, 1989, 133, 1, 77—80.
8. Чобаниани Н. И., Лабарткава М. О., Цицишвили В. Г., Киколадзе В. С. Изв. АН ГССР, сер. хим., 1986, 124, № 3, 547.



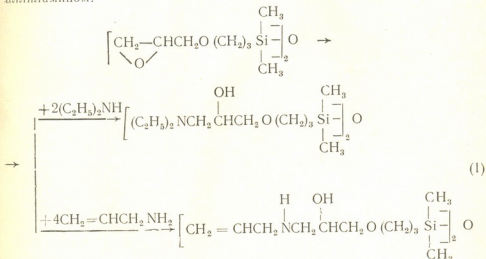
УДК 541.64.547.1128

Д. У. МУРАЧАШВИЛИ, Л. М. ХАНАНАШВИЛИ, В. М. КОПЫЛОВ,
 Н. И. ЦОМАЯ, М. И. ШКОЛЬНИК

КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ОЛИГОМЕРЫ С КОНЦЕВЫМИ РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫМИ КАРБОФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

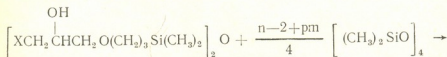
Соолигомеризация органоциклоксилосанов с кремнийорганическими димерными органоаминоспиртами открывает широкие возможности для синтеза кремнийорганических олигомеров с терминальными органоаминоспиртовыми группами [1, 2].

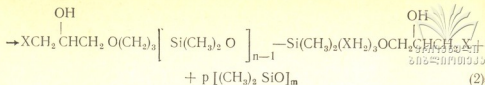
В качестве ключевых соединений для указанных олигомеров были использованы 1,3-бис[3-(2-гидрокси-3-органоаминопропокси)пропил]тетраметилдисилоксаны, полученные взаимодействием 1,3-бис-(3-глицидоксипропил) тетраметилдисилоксана [3] с диэтиламином и аллиламином:



Для получения олигоорганосилоксанов с терминальными аминоспиртовыми группами, нами исследована реакция соолигомеризации октаметилциклотетрасилоксана (Д₄) с 1,3-бис[3-(2-гидрокси-3-диэтиламинопропокси)пропил]тетраметилдисилоксаном (I) и 1,3-бис[3-(2-гидрокси-3-аллиламинопропокси)пропил]тетраметилдисилоксаном (II), инициируемая олигодиметилсилоксан- α,ω -диолью тетраметиламмония (III) (n=15), как в присутствии диметилформамида (ДМФА), так и без него.

Реакцию образования α,ω -бис[3-(2-гидрокси-3-аминопропокси)пропил] олигодиметилсилоксанов можно представить следующей схемой:



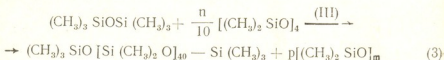


где $n=40$, $m=4 \div 6$; $\text{X}=(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^-$; $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2\text{NH} -$;

Как видно из представленной схемы, реакция протекает довольно сложно, и наряду с раскрытием D_4 происходит расширение цикла с образованием 10-ти- и 12-ти-членных циклов.

Солигомеризацию реакционной смеси, состоящей из D_4 (I) или (II) и инициатора (III), проводили при температуре $80 \pm 2^\circ$ и при перемешивании в инертной среде до достижения равновесия. После этого продукты реакции фильтровали и полученные продукты прогревали в течение 2—3 ч при температуре $140\text{—}150^\circ$ с целью дезактивации катализатора. Для удаления низкомолекулярных диметилцикло-силоксанов реакционную смесь вакуумировали при температуре $120\text{—}130^\circ$ и остаточном давлении 2 мм рт. ст.; не вошедшие в реакцию исходные аминспирты удаляли экстракцией метанолом.

Для сравнения процесса солигомеризации D_4 с (I) или (II) проведена солигомеризация D_4 с гексаметилдисилоксаном (ГМДС) в присутствии (II) и в описанных выше условиях, по схеме:



Контроль за ходом процесса солигомеризации осуществляли по изменению содержания D_4 в реакционной смеси методом газожидкостной хроматографии (ГЖК) на хроматографе ЛХМ-86, модель 2 (ко-

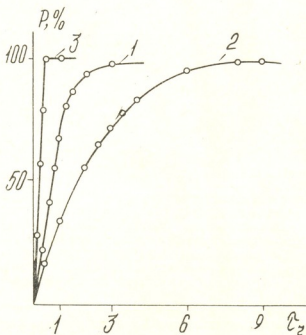


Рис. 1. Зависимость конверсии D_4 от времени в реакции солигомеризации D_4 с соединением I (кривая 1), соединением II (кривая 2) и ГМДС (кривая 3) в отсутствие ДМФА

лонка 3000×4 мм, хромсорб W, +5% SE-30) и по изменению $\eta_{уд}$ 1%-ного раствора реакционной смеси в толуоле при 20°.

При соолигомеризации D_4 с (I), инициируемой (III), конверсия D_4 достигает максимума (92—94%) через 3 ч (рис. 1, кривая 1). Одновременно достигается и максимум значения $\eta_{уд}$, который со-

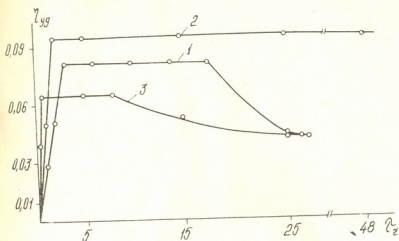


Рис. 2. Зависимость $\eta_{уд}$ от времени в реакции соолигомеризации D_4 с соединением I (кривая 1), соединением II (кривая 2) и ГМДС (кривая 3) в отсутствие ДМФА

храняется в течение 18 ч, а затем снижается до постоянной величины (рис. 2, кривая 1).

При соолигомеризации D_4 с (II), инициируемой соединением (III) конверсия D_4 достигает максимума (95—96%) через 9 ч (рис. 1, кривая 2), а максимум значения $\eta_{уд}$ достигается через 2 ч (рис. 2, кривая 2), и сохраняется не менее 48 ч. Скорость реакции D_4 описывается уравнением первого порядка до степени конверсии D_4 50—60%. Константы скорости реакции при соолигомеризации D_4 с (I) и (II) равны $3,25 \cdot 10^{-4}$ и $1,16 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ соответственно.

Для повышения активности инициатора (III) соолигомеризацию D_4 с (I) или (II) проводили в присутствии ДМФА.

При соолигомеризации D_4 с (I) значения $\eta_{уд}$ реакционной смеси в присутствии ДМФА достигает максимума через 2 ч, а затем постепенно уменьшается, достигая постоянного значения, через 10—12 ч (рис. 4, кривая 1). При соолигомеризации D_4 с (II) $\eta_{уд}$ достигает максимума через 3,5 ч и сохраняется не менее 40 ч (рис. 4, кривая 2). Конверсия D_4 достигает максимума (94—96%) уже за 1,5 и 3,5 ч при соолигомеризации с (I) и (II) соответственно (рис. 3, кривые 1 и 2). Константы скорости реакции первого порядка при соолигомеризации D_4 с (I) и (II) в присутствии ДМФА равны $8,5 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ и $2,77 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, соответственно.

Реакционная способность аминоспиртов в соолигомеризации меньше, чем ГМДС. При соолигомеризации D_4 с ГМДС, инициируемой соединением (III), конверсия D_4 достигает максимума (95—96%) через 30 мин (рис. 1, кривая 3). За тот же промежуток времени достигается и максимум значения $\eta_{уд}$, который сохраняется в течение 9—10 ч, а затем снижается до постоянной величины (рис. 2, кривая 3). В

присутствии ДМФА максимум значения $\eta_{уд}$ реакционной смеси достигается уже через 15 мин, а затем постепенно уменьшается, достигая постоянного значения через 9—10 ч (рис. 4, кривая 3). Конверсия D_4 достигает максимума (96%) через 2,5—3 мин (рис. 3, кривая 3).

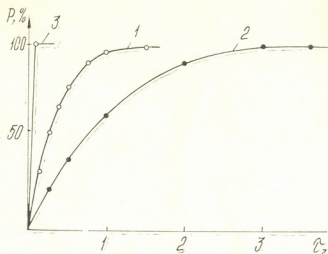


Рис. 3. Зависимость конверсии D_4 от времени в реакции соолигомеризации D_4 с соединением I (кривая 1), соединением II (кривая 2) и ГМДС (кривая 3) в присутствии ДМФА.

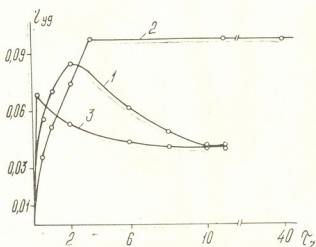


Рис. 4. Зависимость $\eta_{уд}$ от времени реакции соолигомеризации D_4 с соединением I (кривая 1), соединением II (кривая 2) и ГМДС (кривая 3) в присутствии ДМФА

Константы скорости реакции при соолигомеризации D_4 с ГМДС в присутствии ДМФА и без него равны $2,66 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ и $1,15 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ соответственно. Сопоставление констант скоростей реакции показывает, что в случае использования ДМФА как апротонной полярной до-

бавки, образование олигомеров происходит значительно быстрее, чем без него.

Для олигомеров IV—IX после удаления низкомолекулярных компонентов в вакууме проводилось определение молекулярной массы эбулиоскопическим методом, содержания гидроксильных групп и титруемого азота (табл. 1).

Таблица 1

Условия соолигомеризации и молекулярные массы олигомеров (IV—IX) с числом атомов кремния 40

Олигомер	Исходные соединения		(III) С-кат. масс. %	С _{ДМФА} масс. %	[η]*	\bar{M}_n		$\eta_{уд.}$	N %		ОН %	
						Выч.**	Найд.		Выч.	Найд.	Выч.	Найд.
IV	D ₄	ГМДС	0,05	0	0,040	3122	3500	0,044				
V	D ₄	ГМДС	0,05	1	0,040	3122	3200	0,041				
VI	D ₄	I	0,10	0	0,042	3320	3600	0,048	0,84	0,86	1,02	1,14
VII	D ₄	I	0,10	1	0,042	3320	3400	0,043	0,84	0,84	1,02	1,1
VIII	D ₄	II	0,10	0	0,041	3288	4900	0,095	0,85	0,93	1,03	1,12
IX	D ₄	II	0,10	1	0,041	3288	4700	0,095	0,85	0,91	1,03	1,14

* Вычислено по формуле $[\eta]=2 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,66}$ [4].

** Вычислено по формуле $M=[\eta \cdot 5000]^{1,515}$ [4].

Содержания гидроксильных групп и титруемого азота для олигомеров VI—IX близки к расчетному. Значение \bar{M}_n зависит от условий синтеза и природы используемого аминспирта.

Молекулярные массы олигомеров, полученных в отсутствие ДМФА (олигомеры IV, VI, VIII) несколько выше, чем олигомеров, полученных в присутствии ДМФА (олигомеры V, VII, IX). Это может быть связано с тем, что в отсутствие ДМФА процесс не доходит до равновесного состояния.

Молекулярные массы олигомеров (V) и (VII) с концевыми триметилсилильными и [2-(3-диэтиламино-2-гидроксипропокс)пропил]диметилсилильными группами близки к расчетным.

Молекулярные массы олигомеров (VIII) и (IX) значительно выше расчетных, что, возможно, обусловлено присутствием олигомерных спиртов, образующихся за счет участия в реакции концевых вторичных аминогрупп.

Таким образом, при соолигомеризации D₄ с (I), (II) или ГМДС, инициируемой (III), в качестве промотора реакции целесообразно использовать диметилформамид.

Реакция между (I), (II) или ГМДС с D₄ в присутствии (III) протекает главным образом по механизму каталитической перегруппировки с разрывом связи —Si—O—Si и удлинением цепи исходных аминспиртов.

რეზიუმე

შესწავლილია ოქტამეთილციკლოტეტრასილოქსანის 1,3-ბის [3-(2-ჰიდროქსი-3-დიეთილამინოპროპოქსი)პროპილ]ტეტრამეთილდისილოქსანსა და 1,3-ბის [3(2-ჰიდროქსი-3-ალილამინოპროპოქსი)პროპილ] ტეტრამეთილდისილოქსანთან თანაოლიგომერიზაცია, ინიცირებული პოლიდიმეთილტეტრამეთილამონიუმის — α , ω -დიოლატით როგორც დიმეთილფორმამიდის თანაობისას, ასევე მის გარეშე. გამოთვლილია რეაქციის სიჩქარის მუდმივები.

ნაჩვენებია, რომ თანაოლიგომერიზაციაში ამინოსპირტების რეაქციისუნარიანობა ნაკლებია, ვიდრე ჰექსამეთილდისილოქსანისა. დადგენილია, რომ ოქტამეთილციკლოტეტრასილოქსანის ხარჯვის სიჩქარე აიწერება პირველი რიგის რეაქციის განტოლებით. საწყის ამინოსპირტებში განმსაზღვრელ სტადიას წარმოადგენს Si—O—Si ბმების გაწყვეტა.

აპროტონული პოლარული დანამატის გარეშე მიღებული ოლიგომერების შედარებით მაღალი მოლეკულური მასები გვიჩვენებს, რომ ამ შემთხვევაში პროცესი არ მიდის წონასწორობამდე, ამიტომ ზემოჩამოთვლილ ნივთიერებებს შორის თანაოლიგომერიზაციის დროს მიზანშეწონილია გამოვიყენოთ დიმეთილფორმამიდი.

D. U. MURACHASHVILI, L. M. KHANANASHVILI, V. M. KOPILOV,
N. I. TSOMAYA, M. I. SHKOL'NIK

SILICON ORGANIC OLIGOMERS WITH REACTION ABILITY
CARBOFUNCTIONAL END GROUPS

Summary

The reaction of cooligomerization of octamethylcyclotetrasiloxan with 1,3-bis[3-(2-hydroxy-3-diethylaminopropoxy)propyl] tetramethyldisiloxan has been studied. Cooligomerization initiated by polydimethylsiloxan- α , ω -diolate of tetramethylammonia was carried out in the presence of dimethylformamide and without it as well.

The ratio constants of reaction were calculated.

The reaction ability of aminoalcohols in this reaction has been found less than that of hexamethyldisiloxan.

The rate of exence of oktamethylcyclotetrasiloxan is described by the kinetic equation of the first order.

The limiting stage is the stage of splitting of Si-O bonds in the initial product.

The increasing of molecular weights of oligomers recieved without additions shows that the process doesn't reach the equilibrium.



1. Ковылов В. М., Школьник М. И., Благова Л. В., Сырцова Ж. С.,
Обзор. инф. Сер. Элементоорганические соединения и их применение. ЖРФСЭИ
НИИТЭХИМ, 1987.
 2. Пат. 4584342 (США), цит. по РЖХим, 1987, IУ210п.
 3. Kormehl G., Neumann W., Schafer H. Makromol. Chem., 1986, Bd. 187,
N. 6, S. 1381—1388.
 4. Крешков А. П., Борк В. А., Бондаревская Е. А., Мышляева Л. В.,
Сявцилло С. В., Шемятенкова В. Т. Руководство по анализу
кремнийорганических соединений. М.: Госхимиздат, 1962.
-



უკა 541.621

ლ. ჯიბუჭი, ზ. ბაშინანი

თეორიულად დასაშვები $C_m N_n O_p H_q$ ტიპის იზოელექტრონული გრუპო-ფორმულათა რიცხვის გამოთვლა

სტრუქტურული ფორმულების, რეაქციათა განტოლებების, ნივთიერებათა სინთეზის გზებისა და სხვა ქიმიური ობიექტების რიცხობრივი ჩამოთვლა და მათი კლასიფიკაცია საუკუნეზე მეტია იპყრობს ქიმიკოსთა და მათემატიკოსთა ყურადღებას და დღესდღეობით თეორიული ორგანული ქიმიის ერთ-ერთ საინტერესო და ბოლომდე გადაუჭრელ პრობლემას წარმოადგენს [1-8].

ჩვენს მიერ შემუშავებულია კორელაციური ფორმულა, რომელიც ერთ-ერთი ასეთი ქიმიური ობიექტის, კერძოდ თეორიულად დასაშვები $C_m N_n O_p H_q$ ($m, n, p, q \geq 0$) ტიპის იზოელექტრონულ ბრუტო-ფორმულათა რიცხვს (W) მასში შემავალი ელემენტების ელექტრონების ჯამურ რიცხვთან აკავშირებს: (ცხადია, რომ ჯამური ელექტრონების რიცხვი $E = 6m_1 + 7n_1 + 8p_1 + q_1 = 6m_2 + 7n_2 + 8p_2 + q_2 = \dots = 6m_w + 7n_w + 8p_w + q_w = \text{const}$). ფორმულას გააჩნია შემდეგი სახე: ($E \geq 2$)

$$W = \sum_{i=1}^3 K_i (a_i E^2 + b_i E + c_i \varphi_1 E + d_i \varphi^2 + e_i \varphi_1 + f_i) - L + 2D \quad (1)$$

სადაც

$$L = \frac{R(R+1)[1 - (-1)^R]}{4} \quad (2)$$

$$R = \left\lfloor \frac{E+8}{8} \right\rfloor \quad (3)$$

$$S = \left\lfloor \frac{E^2}{4} \right\rfloor \quad (4)$$

$$D = \left\lfloor \frac{E+22}{4\varphi_1+1} \right\rfloor - 1 \quad (5)$$

[] — რიცხვის მთელ ნაწილს აღნიშნავს. (1) ფორმულაში შემავალი კოეფიციენტების კონკრეტული მნიშვნელობები მოყვანილია 1-ლ ცხრილში.



(1) ფორმულაში შემავალი კოეფიციენტების კონკრეტული მნიშვნელობები

i	φ_i	k_i	a_i	b_i	c_i	d_i	e_i	f_i
1	$\left[\frac{E+19}{8}\right] + 1$	$\frac{\varphi_1}{12}$	3	162	-24	62	-63	2146
2	$\left[\frac{E+18}{6}\right]$	$\frac{\varphi_2 + 1}{4}$	1	40	-6	12	-144	400
3	$\left[\frac{E+20}{7}\right]$	$\frac{\varphi_3 + 1}{6}$	3	129	-21	49	-427	1386

ქვემოთ მოყვანილია E=18-ის შესაბამისი ყველა შესაძლო თეორიულად დასაშვები იზოელექტრონული ბრუტო-ფორმულა.

E=18, W=7

- H₂O₂ HO — OH წყალბადის ზეჟანგი
- NOH₃ H₂N — OH ჰიდროქსილამინი
- N₂H₄ H₂N — NH₂ ჰიდრაზინი
- COH₄ H₃C — OH მეთანოლი
- CNH₅ H₃C — NH₂ მეთილამინი
- C₂H₆ H₃C — CH₃ ეთანი
- C₃ $\begin{matrix} \text{C} \\ \text{C} \\ \text{C} \end{matrix}$ —

(1) ფორმულის ანალიზის საფუძველზე მიღებულია კორელაციური ფორმულა, რომელიც არანულოვანი კოეფიციენტების მქონე C_mN_nO_pH_q(m, n, p, q) ≥ 1 ტიპის იზოელექტრონული ბრუტო-ფორმულების რიცხვის (V) გამოთვლის საშუალებას იძლევა. ფორმულას გააჩნია შემდეგი სახე:

$$V = \sum_{i=1}^3 K_i^* (a_i^* E^2 + b_i^* E + c_i^* \varphi_i^* E + d_i^* \varphi_i^{*2} + e_i^* \varphi_i^* + f_i^*) + 2D^*, \quad (6)$$

სადაც

$$D^* = \left[\frac{E}{4\varphi_1^* + 1} \right] - 1 \quad (7)$$

(6) ფორმულაში შემავალი კოეფიციენტების კონკრეტული მნიშვნელობები მოყვანილია მე-2 ცხრილში.

(6) ფორმულაში შემავალი კოეფიციენტების კონკრეტული მნიშვნელობები

i	φ_i^*	K_i^*	a_i^*	b_i^*	c_i^*	d_i^*	e_i^*	f_i^*
1	$\left[\frac{E-3}{8}\right] + 1$	$\frac{\varphi_1^*}{12}$	3	30	-24	62	-108	34
2	$\left[\frac{E-4}{6}\right]$	$\frac{\varphi_2^* + 1}{4}$	1	-4	-6	12	18	4
3	$\left[\frac{E-2}{7}\right]$	$\frac{\varphi_3^* + 1}{6}$	3	-3	-21	49	35	0

მე-3 ცხრილში მოცემულია (1) და (6) ფორმულების საშუალებით გამოთვლილი ზოგიერთი შედეგი.



(1) და (6) ფორმულების შედეგად განსაზღვრული W და V ზოგიერთი მნიშვნელობა

E	2	10	18	20	26	38	42	44	46
W	1	3	7	4	14	23	38	26	35
V	—	—	—	—	1	6	10	8	11

როგორც მე-3 ცხრილიდან ჩანს, E-ს მნიშვნელობის ზრდის მიუხედავად, ადგილი აქვს W და V მნიშვნელობათა პერიოდულად შემცირებას.

ამჟამად მუშავდება სხვა ელემენტზემცველი იზოელექტრონული და იზოვალენტური ბრუტო-ფორმულების რიცხვის გამოსათვლელი ფორმულები და მათი შესაბამისი სტრუქტურული იზომერების ალგებრული კლასიფიკაცია, რაც ჩვენი აზრით მნიშვნელოვან ეტაპს უნდა წარმოადგენდეს თეორიული ქიმიის ისეთი ფუნდამენტალური პრობლემის გადასაჭრელად, როგორცაა მოლეკულათა პერიოდულობის სისტემის შექმნა [9].

თბილისის ივ. ჯავახიშვილის სახელობის
სახელმწიფო უნივერსიტეტი

შემოსულია 19.01.90

Л. Л. ДЖИБУТИ, Г. А. ГАМЗИАНИ

ПОДСЧЕТ КОЛИЧЕСТВА ТЕОРЕТИЧЕСКИ ДОПУСТИМЫХ ИЗО-ЭЛЕКТРОННЫХ БРУТТО-ФОРМУЛ ТИПА $C_mN_nO_pH_q$

Резюме

Разработаны корреляционные формулы, связывающие количества теоретически допустимых изомерных брутто-формул типа $C_mN_nO_pH_q$ с суммарным количеством электронов, которые содержат элементы, входящие в данную формулу.

L. L. JIBUTI, G. A. GAMZIANI

CALCULATION OF THE NUMBERS OF THEORETICALLY POSSIBLE ISOELECTRONIC BRUTTO-FORMULAE OF $C_mN_nO_pH_q$ TYPE

Summary

The correlation formulae which connects the numbers of theoretically possible isoelectronic brutto-formulae of $C_mN_nO_pH_q$ type with the summary quantity of electrons, have been developed.



1. Cayley A. Ber., 1875, Bd. 8, № 2, 1056.
2. Lunn A. C., Senior I. K. Phys. Chem., 1929, v. 33, № 7, 1027.
3. Pólya G. Acta Math., 1937, Bd. 68, № 2, 145.
4. Balaban A. T. Chemical Application of Graph Theory. London, Academic Press, 1976.
5. Сланина З. Теоретические аспекты явления изомерии в химии. М.: Мир, 1987, 133.
6. Корнилов М., Гвердцители М., Гамзиани Г. Труды ТГУ, сер. хим.—биол., 1984, № 248, 29.
7. Гвердцители М. И., Гамзиани Г. А. Жур. стр. хим., 1987, т. 28, № 5, 151.
8. Зефирова Н. С., Гамзиани Г. А., Трач С. С. Жур. орг. хим., 1987, т. 23, в. 12, 2488.
9. Кафаров В. В., Дорохов И. Н., Ветухин В. Н., Волков Л. П. Докл. АН СССР, 1987, т. 292, № 1, 118.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.11

А. А. НАДИРАДЗЕ, К. Р. ДЖАОШВИЛИ, Д. Ш. ЦАГАРЕПШВИЛИ,
И. С. ОМИАДЗЕНОВЫЙ МЕТОД РАСЧЕТА СТАНДАРТНЫХ ЭНТРОПИЙ
ДВОЙНЫХ ОКСИДОВ

Экспериментальные данные по термодинамическим константам двойных оксидов весьма ограничены. Данное обстоятельство приводит к необходимости создания новых методов их расчета с использованием небольшого количества надежных опытных данных. Предлагаемая работа посвящена расчету важнейшей термодинамической константы — стандартной энтропии (S_{298}) двойных оксидов.

К настоящему времени разработан ряд методов приближенного расчета стандартных энтропий различных классов двойных оксидов [1—3]. В [1] описана методика, позволяющая рассчитать S_{298} композиций оксидов с использованием инкрементов энтропии ряда твердых оксидов. В [2] получена формула для оценки S_{298} двойных оксидов по их температурам плавления T_m и значениям S_{298} и T_m твердых оксидов-компонентов, а в [3] аналогичный расчет выполняется с помощью величин их плотности ρ и S_{298} и ρ оксидов-компонентов.

Наличие экспериментальных значений S_{298} определенного числа различных классов двойных оксидов обуславливает целесообразность разработки нового метода расчета стандартных энтропий двойных оксидов с использованием этих опытных данных.

А. Ф. Капустинский и К. Б. Яцимирский [4] предложили метод расчета стандартных энтропий кристаллических соединений ионного типа, основанный на аддитивности энтропий ионов в кристалле, и построили шкалу инкрементов энтропии ионов. В методе Келли [5] каждому виду ионов (с учетом заряда) приписывается постоянный инкремент энтропии. Однако для того, чтобы создать систему инкрементов ионов необходимо в качестве исходной величины принять определенное значение инкремента энтропии какого-нибудь иона, вследствие чего существующие шкалы инкрементов энтропии ионов не являются совершенными. Поэтому в данной работе предпринята попытка использовать принцип аддитивности энтропии ионов не для построения шкалы их инкрементов энтропии (S_i), а получить формулу для расчета S_{298} двойных оксидов с использованием существующего экспериментального материала по S_{298} указанных соединений.

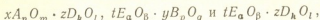
Двойной оксид можно представить следующей общей формулой: $xA_nO_m \cdot yB_pO_q$, где под A и B обозначены металлы; x , y , n , m , p и q — стехиометрические коэффициенты.

Используя принцип аддитивности энтропии ионов, стандартную энтропию двойного оксида $xA_nO_m \cdot yB_pO_q$, можно записать в следующей форме:

$$S_{298}(xA_nO_m \cdot yB_pO_q) = xnS_i(A_k) + ypS_i(B_k) + (xm + yq)S_i(O^{2-}), \quad (1)$$

где $S_i(A_k)$ и $S_i(B_k)$ — инкременты энтропии катионов A_k и B_k , $S_i(O^{2-})$ — инкремент энтропии аниона O^{2-} .

Рассмотрим двойные оксиды следующих химических составов



где под D и E обозначены металлы, а z, t, k, l, α и β — стехиометрические коэффициенты.

Представим стандартную энтропию этих соединений в форме уравнения (1):

$$S_{298}(xA_nO_m \cdot zD_kO_l) = xnS_i(A_k) + zkS_i(D_k) + (xm + zl)S_i(O^{2-}), \quad (2)$$

$$S_{298}(tE_\alpha O_\beta \cdot yB_p O_q) = t\alpha S_i(E_k) + yp S_i(B_k) + (t\beta + yq)S_i(O^{2-}), \quad (3)$$

$$S_{298}(tE_\alpha O_\beta \cdot zD_k O_l) = t\alpha S_i(E_k) + zk S_i(D_k) + (t\beta + zl)S_i(O^{2-}), \quad (4)$$

где D_k и E_k — катионы металлов D и E .

Комбинируя уравнения (1) — (4), получим

$$S_{298}(xA_nO_m \cdot yB_p O_q + S_{298}(tE_\alpha O_\beta \cdot zD_k O_l) - S_{298}(xA_nO_m \cdot zD_k O_l) - S_{298}(tE_\alpha O_\beta \cdot yB_p O_q) = 0 \quad (5)$$

Из уравнения (5) видно, что стандартную энтропию любого из рассмотренных оксидов можно рассчитать с помощью этого уравнения, если экспериментальные величины S_{298} фигурирующих в нем остальных двойных оксидов известны.

Принцип о постоянстве инкремента энтропии каждого иона является лишь полезным приближением, так как состояние данного иона в разных соединениях может быть неодинаковым, вследствие чего его инкремент энтропии будет функцией степени ионности связи, поляризирующего действия и поляризуемости других ионов [5]. Поэтому правая часть уравнения (1) может в определенной степени отличаться от нуля. В связи с этим, целесообразно S_{298} рассматриваемого двойного оксида рассчитать из уравнения (1) с использованием различных вариантов, содержащих разные триады двойных оксидов, экспериментальные значения стандартных энтропий которых известны, и полученные при этом значения S_{298i} усреднить: $\bar{S}_{298} = \sum S_{298i} / \alpha$, где S_{298i} — стандартная энтропия двойного оксида, найденная при использовании i -го варианта, α — число вариантов.

Таблица 1

Схема расчета стандартной энтропии двойного оксида SrO · TiO₂ по уравнению (5)

Триады двойных оксидов						SrO · TiO ₂ S_{298i} расч. (5) кал/моль · К
$tE_\alpha O_\beta \cdot zD_k O_l$	S_{298}	$xA_nO_m \cdot zD_k O_l$	кал	$tE_\alpha O_\beta \cdot yB_p O_q$	кал	
	кал моль · К		моль · К		моль · К	
MgO · SiO ₂	16,22	SrO · SiO ₂	23,05	MgO · TiO ₂	17,82	24,65
CaO · SiO ₂	19,30	SrO · SiO ₂	23,05	CaO · TiO ₂	22,38	26,13
BaO · SiO ₂	26,2	SrO · SiO ₂	23,05	BaO · TiP ₂	25,8	22,65
2BaO · SiO ₂	42,1	SrO · SiO ₂	23,05	2BaO · TiO ₂	47,0	27,95
Li ₂ O · SiO ₂	19,08	SrO · SiO ₂	23,05	Li ₂ O · TiO ₂	21,93	25,90
Na ₂ O · SiO ₂	27,2	SrO · SiO ₂	23,05	Na ₂ O · TiO ₂	29,06	24,91
BaO · ZrO ₂	29,8	SrO · ZrO ₂	27,5	BaO · TiO ₂	25,8	29,5
CaO · ZrO ₂	23,9	SrO · ZrO ₂	27,5	CaO · TiO ₂	22,38	25,98
CaO · HfO ₂	27,1	SrO · HfO ₂	29,6	CaO · TiO ₂	22,38	24,88
				\bar{S}_{298}		25,17

В табл. 1 проиллюстрировано использование предложенной методики для расчета стандартной энтропии двойного оксида $SrO \cdot TiO_2$. Несмотря на широкий размах варьирования вычисленных значений S_{298} рассматриваемого двойного оксида, их арифметическое среднее значение \bar{S}_{298} мало отличается от экспериментальной величины, равной 26,0 кал/моль·К [5].

Таблица 2

Результаты расчетов S_{298} некоторых двойных оксидов по уравнению (5)

Двойной оксид	S_{298} кал/моль·К	Δ	ΔS_{298} кал/моль·К		Двойной оксид	S_{298} кал/моль·К	Δ	ΔS_{298} кал/моль·К	
			расч.	экс.				расч.	экс.
2SrO·TiO ₂	39,9	-1,9	1,5	-0,4	Li ₂ O·2SiO ₂	29,1	0,1	0,1	0,2
BaO·TiO ₂	27,3	-1,5	-1,9	-3,4	Na ₂ O·2SiO ₂	37,3	1,9	-0,7	1,2
2BaO·TiO ₂	44,5	2,5	-2,0	0,6	Na ₂ O·SiO ₂	27,3	-0,1	-0,7	-0,8
FeO·Al ₂ O ₃	24,6	0,8	2,1	-1,3	MgO·GeO ₂	23,9	-4,4	7,9	3,5
FeO·SiO ₂	22,9	-0,4	-1,7	-2,2	CaO·GeO ₂	23,2	5,9	4,2	10,1
2FeO·SiO ₂	37,0	-2,2	2,1	-4,3	BaO·GeO ₂	31,5	-2,1	4,8	2,7
2CoO·SiO ₂	34,3	3,6	0,9	2,7	MgO·TiO ₂	18,3	-0,5	-0,2	-0,7
MnO·SiO ₂	21,7	-0,4	-2,6	-3,0	2MgO·TiO ₂	25,7	1,8	0,7	2,5
2MnO·SiO ₂	37,9	1,1	-0,7	0,4	CaO·TiO ₂	22,6	-0,2	1,0	0,9
MgO·SiO ₂	17,8	-1,6	1,4	-0,3	SrO·TiO ₂	25,2	0,8	-0,1	0,8
CaO·SiO ₂	21,6	-2,3	2,1	-0,2	FeO·TiO ₂	22,9	2,4	-3,7	-1,3
2CaO·SiO ₂	30,6	-1,8	1,6	-0,1	2FeO·TiO ₂	37,4	3,0	-3,7	-0,7
3CaO·SiO ₂	42,4	-2,1	3,9	1,8	FeO·2TiO ₂	32,3	2,5	-6,3	-3,8
SrO·SiO ₂	23,7	-0,6	0,4	-0,2	CoO·TiO ₂	24,3	-1,1	-0,4	-1,4
2SrO·SiO ₂	36,2	0,5	-0,2	0,3	2CoO·TiO ₂	42,0	-2,5	4,8	2,3
BaO·SiO ₂	23,6	2,6	-3,6	-1,0	MnO·TiO ₂	26,4	-1,3	0,1	-1,3
2BaO·SiO ₂	43,5	-1,4	-0,9	-2,3	MnO·Al ₂ O ₃	23,8	1,0	-2,7	-1,7
2BaO·3SiO ₂	53,4	8,3	-11,0	-2,7	CaO·Al ₂ O ₃	24,3	3,0	2,6	5,6
2BaO·4SiO ₂	66,7	6,4	-7,7	-1,3	Li ₂ O·Al ₂ O ₃	25,4	0	4,3	4,2
Li ₂ O·SiO ₂	20,1	-1,0	1,1	0,1	Na ₂ O·Al ₂ O ₃	34,4	-0,6	4,2	3,6
K ₂ O·Al ₂ O ₃	39,9	1,0	4,7	5,9	CaO·MoO ₃	30,4	-1,1	2,3	1,2
MgO·Al ₂ O ₃	23,2	-3,9	4,5	0,6	SrO·MoO ₃	30,8	-2,3	0,1	-2,1
BaO·ZrO ₂	28,6	1,2	-0,7	0,6	BaO·MoO ₃	35,0	0,2	-0,8	-0,6
CaO·ZrO ₂	24,0	-0,1	2,4	2,4	Na ₂ O·MoO ₃	38,2	-0,1	1,6	1,5
SrO·ZrO ₂	27,6	-0,1	2,4	2,3	CaO·HfO ₂	26,8	0,3	3,1	3,4
ZnO·Fe ₂ O ₃	35,6	1,1	4,3	5,3	SrO·HfO ₂	30,4	-0,8	3,0	2,2
CoO·Fe ₂ O ₃	35,8	-3,6	2,3	-1,3	3BaO·HfO ₂	31,5	0,3	0,2	0,4
MnO·Fe ₂ O ₃	37,4	-0,6	2,2	1,6	Na ₂ O·Nb ₂ O ₅	46,3	9,7	-4,4	5,2
MgO·Fe ₂ O ₃	30,8	0,2	3,5	3,6	K ₂ O·Nb ₂ O ₅	56,5	2,1	0,7	2,8
CaO·Fe ₂ O ₃	34,1	0,6	3,7	4,3	CaO·Nb ₂ O ₅	47,6	-10,6	5,3	-5,4
2CaO·Fe ₂ O ₃	44,3	0,8	4,4	5,2	PbO·WO ₃	37,9	2,3	4,0	6,3
Na ₂ O·Fe ₂ O ₃	41,7	0,5	2,8	3,3	FeO·WO ₃	32,2	-0,8	-0,4	-1,2
PbO·MoO ₃	38,1	1,6	3,7	5,3	CaO·WE ₃	29,4	0,4	1,7	2,5
FeO·MoO ₃	32,2	-1,3	-0,9	-2,2	BaO·WO ₃	34,4	0,6	-0,9	-0,4
MnO·MoO ₃	33,1	-1,1	0,2	-0,9	2BaO·WO ₃	53,3	-1,3	0,7	-0,6
MgO·MoO ₃	24,9	3,5	-0,1	3,3	Na ₂ O·WO ₃	38,5	0	2,4	2,4

В табл. 2 представлены результаты расчета S_{298} для 72 различных классов двойных оксидов с использованием уравнения (5). В ней приведены также значения расхождений Δ между экспериментальными [6] и расчетными величинами стандартных энтропий рассмотренных веществ. Данные табл. 2 показывают, что предложенная методика позволяет определить значения S_{298} двойных оксидов достаточно с высокой точностью, равной

$$\bar{\Delta} = \Sigma\Delta/72 = \pm 0,3 [x(n+m) + y(p+q)] \text{ кал/моль}\cdot\text{К.}$$

Расчет S_{298} двойных оксидов с помощью уравнения (5) наталкивается на определенные затруднения, если невозможно подобрать триады двойных оксидов, стандартные энтропии которых экспериментально определены. В данном случае следует воспользоваться следующим уравнением:

$$S_{298}(x A_n O_m \cdot y B_p O_q) + t S_{298}(E_\alpha O_\beta) - x S_{298}(A_n O_m) -$$

$$S_{298} - (t E_\alpha O_\beta \cdot y B_p O_q) = 0,$$

которое получается путем упрощения уравнения (5).



Таблица 3

Схема расчета стандартной энтропии двойного оксида $3Y_2O_3 \cdot WO_3$ по уравнению (6)

Триады простых и двойных оксидов						$3Y_2O_3 \cdot WO_3$
$E_\alpha O_\beta$	S_{298} кал моль·К	$A_n O_m$	S_{298} кал моль·К	$t E_\alpha O_\beta \cdot y B_p O_q$	S_{298} кал моль·К	
PbO	15,8	Y_2O_3	23,7	PbO·WO ₃	40,2	95,5
FeO	14,52	Y_2O_3	23,7	FeO·WO ₃	31,45	88,03
CaO	9,1	Y_2O_3	23,7	CaO·WO ₃	30,21	92,21
BaO	17,2	Y_2O_3	23,7	BaO·WO ₃	35,0	88,9
BaO	17,2	Y_2O_3	23,7	2BaO·WO ₃	52,0	88,7
BaO	17,2	Y_2O_3	23,7	3BaO·WO ₃	69,0	88,5
Na ₂ O	17,99	Y_2O_3	23,7	Na ₂ O·WO ₃	38,5	91,61
Na ₂ O	17,99	Y_2O_3	23,7	Na ₂ O·2WO ₃	60,8	92,51
$\bar{S}_{298} = 90,75$						

В табл. 3 иллюстрируется использование уравнения (6) для расчета S_{298} двойного оксида $3Y_2O_3 \cdot WO_3$ с помощью различных вариантов, содержащих разные простые и двойные оксиды. Найденное при этом значение S_{298} рассмотренного соединения незначительно отличается от экспериментальной величины, равной 93,06 кал/моль·К [7].

Таблица 4

Результаты расчетов S_{298} некоторых двойных оксидов по уравнению (6)

Двойной оксид	S_{298}	Δ	ΔS_{298} кал/моль·К		Двойной оксид	S_{298}	Δ	ΔS_{298} кал/моль·К	
	кал/моль·К		расч.	экс.		кал/моль·К		расч.	экс.
$3Y_2O_3 \cdot WO_3$	90,8	2,3	1,5	3,8	$5Y_2O_3 \cdot 2WO_3$	151,4	4,7	-3,4	1,3
$Y_2O_3 \cdot WO_3$	36,8	0,3	-5,1	-4,8	$7Y_2O_3 \cdot 4WO_3$	244,5	-9,8	6,0	-3,9
$La_2O_3 \cdot WO_3$	43,6	4,5	-5,0	-0,3	$7La_2O_3 \cdot 8WO_3$	370,2	-8,0	12,0	4,0
$3Nd_2O_3 \cdot WO_3$	128,2	-9,4	-3,6	-13,0	$La_2O_3 \cdot 2WO_3$	63,6	0,5	-3,2	-2,7
$3Sm_2O_3 \cdot WO_3$	126,6	-7,2	0,3	-7,1	$La_2O_3 \cdot 3WC_3$	89,4	-4,8	4,5	-0,3
$Sm_2O_3 \cdot WO_3$	50,07	0,6	-4,2	-3,6	$Sm_2O_3 \cdot 2WO_3$	75,4	-1,6	3,0	1,4
$3Eu_2O_3 \cdot WO_3$	118,5	4,2	-4,7	-0,5	$Sm_2O_3 \cdot 3WO_3$	95,0	0,1	4,5	4,6
$3Gd_2O_3 \cdot WO_3$	127,6	-7,7	-8,5	-16,2	$Dy_2O_3 \cdot 3WO_3$	94,7	-3,9	4,5	0,5
$Dy_2O_3 \cdot WO_3$	55,4	-2,5	1,5	-1,0	$Ho_2O_3 \cdot 3WO_3$	96,7	5,5	4,5	10,0
$3Ho_2O_3 \cdot WO_3$	133,0	-5,7	1,5	-4,2	$Y_2O_3 \cdot 3WO_3$	81,9	-0,5	3,7	3,3
$Ho_2O_3 \cdot WO_3$	57,4	-2,4	1,5	-0,9	$5La_2O_3 \cdot 2WO_3$	191,4	7,8	3,0	10,8
$3Lu_2O_3 \cdot WO_3$	92,3	3,6	-4,6	-1,0	$3La_2O_3 \cdot 2WO_3$	130,6	-8,4	3,0	-5,4

В табл. 4 приведены значения S_{298} для 24 двойных оксидов, найденные с помощью уравнения (6), а также даны величины расхождений Δ между экспериментальными [7] и рассчитанными из (6) значениями S_{298} рассмотренных соединений. Как видно из табл. 4, уравнение (6) дает возможность определить величины их стандартных энтропий вполне с удовлетворительной точностью, равной

$$\bar{\Delta} = \Sigma \Delta / 24 = \pm 0,4 [x(n+m) + y(p+q)] \text{ кал./моль} \cdot \text{K.}$$

В заключение представляет интерес рассмотреть вопрос правильного определения знака величины изменения стандартной энтропии при образовании двойного оксида из простых оксидов (ΔS_{298}), так как знак этой функции дает возможность оценить влияние температуры на стабильность рассматриваемого двойного оксида. К настоящему времени не установлены критерии, позволяющие правильно определить расчетным путем знак функции ΔS_{298} . Согласно определению ΔS_{298} является маленькой разностью достаточно больших чисел и рассчитывается из уравнения

$$\Delta S_{298}(xA_nO_m \cdot yB_pO_q) = S_{298}(xA_nO_m \cdot yB_pO_q) - xS_{298}(A_nO_m) - yS_{298}(B_pO_q), \quad (7)$$

вследствие чего для ряда двойных оксидов знак этой величины трудно установить точно даже с использованием экспериментальных значений их стандартных энтропий и S_{298} соответствующих простых оксидов.

В табл. 2 и 4 сопоставлены экспериментальные и расчетные величины ΔS_{298} двойных оксидов. Данные этих таблиц показывают, что найденные с помощью уравнений (5) и (6) величины S_{298} дают возможность правильно определить не только знак функции ΔS_{298} , но и ее абсолютное значение для большинства рассмотренных двойных оксидов.

Институт металлургии
им. 50-летия СССР АН ГССР

Поступило 12.07.1989

ა. ნადირაძე, კ. ჯაოშვილი, დ. ცაგარეიშვილი, ი. ომიადე

ორმაგი ოქსიდების სტანდარტული ენტროპიების განვარაუბრის ახალი მეთოდი

რეზიუმე

დამუშავებულია ახალი მეთოდი, რომელიც საშუალებას იძლევა გავიანგარიშოთ ორმაგი ოქსიდის სტანდარტული ენტროპიის მნიშვნელობა $+0,3-0,4$ კალ/გ-ატომ.კ სიზუსტით, — ორმაგი ოქსიდების სტანდარტული ენტროპიების შესახებ არსებული ექსპერიმენტული მონაცემების გამოყენებით. საანგარიშო განტოლებას საფუძვლად უდევს ორმაგი ოქსიდებში იონების ენტროპიის ინკრემენტის მუდმივობის პრინციპი. ამ მეთოდით გათვლილი სტანდარტული ენტროპიების სიდიდეების დაზმარებით შესაძლებელია სწორად განვსაზღვროთ უმეტესი განხილული ორმაგი ოქსიდების წარმოქმნის სტანდარტული ენტროპიის ცვლილებათა ნიშანი და მათი აბსოლუტური მნიშვნელობა.

NADIRADZE A. A., JAOSHVILI K. R., TSAGAREISHVILI D. Sh.,
OMIADZE I. S.

THE NEW METHOD OF CALCULATION OF DOUBLE OXIDES STANDARD ENTROPIES

S u m m a r y

The new method, allowing to calculate standard entropies of double oxides with an accuracy of $+0.3 - 0.4$ kal/g. atom.K is suggested, making use of existing experimental data on double oxides. The calculation equation is based on the ion entropy increment permanency assumption for double oxides. The values of standard entropies calculated by this method make it possible to define the sign of changes for standard entropies and their absolute value for the most part of observed double oxides.



1. Горбунов Л. В. Журн. физической химии, 1971, 45, № 7, с. 1626.
2. Цагарейшвили Д. Ш. Методы расчета термических и упругих свойств кристаллических неорганических веществ. Тбилиси: Мецниереба, 1977, 264 с.
3. Омадзе И. С., Надирадзе А. А., Цагарейшвили Д. Ш., Мгалоблишвили Н. П. Изв. АН ГССР, серия химич., 1980, 6, № 3, с. 237.
4. Капустинский А. Ф., Яцимирский К. Б., Журн. физической химии, 1948, 22, с. 1271.
5. Киреев В. А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М.: Химия, 1970, 520 с.
6. Термические константы веществ (под ред. В. П. Глушко), вып. 4, 6, 7, 9 и 10, М.: ВИНТИ, 1970, 1972, 1974, 1979 и 1981.
7. Гвелесиани Г. Г., Цагарейшвили Д. Ш., Надирадзе А. А. Термодинамика кислородных соединений редкоземельных металлов при высоких температурах. Тбилиси: Мецниереба, 1983, 240 с.





შპა 541.124/128

მ. აბულაძე, მ. ნამორაძე, ზ. ძოწინიძე, მ. მუსხრიაძე

**წყალბადის ატომების ჰაბროგენული რეკომბინაცია ტუბოინვა ლითონთა
 სულფატების ჯედაპირზე**

მეცნიერულ ლიტერატურაში ცოტაა მონაცემები ელემენტარული ჰე-ტეროგენული პროცესების სიჩქარეთა მუდმივების შესახებ, განსაკუთრებით აშკარად შეიმჩნევა ჩამორჩენა მყარი სხეულების ზედაპირზე ატომების რეკომბინაციის პროცესთა კინეტიკურ გამოკვლევებში. ბოლო წლებში სულ უფრო მეტი ყურადღება ეთმობა არაორგანული მარილების საფუძველზე დამზადებული ფხვნილების კვლევას [1—3].

ტუბოინვა ლითონების და თუთიის სულფატების ზედაპირებზე ცეცხლმჭრობი უნარის გამოსარკვევად შევისწავლეთ წყალბადის ატომების ჰეტეროგენული რეკომბინაცია „აალების ქვედა ზღვრის“ მეთოდით [4]. ეს მეთოდი სხვა მეთოდებისაგან (მაგალითად ეპრ) განსხვავებით საშუალებას იძლევა პროცესი შევისწავლოთ პრაქტიკული მიზნებისათვის მნიშვნელოვან მაღალ ტემპერატურათა ინტერვალში.

წყალბადის ჟანგბადთან ნარევის აალების მექანიზმიდან პირველ ზღვარზე და აალების პირობიდან (განშტოების ფაქტორის ნულთან ტოლობა) გამომდინარეობს განტოლება [2]:

$$\frac{1}{K_3} + \frac{1}{K_8} = \frac{1}{2K_8 P_{O_2}}, \quad (1)$$

სადაც K_3 — წყალბადის ატომების ჰეტეროგენული რეკომბინაციის სიჩქარის მუდმივა;

K_8 — წყალბადის ატომების დიფუზიის სიჩქარე;

K_8 — განშტოების რეაქციის $H+O_2=OH+O$ სიჩქარის მუდმივა [5];

P_{O_2} — ჟანგბადის პარციალური წნევა აალების პირველ ზღვარზე.

წყალბადის ატომების ჰეტეროგენული რეკომბინაციის კოეფიციენტი გამოითვლება ფორმულით [6]:

$$K_3 = \frac{\gamma V}{d}, \quad (2)$$

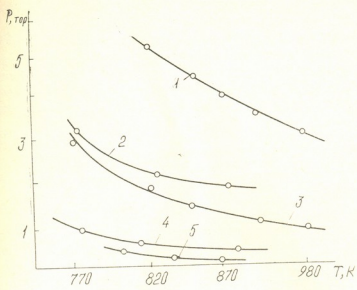
სადაც γ არის წყალბადის ატომების ჰეტეროგენული რეკომბინაციის კოეფიციენტი;

V — ნაწილაკის სითბური მოძრაობის საშუალო სიჩქარე;

d — სარეაქციო ჰორიზონტის დიამეტრი.

წყალბადის ჟანგბადთან ნარევის აალების თვისებები შევისწავლეთ სტატისტიკურ ვაკუუმ-დანადგარზე ცნობილი მეთოდით [4].

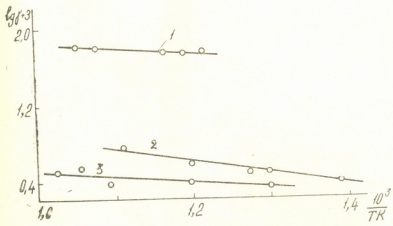
ნახ. 1-ზე მოცემულია სარეაქციო ჭურჭლის კედლის სხვადასხვა სულფატებით დაფარვის შემთხვევაში წყალბადის ეანგბადთან სტექიომეტრული ნარევის აალების პირველი ზღვრის მნიშვნელობანი საკვლევ ტემპერატურულ ინტერვალში. როგორც მოსალოდნელი იყო, ტემპერატურის მატება იწვევდა



ნახ. 1. წყალბადის ეანგბადთან სტექიომეტრული ნარევის აალების ქვედა ზღვრული წნევის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე შემდეგი სულფატებისათვის: 1—სტრონიციუმის, 2—თუთიის, 3—მაგნიუმის, 4—ბარიუმის, 5—კალციუმის

ყველა შემთხვევაში აალების პირველი ზღვრის შედარებით დაბალი წნევები-საკენ გადაინაცვლებას.

ჩვენს მიერ ჩატარებულმა გამოთვლებმა გვიჩვენა, რომ საკვლევ ტემპერატურული ინტერვალისათვის წყალბადის ატომების ჰეტეროგენული რე-



ნახ. 2. წყალბადის ატომების ჰეტეროგენული რეკომბინაციის კოეფიციენტების დამოკიდებულება ტემპერატურაზე შემდეგი სულფატებისათვის: 1—სტრონიციუმის, 2—თუთიის, 3—მაგნიუმის

კომბინაციის სიჩქარე $MgSO_4$, $CaSO_4$ და $BaSO_4$ ზედაპირებისათვის არ არის დამოკიდებული მათი დიფუზიის კოეფიციენტის მნიშვნელობაზე [7], ხოლო $ZnSO_4$ და $SrSO_4$ ზედაპირებისათვის რეკომბინაციის პროცესი მიმდინარეობს გარდამავალ არეში.

მიღებულმა შედეგებმა გვიჩვენა, რომ წყალბადის ატომების ჰეტეროგენული რეაქციის სიჩქარე დამოკიდებულია ტემპერატურაზე და ტემპერატურის გაზრდისას უმეტესი მარილებისათვის იზრდება. ეს დამოკიდებულება გამოიხატება ექსპონენტური ფუნქციით და არენიუსისეული კოორდინატებში გვაძლევს წრფეს (ნახ. 2). ანალოგიური დამოკიდებულება მიღებულია სხვა მარილებისათვისაც. ამ დამოკიდებულების საფუძველზე გამოთვლილი წყალბადის ატომების ჰეტეროგენული რეკომბინაციის კოეფიციენტის ექსპონენტის წინა მამრავლისა და აქტივაციის ენერჯიის მნიშვნელობა მოცემულია 1 ცხრილში.

ცხრილი 1

წყალბადის ატომების ჰეტეროგენული რეკომბინაციის სიჩქარის კინეტიკური მახასიათებლები

ზედაპირი	T, K	$\gamma \cdot 10^3$	$\Delta \lg \gamma$	E, კვლუნი/მოლი	ΔE
$MgSO_4$	773—954	51,4	0,02	4,08	0,38
$CaSO_4$	803—873	34,7	0,54	12,5	8,61
$ZnSO_4$	723—873	1700	0,29	25,6	4,4
$SrSO_4$	823—923	12800	0,75	5,1	8,03
$BaSO_4$	763—983	40	0,43	0	0,17

მიღებული შედეგებიდან ჩანს, რომ შესწავლილ მარილთა შორის ყველაზე ეფექტური წყალბადის ატომთა ჰეტეროგენული რეკომბინაციის პროცესისადმი არის სტრონციუმის სულფატი, რომელზედაც ეს პროცესი ათჯერ და უფრო სწრაფადაც კი მიმდინარეობს სხვა ზედაპირებთან შედარებით. თუთიის სულფატი ნაკლებ ეფექტურია, სამაგიეროდ აქტივაციის მაღალი ენერჯიის გამო უფრო მაღალი ტემპერატურული უბნისათვის მისი ეფექტურობა გაიზრდება და ამიტომ ჩვენი აზრით ეს ორივე მარილი ეფექტური დანამატი იქნება ცეცხლშეკრებ ფხვნილებში. რაც შეეხება დანარჩენ მარილებს, ისინი ნაკლებ ეფექტურები იქნებიან.

ივ. ჯავახიშვილის სახელობის
თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

შემოსულია 24.06.1989

М. К. АБУЛАДЗЕ, М. А. НАМОРАДЗЕ, З. Г. ДЗОЦЕНИДЗЕ,
М. Д. МУСЕРИДЗЕ

ГЕТЕРОГЕННАЯ РЕКОМБИНАЦИЯ АТОМОВ ВОДОРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ СУЛЬФАТОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Резюме

Изучен процесс гетерогенной рекомбинации атомов водорода на поверхности сульфатов щелочноземельных металлов методом нижнего предела воспламенения.

Определены константы скорости и коэффициенты гетерогенной рекомбинации атомов водорода.

Установлена температурная зависимость коэффициента гетерогенной рекомбинации атомов водорода, рассчитаны значения энергии активации и предэкспоненциальных множителей.

HETEROGENEOUS RECOMBINATION OF HYDROGEN ATOMS
ON THE SURFACE OF ALKALINE EARTH
ELEMENT SULPHATES

S u m m a r y

The method of lower limit of inflammation has been used to study the heterogeneous recombination of hydrogen atoms on the surface of alkaline earth element sulphates. The rate constants and the heterogeneous recombination coefficients for hydrogen atoms have been estimated.

The temperature dependence of the heterogeneous recombination coefficients has been determined; the values of activation energy and preexponential factors have been derived.

შიგნებებზე — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Баратов А. И., Мусеридзе М. Д., Дзоценидзе З. Г. Сб. трудов ВНИИПО МВД СССР. М., 1974, 2, 4.
 2. Абуладзе М. К., Наморадзе М. А., Дзоценидзе З. Г., Мусеридзе М. Д. Изв. АН ГССР, серия хим., 1979, 5, № 3, 238.
 3. Абуладзе М. К., Наморадзе М. А., Дзоценидзе З. Г., Мусеридзе М. Д. Сообщения АН ГССР, 1987, 128, № 2, 333.
 4. Азатян В. В., Воеводский В. В., Налбандян А. Б. Кинетика и катализ. 1961, 2, 340.
 5. Кондратьев В. Н. Константы скорости газефазных реакций. М.: Наука, 1970, 351.
 6. Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Наука, 1958, 493.
 7. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: АН СССР, 1967, 483.
-

УДК 541.183

Л. В. МАХАРАДЗЕ, Н. П. ВЯХИРЕВ

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ И ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОРГАНОКОМПЛЕКСОВ МОНТМОРИЛЛОНИТА И КАОЛИНИТА

Физико-химические особенности слоистых силикатов (сметитов) и их поведение в различных технологических процессах в значительной степени связаны со способностью неорганических и органических ионов и молекул внедряться в межпакетные промежутки их кристаллической решетки. Эффект внедрения в межпакетные промежутки зависит не только от природы внедряющихся ионов и молекул, но и от строения кристаллической решетки смектита, в частности, от энергии взаимодействия соседних структурных слоев между отдельными пакетами и, как следствие, от их способности к разобщению в направлении, перпендикулярном базальным плоскостям.

Наряду с хорошо изученной ролью молекул воды в межпакетных промежутках смектитов и механизма ее взаимодействия со структурными гидроксилами [1] в работе [2] отмечается также уменьшение интенсивности полос поглощения валентных колебаний ОН-связей структурных гидроксидов в области $3600\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ при внедрении в межпакетные промежутки солей органических кислот, указывающее на взаимодействие органических соединений со структурными гидроксилами. Взаимодействие смектитов с органическими веществами представляет особый интерес, так как выяснение природы этого взаимодействия исключительно важно для углубления наших представлений как о механизме природных процессов, так и для целей модифицирования свойств минералов при их практическом использовании. Несмотря на то, что эти вопросы достаточно полно освещены в работах [1, 2], взаимодействие глинистых минералов с аминами и структураобразующихся органоминеральных соединений продолжает оставаться неясными. Поэтому основной целью данной работы было изучение взаимодействия смектитов с различным типом кристаллической решетки — тип 1:2 (монтмориллонит) и тип 1:1 (каолинит) с аминами различного строения.

Для получения органоминеральных комплексов каолинит Прояновского месторождения и обогащенная асканглина (тонкая фракция) обрабатывались аминами различной природы. Структурные изменения, связанные с обработкой глин аминами, и диагностирование образовавшихся органокомплексов проводилось рентгенографическим и ИК-спектроскопическим методами анализа.

Для аминирования были использованы мочевины, бензидин, этилендиамины, динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилон Б) и октадециламин. Октадециламин, бензидин и этилендиамин обрабатывались соляной кислотой для превращения в солянокислые соли, а трилон Б — в этилендиаминтетрауксусную кислоту.

Первая серия опытов (I) предусматривала обработку аминами 3%-ных суспензий глин при комнатной температуре. Концентрацию

водных растворов аминов брали близкой к емкости катионного обмена (20 мг-экв/100 г для каолинита и 100 мг-экв/100 г для асканглины). В некоторых случаях добавление амина проводилось до полной флокуляции глины. На второй день скоагулированная глина отфильтровывалась и высушивалась при 100°.

Вторая серия опытов (II) проводилась по методике [2], которая предусматривает следующие условия обработки: сухую глину заливают водными растворами аминов. Для ускорения реакции обмена смесь помещают в термостат при 65°.

Для обработки мочевиной брали концентрированный (12 н) раствор, время контактирования 7 дней, после чего раствор амина заменяли свежим и ставили в термостат еще на 7 дней. Проба после этого отфильтровывалась, промывалась дистиллированной водой и сушилась при комнатной температуре.

Асканглина после двухкратной обработки амином в течение 2 суток многократно промывалась смесью этанол—вода (1:1) при 60° и высушивалась в вакуумсушильном шкафу при 70° в течение суток.

Несмотря на то, что опыты первой серии на каолините визуально показали коагулирование глины, рассмотрение их рентгенограмм и спектрограмм не показало образование органокаолинитовых комплексов, что можно объяснить недостаточностью времени контактирования и концентрации амина для получения стабильного органоглинистого комплекса.

Более жесткие условия — 12 н раствор мочевины, время обработки две недели, 65° обеспечивает получение аминированного каолинита и монтмориллонита.

Исследуемые образцы анализировались на рентгеновском дифрактометре ДРОН-1,5 на медном отфильтрованном излучении. Во избежание каприз-либо нарушений в заполнении межпакетного промежутка, препарат готовился прессованием порошка образца в кювете. Для более полного анализа возможных структурных изменений, связанных с обработкой органикой и последующих различных степеней отмывки, рассматривались рефлексы 001, 020, 004, 200; 240, 310 и 060. Для этих рефлексов сравнивались соответствующие межплоскостные расстояния и интегральные интенсивности (площади рефлексов) (табл. 1).

Как показывает фазовое исследование образцов, в исходной обогашенной асканглине 1(I), наряду с монтмориллонитом присутствует очень малое количество α -кристобалита с $d=4,04 \text{ \AA}$. В образцах 1(II), 4(I) и 6(I) присутствуют рефлексы недиагностируемых (по видимому, органических) фаз, а образец 2(II) представлен, в основном, органикой. В образце каолинита 7(II), обработанном мочевиной, при данных условиях обработки, образуется примерно 50% его органокомплекса с $d=10,7 \text{ \AA}$.

Из всей использованной органики лишь октадециламин (ОДА) и мочевина входят в межпакетные промежутки монтмориллонита, увеличивая d_{001} в образцах 3(II), 5(II), X до 18—19 \AA , а в образце 8(II) до 16,7 \AA . В образце же 1(I), при наличии ярко выраженных общих рефлексов, отсутствует базальный рефлекс 1-го порядка, что свидетельствует о полном разобщении пакетов. При обработке этого образца глицерином появляется четкий рефлекс $d_{001}=18,8 \text{ \AA}$. Вся же другая органика, по-видимому, фиксируется на ребрах пакетов (d_{001} этих образцов расположено между 12,2 \AA и 14,0 \AA), что приводит к изменениям интенсивности общих рефлексов, а в отдельном случае (образец 1(II)) и к повышению совершенства структуры, проявляемому в возникновении триплета — 2,562, 2,543, 2,519 \AA и дублета 1,695, 1,684 \AA . Размещение органики на ребрах пакетов не мешает проник-

новению в них молекул глицерина, на который вся эта серия монтмориллонита реагирует сдвижением рефлекса d_{001} в область 17,7—19,2 Å, за исключением образца 6(1) в котором d_{001} остается неизменным, что говорит о блокировании межпакетных промежутков органикой, закрепившейся на ребрах. Время отмывки образцов в известной степени влияет на их дифракционную картину: исходные и однократно промытые образцы дают, практически, идентичную картину; дважды промытые образцы имеют более слабую дифракционную картину, что, по-видимому, может быть объяснено дезориентацией кристаллитов монтмориллонита.

Сравнение ИК-спектров природного и обработанного мочевиной каолинита подтвердило образование комплекса каолинит—мочевина. Полосы поглощения валентных симметричных и асимметричных колебаний NH_2 -группы чистой мочевины при 3440, 3350 и 3240 cm^{-1} смещены на 40—65 cm^{-1} в сторону высоких частот до 3505, 3390 и 3250 cm^{-1} (рис. 1), что говорит о взаимодействии аминогруппы с кис-

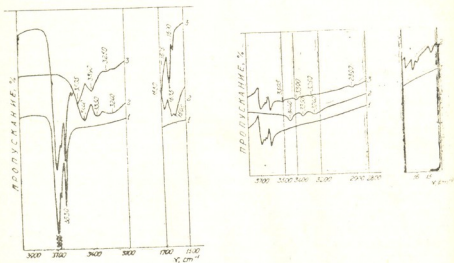


Рис. 1. ИК-спектры: 1—каолинита, 2—мочевины, 3—каолинита, обработанного мочевиной

лородной поверхностью каолинита. Внедрение мочевины в межпакетное пространство каолинита не вызывает никаких изменений полос поглощения валентных колебаний гидроксильных групп октаэдрического слоя ($\text{Al}^{\text{VI}}-\text{OH}$) при 3630 cm^{-1} и 3695 cm^{-1} , что указывает на отсутствие взаимодействия этих групп со структурными гидроксилами каолинита.

На рис. 2 представлены ИК-спектры природной и обработанной солянокислым октадециламином асканглины. Это взаимодействие настолько эффективно, что даже обработка при комнатной температуре с концентрацией, близкой к емкости катионного обмена, оказывается достаточной для фиксации амина на поверхности асканглины. Полоса поглощения при 3180 и 3260 cm^{-1} вызваны колебаниями связанных $\text{N}-\text{H}$ групп октадециламина (рис. 2.2).

Более жесткая обработка асканглины солянокислым октадециламином привела (рис. 2.3) к появлению в спектре очень интенсивной широкой полосы в области 3300—3100 cm^{-1} с максимумом при 3220, 3175 и 3140 cm^{-1} . Первый максимум соответствует $\text{N}-\text{H}$ колебаниям NH_2 -группы, а два последних, очевидно, принадлежат NH_4^+ и NH_3^+ ионам, связанным с органическим радикалом [1]. Полосы поглоще-

ნია при 2855 и 2935 cm^{-1} соответствуют колебанию С—Н связи ОДА. По смещению полос поглощения N—H и С—Н колебаний в модифицированных образцах аскангеля можно судить об образовании органоглинистого комплекса преимущественно в межпакетных промежутках.

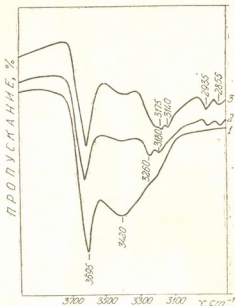


Рис. 2. ИК-спектры: 1—аскангеля, 2—аскангеля, обработанного солянокислым ОДА-1, 3—аскангеля, обработанного солянокислым ОДА-11.

კაჰ სმექტიტა, ჩო პოდტვერჟდაესა თაკჟე რენტგენოგრაფიკისკიმ ანალიზომ. ოდნაკო ი ვ ეტომ სლუჩაე ნე ნაბლუდაესა კაკოგო-ლიბო ვოზმუშენია სტრუქტურულ ჰიდროქსილთ ვსაჟსუბო ამინოგრუპით, ნა ჩო უკაჟსუბო ეტოჟსაჟნესტო ეოლუსო ჰოლუსენია ვალენტულთ კოლებანთ ონ-გრუპთ პრი 3695 cm^{-1} .

კავკაზსკი ინსტიტუტ მინერალთ სურთა

პოსტუპილო 26.01.89

ლ. მახარაძე, ნ. შინაბერიძე

კაოლინიტის და მონტმორილონიტის ორგანოთიხური კომპლექსების გასაგებება
რენტგენოგრაფიული და ინფრაწითელი სპექტროსკოპიის მეთოდებით

რეზიუმე

შესწავლილია განსხვავებული ტიპის კრისტალური მესერის მქონე სმექტიტების ურთიერთქმედება სხვადასხვა აღნაგობის ამინებთან. რენტგენოგრაფიული და ინფრაწითელი სპექტროსკოპიის მეთოდებით დადგენილია კაოლინიტისა და მონტმორილონიტის ორგანოთიხური კომპლექსების შიღება.

გამოთმქულია მოსაზრება, რომ მინერალის სტრუქტურული ჰიდროქსილის ჯგუფები ორგანოთიხური კომპლექსების წარმოქმნაში არ მონაწილეობენ.

ROENTGENOGRAPHICAL AND IR-SPECTROSCOPIC INVESTIGATION
OF ORGANOCOMPLEXES OF MONTMORILLONETES AND CAOLINITE

Summary

The interaction of smectites with different types of crystalline lattice with amines of different structure, has been studied.

The obtaining of organoclayish complexes of caolinite and montmorillonite has been fixed by roentgenographic and IR-spectroscopic methods.

The opinion is expressed, that structural hydroxyls of minerals don't part in the formation of organoclayish complexes.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Тарасевич Ю. И., Овчаренко Ф. Д. Адсорбция на глинистых минералах. Киев: Наукова думка, 1975.
 2. Шаркина Э. В. Строение и свойства органоминеральных соединений. Киев: Наукова думка, 1976.
-

УДК 669.743

Н. Ш. ГОГИШВИЛИ

О ВЛИЯНИИ ИОНОВ МОЛИБДЕНА (VI) НА ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА МАРГАНЦА

Соединения молибдена в марганцевом растворе могут накапливаться из руды, а также в результате коррозии анодного и аппаратурного материала [1—4]. По данным спектрального и химического анализов различные сорта марганцевых руд и концентратов содержат соединения молибдена в пределах 0,001—0,0075%. Молибден в марганцевом сырье содержится в основном в виде молибдата — $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$ и повелита — CaMoO_4 [2]. Величина неравновесных потенциалов молибдена с понижением кислотности раствора становится положительнее, что характеризует тенденцию металла к пассивированию [1].

Поляризационные измерения проводились на электроде из ЭДМ, предварительно осажденного на платиновой основе. Потенциалы измерялись по отношению к насыщенному сульфатному электроду и пересчитывались к нормальному водородному электроду.

Электролит готовился из сернистого марганца квалификации «хч». Предварительно растворы подвергались гидроокисной и сульфидной очистке. Ион молибдена (VI) в раствор вводился в виде соли $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Опыты по электроосаждению ЭДМ из растворов, содержащих Mo (VI), проводились в диафрагменном электролизере. Условия электролиза: анодная плотность тока (i_a) — 0,01 А/см², концентрация (С), Mn^{2+} — 0,98 М, продолжительность электролиза — 6 часов, анод — $\text{Pb} + 1\%$ Ag, катод — титан, температура — 75,93°C. Выход по току рассчитывался по привесу анода с учетом содержания диоксида марганца в анодном осадке.

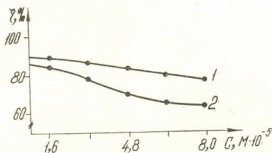


Рис. 1. Зависимость выхода ЭДМ по току (η , %) от концентрации Mo (VI) в растворе. Состав раствора: 1,0 М MnSO_4 , $i=0,01$ А/см², температура 75°, время электролиза 6 ч. Концентрация (С, М) H_2SO_4 : 0,2 (1), 0,5 (2).

Согласно полученным данным (рис. 1, 2), ионы Mo (VI) оказывают отрицательное влияние на процесс получения ЭДМ — существенно снижают его выход по току. При низких температурах раствора отрицательное влияние ионов Mo (VI) на процесс образования ЭДМ резко увеличивается (рис. 1). При $8 \cdot 10^{-5}$ M Mo (VI) в растворе выход ЭДМ по току составляет 62%, тогда как при температуре 93° (рис. 2) выход по току ЭДМ повышается до 90%.

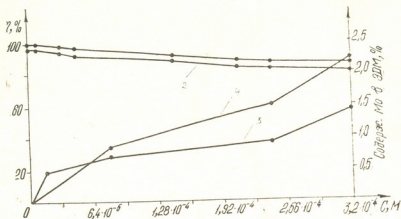


Рис. 2. Зависимость выхода ЭДМ по току (η , %) от концентрации Mo (VI) в растворе. Состав раствора: 1,0 M $MnSO_4$, $i = 0,01$ A/cm², температура 93° , время электролиза 6 ч. 1 и 3 — выход ЭДМ по току и содержание молибдена в осадке MnO_2 при $C_{H_2SO_4} = 0,2$ M; 2 и 4 — выход ЭДМ по току и содержание молибдена в осадке MnO_2 при $C_{H_2SO_4} = 0,5$ M

На рис. 3—5 приведены кривые изменения потенциала во времени в процессе электроосаждения ЭДМ, снятые в гальваностатическом режиме при плотности тока (i_a) — 0,01 A/cm².

В кислых растворах $MnSO_4$, не содержащих ионы Mo (VI), осаждение ЭДМ протекает с низкой поляризацией, и потенциал электрода равен 1,25—1,30 В. Введение ионов Mo (VI) в раствор приводит к резкому увеличению поляризации анода, которое усугубляется повышением кислотности электролита и снижением температуры (рис. 3, 5). Повышение температуры раствора до 93° благоприятствует процессу электроосаждения ЭДМ (рис. 4). При концентрациях ионов Mo (VI) в растворе ниже $1,6 \cdot 10^{-4}$ M величины потенциалов довольно стабильны и находятся в пределах 1,24—1,27 В. Дальнейшее увеличение содержания Mo (VI) вызывает заметное смещение потенциала в положительную сторону.

Потенциодинамические кривые выделения ЭДМ (рис. 6) характеризуются тремя участками: а) окисление Mn^{2+} с образованием диоксида марганца — 1,2—1,45 В, б) предельный ток окисления Mn^{2+} — 1,45—1,70 В, в) преимущественное выделение кислорода и высоковалентных соединений марганца — выше 1,70 В.

На первых двух участках кривых обнаруживается тормозящее влияние ионов Мо (VI) на процесс образования ЭДМ — снижается скорость окисления Mn^{2+} и значения предельного тока.

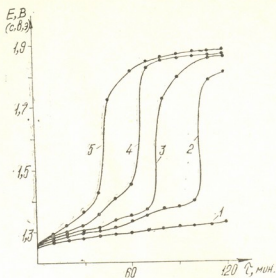


Рис. 3. Изменение потенциала во времени при постоянной плотности тока ($i=0,01 \text{ A/cm}^2$) в процессе электроосаждения ЭДМ из растворов, содержащих 1 М $MnSO_4$ и 0,2 М H_2SO_4 при 75° . Мо (VI) — нет (1), Мо (VI) — $1,6 \cdot 10^{-5}$ М (2), Мо (VI) — $3,2 \cdot 10^{-5}$ М (3), Мо (VI) — $4,8 \cdot 10^{-5}$ М (4), Мо (VI) — $8 \cdot 10^{-5}$ М (5)

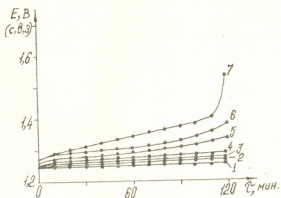


Рис. 4. Изменение потенциала во времени при постоянной плотности тока ($i=0,01 \text{ A/cm}^2$) в процессе электроосаждения ЭДМ из растворов, содержащих 1 М $MnSO_4$ и 0,2 М H_2SO_4 при 93° . Мо (VI) — нет (1), Мо (VI) — $3,2 \cdot 10^{-5}$ М (2), Мо (VI) — $4,8 \cdot 10^{-5}$ М (3), Мо (VI) — $8 \cdot 10^{-5}$ М (4), Мо (VI) — $1,6 \cdot 10^{-4}$ М (5), Мо (VI) — $2,4 \cdot 10^{-4}$ М (6), Мо (VI) — $3,2 \cdot 10^{-4}$ М (7)

Объяснение тормозящего действия катионов на процесс анодного выделения кислорода, приведенное в работах [5—8], основывается на

адсорбционной природе влияния катионов на кислородное перенапряжение. Авторами работы [9] показано, что при высоких кислотностях растворов молибдат-ионы конденсируются с образованием полимолибдат-анионов, в которых координационное число металла увеличивается

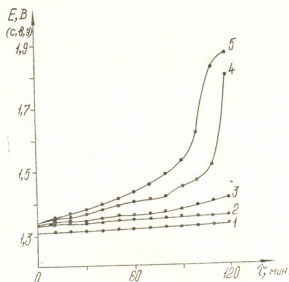
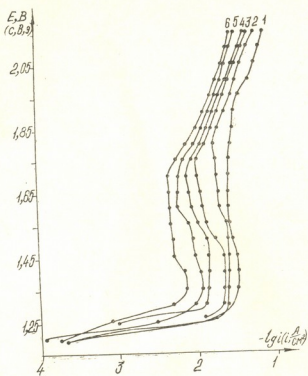


Рис. 5. Изменение потенциала во времени при постоянной плотности тока ($i=0,01$ А/см²) в процессе электроосаждения ЭДМ из растворов, содержащих 1 М MnSO₄ и 0,5 М H₂SO₄ при 93°С. Мо (VI)—нет (1), Мо (VI)— $3,2 \cdot 10^{-5}$ М (2), Мо— $4,8 \cdot 10^{-5}$ М (3), Мо (VI)— $8 \cdot 10^{-5}$ М (4), Мо (VI)— $1,6 \cdot 10^{-4}$ М (5).

ся. Поэтому возможна координация молекул воды с образованием $[\text{MoO}(\text{OH})_5]^-$, что затрудняет разряд молекул воды с выделением кислорода. Этими же авторами установлено, что в кислых растворах молибдата образуются гетерополикислоты молибдена и их соли. Ион Mn^{2+} способен участвовать в качестве гетероатома в таких сложных по структуре соединениях. Если допустить, что в марганцевых растворах путем образования таких гетерополимолибдатов снижается концентрация марганцевого деполяризатора, то наблюдаемое снижение предельной плотности тока на рис. 6 с ростом в растворе концентрации Мо (VI) следует считать вполне закономерным.

Вопрос о механизме процессов, протекающих на электродах, подробно рассмотрен [9, 10]. В зависимости от природы лигандов, наличия в них мостиковых атомов или групп и их ориентации относительно поверхности электрода, образование адсорбционных комплексов в двойном электрическом слое приводит как к ускорению, так и торможению электродных процессов. Таким образом, можно предположить,

что сложные комплексообразования, включающие полианионы молибдена и гетероатомы марганца, могут образовываться не только в растворе, но и непосредственно у поверхности электрода.



რს. 6. კრდვს ანოდოი პოლარდზაცოი ელტროდო დოვ ადმ დო რდსოვო 1 M MnSO₄ დო 0,2 M H₂SO₄. ტემპერდტურა 93°C. Mo (VI)—ნოტ (1), Mo (VI)—8.10⁻⁵ M (2), Mo (VI)—1,6.10⁻⁴ M (3), Mo (VI)—3,2.10⁻⁴ M (4), Mo (VI)—4,8.10⁻⁴ M (5), Mo (VI)—8.10⁻⁴ M (6)

ინსტიტუტ იეორგანდცოიქოი დო
ელტროდოქოიქოი ან გსსრ

დოსუბო 22.12.88

6. გოგოვოვო

მოლიბდენო (VI) იონებო გოვლენა ელექტროდოვო მანგანუბო დოქოიდო
ბოლბო პოტენცო

რეზოუმე

ელექტროდოვო, გოვლენოტოტოქოი დო პოტენცოტოტოქოი კვლევო მეთოდებო დოდგენოლია Mo (VI)-ო იონებო უარყოფოთი გოვლენა ელექტროდოვო მანგანუბო დოქოიდო დენოთ გომოსოვალზე.

Mo (VI)-ო იონებო უარყოფოთი გოვლენა გოპორობებოლია ანოდზე მოდინარე პოტენცებო — ელექტროდოვო მანგანუბო დოქოიდო დო ენგბადო მბოლბო პოლაროზოცოი გოზრდო. ელექტროდოვო დროს პოტენცოიო გოდახრა დოდებოთი მნოშენოლობოსოკენ იწვევო ენგბადო გომოყოფო სოქოარო ზრდო, მოშინ, როდესოც ელექტროდოვო მანგანუბო დოქოიდო გომოყოფო სოქოარე არ იცვლბო, ვინოდან იბო მომდინარეობო ზდერულ დენზე.

THE INFLUENCE OF MOLYBDENUM IONS (VI) ON THE OBTAINING
PROCESS OF ELECTROLYTIC MANGANESE DIOXIDE

Summary

The process of obtaining of electrolytic manganese dioxide from sulphuric manganese solutions, containing Mo (VI) ions has been studied.

It was established, that while precipitation of manganese dioxide at optimal temperature 93°C. the negative effect of Mo (VI) ions is observed at the content of the last in the solution higher than $1,6 \cdot 10^{-4} M$.

The introduction of Mo (VI) ions into the solution, in the amount $3,2 \cdot 10^{-4} M$, results by decrease of MnO_2 to 86% in the anode precipitate, and the increase of molybdenum content up to 2%, and also the decrease of current efficiency of MnO_2 from 98 to 88%.

The inhibition of Mo (VI) ions influence on the formation of EDM is revealed on potentiodynamic curves of EDM separation: the rate of Mn^{2+} oxidation is reduced and the values of limiting current as well.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Гогিশვილი Н. Ш., Агладзе Р. И. Сообщения АН ГССР, 1964, 26, № 2, с. 369.
2. Смирнов С. С. Зона окисления сульфидных месторождений, М.: 1951, с. 254.
3. Лецких Е. С., Футорянский А. Я., Смирнов А. В., Рябин В. А., Абакумов В. И., Кириченко Т. С., Большакова Е. В. Малоизвлекаемые аноды и применение их в электрохимических процессах. Тезисы докладов VI Всесоюзного совещания. М., 1987, с. 66.
4. Агладзе Т. Р., Шенгелия Дж. Г., Кисиль И. М., Кервалишвили З. Я., Шалякина Н. В., Ванидзе К. Ш., Гогিশვილი Н. Ш., Никитин С. П., Делибашвили С. В., Кахнашвили И. Б., Джавахадзе И. Н. Технология электрохимических производств. Тезисы докладов VII Всесоюзной конференции по электрохимии. Черновцы, 1988, с. 49.
5. Шенгелия Дж. Г., Шалякина Н. В. Электрохимия марганца. Тбилиси: Мецниереба, 1988, 9, с. 10.
6. Каксис А. З., Весекалис А. В. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. Тезисы докладов VI Всесоюзного симпозиума. Тарту, ТГУ, 1981, с. 149.
7. Фрумкин А. Н., Каганович Р. И., Яковлева Е. В., Соболев В. В. Доклады АН СССР, 1961, 141, 6, с. 1416.
8. Шенгелия Дж. Г., Агладзе Р. И., Шалякина Н. В. Изв. АН ГССР, 1985, II, № 3, с. 220.
9. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия, М.: Мир, 1969, 3, с. 336.
10. Лошкарев Ю. М., Варгалюк В. Ф. Сб. Полярграфия. Проблемы и перспективы. Рига: Зинатне, с. 174—188.
11. Лошкарев Ю. М., Варгалюк В. Ф. Современные аспекты электрохимической кинетики. Тбилиси: Мецниереба, 1980, с. 123—128.

ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 661.793.162

Т. Н. ХОПЕРИЯ, Ц. Г. ЦИКЛАУРИ, А. В. НЕНУЧ

ХИМИЧЕСКОЕ НИКЕЛИРОВАНИЕ КЕРАМИКИ С БЕСПАЛЛАДИЕВЫМ АКТИВИРОВАНИЕМ

Одним из путей расширения возможности конструирования различной аппаратуры и приборов, сокращения расхода драгоценных металлов, является использование химических способов металлизации в растворах. В настоящее время процессы металлизации различных материалов получили большое распространение в технологии приборостроения, авиационной техники, микроэлектроники, машиностроения и других отраслей промышленности.

В работах [1—3] приводятся данные об особенностях химической металлизации неметаллических материалов. При использовании процесса химического никелирования для металлизации неметаллических материалов необходимо придать им каталитические свойства, обеспечивающие инициирование реакции восстановления никеля. Это обычно осуществляется сенсибилизацией и активированием. Сенсибилизация чаще всего осуществляется погружением изделия в кислый раствор соли двухвалентного олова, а активирование — с помощью погружения образцов в раствор хлористого палладия [1—4].

Процесс химической металлизации керамики описан в работах [1, 5]. Часто в применяемой технологии используются следующие операции подготовки: химическое травление в серной, фосфорной, плавиковой кислотах или щелочи. В работе [6] описан метод травления керамики с использованием смеси серной и плавиковой кислот.

В настоящей работе приводятся результаты исследования режима и условий процесса беспалладиевого химического никелевого покрытия керамики марки СК-1, ГОСТ 5848-75. Состав керамики: тальк — 80%, барий углекислый — 18,3%, глина веселевская — 1,7%.

Перед металлизацией керамики поверхность должна быть тщательно освобождена от всех видов загрязнений, снижающих адгезию металлического слоя с подложкой.

Обезжиривание проводили в щелочном растворе, описанном в [1], с последующей тщательной отмывкой водой. Для обеспечения оптимальных условий подготовки поверхности были подобраны температура травильного раствора и длительность травления. Для этой цели нами была использована чистая (37,5%) плавиковая кислота. Травление поверхности керамики проводилось при $t=20-30^\circ$, а продолжительность процесса травления составляла $\tau=0,5-2$ мин. После тщательной промывки в проточной холодной воде для образования на керамической поверхности зародышей активных центров образцы обрабатывались раствором состава, (г/л): $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 20$, $\text{NaBH}_4 - 0,5$, при температуре $t=30^\circ$ (продолжительность обработки 10 мин).

Отжиг активированных образцов проводили в муфельной печи при температуре 300° в течение 1 ч до полного почернения поверхности керамики. Отожженные образцы после остывания промывались в холодной воде и подвергались химическому никелированию. Нанесение никелевого покрытия производилось по всей поверхности керамики погружением в раствор состава (г/л): $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 20$, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - 45$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - 45$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - 50$, аммиак до $\text{pH}=8,5-9$. Объем раствора 200 мл при площади образца 20 см^2 .

Влияние концентрации NaBH_4 (0,1, 0,5 г/л) и температуры раствора никелирования на характеристики образования покрытия (А-индукционный период реакции, Б-время до завершения образования сплошного покрытия)

Температура никелирования, °С	Индукционный период, с					
	без добавки NaBH_4 , А	без добавки NaBH_4 , Б	0,1 г/л NaBH_4 , А	0,1 г/л NaBH_4 , Б	0,5 г/л NaBH_4 , А	0,5 г/л NaBH_4 , Б
75	40	80	36	66	30	50
80	35	70	30	60	20	35
85	30	60	25	50	15	28

В таблице 1 даны: индукционный период реакции (А) и время до завершения образования сплошного покрытия (Б). За индукционный период реакции принят промежуток времени от момента погружения образцов в раствор никелирования до момента образования видимых частичек никеля на металлизированной поверхности.

Керамику активировали растворами, содержащими (г/л), 1) NiSO_4 — 30; либо 2) NiSO_4 — 30, NaBH_4 — 0,1, либо 3) NiSO_4 — 30, NaBH_4 — 0,5.

Результаты опытов показали, что при активировании керамики в растворе без добавления NaBH_4 индукционный период реакции боль-

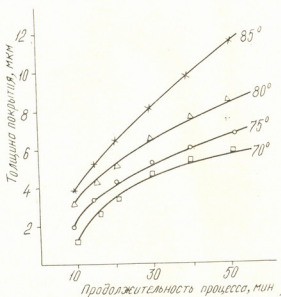


Рис. 1. Зависимость толщины покрытия от продолжительности никелирования при различных температурах

ше (40 с), чем с добавкой NaBH_4 (36 с или 30 с). При активировании керамики в растворе, содержащем 0,1 г NaBH_4 , индукционный период реакции уменьшается до 36 с, а при использовании активируемого раствора, который содержит 0,5 г NaBH_4 , индукционный период реакции равен 30 с.

Показано, что добавление к активирующему раствору 0,5 г/л NaBH_4 и увеличение температуры никелирования керамики от 75° до 85° уменьшает индукционный период реакции от 30 с до 15 с (табл. 1). Кроме того, из данных табл. 1 следует, что с повышением температу-

ры никелирования от 75° до 85° уменьшается время до завершения образования сплошного покрытия — Б (от 80, 66, 50 с до 60, 50, 28 с соответственно).

Была исследована зависимость толщины нанесенного на керамику слоя никель-фосфорного сплава от температуры ведения процесса никелирования (70—85°) и длительности осаждения.

Определение толщины покрытия производилось весовым методом по изменениям массы образцов до и после никелирования.

На рисунке показана зависимость толщины покрытия от продолжительности никелирования при различных температурах. Из рисунка видно, что в условиях получения никель-фосфорного покрытия соблюдается симбатная зависимость толщины покрытия от длительности процесса и температуры раствора. В частности, при температуре осаждения никеля, равной 85°, и продолжительности осаждения 50 мин толщина покрытия равна 11,5 мкм. При температурах выше 85° ухудшается внешний вид образца.

После никелирования термообработка образцов проводилась в печи в обычной атмосфере при $t=200^\circ$ в течение одного часа.

Прочность сцепления термообработанных образцов измеряли на разрывной машине марки Мр-50. Скорость растягивания в процессе отрыва была 20 мм/мин. Оценку прочности сцепления производили на основе данных о силе растягивающего усилия, отнесенной к площади отрыва.

Результаты испытаний металлизированных и термообработанных при 200° образцов показали, что прочность сцепления находится в пределах не ниже 35—40 кг/см².

Институт металлургии им. 50-летия СССР
АН ГССР

Поступило 12.05.89

თ. ზოფირია, ვ. წიკლაური, ა. ნინიანი

პალადიუმის გარეშე აპტივირებით კერამიკის ქიმიური მონიკელვა

რეზიუმე

სხვადასხვა ხელსაწყოებისა და აპარატების კონსტრუირების შესაძლებლობათა გაფართოებისა და ძვირფასი ლითონების ხარჯის შემცირების ერთ-ერთ გზად მიჩნეულია მოლითონების ქიმიური მეთოდების გამოყენება.

მოცემულია პალადიუმის გარეშე კერამიკის ქიმიური მონიკელვის პროცესის რეჟიმისა და პირობების შესწავლის შედეგები. შერჩეულია შემდეგი შედგენილობის მქონე აქტივირების ხსნარი (გ/ლ): $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 20$; $\text{NaBH}_4 - 0,5$. 300° ტემპერატურაზე გამოიწვარი (სრულ გაშვებამდე) ნიმუშების ქიმიური მონიკელვა წარმოებდა შემდეგი შედგენილობის ხსნარში (გ/ლ): $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 20$. $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - 45$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - 45$ (NH_4)₂ $\text{SO}_4 - 50$; ამაიკი pH=8,5—9-მდე.

შესწავლილია რეაქციის ინდუქციური პერიოდის დამოკიდებულება ნიკელირების ხსნარის ტემპერატურასა და NaBH_4 -ის კონცენტრაციისაგან. ნაჩვენებია, რომ აქტივირების ხსნარში 0,5 მლ NaBH_4 -ის დამატება ტემპერატურის 75°-დან 85°-მდე გაზრდა რეაქციის ინდუქციურ პერიოდს ამცირებს 30 წმ-დან 15 წმ-მდე. ეს ხელს უწყობს თხელი უფორმო დანაფარის მიღებას თხელფენოვან ტექნოლოგიაში. აგრეთვე ნაჩვენებია, რომ მოლითონებული და 200°-ზე დამუშავებული კერამიკული ნიმუშების შეჭიდულობის სიმტკიცე არის 35—40 კგ/სმ²-ისა.

CHEMICAL PLATING OF CERAMICS WITH PALLADIUMLESS ACTIVATION



Summary

One of the ways to extend the possibility of designing of various equipment and devices, and for cutting down the expenses of precious metals, is the use of chemical methods of metallization in solutions.

The work presents the results of investigation of the regime and conditions of chemical nickel plating of ceramics without palladium.

The activation solution has been selected of the following composition: (g/l) $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ —20, NaBH_4 —0,5.

The specimens, annealed at 300°C till full blacking, were subjected to chemical nickeling in the following solution: (g/l) $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ —20, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ —45, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ —45, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ —50, ammonia to $\text{pH}=8,5 \div 9$.

The dependence of induction period of reaction upon nickeling temperature of solution and concentration of NaBH_4 has been investigated.

The addition of 0,5 g/l of NaBH_4 to the activating solution and the temperature increase (from 75°C up to 80°C) reduce induction period of the reaction from 30 c down to 15 c.

This is favourable for inlayding of thin non-porous films in thin-film technology.

The adhesion strength of metallized specimens, and thermo-treated at 200°C is shown to be in the range not lower than $35\text{--}40 \text{ kg/cm}^2$

ლიტერატურა — REFERENCES

1. Хоперия Т. Н. Химическое никелирование неметаллических материалов. М. Металлургия, 1982, 143 с.
2. Khoperia T. N. Proceedings of the 10th World Congress on Metal Finish, Kyoto, 1980, p. 147—151.
3. Шалкаускас М. И., Вашкялис А. Ю. Химическая металлизация пластмасс. Л.: Химия, 1977, 169 с.
4. Горбунова К. М., Никифорова А. А., Садаков Г. А., Моисеев В. П., Иванов М. В. Физико-механические основы процесса химического кобальтирования. М.: Наука, 1974, 218 с.
5. Vogenscheitz A. T., Joctan J. L., Ostwald R. Galvanotechnik, 1984, 5, 12, 1523—1527.
6. Мельников П. С. Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении. М.: Машиностроение, 1979, 219 с.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЕ

УДК 546.717

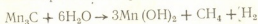
Л. Д. ПЕТРИАШВИЛИ

ВЛИЯНИЕ ПОРОШКА УГЛЕРОДИСТОГО ФЕРРОМАРГАНЦА
НА ПРОЦЕСС ВОССТАНОВЛЕНИЯ $KMnO_4$ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

При получении перманганата калия электрохимическим методом в качестве сырья используют сплав углеродистого ферромарганца и гидроксид калия [1].

Процесс образования $KMnO_4$ осуществляется в электролизных ваннах анодным растворением углеродистого ферромарганца в растворе КОН. Перманганат калия из-за низкой растворимости в щелочи переходит в осадок. Кроме того, в осадок переходят соединения MnO_2 , $Fe(OH)_3$, SiO_2 , образующиеся при окислении железа, кремния и части марганца, содержащихся в ферромарганце, а также крупинки нерастворенного сплава. По окончании процесса электролиза получается так называемая перманганатная пульпа, содержащаяся в растворенном виде соединения — КОН, K_2CO_3 , K_2MnO_4 , K_2SiO_3 и часть $KMnO_4$. Для отделения кристаллов перманганата калия от щелочного раствора и нерастворимых в щелочи примесей перманганатная пульпа из электролизного отделения направляется на переработку.

Известно [2], что сплавы углеродистого ферромарганца с содержанием марганца более 80% непрочны, от действия влаги они рассыпаются в порошок с протеканием реакции



На воздухе и в щелочи происходит доокисление $Mn(OH)_2$ с образованием оксидных соединений более высокой валентности.

Установлено [3], что добавка железа повышает устойчивость сплава, и при содержании >10% Fe рассыпание практически прекращается. Известно также, что диоксид марганца ускоряет процесс разложения перманганата калия [4]. Исходя из этих соображений, можно предполагать, что продукты распада углеродистого ферромарганца будут реагировать с окислителем — перманганатом калия.

При исследовании были использованы $KMnO_4$, КОН квалификации ч.д.а. и ч. соответственно, порошки сплавов углеродистого ферромарганца с крупностью зерен 0,2 мм состава, приведенного в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав сплавов

№№ сплавов	Содержание, %						
	Mn	Fe	Si	S	P	Ni	C
1	79,80	12,01	2,15	0,007	0,32	0,18	—
2	79,84	10,93	2,41	0,01	0,53	0,22	—
3	85,24	6,58	1,50	—	0,39	0,25	—
4	88,89	4,28	0,056	—	—	—	6,7

Изучение устойчивости MnO_4^- -ионов при комнатной температуре осуществлялось следующим образом: определенное количество кристаллов $KMnO_4$ с примесями помещалось в мерную колбу с притертой

пробкой емкостью 250 мл. Колу дополняли раствором едкого кали соответствующей концентрации. В течение определенного времени образцы находились в темноте, затем после перемешивания и фильтрации растворы анализировались на содержание $KMnO_4$ и K_2MnO_4 . Измерение pH суспензии проводилось на приборе ЛПМ-60М.

Изучено влияние состава сплавов углеродистого ферромарганца на устойчивость перманганата калия в 1 Н КОН. Показана (табл. 2) независимость устойчивости перманганата калия от количества порошка

Таблица 2

Зависимость устойчивости перманганата калия от примесей порошка углеродистого ферромарганца в 1 Н КОН

Условия опытов: количество кристаллов $KMnO_4$ — 0,5г, сплав № 1, объем исследуемого раствора — 250 мл, температура раствора — 20 — 21°

№№ опытов	Содержание в растворе FeMn, г/л	Содержание в растворе, г/л		Период проведения анализа, сут	Количество восстановленного $KMnO_4$ %	Содержание в растворе, г/л		Период проведения анализа, сут	Степень разложения $KMnO_4$, %
		K_2MnO_4	$KMnO_4$			K_2MnO_4	$KMnO_4$		
1	0,0	0,099	1,89	1	4,76	0,216	1,80	4	9,09
2	0,8	"	"	"	"	"	"	"	"
3	10,0	"	"	"	"	"	"	"	"
4	20,0	0,099	1,89	1	4,76	0,216	1,80	4	9,09

углеродистого ферромарганца (сплав № 1) в растворе 1 Н КОН при комнатной температуре. Наблюдаемое разложение перманганата калия вызвано воздействием на $KMnO_4$ щелочи и примесей восстановителей, находящихся в КОН [5].

Инертность вышеприведенного ферросплава по отношению к перманганат-ионам в щелочной среде можно объяснить высоким содержанием в сплаве железа (12,01%), которое способствует образованию прочной защитной пленки на карбидах марганца, предохраняющей углеродистый ферромарганец от рассыпания [3].

Из данных табл. 3 видно, что сплавы углеродистого ферромарганца №№ 2, 3, 4 в виде порошка в количестве 20 г/л оказывают значительное влияние на устойчивость перманганат-ионов в 1 Н КОН. В частности, с понижением содержания железа в сплаве растет степень разложения MnO_4^- -ионов в щелочной среде можно объяснить понижением химической устойчивости углеродистого ферромарганца по мере уменьшения содержания железа в сплаве.

Изучение зависимости pH среды от содержания в сплаве железа показало, что сплавы №№ 1, 2, 3, 4, (табл. 1) углеродистого ферромарганца, находясь в дистиллированной воде в количестве 20 г/л при температуре 27—29° в течение четырех суток, вызывают увеличение pH раствора до величин — 10,14; 10,15; 10,20; 10,40 соответственно.

Подщелачивание среды вызвано соединениями, образующимися при химическом растворении сплавов углеродистого ферромарганца в воде со скоростью, зависящей от содержания в сплаве железа.

Наблюдаемая (табл. 2 и 3) зависимость изменения величины степени разложения перманганата калия от содержания в сплаве железа в 1 Н КОН является еще одним доказательством того, что с понижением содержания в сплаве железа повышается его химическая активность. Показано, что наличие порошка углеродистого ферро-

Зависимость устойчивости перманганата калия в 1,0 N КОН от содержания железа в сплаве

Условия опытов: количество сплава — 5 г, количество кристаллов $KMnO_4$ — 0,5 г, объем исследуемого раствора — 250 мл, температуры проведения опытов — 27 — 29°

№№ опытов	№№ сплавов	Содержание в растворе		Период проведения анализов, сутки	Степень разложения $KMnO_4$, %
		$KMnO_4$	K_2MnO_4		
1	2	1,42	0,68	4	28,04
2	3	1,39	0,71	"	30,15
3	4	1,20	0,93	"	39,69
4	отс.	1,77	0,25	"	11,50

марганца в щелочном растворе вызывает увеличение степени разложения перманганата калия и тем значительнее, чем меньше содержание в сплаве железа.

Институт неорганической химии и электрохимии АН ГССР

Поступило 14.03.1989

ლ. პეტრიაშვილი

ნახშირბადიანი ფერომაგანეზის ფერონილის გავლენა $KMnO_4$ -ის ალკალის პროცესზე ტუტე არეში

რეზიუმე

შესწავლილია ნახშირბადიანი ფერომაგანეზის ფერონილის გავლენა კალიუმპერმანგანატის ალდგენის პროცესზე ტუტე არეში.

დადგენილია, რომ ნახშირბადიანი ფერომაგანეზი კალიუმპერმანგანატის შემცველ ტუტე ხსნარში იშლება. დაშლის პროდუქტები ურთიერთქმედებენ კალიუმპერმანგანატთან და იწვევენ მის ალდგენას. $KMnO_4$ -ის ალდგენის ხარისხი მით უფრო დიდია, რაც ნაკლებია რკინის შემცველობა ნახშირბადიან ფერომაგანეზში.

L. D. PETRIASHVILI

THE EFFECT OF FERROMANGANESE CARBONIDE POWDER ON THE PROCESS OF $KMnO_4$ REDUCTION IN ALKALINE MEDIA

S u m m a r y

The effect of ferromanganese carbonide powder on the process of reduction of kali permanganate in alkaline solutions has been studied.

It was established, that ferromanganese carbonide is destructed in alkaline solutions of kali permanganate.

The products of alloy destruction affect permanganate, causing its reduction.

The less in ferrum content in ferromanganese carbonide, the more is the degree of $KMnO_4$ reduction.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Агладзе Р. И. Сб. «Электрохимия марганца», т. 8, Тбилиси, 1979.
2. Лейкин В. Е., Сахарук П. А. Электromеталлургия стали и ферросплавов, М.: 1953.
3. Топчиашвили Л. Н. Изв. АН СССР, 1962, 6, 55.
4. Реми Б. Курс неорганической химии, т. 2, М.: 1966.
5. Писный Ю. В., Беляев И. Н. Укр. хим. журнал, 1977, 3, 9. 947.

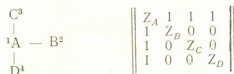
УДК 541.621

М. Ш. АБАШМАДЗЕ, М. И. ГВЕРДЧИТЕЛИ

**АЛГЕБРАИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ
 НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИИ ЛАНТАНИДОВ**

Матрицы смежности графов и их многочисленные разновидности широко используются для описания строения химических соединений и их превращений [1]. Одной из разновидностей матриц смежности является ПНС-матрица, диагональные элементы которой представляют собой порядковые номера химических элементов, а недиагональные элементы — кратности химических связей в молекуле [2, 3].

Рассмотрим методику построения ПНС-матриц на примере соединения типа A(BCD), где A — трехвалентный элемент; B, C и D — одновалентные элементы. Ниже слева приведена графическая формула A(BCD) с нумерацией входящих в нее атомов, справа — ПНС-матрица:



Первый столбец ПНС-матрицы соответствует атому, пронумерованному в графической формуле цифрой «1», второй столбец — атому, пронумерованному в графической формуле цифрой «2» и т. д. Первый столбец матрицы начинается с Z_A — порядковым номером элемента A; далее следуют три «1», указывающие на ординарную связь между элементами A и B, A и C, A и D. Второй столбец начинается цифрой «1», указывающую на ординарную связь между B и A; далее следует Z_B — порядковый номер элемента B; далее стоят две «0», фиксирующие, что элемент B не связан с элементами C и D. Аналогично записаны и остальные столбцы ПНС-матрицы.

Значение детерминанта Δ для приведенного выше типа ПНС-матриц выражается формулой:

$$\Delta = Z_A Z_B Z_C Z_D - Z_B Z_C - Z_B Z_D - Z_C Z_D \quad (1)$$

В случае, когда $B=C=D$, формула (1) принимает вид:

$$\Delta = Z_B^2 (Z_A Z_B - 3) \quad (2)$$

Заметим, что значение детерминанта инвариантно от порядка нумерации атомов в молекуле.

Оказалось, что Δ является своеобразной алгебраической характеристикой данного соединения и его значения коррелируют со многими физико-химическими характеристиками в группе родственных соединений. Так, например, в случае иодидов некоторых лантанидов, значения Δ коррелируют (меняются обратнопропорционально) со зна-

Значение детерминантов ПНС-матриц (Δ) для иодидов лантанидов и соответствующие теплоты образования [4] и температуры кипения [5] этих соединений



Соединение	Δ	Теплота образования (ккал/г-экв.)	т. кип. (°C)
CeI ₃	8.626.439	54,5	1400
PrI ₃	8.775.316	53,8	1380
NdI ₃	8.924.193	52,8	1370
PmI ₃	9.073.070	—	1360
SmI ₃	9.221.947	51,8	разл.
EuI ₃	9.370.824	—	—
GdI ₃	9.519.701	49,2	1340
TbI ₃	9.668.578	—	1330
DyI ₃	9.817.455	48,1	1320
HoI ₃	9.966.332	47,3	1300
ErI ₃	10.115.209	46,7	1280
TuI ₃	10.264.086	45,9	1260
YbI ₃	10.412.963	—	разл.
LuI ₃	10.561.840	44,4	1210

чениями теплот образования и температур кипения данных соединений (см. таблицу). Возможны и другие корреляции.

Данный подход можно распространить на алгебраическое описание широкого класса неорганических соединений и устанавливать соответствующие корреляции.

Тбилисский государственный университет

им. И. Джавахишвили

Поступило 28.09.88

მ. აბაშმაძე, მ. გვერდცხელი

ლანთანიდების ზოგიერთი ნაერთის ალგებრული განხილვა

რეზიუმე

შემუშავებულია ქიმიური ნაერთების მატრიცების სახით ჩაწერის ალგებრული მეთოდი ორი პარამეტრის — ქიმიური ელემენტის რიგობრივი ნომრისა და ქიმიური ბმების ჯერადობის გამოყენებით. ამ მეთოდის შესაბამისად განხილულია ლანთანიდების ზოგიერთი ნაერთი.

M. Sh. ABASHMADZE, M. I. GVERDTSITELI

ALGEBRAICAL CONSIDERATION OF SOME COMPOUNDS OF LANTHANIDES

Summary

The algebraical method of chemical compounds writing in forms of matrix has been elaborated. The ordinal numbers and the multiplicity of chemical bonds have been assumed as the basis. In terms of this method some compounds of lanthanides have been considered.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Зыков А. А. Основы теории графов. М.: Наука, 1987.
2. Гвердцители М. И. Принципы номенклатуры органических соединений. Тбилиси: ТГУ, 1983.
3. Гвердцители М. И., Девдариани Р. О. Изв. АН ГССР, сер. хим., 1986, т. 12, № 3, с. 231.
4. Реми Г. Курс неорганической химии, т. 1. М.: Мир, 1966, с. 523.
5. Краткая химическая энциклопедия, т. 2, М.: 1963, с. 922.

ქ რ ო ნ ი კ ა

ტარდება ხელმოწერა შურნალზე „საქართველოს სსრ მეცნიერებათა

აკადემიის გაცემა, ამიშის სერია“

ეურნალი გამოდის 3 თვეში ერთხელ 5 თ. მოცულობით.

ეურნალში იბეჭდება ორიგინალური წერილები და მოკლე წერილები, რომლებშიც ასახულია ექსპერიმენტული და თეორიული კვლევის შედეგები თანამედროვე ქიმიისა და ტექნოლოგიის ძირითადი მიმართულებების მიხედვით და მიმოხილვითი წერილები, დაწერილი სარედაქციო კოლეგიის დაეხმარებით.

პერიოდულად თავსდება მოკლე ქრონიკა რესპუბლიკაში ჩატარებულ კონფერენციების, თათბირების, სემინარებისა და სხვა სამეცნიერო-საორგანიზაციო ღონისძიებების შესახებ.

ეურნალი გათვალისწინებულია: მეცნიერ მუშაკებისა, პროფესორ-მასწავლებლების, ასპირანტების, სტუდენტების, ინჟინრებისა და ლაბორატორიის თანამშრომლების ფართო წრისათვის.

ხელმოწერა ეურნალზე „საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია“ მიიღება ქალაქებისა და რაიონების ყველა „სოიუზპეჩატისა“ და კავშირგაბმულობის განყოფილების, სასწავლებლისა და დაწესებულების მიერ.

ინდექსი 76203.

ПРОВОДИТСЯ ПОДПИСКА НА ЖУРНАЛ «ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИНСКОЙ ССР, СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ»

Журнал выходит в три месяца раз объемом в 5 печатных листов. В журнале 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.

Журнал рассчитан на широкие круги научных работников, профессорско-преподавательский состав, аспирантов, студентов, инженеров и работников лабораторий.

Подписка на «Известия Академии наук Грузинской ССР, серия химическая» принимается всеми городскими и районными отделами «Союзпечати», конторами и отделениями связи и общественными уполномоченными по подписке на предприятиях, в учебных заведениях и учреждениях.

Индекс 76203

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ



1. В журнале «Известия АН Грузинской ССР, серия химическая» публикуются статьи в основном на грузинском и русском языках, в которых содержатся результаты исследований теоретического и экспериментального характера по ведущим направлениям современной химии и технологии, а также обзорные статьи.

Периодически публикуется 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, русском и английском языках, не должен превышать 12 страниц машинописного текста, отпечатанного через два интервала. С левой стороны оставляются поля шириной 3 см.

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

3. Объем кратких сообщений не должен превышать 4 страницы машинописного текста. Сообщения могут быть иллюстрированы 1—2 рисунками.

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

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

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

6. Формулы и буквенные обозначения должны быть вписаны тушью. Особое внимание следует обратить на изображение индексов и показателей степеней. Во избежание ошибок следует делать ясное различие между прописными и строчными буквами латинского и греческого алфавита.

7. Рисунки должны быть исполнены на белой бумаге или на кальке тушью. На обороте каждого рисунка карандашом пишутся фамилии авторов, заглавие статьи. Рисунки и таблицы должны быть пронумерованы и представлены в двух экземплярах.

8. Цитируемая литература приводится на отдельной странице. Все ссылки даются в написании оригинала. Иностранные фамилии в статье даются в транскрипции основного текста.

Цитируемая литература приводится в следующем порядке:

- а) для журнальных статей: фамилии и инициалы авторов, название журнала, год, том, номер (серия), страница;
- б) для книг: фамилии и инициалы авторов, название книги, место издания, издательство, год, том и страница.

Ссылки на неопубликованные работы (кроме диссертаций) не допускаются. Используемая литература должна быть расположена в порядке последовательности цитирования.

9. Обозначение и сокращение физических величин должны соответствовать Международной системе единиц.

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

11. В журнале статьи публикуются в порядке поступления в редакцию. В случае возвращения автору статьи для доработки, датой представления считается день получения редакцией окончательного текста. В одном номере журнала может быть опубликована одна статья автора и одно краткое сообщение.

12. Редакция согласовывает с автором одну корректуру статьи, в которой исправлению подлежат только ошибки типографии, никакие дополнения или изменения первоначального текста не допускаются.

Редакция бесплатно выдает авторам 12 отдельных оттисков статьи.

0 / 115
Цена 90 коп.

Индекс

76293/

ЭНЦИКЛОПЕДИЯ
ЭКОНОМИКА