

784-1

1978



საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИНСКОЙ ССР

PROCEEDINGS OF THE ACADEMY OF SCIENCES

OF THE GEORGIAN SSR

ქიმიკა

სერია

СЕРИЯ

ХИМИЧЕСКАЯ

1978 N 4

თბილისი
ТБИЛИСИ
TBILISI

სმათ
ТОМ
VOL.

4

CHEMICAL SERIES

საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИНСКОЙ ССР



ქიმიის სერია СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ტომი 4, № 4
Том 4, № 4

15948

ჟურნალი დაარსდა 1975 წელს
Журнал основан в 1975 году

გამომცემლობა „მეცნიერება“ თბილისი 1978
ИЗДАТЕЛЬСТВО „МЕЦНИЕРЕБА“ ТБИЛИСИ 1978

ქ. შარტავის სპ. საქ. სსრ
სახელმწიფო ბიბლიოთეკა
ბიბლიოთეკა



სარედაქციო კოლეგია

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

პასუხისმგებელი მდივანი ვ. შუბლაძე

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

Ответственный секретарь В. В. Шубладзе.

EDITORIAL BOARD

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

Executive Secretary V. V. Shubladze

ქურნალი გამოდის 3 თვეში ერთხელ
Журнал выходит раз в 3 месяца

შინაარსი

არაკრბანული და ანალურული ქიმია

ციციშვილი ლ., წუწუნავა თ., გოგორიშვილი პ., მაჩხოშვილი რ., ხარბიშვილი ი. კობალტ (II), ნიკელ (II) და სპილენძი (II) კომპლექსნაერთები დიჰიდრაზიდგლუტარის შეჯვარებით 302

თევზაძე ლ., ფირცხალავა ნ., გარნოვსკი ა. ინდიუმისა და გალიუმის ტრიორანიდების აზოქსიანების კომპლექსური ნაერთების ინფრაწითელი სპექტროსკოპული გამოკვლევა 307

მოდეზაძე ო. გადართვა ბორტულ-სტიბიუმის მინებში 311

შხარეულიშვილი ნ., დავითაშვილი ე., ნათიძე ვ. $Nd_2(CO_3)_3 - K_2CO_3 - H_2O$ სისტემაში ხსნადობის გამოკვლევა 315

ორბანული ქიმია

ლევავა ლ., სლადკოვი ა., გვერდწითელი ი. α -სილიციუმ- და გერმანიუმშემცველი აციტონური ალდეჰიდებისა და კეტონების ურთიერთქმედება ამინებთან 321

შინაშვილი მ., სალუქვაძე ე., გოგუაძე მ., ხორლინი ა. N-გალაქტურინოილ-გლიცინი — ახალი კომპლექსონი პოლიელენტური ლიონებისათვის 325

ფიზიკური ქიმია

კეკელიძე თ., მიქიაშვილი შ., ჭინჭარაძე თ., ხომერიკი რ. შენადნობ რკინა-მანგანუმისა და $MnO - CaO - SiO_2$ და $MnO - CaO - SiO_2 - Al_2O_3$ სისტემების ოქსიდური ნაღწობების გამყოფ საზღვარზე ფაზათაშორისი დაჰიმულობა და აღმუშავება 331

ერისთავი ვ., ქაშაიაშვილი ლ. სკანდიუმის, იტრიუმისა და ლანთანის კატიონების სორბციის დინამიკა კარბონატ-იონით მოდიფიცირებულ ანიონიტებზე ოშიაძე ი., ნადირაძე ა., გველესიანი გ. სამარუმის ვოლფრამატების თერმოდინამიკური თვისებების გამოკვლევა 344

მღვინიშვილი ო., ურიდია ლ. მეთილორანჯის (MO) და უნივერსალური ინდიკატორის (SMB-1) ალუმოსილიკატის აქტიურ ცენტრებთან ურთიერთქმედების ზოგიერთი თვისებებზე 352

გვიაზაროვი ა., აბზიანიძე ტ., ბარხუდაროვა ტ., ბეკერი ე., პოროშინა მ. იზოტოპური ეფექტების გამოკვლევა ნახშირყანვის მოლეკულის ალგზებისას ელექტრული განმუხტვის დროს 356

ბიპნოლოგია

გაბადაძე თ. ცემენტების ფეაროთობის შექანის შესახებ 351

მოკლე წერილები

ღუღუშაური ც., ბროუნევი ფ., სხირტლაძე ნ. ზოგიერთი გარდამავალი ლიონების კატიონების სორბცია ანალიზზე 365

გაჩივი მ., ბარაბაძე შ. N-უნილ, N-ო და მ-ტოლილდიოკარბამინული შეჯვების ფენილის ეთერების კატალიზური სინთეზი 370

პერტაია ნ., ზოტოვა ლ. აზოტის ქანგულთა გაზურქრომატოგრაფიული ანალიზი 374

კორტაბია ნ., შათირიშვილი ა., გაფრინდაშვილი რ., საგანე-ლიძე ნ. გამონაბოლქვი სამრეწველო აირების აზოტის ქანგულუებისაგან ბუნებრივი ცეოლითით გაწმენდის საკითხისათვის 378

ბრონიკა

СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Цицишвили Л. Д., Цуцунава Т. И., Гогоришвили П. В., Мачхошвили Р. И., Харитонов Ю. Я. Комплексные соединения кобальта (II), никеля (II) и меди (II) с дигидразидом глутаровой кислоты	295
Тевзадзе Л. А., Пирцхалава Н. И., Гарюковский А. Д. ИК-спектроскопическое исследование комплексных соединений триоргановидов индия и галлия с азотетинами	304
Модебадзе О. Е. Переключение в боратно-сурьмяных стеклах	309
Мзареулишвили Н. В., Давиташвили Е. Г., Натидзе В. П. Исследование растворимости в системе $Nd_2(CO_3)_3-K_2CO_3-H_2O$	313

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Лежава Л. Д., Сладков А. М., Гвердицели И. М. Взаимодействие α -кремний- и германийацетиленовых альдегидов и кетонов с аминами	317
Шишнияшвили М. Е., Салуквадзе Э. Ш., Гоговадзе М. И., Хорлини А. Я. N-галактуроноил-глицил — новый комплексон для поливалентных металлов	323

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Кекелидзе Т. М., Мкиашвили Ш. М., Джинчарадзе Т. И., Хомерики Р. В. Межфазное натяжение и адгезия на границе раздела сплава железо-марганец с оксидными расплавами систем $MnO-CaO-SiO_2$ и $MnO-CaO-SiO_2-Al_2O_3$	327
Эристави В. Д., Кашакашвили Л. Л. О динамике сорбции катионов скандия, иттрия и лантана на анионитах, модифицированных карбонатом	333
Омиадзе И. С., Надирадзе А. А., Гвелесиани Г. Г. Исследование термодинамических свойств вольфраматов самария	338
Мдивнишвили О. М., Уридия Л. Я. Некоторые особенности взаимодействия метилового оранжевого (МО) и универсального индикатора (ЗИВ-1) с активными центрами алюмосиликатов	346
Егназаров А. С., Абзианидзе Т. Г., Бархударова Т. М., Беккер Е. А., Порошина М. О. Исследование изотопных эффектов при возбуждении окиси углерода в электрических разрядах	354

ТЕХНОЛОГИЯ

Габададзе Т. Г. О механизме расширения цементов	358
---	-----

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Гудушаури Ц. Н., Броучек Ф. И., Схиртладзе Н. И. Сорбция катионов некоторых переходных металлов на анальциме	363
Гаджиев М. К., Барабадзе Ш. Ш. Каталитический синтез фениловых эфиров N-фенил-, N-о- и м-толилдитиокарбамидных кислот	367
Пертая Н. В., Зотова Л. Г. Газохроматографический анализ смеси окислов азота	372
Кордзахия Н. М., Шатиришвили А. Г., Гаприндашвили Р. Т., Саганелидзе Н. В. К вопросу очистки промышленных выбросов от окислов азота природным цеолитом	376

ХРОНИКА

CONTENTS

INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

Tsitsishvili L. D., Tsutsunava T. I., Gogorishvili P. V., Machkhoshvili R. I., Kharitonov Yu. Ya. Complex compounds of cobalt (II), nickel (II) and copper (II) with dihydrazide of glutaric acid	302
Tevzadze L. A., Piriskhalava N. I., Garnovskiy A. D. IR-spectral studies of complex compounds of indium and gallium trihydroxides with azomethines	307
Modebadze O. E. Switching in boratoantimonic glasses	311
Mzareulishvili N. V., Davitashvili E. T., Natidze V. P. Studies of solubility in the system $Nd_2(CO_3)_3-K_2CO_3-H_2O$	316

ORGANIC CHEMISTRY

Lezhava L. D., Sladkov A. M., Gverdtsiteli I. M. Interaction of α -silicon- and germaniumacetylene aldehydes and ketones with amines . . .	321
Shishniashvili M. E., Salukvadze E. Sh., Gogvadze M. I., Khorlin A. Ya. N-galacturonil glycine as a new complexon for polyvalent metals	325

PHYSICAL CHEMISTRY

Kekelidze T. M., Mikiashvili Sh. M., Jincharadze T. I., Khomeriki R. V. Interphase tension and adhesion on the interface on the alloy iron-manganese with oxide melts of the systems $MnO-CaO-SiO_2$ and $MnO-CaO-SiO_2-Al_2O_3$	332
Eristavi V. D., Kashakashvili L. L. Dynamics of sorption of scandium, yttrium and lanthanum cations on anionites modified by carbonate ion . .	337
Omiadze I. S., Nadiradze A. A., Gvelesiani G. G. Studies of samarium tungstate thermodynamical properties	344
Mdivnishvili O. M., Uridia L. Ya. Some features of interaction methyl orange (MO) and universal indicator (ZIV-1) with active centres of aluminosilicates	353
Egiazarov A. S., Abzianidze T. G., Barkhudarova T. M., Bekker E. A., Poroshina M. O. Isotope effects in excited carbon oxide under the conditions of electric discharges	357

TECHNOLOGY

Gabadadze T. G. On mechanism of expansion of cements	361
--	-----

SHORT COMMUNICATIONS

Gudushauri Ts. N., Brouchek F. I., Skhirtladze N. I. Sorption of some transition metal cations on ana-cime	366
Gadzhiev M. K., Barabadze Sh. Sh. Catalytic synthesis of phenyl esters of N-phenyl-, N-o- and m-tyditicarbamic acids	371
Pertaya N. V., Zotova L. G. Gas chromatographic analysis of mixture of nitrogen oxides	374
Kordzakhia N. M., Shatirishvili A. G., Gaprindashvili R. T., Saganelidze N. V. On the problem of industrial wastes purification from nitrogen oxides by natural zeolite	378

CHRONICLE

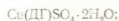
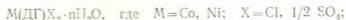
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.49:546.73/74 546.56:547.467

Л. Д. ЦИЦИШВИЛИ, Т. И. ЦУЦУНАВА, П. В. ГОГОРИШВИЛИ,
Р. И. МАЧХОШВИЛИ, Ю. Я. ХАРИТОНОВ

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ КОБАЛЬТА (II), НИКЕЛЯ (II) И МЕДИ (II) С ДИГИДРАЗИДОМ ГЛУТАРОВОЙ КИСЛОТЫ

В работах [1—3] изучены комплексные соединения ряда металлов с некоторыми дигидразидами карбоновых кислот, в том числе и тиоцианатный комплекс кобальта с дигидразидами глутаровой кислоты [3]. Продолжая исследования координационных соединений металлов с дигидразидами, мы изучили реакции комплексообразования хлоридов и сульфатов кобальта (II), никеля (II) и меди (II) с дигидразидами глутаровой кислоты. В результате получены соединения состава



Ниже кратко охарактеризованы способы синтеза, некоторые свойства и ИК-спектры поглощения выделенных комплексов.

Комплекс $\text{Co}(\text{ДГ})\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. К водному раствору 1 г $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ прибавляли водный раствор 0,67 г дигидразида глутаровой кислоты (мольное отношение хлорида кобальта:ДГ равно 1:1). Образовавшийся раствор темно-красного цвета фильтровали и медленно упаривали на водяной бане до получения клеобразной массы. Последнюю обрабатывали этанолом, а затем сушили в термостате при 95—100°C. Соединение представляет собой мелкокристаллическое вещество розового цвета.

Комплекс $\text{Ni}(\text{ДГ})\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Получен аналогично комплексу кобальта с дигидразидами глутаровой кислоты. Комплекс представляет собой мелкокристаллическое соединение синего цвета.

Комплексы $\text{Co}(\text{ДГ})\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{ДГ})\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ синтезированы тем же методом, что и вышеописанные соединения. $\text{Co}(\text{ДГ})\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ представляет собой мелкокристаллическое вещество розового цвета, кристаллы комплекса никеля имеют голубую окраску.

Комплекс $\text{Cu}(\text{ДГ})\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Смешивали водные растворы 1 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и 0,46 г дигидразида глутаровой кислоты (мольное отношение соль:дигидриазид равно 1:1). При комнатной температуре из голубого раствора выпадал мелкокристаллический осадок бирюзового цвета, который отделяли от раствора, промывали этанолом,

эфиром и сушили на воздухе. При мольном отношении исходных веществ, равном 1:2 и 1:3, получается комплекс аналогичного состава.

Комплекс $\text{Co}(\text{ДГ})_2\text{Cl}_2$. К водному раствору 1 г $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ прибавляли водный раствор 1,3 г дигидразида глутаровой кислоты (мольное отношение хлорид кобальта:дигидразид равно 1:2).

Раствор темно-красного цвета фильтровали и медленно упаривали на водяной бане. При этом образовывалось клеобразное вещество, которое после обработки этанолом переходило в мелкокристаллическое вещество бледно-розового цвета.

Комплекс $\text{Ni}(\text{ДГ})_2\text{Cl}_2$. Получен аналогично комплексу хлорида кобальта $\text{Co}(\text{ДГ})_2\text{Cl}_2$. Комплекс представляет собой мелкокристаллическое вещество голубого цвета.

Комплексы $\text{Co}(\text{ДГ})_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ni}(\text{ДГ})_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ получены тем же методом, что и соединения $\text{M}(\text{ДГ})_2\text{Cl}_2$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$). Оба комплекса являются мелкокристаллическими веществами. Соединение кобальта бледно-розового, а комплекс никеля — голубого цвета.

Комплекс $\text{Co}(\text{ДГ})_3\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. К водному раствору 1 г $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ прибавляли водный раствор 2,01 г дигидразида глутаровой кислоты (мольное отношение хлорид кобальта:дигидразид равно 1:3). Раствор фильтровали, а затем медленно упаривали на водяной бане. Образовавшуюся клеобразную массу обрабатывали этанолом, при этом указанная масса постепенно переходила в мелкокристаллическое соединение розового цвета, которое сушили в термостате при 95—100°C.

Комплекс $\text{Ni}(\text{ДГ})_3\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Получен аналогично комплексу $\text{Co}(\text{ДГ})_3\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Комплекс представляет собой мелкокристаллическое соединение голубого цвета.

Комплексы $\text{Ni}(\text{ДГ})_3\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Co}(\text{ДГ})_3\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Синтезированы тем же методом, что и соединения $\text{M}(\text{ДГ})_3\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$). Комплексы представляют собой мелкокристаллические вещества, соединения кобальта — бледно-розового, а никеля — голубого цвета.

Результаты химического анализа и некоторые свойства синтезированных соединений приведены в табл. 1.

Описанные выше комплексные соединения в различной степени растворяются в этаноле; при нагревании растворяются в диметилформамиде и практически не растворимы в бензоле, ацетоне, толуоле, CCl_4 .

ИК-спектры поглощения ($400\text{—}400\text{ см}^{-1}$) записывали на спектрофотометре UR-20 с использованием обычной методики растирания с вазелиновым и фторитованным маслами. Полученные спектры представлены на рис. 1—3. Волновые числа максимумов полос поглощения даны ниже (см^{-1} , n-перегиб на полосе поглощения):

$\text{Co}(\text{ДГ})\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 405, 510, ~580, ~660, 815, 820, 880, 935, 968, 1010, 1040, 1090, 1160, 1194, 1270, 1285, 1345, 1373, 1445, 1546, ~1610, 1650, ~3052, ~3200.

$\text{Ni}(\text{ДГ})\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 405, 520, ~600, 780, 945, 970, 1010, 1090, ~1190, 1290, 1345, 1550, 1600, 1650, ~3050, ~3200.

$\text{Co}(\text{ДГ})_2\text{Cl}_2$: 445, 500, 585, 618, 675, 765, 780, ~836, 885, 940, 965, 980, 1015, 1050, 1070, 1085, 1140, ~1170, 1190n, 1285, 1340, 1385, 1510, 1540, 1600, ~1645, 2990, ~3200.

$\text{Ni}(\text{ДГ})_2\text{Cl}_2$: 406, ~512, 615, 670, 780n, 830, 875, 940, 970, 1030, 1090, 1150, 1180, 1190, 1210, 1255, 1280, 1310, 1345, 1375n, 1540, 1600, ~1645, 3005, ~3160, ~3410.



Таблица 1

Результаты химического анализа и некоторые свойства комплексных соединений металлов с дигидразидом глутаровой кислоты

Институт химии

мол. раствора
T пл., °C

Соединение	Найдено %					Вычислено, %					Растворимость при 25°C в воде, г/1000 мл	Молярная электропроводность водного раствора (при 25°C, V=1000 л. мол. ⁻¹) ом. ⁻¹ . см. ² . мол. ⁻¹	мол. раствора	T пл., °C
	M	C	H	N	Cl, S	M	C	H	N	Cl, S				
Co(DP)SO ₄ ·4H ₂ O	15,85	14,70	4,93	14,29	9,54	15,23	15,50	5,20	14,47	8,99	0,31	257,5	7, 1	140
Ni(DP)SO ₄ ·4H ₂ O	15,49	14,95	5,17	14,95	9,59	15,13	15,50	5,20	14,48	8,26	4,70	216,3	6,5	155
Co(DP)SO ₄ ·2H ₂ O	17,28	17,16	5,18	14,95	9,45	17,74	16,80	4,54	15,79	9,01	0,28	199,9	5,0	130
Co(DP) ₂ SO ₄ ·3H ₂ O	11,01	22,35	5,69	21,90	7,03	11,20	22,81	5,95	21,31	6,08	3,01	276,0	6,9	150
Ni(DP) ₂ SO ₄ ·3H ₂ O	11,40	22,64	5,72	22,35	6,00	11,16	22,81	5,95	21,31	6,08	6,37	234,1	6,6	140
Co(DP) ₂ O ₂ ·2H ₂ O	8,78	26,85	5,76	26,47	4,76	9,62	26,44	4,93	26,59	5,38	1,18	280,2	7,0	120
Ni(DP) ₂ SO ₄ ·2H ₂ O	9,30	26,71	5,66	26,43	6,11	8,78	26,82	5,96	26,47	4,71	6,70	232,3	7,0	140
Co(DP)Cl ₂ ·H ₂ O	18,95	19,39	5,28	18,62	22,82	19,13	19,44	5,23	18,20	23,02	3,61	232,6	7,05	210
Ni(DP)Cl ₂ ·2H ₂ O	17,47	17,99	4,76	16,15	21,66	18,00	17,82	4,88	16,67	21,10	3,50	261,6	6,70	255
Co(DP) ₂ Cl ₂	13,22	25,86	5,60	24,17	15,50	12,88	26,60	5,03	24,88	15,75	6,92	295,9	6,70	220
Ni(DP) ₂ Cl ₂	13,64	26,74	5,67	24,40	15,74	13,04	26,60	5,03	24,88	15,75	2,10	240,1	6,85	280
Co(DP) ₂ Cl ₂ ·2H ₂ O	9,78	27,60	6,55	26,50	11,61	9,62	27,88	6,20	26,62	10,97	3,94	224,1	6,60	235
Ni(DP) ₂ Cl ₂ ·2H ₂ O	9,36	27,93	6,38	26,50	11,40	9,62	27,88	6,20	26,62	10,97	2,80	246,6	7,20	300

$\text{Co}(\text{ДГ})_3\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 405, 505, 590, 620, 670, 740, 835, 880, 940, 965, 1015, 1030, 1075, 1085, 1135, 1155, 1180, 1200, 1260, 1285, 1345, 1440, 1510, 1540, 1605, ~1648, 3030, 3135, ~3210, 3290н.

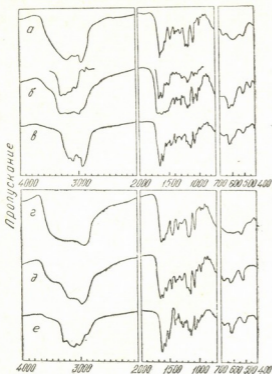


Рис. 1. ИК-спектры поглощения (400-4000 cm^{-1}) в вазелиновом масле:

- а — $\text{Co}(\text{ДГ})\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$;
- б — $\text{Co}(\text{ДГ})_2\text{Cl}_2$;
- в — $\text{Co}(\text{ДГ})_3\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
- г — $\text{Ni}(\text{ДГ})\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
- д — $\text{Ni}(\text{ДГ})_2\text{Cl}_2$;
- е — $\text{Ni}(\text{ДГ})_3\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$\text{Ni}(\text{ДГ})_3\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 405, 440, ~462, 512, 620, 680, 750, 780, 802, 835, 880, 940, 970, 1010н, 1030, 1050, 1075, 1085, 1145, 1160, 1180, 1205, 1255, 1280, 1340, 1360, 1390, 1435, 1540, 1605, 1645, 2920, 3035, 3135, 3210, 3295, 3320.

$\text{Co}(\text{ДГ})\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: 407, 510, 615, 750, 880, 940н, ~1095, 1290, 1345, ~1425, 1560, 1605, 1655, 2835, 2890, ~3070, ~3230.

$\text{Ni}(\text{ДГ})\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: 520, ~615, 880, 950н, 980, ~1085, 1200н, 1295, 1350, 1430н, 1560, 1605, ~1656, ~3200.

$\text{Co}(\text{ДГ})_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: ~407, 510, 615, 760, 880, 975, ~1090, 1200н, 1295, 1340, 1405, 1560, 1610, 1655, 2820, 2890, ~3200.

$\text{Ni}(\text{ДГ})_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 420, ~517, ~616, 880, 975, ~1085, 1210, ~1300, 1350, 1560, 1608, 1660, ~3200.

$\text{Co}(\text{ДГ})_3\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 440, ~510, 615, 650, 760, 785, 880, 966, 1020, ~1080, 1120н, 1210н, 1285, 1335, 1375, ~1420, 1546, 1600, 1640 ~2820, ~3060, ~3200, 3320.

$\text{Ni}(\text{ДГ})_3\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: ~450, 515, ~617, 880, 975, ~1080, 1210, ~1300, 1350, 1555, 1604, 1660, ~3200.

$\text{Cu}(\text{ДГ})\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 405, 460, 550, ~625, 775, 830, 875, 940, 980, 1030, 1080, 1105, 1135, ~1210, 1240н, 1290, 1340, ~1450, 1575, 1660, ~3080, ~3240, ~3400.

Об относительных интенсивностях полос поглощения можно судить из рисунков.

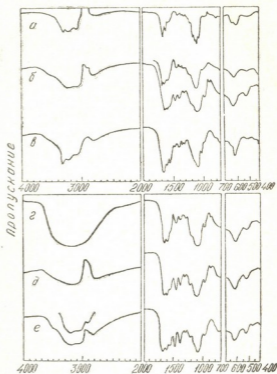


По ИК-спектрам поглощения полученных соединений (рис. 1, 3) видно, что спектры комплексов хлоридов кобальта и никеля, в которых чертах аналогичны, так же как и спектры комплексов сульфатов этих же металлов с дигидразидом глутаровой кислоты.

Отнесение колебательных частот проводилось с учетом полученных ранее данных [3].

Рис. 2. ИК-спектры поглощения (4000 — 400 см^{-1}) в вазелиновом масле:

- а — $\text{Co}(\text{ДГ})\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,
- б — $\text{Co}(\text{ДГ})_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$;
- в — $\text{Co}(\text{ДГ})_3\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
- г — $\text{Ni}(\text{ДГ})\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$;
- д — $\text{Ni}(\text{ДГ})_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$;
- е — $\text{Ni}(\text{ДГ})_3\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



В области 3080—3400 см^{-1} в спектрах изученных комплексов лежат сложные широкие полосы поглощения, относящиеся к валентным колебаниям связей NH и NH_2 дигидразида и $\nu(\text{OH})$ молекул воды. Если судить по частотам $\nu(\text{NH}_2)$ безводных комплексов, то из данных табл. 2 следует, что они смещены в длинноволновую область, что можно объяснить образованием связей $\text{M} \leftarrow \text{NH}_2$.

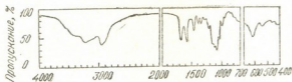


Рис. 3. ИК-спектр поглощения (400 — 4000 см^{-1}) в вазелиновом масле: $\text{Cu}(\text{ДГ})\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

В области 1500—1660 см^{-1} в спектрах присутствуют три системы полос поглощения. Наиболее высокочастотная из этих полос около 1640—1660 см^{-1} относится к сложному валентно-деформационному колебанию с преимущественным участием связей $\text{C}=\text{O}$. Эта частота понижена на 15—30 см^{-1} по сравнению с частотой в полученном нами спектре некоординированного лиганда, что указывает на образование связи $\text{M} \leftarrow \text{OC}$.

Отнесение некоторых колебательных частот (см⁻¹), выделенных в ИК-спектрах
положения комплексов металлов с дигидратом глутаровой кислоты

Соединение	$\nu(\text{OH}), \nu(\text{NH}), \nu(\text{NH}_2)$	Амид-I	$\delta(\text{NH}_2)$	Амид-II	$\delta(\text{CH}_2)$	$\nu(\text{NH}_2)$	$\delta(\text{NH})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{MN})$	$\nu(\text{MO})$
Co (ДГ)Cl ₂ · H ₂ O	~3200	1650	~1610	1546	1445	1345	1124	—	1090	—	580?	?
Ni(ДГ)Cl ₂ · 2H ₂ O	~3200	1650	1600	1550	?	1345	~1190	—	1090	—	520	405
Co(ДГ) ₂ Cl ₂	~3200	~1645	1600	1540	?	1340	~1170	—	1075	—	500	445
Ni(ДГ) ₂ Cl ₂	~3110, ~3160	~1645	1600	1540	?	1345	{ 1180, 1150 }	—	1090	—	512	406
Co(ДГ) ₂ Cl ₂ · 2H ₂ O	3290a, ~3210, 3135	~1648	1605	1540	1440n	1345	{ 1180, 1155 }	—	{ 1095, 1075 }	—	505	405
Ni(ДГ) ₂ Cl ₂ · 2H ₂ O	3320, 3295, 3210, 3135	1645	1605	1540	1435	1340	{ 1167, 1145 }	—	{ 1085, 1075 }	—	512	405
Co(ДГ)SO ₄ · 4H ₂ O	~3230, 3070	1655	1605	1560	~1425	1345	*	1095	*	615	510	407
Ni(ДГ)SO ₄ · 4H ₂ O	~3200	1656	1605	1560	1430a	1350	*	~1085	*	~615	520	?
Co(ДГ) ₂ SO ₄ · 3H ₂ O	~3200	1655	1610	1560	1405?	1340	*	~1090	*	615	510	~407
Ni(ДГ) ₂ SO ₄ · 3H ₂ O	~3200	1660	1608	1560	?	1350	1210	~1085	*	~616	~517	420
Co(ДГ) ₂ SO ₄ · 2H ₂ O	3320, ~3200	1640	1600	1546	~1420	1335	*	~1080	*	615	~510	?
Ni(ДГ) ₂ SO ₄ · 2H ₂ O	~3200	1650	1604	1555	?	1350	1210	~1080	*	~617	515	?
Co(ДГ)SO ₄ · 2H ₂ O	~3400, 3240, ~3080	1650	1575	?	~1450	1340	~1210	{ 1135, 1105, 1090 }	*	~625	550	405

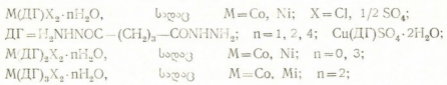
*—Перехватывается водой



კობალტ (II), ნიკელ (II) და სპილენძ (II) კომპლექსნაერთები დიჰიდრაზიდგლუტარის მავანათა

რეზიუმე

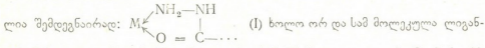
შესწავლილია კობალტ (II), ნიკელ (II), სპილენძ (II) ქლორიდებისა და სულფატების კომპლექსწარმოქმნის რეაქციები დიჰიდრაზიდგლუტარის მკავასთან. გამოყოფილია შემდეგი შემადგენლობის ნერთები:



ველა ეს ნერთი მიღებულია წყლის არეში, წყლის აბაზანაზე აორთქლებით, გამონაკლისს წარმოადგენს $Cu(DG)SO_4 \cdot 2H_2O$, რომელიც მიიღება ოთახის ტემპერატურაზე.

აღნიშნული ნერთები მიეკუთვნებიან სამიონიან ელექტროლიტებს, ისინებიან წყალსა და ეთანოლში, გაცხელებით — დიმეთილფორმამიდში. ამასთან სულფატიონიანი კომპლექსების ლლობის ტემპერატურა შედარებით დაბალია, ვიდრე ქლორიონიანის.

შესწავლილია ნერთების ინფრაწითელი შთანქმის სპექტრები. მონაცემების საფუძველზე შეიძლება ვივარაუდოთ, რომ ერთი მოლეკულა ლიგანდის შემცველ კომპლექსებში ორივე ჰიდრაზინშემცველი ჯგუფი კოორდინირებულია შემდეგნაირად:

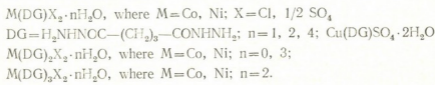


L. D. TSITSISHVILI, T. I. TSUTSUNAVA, P. V. GOGORISHVILI, R. I. MACHKHOSHVILI, Yu. Ya. KHARITONOV

COMPLEX COMPOUNDS OF COBALT (II), NICKEL (II) AND COPPER (II) WITH DIHYDRAZIDE OF GLUTARIC ACID

Summary

Reactions of complex formation of cobalt (II), nickel (II) and copper (II) chlorides and sulphates with dihydrazide of glutaric acid were studied. The following compounds were isolated:





All these compounds were obtained in an aqueous medium with the following evaporation in water bath, except the complex $\text{Cu}(\text{DG})\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ which was obtained at room temperature.

The isolated compounds belong to three ion electrolytes, they are dissolved to a different extent in water and ethanol and at heating in diethyl formamide. The melting temperature of sulphate complexes is lower than that of chloride ones.

According to the data of the spectral analysis for complexes, containing one ligand molecule per metal atom we can assume that both hydrazide groups of dihydrazides are coordinated by the type

$\text{M} \begin{matrix} \swarrow \text{NH}_2-\text{NH} \\ \downarrow \\ \text{O}=\text{C}- \end{matrix}$ (1) and in complexes containing two or three ligand molecules, some hydrazide groups exist in the form of metalocycles of type (1) and some of them in the form of monodentant coordinated hydrazide groups.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Гогоришвили П. В., Цицишвили Л. Д., Чрелашвили М. В., Цуцунава Т. И. Сб. Исследования в области химии комплексных и простых соединений некоторых переходных и редких металлов. «Мешинереба», Тбилиси, 1974.
2. Цицишвили Л. Д., Гогоришвили П. В., Цуцунава Т. И. Там же, стр. 145.
3. Гогоришвили П. В., Мачхошвили Р. И., Цицишвили Л. Д., Швелашвили А. Е., Харитонов Ю. Я., Цуцунава Т. И. Коорд. химия, 2, 598 (1976).



УДК 546.814

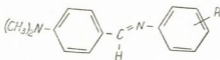
Л. А. ТЕВЗАДZE, Н. И. ПИРЦХАЛАВА, А. Д. ГАРНОВСКИЙ

ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТРИРОДАНИДОВ ИНДИЯ И ГАЛЛИЯ С АЗОМЕТИНАМИ

Мы изучили координационное взаимодействие трироданидов галлия и индия с ароматическими азометинами [1].

В связи с амбидентным характером роданогруппы [2] возникает вопрос о способе ее координации к металлу в комплексах $M(NCS)_3$ с изучаемыми азометиновыми лигандами. Специфическое действие NCS — группы проявляется в том, что она может быть связана с атомом металла через азот ($M-NCS$), серу ($M-SCN$) или обоими указанными атомами ($M-NCS-M$). Кроме того, имеется группа комплексов, в которых NCS — группа координационно не связана с металлом и имеет ионный характер. При координировании родано-группы к металлу частоты колебаний ее в ИК-спектрах заметно смещаются. Причем характер этих смещений существенно зависит от способа присоединения NCS -группы к металлу [2—4]. Это дает возможность использовать ИК-спектроскопический метод, как надежный критерий при определении места локализации координационной связи в родано-группе.

Для исследования строения полученных комплексных соединений $Ga(NCS)_3$ и $In(NCS)_3$ с диметиламинобензальанилинами (1), содержащими различные заместители R в анилиновом фрагменте, было проведено сравнительное ИК-спектроскопическое изучение роданидных комплексов и соответствующих им свободных азометиновых молекул.



В спектрах соединений $In(NCS)_3 \cdot L$ ($R = H, o-, m-, p-CH_3, CH_3O, o-OH, NH_2$) NCS — группу следует считать монодентатной, поскольку частоты ν_{CN} обнаружены около 2075—2110 cm^{-1} . Если бы NCS — группы были бы мостиковыми или находились во внешней сфере, то частоты ν_{CN} были бы выше 2120 cm^{-1} в первом случае или проявлялись бы при 2050—2060 cm^{-1} во втором.

Группы NCS в этом случае связаны с атомом индия через азот (изородонады), так как деформационные колебания NCS — групп проявляются в области 475—490 cm^{-1} . Следует отметить, что полосы ν_{CS} удалось идентифицировать не для всех азометиновых комплексов,

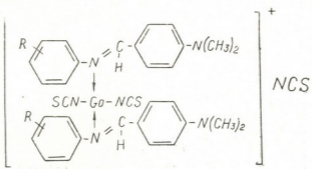


так как они обладают малой интенсивностью. К тому же в области ν_{CS} , в которой лежат полосы поглощают молекулы органических лигандов L и выделение ν_{CS} крайне затруднительно.

Для комплексов $In(NCS)_3 \cdot 2L$ R = m-, p- i CH₃ мы склонны предложить транс-тригональнوبيраимидальную конфигурацию, объемы плоских координированных молекул азометинов слишком велики, чтобы занять cis-положения в бипираимидальном полиэдре.

В ИК-спектрах комплексных соединений $[KC] Ga(NCS)_3 \cdot 2L$ R = o-, m-, p-CH₃ обнаруживаются частоты валентных колебаний ν_{NCS} соответствующие как координированным изороданогруппам (2080—2100 см⁻¹), так и свободному NCS-иону. Это дает возможность приписать комплексам родалида галлия структуру ионного соединения.

15948



В пользу этой структуры свидетельствуют величины молярной электропроводности соединений $Ga(NCS)_3 \cdot 2L$ (105—120 ом⁻¹ см²), которые могут быть связаны с двухионными электролитами типа 1:1.

Таблица

ИК-спектры поглощения комплексов $Ga(NCS)_3$ и $In(NCS)_3$ с п-диметиламинобензальанинами (1)

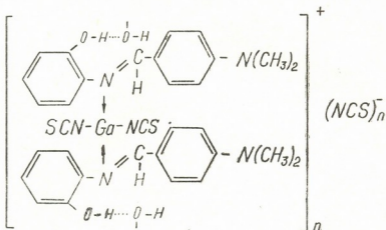
Соединение L		ν_{CN} в NCS, см ⁻¹	остальные частоты, см ⁻¹
R	M		
H	In	2080	$\delta(NCS)$ 480
H	Ga	2050	$\delta(NCS)$ 480
oCH ₃	In	2080, 2140	$\nu(CS)$ 820
oCH ₃	Ga	2065, 2110	
mCH ₃	In	2110	
mCH ₃	Ga	2050, 2080—2110	$\delta(NCS)$ 480 $\nu(CS)$ 758
pCH ₃	In	2075, 2080	
pCH ₃	Ga	2070, 2100	$\nu(CS)$ 790
oCH ₃ O	In	2080 — 2100	$\delta(NCS)$ 475
mCH ₃ O	In	2050	$\delta(NCS)$ 475
mCH ₃ O	Ga	2050	$\delta(NCS)$ 475
pCH ₃ O	In	2062	
pCH ₃ O	Ga	2050	
oOH	Ga	2060, 2085	$\nu(CS)$ 790 2800—3200
oOH	In	2078, 2085	$\nu(CS)$ 760 $\delta(NCS)$ 480 2800—3200
oNH ₂	In	2100, 2120	3200—3350

ე. შარტავის ს.ხ. ს.ჯ. ს.ბ.
 სსრკ-ის მეცნიერებათა აკადემია
 ბიბლიოთეკა

В ИК-спектре комплекса $\text{Ga}(\text{NCS})_3 \cdot 3\text{L R}=\text{H}$ обнаруживается интенсивное поглощение при 2050 см^{-1} , соответствующее ν_{CN} свободного аниона. В сочетании с данными, полученными при измерении молярной электропроводности ($M=165 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^2$), мы приписали рассматриваемому соединению строение трехионного электролита

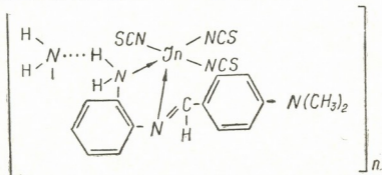


В ИК-спектре $\text{Ga}(\text{NCS})_3 \cdot 2\text{L R}=\text{oOH}$ частоты группы NCS найдены равными: $\nu_{\text{CN}} - 2060, 2085 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{CS}} 790 \text{ см}^{-1}$. Эти значения частот свидетельствуют о том, что часть NCS — групп находится в ионном состоянии. Появление в области призмы LiF ($2800-3200 \text{ см}^{-1}$) частот межмолекулярной водородной связи OH-группы мы объясняем разрывом пятичленного H-цикла в молекулах лигандов при координационном взаимодействии с $\text{Ga}(\text{NCS})_3$ и образованием олигомерной структуры:



Эту структуру подтверждает и результат измерения электропроводности ($114 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$).

В ИК-спектре комплекса $\text{In}(\text{NCS})_3 \cdot \text{L}(\text{R}=\text{o-NH}_2)$ наряду с повышением частот валентных колебаний $\text{C}=\text{N}$ азотинной группы в области $3200-3350 \text{ см}^{-1}$ наблюдается широкая полоса межмолекулярной водородной связи. Мы предполагаем, что NH_2 -группа одновременно принимает участие в образовании координационной связи и в межмолекулярном взаимодействии. Частота ν_{CN} в NCS для этого комплекса найдена при 2100 см^{-1} . На основании ИК-спектроскопических данных может быть предложена структура:



Следовательно, в комплексах ароматических азометинов с трироданидами галлия и индия металл координирован к NCS-группе через атом азота. Этот результат находится в согласии с данными по координации NCS-группы по отношению к металлам III группы, связанным с кислород- и азотсодержащими лигандами [4—5].

Тбилисский государственный университет,
Ростовский государственный университет

Поступило 4.II.1977

ლ. თევზაძე, ნ. ი. პირტხალავა, ა. გარნოვსკი

ინდიუმისა და გალიუმის ტრიროდანიდების აზომეთინებთან კომპლექსნაერ-
ნაერთების ინფრაწითელი სპექტროსკოპული გამოკვლევა

რეზიუმე

ინდიუმისა და გალიუმის ტრიროდანიდების n — დიმეთილამინო ბენზო-
ლანილინებთან ($R = H, o-, m-, p- CH_3, CH_3O, o-OH, o-NH_2$) კომპლექსნა-
ერთების აგებულების შესწავლის მიზნით ჩატარებულია მიღებული როდა-
ნიდული კომპლექსებისა და შესაბამისი არაკოორდინირებული აზომეთინების
შედარებით ინფრაწითელი სპექტროსკოპული გამოკვლევა. როდანოჯგუფის
მეტალთან კოორდინირების დროს ინფრაწითელ სპექტრში მისი დამახასიათე-
ბელი რხევის სიხშირეები მნიშვნელოვნად ენაცვლებენ. ამასთან ამ გადანაც-
ვლების ხასიათი არსებითად არის დამოკიდებული მეტალთან NCS-ჯგუფის
მიერთების ხერხზე. ეს იძლევა საშუალებას ინფრაწითელი სპექტროსკოპული
მეთოდი გამოვიყენოთ, როგორც როდანოჯგუფში კოორდინაციული ბმის ლო-
კალიზაციის ადგილის განსაზღვრის ძირითადი კრიტერიუმი.

ინფრაწითელმა სპექტროსკოპულმა გამოკვლევამ უჩვენა, რომ ინდიუმისა
და გალიუმის ტრიროდანიდების არომატულ აზომეთინებთან კომპლექსნაერ-
თებში ლითონი კოორდინირებულია NCS-ჯგუფთან აზოტის ატომის საშუა-
ლებით.

L. A. TEVZADZE, N. I. PIRTSKHALAVA, A. D. GARNOVSKIY

IR—SPECTRAL STUDIES OF COMPLEX COMPOUNDS OF INDIUM
AND GALLIUM TRIRHODANIDES WITH AZOMETHINES

Summary

Dimethylaminobenzolanilines, containing different substituents ($R = H, o-, m-, p- CH_3, CH_3O, o-OH, o-NH_2$), have two potentially possible donor N—atoms, being in different extent of hybridization, in the aniline fragment. In the connection with the ambident character of rhodanogroup a question arises about its way of coordination to a metal in the complexes $M(NCS)_3$ with the studied azomethine ligands.

To study the structure of the obtained complex compounds $Ga(NCS)_3$ and $In(NCS)_3$ with n —dimethylaminobenzolanilines we carried out comparative IR—spectroscopical studies of rhodanide complexes and their corresponding free azomethine molecules. At the coordination of a rhodanogroup to a metal

the frequencies of its variation in IR—spectra are appreciably shifted and the character of these shifts depends considerably on the way of NCS group connecting to the metal. It makes possible to use IR—spectroscopical method as a reliable criterion while determining the place of localization of the coordination connection in a rhodanogroup.

It was established that in all synthesized complexes of indium and gallium trirhodanides with azomethines, the metal is coordinated by the nitrogen atom of the NCS group. Variations of V_{CN} from 2075 to 2110 cm^{-1} and absorption in the range 475—490 cm^{-1} are characteristic of isorhodanide coordination. The latter is explained not only by metal properties (indium and gallium), but also by a known ability of nitrogen containing ligands to form isorhodanide complexes with $M(\text{NCS})_3$.

სიბრძნის — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Тевзадзе Л. А., Пирцхалава Н. И., Гарновский А. Д. Сообщения АН СССР, 77, № 1 (1975), 81.
 2. Гарновский А. Д., Осипов О. А., Булгаревич С. Б. XV, 41, (1972), 648.
 3. Колебательные спектры в неорганической химии (под ред. Ю. Я. Харитонов), изд. «Наука», М., (1971).
 4. Порай-Кошиц М. Л., Цинцадзе Г. В. В сб. Итоги науки. Кристаллография, 1965, изд. ВИНТИ, Наука, М. (1967) 191.
 5. Гарновский А. Д., Осипов О. А., Кузнецова Л. И., Богдашев Н. И. Усп. химии (1973), 177.
-



УДК 621.315.592.6

О. Е. МОДЕБАДЗЕ

ПЕРЕКЛЮЧЕНИЕ В БОРАТНО-СУРЬМЯНЫХ СТЕКЛАХ

Как известно, оксидные стекла характеризуются относительно большим временем переключения и повышенной температурной чувствительностью параметров [1]. Устранение указанных и других недостатков (например, недостаточной стабильности порогового напряжения и др.) невозможно без выяснения механизма переключения и взаимосвязи составов, технологических свойств стекол и их физических параметров.

Качественные модели механизма переключения (шнурование тока [1], прыжковач проводимость [2], лавинный эффект [3] и др.) для отдельных систем стекол не раскрывают сущности указанного процесса в общем случае [4].

Выяснение общей закономерности перехода полупроводниковых стекол в состояние с отрицательным сопротивлением, по-видимому, должно быть связано с систематическим изучением обширного класса оксидных и халкогенидных стекол (ХГС).

В данной работе были синтезированы новые переключающие стекла в системе $B_2O_3-CaO-Sb_2O_5+Sb_2O_3$.

Составы синтезированных переключающих стекол приведены в таблице 1.

Таблица 1

Составы боратно-сурьмяных стекол

Индекс стекло	Содержание окислов, вес. %					
	B_2O_3	CaO	Sb_2O_3	Sb_2O_5	Na_2O	SiO_2
П*-62	40	15	20	25	—	—
П-63	37	13,7	46		3,3	—
П-64	33	13,7	46	—	—	4
П-65	38,1	14,3	47,6	—	—	—
П-67	35,1	14,3	47,6	—	—	3

*П — переключающее стекло.

Температура варки указанных стекол составляет 1000—1200°C, продолжительность варки 20—70 минут, температура размягчения 300—600°C.

Следует отметить, что температура и продолжительность варки оказывают большое влияние на электрические свойства стекол. Для получения стабильных результатов необходимо соблюдение строго оп-



ределенных режимов варки и охлаждения стекломассы. Удельное сопротивление указанных стекол в стеклообразном высокоомном состоянии составляет 10^6 — 10^{11} Ом·см.

Все стекла являются прозрачными и бесцветными, но П-65 охлаждается частично в поликристаллическом, частично — в стеклообразном состоянии. П-62 дает прозрачную поликристаллическую массу.

Из стекол изготавливали пленочные и «бусиновые» элементы (расстояние между никелевыми электродами 20—100 мкм, пороговое напряжение 40—300 вольт, электрическое сопротивление до переключения 10^5 — 10^8 Ом, после переключения 10— 10^3 Ом, нагрузочное сопротивление 10^4 — 10^5 Ом).

При определенных (пороговых) напряжениях в прозрачных образцах часто наблюдается процесс шнурования тока, после чего происходит переключение.

Вместе с тем, часто появляется не один, а несколько шнуров. Шнуры нередко становятся настолько интенсивными, что разрушают бусиновый элемент (вплоть до испарения стекла). При шнуровании сила проходящего через образец тока колеблется и составляет 0,15—1,5 мА. Интенсивное шнурование часто разрушает и электроды элемента.

Как показали микроскопические исследования, образование шнура не всегда сопутствует процессу переключения. По-видимому, шнурование в основном происходит в стеклах, содержащих модифицирующие окислы элементов в определенном валентном (например, Sb^{3+}) состоянии.

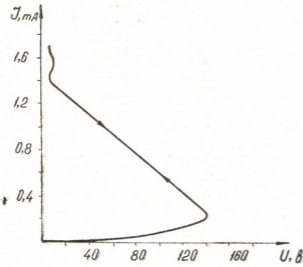


Рис. 1. Вольт-амперная характеристика «бусинового» элемента

На рис. 1 приведена вольт-амперная характеристика стекла П-65, наиболее «необычного» среди известных переключающих стекол. Дело в том, что в «бусиновых» элементах, изготовленных из данного стекла, наблюдается так называемое «самопереключение» из низкоомного состояния в высокоомное, т. е. в них в отличие от «обыкновенных» стекол, перескок в высокоомное состояние происходит без постепенного уменьшения проходящего в элементе тока. Как показывает рис. 1, при напряжении в 140 Вольт на бусиновом образце из стекла П-65 в неопределенные интервалы времени (1—30 и более сек.) происходит самопроизвольный обратный переход в низкоомное состояние, при этом напряжение на образце падает до 5—10 Вольт, а ток уве-



ღივდება 200 მკა-დან 1,6 მა-მდე (ნა რის. 1 მოჩაიანი სტრელკოი). დანიანი პერეხოდი მოქოიდა როგორც სიუროვკე ტოკი, როგორც ბეზ ნიკი.

პრი ვედიენი ვ სოვსთ დანიანი სტეკლი დუოკსი კრემნიი, პროცესი სოპროივოლინი ბორონი პერეკლიენი სმეაქოი ვ სტორონი ვიხოკიხ ნაპრიაჟენი. მეხანიზმი ეთოი პროცესი ნეიჟენი. მოქოი პრედიპოლოჟიტი, ქო დი დანიანი სტეკლი პრევალიროუიქიმ ივლიეტი პოლევი აფფექტი.

ინსტიტუტი კიბერნეტიკი ანი გსსრ

პოსტუპილი 18.III.1976

რ. მოდებაძე

გადაართვა ბორატოანტიმონიანი მინებებში

რეზიუმე

სინთეზირებულია და შესწავლილია ნახევარგამტარული მინების სისტემაში — $B_2O_3-CaO-Sb_2O_5-Sb_2O_3$, მინების ხარშვის ტემპერატურა შეადგენს 1000—1200°. ხარშვის ხანგრძლივობაა 20—70 წუთი. კუთრი წინაღობა მაღალწინააღობიან მდგომარეობაში — 10^6-10^{11} ომი სმ.

ექსპერიმენტებისათვის გამოყენებულია აფსკური და „წვეთური“ ელემენტები. მანძილი ნიკელის ელექტროდებს შორის შეადგენს 20—100 მკმ. ზღურბლური ძაბვა 40—300 ვოლტს. ელექტრული წინააღობა გადართვამდე 10^5-10^8 ომი, გადართვის შემდეგ $10-10^3$ ომი, გადართვის წინააღობა 10^4-10^6 ომი.

ზღურბლური ძაბვის დროს გამჭვირვალე ნიმუშებში შეინიშნება დენის ნაპერწკლოვანი ნახტომები, რასაც თან სდევს გადართვა. ამასთანავე, მიკროსკოპული დაკვირვების საფუძველზე დადგენილია, რომ ნაპერწკლოვანი ნახტომი ყოველთვის თან არ სდევს გადართვას.

აღსანიშნავია, რომ მოცემული სისტემის მინებისაგან დამზადებულ „წვეთურ“ ელემენტებში აღვილი აქვს ე. წ. „თვითგადართვას“ მაღალმობიან მდგომარეობაში, ე. ი. მაღალმობიან მდგომარეობაში გადასვლა ხდება ელემენტში დენის შეუმცივებლად. თავისთავადი უკუნახტომი ხდება დროის არაგანსაზღვრულ ინტერვალებში (~ 1—30 წამი). ასეთი გადასვლა შეიძლება ხდებოდეს როგორც დენის ნაპერწკლოვანი ნახტომის დროს ასევე მის გარეშეც.

მოცემულ სისტემაში სილიციუმის ორჟანგის შეყვანის დროს თავისთავადი უკუგადართვის პროცესი მაღალი ძაბვის მხარეს გადაადგილდება. პროცესის მექანიზმი გაურკვეველია. შეიძლება დაეუშვათ, რომ ძირითადი როლი ელექტრულ ველს მიეკუთვნება.

O. E. MODEBADZE

SWITCHING IN BORATOANTIMONIC GLASSES

Summary

Semiconducting glasses in the system $B_2O_3-CaO-Sb_2O_5-Sb_2O_3$ were synthesized and studied. The temperature of the above-mentioned glass founding was 1000—1200°C, the period of founding was 20—70 minutes. Electric resistance in high ohmic state was 10^6-10^{10} ohm.cm.



Film and "bead" elements were manufactured from glasses. The distance between nickel electrodes was 20—100 μ , the threshold voltage was 300 v, electric resistance before switching was 10^5 — 10^8 ohms, after switching it was 10 — 13^3 ohms, load resistance was 10^4 — 10^6 ohms.

The process of current column formation was observed at the threshold voltages in transparent samples, then switching occurred. At the same time, as was shown by microscopic studies, column formation did not always occur with the process of switching.

It should be noted that in "bead" elements, prepared from the glasses of a given system, the so called "self-switching" from low ohmic state to the high ohmic one was observed, i. e. the transition into a high ohmic state without reduction of the current flowing in the sample. Spontaneous transition back occurred in uncertain periods of time (1—30 and more seconds). A given transition may occur both at column formation and without it:

When silica was introduced into the composition of a given system, the process of spontaneous switching back was shifted towards high voltages. The mechanism of this process is not clear. It is possible to assume that the field effect is predominant in this case.

ՆՈՇՈՑՆԵՐԵՆ — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Вадов Г. Н., Воженин И. Н., Лопатин Г. С. Электронная техника, сер. VI, вып. 3, 49 (1971).
2. Mott N. T., Twos W. D. Advances Phys., 10, № 38, 107 (1961).
3. Перши. Электроника, 40, № 15, 3 (1967).
4. Модебадзе О. Е. Переключающие боратно-ванадатные стекла. Деп. ВИНТИ, № 1591 — 75.



УДК 546.657

Н. В. МЗРЕУЛИШВИЛИ, Е. Г. ДАВИТАШВИЛИ, В. П. НАТИДЗЕ

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ В СИСТЕМЕ
 $Nd_2(CO_3)_3-K_2CO_3-H_2O$

В настоящей работе приводятся результаты исследования взаимодействия карбоната неодима с карбонатом калия в водном растворе при 25°C методом изотермической растворимости. Состав равновесных твердых фаз устанавливали графически по Скрейнсмакерсу [1] и непосредственным анализом отжатых под прессом твердых фаз.

В качестве исходных компонентов применяли карбонат неодима $Nd_2(CO_3)_3 \cdot 5H_2O$, синтезированный добавлением к раствору $Nd(NO_3)_3$ эквивалентного количества карбоната аммония, и карбоната калия квалификации «х. ч.». Смеси готовили из твердого карбоната неодима и карбоната калия в различных молярных соотношениях. Исследование проводили в широком диапазоне концентраций компонентов.

После выпадения твердой фазы смеси перемешивали в термостате до установления равновесия, которое определяли опытным путем.

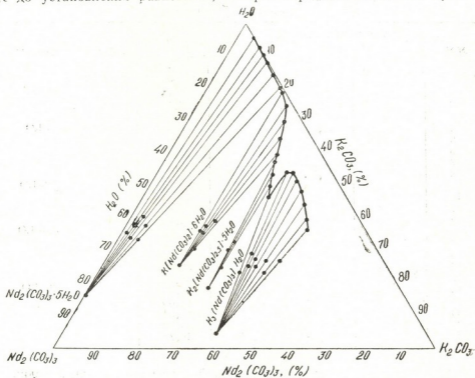


Рис. 1. Растворимость в системе $Nd_2(CO_3)_3-K_2CO_3-H_2O$

В равновесном растворе и твердой фазе определяли неодим оксалатным методом [2], а ионы CO_3^{2-} обратным титрованием избытком соляной кислоты по метилоранжу [3].

Результаты исследования растворимости в системе $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ приведены в табл. 1 и на рис. 1. По этим данным построена изотерма растворимости в треугольной диаграмме Гиббса—Розебома. Как видно из рисунка, кривая растворимости состоит из четырех участков. Широкий участок изотермы системы, характеризующейся минимальным содержанием $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3$ в жидкой фазе, соответствует образованию в твердой фазе карбоната неодима $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. С повышением концентрации карбоната в интервале его концентрации от 20 до 28,33 мас.%, кривая растворимости указывает на выделение в твердой фазе $\text{K}[\text{Nd}(\text{CO}_3)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. При дальнейшем увеличении содержания карбоната калия в системе до 32,80 мас.% растворимость $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3$ существенно повышается, доходя до максимума, а затем вновь понижается. Узкий участок изотермы соответствует соединению $\text{K}_2[\text{Nd}(\text{CO}_3)_{2,5}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. В пределах содержания K_2CO_3 от 34,36 до 48,52% (четвертая ветвь) образуется комплексный карбонат неодима состава $\text{K}_3[\text{Nd}(\text{CO}_3)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$, область существования которого весьма значительна.

Лучи Скрейнемакерса на всех четырех участках изотермы пересекаются в точках, отвечающих составам вышеуказанных соединений.

Все карбонатные соединения неодима выделены в индивидуальном состоянии. Результаты химического анализа отжатых под прессом твердых фаз, представленные в табл. 2, подтверждают приведенные выше составы соединений.

Таблица 1

Результаты исследования растворимости в системе
 $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C

№№	Состав насыщенного раствора, %		Состав донной фазы, %		Состав соединений
	$\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3$	K_2CO_3	$\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3$	K_2CO_3	
1	—	3,92	64,40	0,14	$\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
2	0,12	6,64	61,32	0,19	
3	0,20	9,04	57,22	3,21	
4	0,44	11,32	64,04	3,50	
5	1,34	16,20	58,12	5,00	
6	1,40	18,52	62,30	5,14	
7	1,62	20,00	45,42	19,80	$\text{K}[\text{Nd}(\text{CO}_3)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
8	2,43	23,54	42,24	21,00	
9	5,12	25,04	44,32	21,54	
10	8,70	27,43	39,00	24,16	$\text{K}_2[\text{Nd}(\text{CO}_3)_{2,5}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
11	12,34	28,33	49,24	21,30	
12	13,54	29,30	43,13	30,73	
13	16,04	30,14	41,04	31,00	
14	19,35	31,72	45,20	31,42	
15	21,40	32,80	40,00	37,32	
16	11,90	34,30	34,32	36,34	$\text{K}_3[\text{Nd}(\text{CO}_3)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$
17	10,84	35,42	37,50	38,40	
18	11,00	37,54	34,60	39,34	
19	11,30	40,12	35,14	40,00	
20	12,52	43,00	32,70	42,34	
21	14,30	46,33	34,20	43,20	
22	15,73	48,52	28,44	45,72	

С целью изучения термической устойчивости выделенных соединений были сняты кривые нагревания на дериватографе системы Ф. Па-

улик, И. Паулик и Л. Эрден в интервале температур 25—1000°C со скоростью нагрева 10 град/мин.

Дериватограммы комплексных карбонатов неодима одноступенчатые и характеризуются в первой стадии при температуре до 250°C потерей всей кристаллизационной воды без разложения соединения. При дальнейшем повышении температуры до 820°C происходит стадийная декарбонизация соли с образованием конечного продукта разложения KNdO_2 .

Таблица 2
Результаты химического анализа твердых фаз, выделенных в системе
 $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3-\text{K}_2\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$

Найдено, %				Вычислено, %				Формулы соединений
K	Nd	CO_3^{2-}	H_2O	K	Nd	CO_3^{2-}	H_2O	
—	51,42	32,50	16,08	—	51,65	32,23	16,12	$\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
9,82	34,84	28,90	26,44	9,50	35,07	29,17	23,26	$\text{K}[\text{Nd}(\text{CO}_3)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
17,20	30,84	32,12	19,00	16,91	31,13	32,44	19,45	$\text{K}_2[\text{Nd}(\text{CO}_3)_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
23,14	35,90	30,32	4,64	29,35	36,10	30,03	4,52	$\text{K}_3[\text{Nd}(\text{CO}_3)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Все карбонатные соединения неодима представляют собой рентгеноаморфные вещества. Остатки, полученные в результате прокаливания соединений до 300°C, показали начало кристаллизации. На рентгенограмме получены линии слабой интенсивности.

Химический анализ остатков, полученных последовательным нагреванием комплексных карбонатов неодима до 820°C, показывает постепенное разложение соединений, сопровождающееся потерей CO_2 . Таким образом, установлено, что карбонат калия вступает во взаимодействие с нормальным карбонатом неодима и в зависимости от концентрации добавляемого карбоната образует разные по составу и свойствам комплексные соединения.

Сопоставляя данные о растворимости карбонатов редкоземельных элементов в карбонатах щелочных металлов, можно увидеть, что в ряду $\text{La}-\text{Lu}$ она заметно увеличивается [4—6].

Полученные данные интересны в практическом отношении, поскольку существенно различная растворимость карбонатов РЗЭ в избытке осадителя дает возможность наметить пути разделения элементов цериевой и иттриевой групп карбонатным методом.

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

Поступило 4.III.1977

ბ. შვარციანი, თ. ღვინთაშვილი, ვ. ნათიძე

$\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3-\text{K}_2\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$ სისტემაში ხსნადობის ხანმოკლე გამოკვლევა

რეზიუმე

სკრინინგ-მეთოდის ხსნადობის მეთოდით შესწავლილია $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3-\text{K}_2\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$ სისტემა 25°C K_2CO_3 -ის კონცენტრაციის ~ 4—50%-ის ფარგლებში. მიღებული მონაცემების მიხედვით აცხადდება გიბს-როზენბომის ხსნადობის მართობა.



დადგენილია, რომ კალიუმის კარბონატი რეაქციაში შედის ნოდუმის ნორმალურ კარბონატთან და წარმოქმნის სხვადასხვა შედგენილობისა და სტრუქტურის კომპლექსურ კარბონატებს: $K[Nd(CO_3)_2] \cdot 6H_2O$, $K_2[Nd(CO_3)_{2.5}] \cdot 5H_2O$ და $K_3[Nd(CO_3)_3] \cdot H_2O$. სკრინინგმაკერის სხივები იზოთერმის ყველა უბანზე იკვეთება იმ წერტილებში, რომლებიც შეესაბამება ნაერთის შედგენილობას.

ნოდუმის ყველა კარბონატული ნაერთი გამოყოფილია ინდივიდუალური სახით და შესწავლილია მათი თერმული მდგრადობა.

მიღებული ნაერთების შედგენილობა დადასტურებულია ქიმიური ანალიზის შედეგებითაც.

N. V. MZAREULISHVILI, E. T. DAVITASHVILI, V. P. NATIDZE

STUDIES OF SOLUBILITY IN THE SYSTEM $Nd_2(CO_3)_3-K_2CO_3-H_2O$

Summary

The method of solubility of Schreinmukers was used to study the system $Nd_2(CO_3)_3-K_2CO_3-H_2O$ at $25^\circ C$ in the concentration range from ~4 to 50% of K_2CO_3 . According to the obtained data the isotherm of solubility was plotted in the triangle diagram of Gibbs—Rosebom.

It was established that potassium carbonate interacts with the normal neodymium carbonate and, depending on the concentration of the added carbonate, forms different by their composition and properties complex compounds: $K[Nd(CO_3)_2] \cdot 6H_2O$; $K_2[Nd(CO_3)_{2.5}] \cdot 5H_2O$ and $K_3[Nd(CO_3)_3] \cdot H_2O$.

Schreinmukers beams intersect in points corresponding to compound compositions on all the portions of the isotherm.

Chemical and thermographic analyses of the isolated complex neodymium salts were made, the results confirmed the above—given compositions of the compounds.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Schreinmukers F. A. H. L. physik. chem., II, 75 (1893).
2. Серебренников В. В. Химия редкоземельных элементов, Изд. Томского университета, 1961.
3. Бабко А. К., Пятницкий И. В. Количественный анализ. Госхимиздат, М., 1956.
4. Мзареулишвили Н. В. Сб. Исследования в области химии комплексных и простых соединений некоторых переходных и редких металлов. Изд. «Мешиереба» Тбилиси, 135 (1970).
5. Мзареулишвили Н. В., Давиташвили Е. Г., Натидзе В. П. Сообщения АН ГССР, 3, 573 (1971).
6. Мзареулишвили Н. В., Давиташвили Е. Г., Натидзе В. П. Сообщения АН ГССР, 3, 601 (1974).



ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.55:547.311.2

Л. Д. ЛЕЖАВА, А. М. СЛАДКОВ, И. М. ГВЕРДЦИТЕЛИ

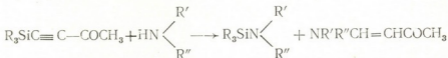
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ α -КРЕМНИЙ- И ГЕРМАНИЙАЦЕТИЛЕНОВЫХ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ С АМИНАМИ

Ранее мы сообщали [1] о синтезе α -кремний- и германийацетиленовых диальдегидов и diketонов, а также о синтезе германийацетиленовых моноальдегидов и монокетонов.

Представляло интерес изучить реакции этих соединений с некоторыми аминами с целью получения полимеров, имеющих, наряду с атомом элемента и ацетиленовой связью в цепи макромолекулы, азотсодержащую группировку.

Известно [2], что в отличие от органических аналогов, которые, благодаря активированию тройной связи за счет сопряжения кратких углерод-углеродных и углерод-кислородных связей, легко вступают в реакции, нуклеофильного присоединения α -кремнийацетиленовые кетоны мало активны к таким реакциям. По-видимому, наложение двух конкурирующих влияний — $d \rightarrow p_{\pi}$ взаимодействия ($\rightarrow \text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}$), с одной стороны, и сопряжения тройной связи с карбонильной группой ($\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}=\text{O}$), с другой, существенно смещают электронную плотность системы в целом и уменьшают реакционную способность ацетиленовой связи элементоорганических кетонов.

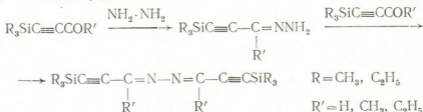
Так, при взаимодействии триалкилсилил- α -ацетиленовых кетонов с метил- и диэтиламиноом вместо ожидаемых продуктов присоединения выделены только продукты, образованию которых, вероятно, предшествует расщепление $\text{Si}-\text{C}$ связи по схеме [3]:



В то же время, при взаимодействии исследуемых кетонов с анилином образуются ожидаемые анилы типа $\text{R}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3$ [3].

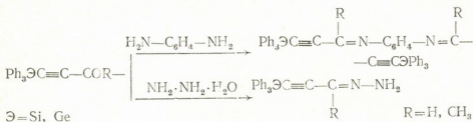


С гидразином кремнийацетиленовые альдегиды и кетоны образуют только соответствующие гидразоны, а в избытке альдегидов и кетонов — азины [4]:



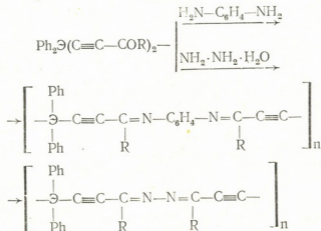
На стадии гидразонов заканчивается и реакция α -кремний- и германий-ацетиленовых кетонов и альдегидов с 2,4-динитрофенилгидразином и 3,5-динитробензоилгидразином, причем попытки провести циклизацию полученных гидразонов в производные пиразола в условиях, обычно применяемых для органических аналогов — нагревание с уксусным ангидридом и уксусной кислотой при 100—130°C, привели лишь к осмолению исходных гидразонов [5].

На примере кремний- и германий-ацетиленовых моноальдегидов и монокетонов мы изучили конденсацию с аминами и установили, что она протекает по карбонильной группе, не затрагивая тройную связь:



Строение синтезированных соединений доказано данными элементного анализа, ИК- и КР-спектров. В ИК-спектрах исчезает интенсивная полоса поглощения при 1680 см^{-1} , соответствующая карбонильной группе, остается полоса поглощения, характерная для связи $\text{C}\equiv\text{C}$ (2140 см^{-1} , спектры КР), наблюдается полоса поглощения при 3430 см^{-1} , относящаяся к валентным колебаниям NH_2 -группы (для гидразонов), а также имеется поглощение при 1580—1600 см^{-1} , что может указывать на наличие связи $\text{C}=\text{N}$.

На основе бифункциональных карбонилсодержащих кремний- и германий-ацетиленовых соединений и *p*-фенилендиамина и гидразингидрата синтезированы полишиффовы основания и полиазины:



представляющие собой порошкообразные вещества темного цвета, растворяющиеся в бензоле, ацетоне с молекулярной массой 3000—4500. Термогравиметрический анализ показал, что выше 280°C наблюдается незначительная потеря в весе.

Некоторые характеристики синтезированных соединений

№	Формула	Т. пл. °C	Выход, %	Найдено, %				Вычислено, %			
				C	H	Э	N	C	H	Э	N
I	$(C_6H_5)_3GeC \equiv C - CH - NH_2$	120—108	13	68,22	4,98	19,00	7,18	67,59	4,88	19,75	7,55
II	$(C_6H_5)_3SiC \equiv C - CH = N - NH$	135—137	40	77,53	5,35	8,55	8,11	77,41	5,22	8,64	8,59
III	$(C_6H_5)_3GeC \equiv C - C(CH_3) = N - NH_2$	100—102	48,5	70,82	5,89	19,23	6,66	71,23	5,14	19,29	7,62
IV	$(C_6H_5)_3SiC \equiv C - C(CH_3) = N - NH_2$	105—109	38	—	—	8,06	7,89	—	—	8,16	8,22
V	$(C_6H_5)_3SiC \equiv C - CH = N - C_6H_5 - N = CH - C \equiv CSi(C_6H_5)_2$	183—185	40	82,00	5,29	7,66	3,54	82,72	5,21	8,02	4,01
IV	$(C_6H_5)_3GeC \equiv C - CH = N - C_6H_5 - N = CH - C \equiv CGe(C_6H_5)_3$	51—61	80	71,65	5,08	16,84	5,88	71,56	4,65	17,50	3,62
VII	$(C_6H_5)_3SiC \equiv C - C(CH_3) = N - C_6H_5 - N = C(CH_3) - C \equiv CSi(C_6H_5)_2$	195—198	35	82,39	5,84	7,29	3,91	82,83	5,56	7,75	3,86
VIII	$(C_6H_5)_3GeC \equiv C - C(CH_3) = N - C_6H_5 - N = C(CH_3) - C \equiv CGe(C_6H_5)_3$	143—162	61	73,60	5,44	17,52	3,71	73,60	4,91	18,40	3,42
IX	$[-Si(C_6H_5)_2C \equiv C - CH = N - N = CH - C \equiv C -]_n$	110—135	65	70,14	5,50	10,36	6,47	67,55	5,04	8,75	8,74
X	$[-Ge(C_6H_5)_2C \equiv C - CH = N - N = CH - C \equiv C -]_n$	до 250 не плавится	75	64,28	3,80	22,73	4,38	65,73	3,64	22,01	7,67
X'	$[-Ge(C_6H_5)_2C \equiv C - C(CH_3) = N - N = CH_2 - C \equiv C -]_n$	72—110	41,3	64,76	4,95	19,92	8,13	67,29	4,51	20,33	7,84
XI	$[-Si(C_6H_5)_2C \equiv C - C(CH_3) = N - N = C(CH_3) - C \equiv C -]_n$	135—145	42	74,06	5,61	8,81	5,64	68,93	5,78	8,06	8,04
XII	$[-Ge(C_6H_5)_2C \equiv C - CH = N - C_6H_5 - N = CH - C \equiv C -]_n$	до 250 не плавится	85	69,15	4,73	16,04	8,24	65,03	4,56	16,46	6,34
XIV	$[-Si(C_6H_5)_2C \equiv C - CH = N - C_6H_5 - N = CH - C \equiv C -]_n$	145—155	52	72,43	4,53	6,52	8,70	72,70	5,08	7,08	7,06
XV	$[-Ge(C_6H_5)_2C \equiv C - C(CH_3) = N - C_6H_5 - N = C(CH_3) - C \equiv C -]_n$	13—120	40	68,17	5,25	15,3	7,87	71,60	5,06	16,60	6,46
XVI	$[-Si(C_6H_5)_2C \equiv C - C(CH_3) = N - C_6H_5 - N = C(CH_3) - C \equiv C -]_n$	130—140	34	68,54	6,18	5,10	9,34	80,27	5,17	7,21	7,24
XVII	$[-Si(CH_3)_2 - C_6H_5 - Si(CH_3)_2 - C \equiv C - C(CH_3) = N - C_6H_5 - N = C(CH_3) - C \equiv C -]_n$	до 250 не плавится	48	66,09	6,45	11,76	8,15	66,50	6,91	12,91	6,46

Конденсация 1-трифенилгермилпропин-1-аля-3 с гидразингидратом.

1 г альдегида (0,0027 моль) в 10 мл абсолютного бензола кипятили в течение 10 часов с 0,14 г (0,0027 моль) гидразингидрата в колбе с насадкой Дина-Старка и обратным холодильником в присутствии небольшого количества *p*-толуолсульфокислоты в атмосфере аргона. По мере нагревания смесь темнела. После отгонки растворителя остаток выкристаллизовался. После перекристаллизации из бензола выделено 0,55 г (выход 53%) белого порошкообразного вещества с т. пл. 120—128°C*. Аналогично получен продукт конденсации 1-трифенилсилилпропин-1-аля-3 с гидразингидратом (II).

Конденсация 1-трифенилгермилбутин-1-она-3 с гидразингидратом.

0,7 г кетона (0,00186 моль) в 10 мл абс. бензола в течение 10 часов кипятили с 0,09 г (0,00186 моль) гидразингидрата в приборе, описанном выше. Получено 0,35 г (выход 48,5% вещества с т. пл. 100—102°C (III).

Аналогично синтезировано соединение (IV).

Взаимодействие 1-трифенилсилилпропин-1-аля-3 с *p*-фенилендиамином.

В четырехгорлую колбу с мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой и насадкой для отгонки растворителя помещали 100 мл абсолютного бензола и доводили до кипения. Затем прибавляли по каплям 0,26 г (0,0024 моль) *p*-ФДА и перемешивали до полного его растворения. После этого прибавляли по каплям 1 г альдегида (0,0048 моль) в 50 мл абсолютного бензола: вода. После отгонки растворителя остаток закристаллизовался. Перекристаллизацией из гексана выделено 0,52 г (выход 40%) порошкообразного вещества желтого цвета с т. пл. 183—185°C (V).

Аналогично получены соединения (VI—VIII).

Поликонденсация бис(пропин-1-аля-3)дифенилсилана с гидразингидратом.

1,4 г альдегида (0,00485 моль), 0,238 г гидразингидрата (0,00485 моль) в 25 мл абсолютного толуола нагревали в течение 20 часов в колбе с насадкой Дина-Старка и обратным холодильником. После отгонки части растворителя высадили гексаном 0,92 г (выход 65%) порошка коричневого цвета. Сушили 3 часа в вакууме (*p*-2 мм рт. ст.) при 110—120°C. Т. разм. 110—135°C (IX).

Аналогично получены соединения (X, XI, XII).

Поликонденсация бис(пропин-1-аль-3)дифенилсилана с *p*-фенилендиамином.

1,63 г альдегида (0,00556 моль), 0,60 г (0,00556 моль) *p*-ФДА в 20 мл абсолютного толуола нагревали в течение 20 часов в приборе, описанном выше. Гексаном высажен 1 г (выход 52%) порошкообразного вещества красновато-кирпичного цвета, который сушили в вакууме (*p*-2 мм рт. ст.) при 110—120°C в течение двух часов. Т. разм. 145—185°C (XIV).

Аналогично синтезированы соединения (XIII, XV, XVI, XVII).

Тбилисский государственный университет.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступило 9.11.1977

*) Данные элементного анализа приведены в таблице.

**α-სილიციუმ- და გერმანიუმაცეტენური აცეტილენური ალდეჰიდებისა და
კეტონების ურთიერთქმედება ამინებთან**

რეზიუმე

შესწავლილია სილიციუმ- და გერმანიუმაცეტილენური მონოკარბონილ-
შემცველი ნაერთების მოქმედება ზოგიერთ ამინთან, კერძოდ p-ფენილენ-
დიამინთან და ჰიდრაზინჰიდრატთან. დადგენილია, რომ განსხვავებით ნახშირ-
ბადის ანალოგებთან, მიერთება მიმდინარეობს არა სამავგ ბმასთან, არამედ
კარბონილის ჯგუფთან შესაბამისი წარმოებულების წარმოქმნით. მიღებული
ნაერთების აგებულება დადგენილია ელემენტური ანალიზით, ი. წ. — და კ. გ.-
სპექტრებით.

ბიფუნქციონალური კარბონილშემცველი სილიციუმ- და გერმანიუმორ-
განული აცეტილენური რიგის ნაერთებისა და p-ფენილენდიამინისა, ჰიდრა-
ზინჰიდრატის საფუძველზე მიღებულია შესაბამისი პოლიმერების ფუძეები და
პოლიაზინები, მათი აგებულება დადგენილია ელემენტური ანალიზით და ი. წ.
სპექტრებით.

მიღებული პოლიმერები კარგად იხსნება ორგანულ გამხსნელებში, თერ-
მომდგრადია 280°-მდე, მოლეკულური მასა უდრის 3000—4500.

L. D. LEZHAVA, A. M. SLADKOV, I. M. GVERDTSITELI

**INTERACTION OF α-SILICON- AND GERMANIUMACETYLENE
ALDEHYDES AND CETONES WITH AMINES**

Summary

Interaction of α-silicon- and germanium acetylene monocarbonyl
containing compounds with some amines, in particular, with p-phenylene,
diamine and hydrazine hydrate was studied. It was found that adding of
amines, unlike carbon analogs, took place not along the triple bond, but
along the carbonyl group with formation of corresponding derivatives.

The structure of the obtained compounds was proved by the data of
element analysis and IR-spectra. Thus, the absorption band, characteristic
for valent vibrations of the carbonyl group, disappears in the IR-spectra
and absorption corresponding to valent vibrations of the triple bond remains.

On the basis of bifunctional carbonyl containing acetylene derivatives
of the elements from the IVb group of the periodic table and p-phenylene-
diamine and hydrazine hydrate the corresponding poly Schiff bases and
polyazines, the structure of which was proved by the data of the element
analysis and IR-spectra, were synthesized.

The obtained polymers are well dissolved in most organic solvents,
they have the molecular masses 3000 to 4500 and are thermally stable to
280°C.

1. Лунёва Л. К., Лежава Л. Д., Коршак В. В., Сладков А. М.
Изв. АН СССР, серия хим, 8, 1890 (1975).
 2. Большедворская Р. Л., Верещагин Л. И. Успехи химии, 42, 511,
(1973).
 3. Шостаковский М. Ф., Комаров Н. В., Пухнаревич В. Б.
ЖОХ, 38, 1172 (1968).
 4. Комаров Н. В., Шестаковский М. Ф., Пухнаревич В. Б.
Ярош О. Г. ЖОХ, 38, 2303 (1968).
 5. Шостаковский М. Ф., Комарова Л. Г., Пухнаревич В. Б.,
Комаров Н. В., Роман В. К. Изв. АН СССР, ОХН, 382 (1964).
-



УДК 547.963.1+541.49

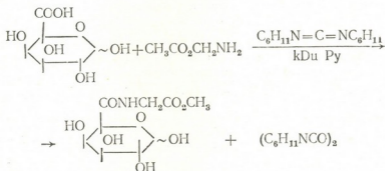
М. Е. ШИШНИАШВИЛИ, Э. Ш. САЛУКВАДЗЕ, М. И. ГОГУАДЗЕ, А. Я. ХОРЛИН

N-ГАЛАКТУРОНОИЛ-ГЛИЦИН — НОВЫЙ КОМПЛЕКСОН ДЛЯ ПОЛИВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Известно, что полиоксикислоты образуют с поливалентными металлами хелатные соединения, обладающие биологической активностью [1—10].

С целью поиска специфических лигандов среди производных уроновых кислот проведена конденсация галактуроновой кислоты с аминокислотами: глицином, аланином, валином и лейцином. Конденсация осуществлялась карбодимидным методом построения пептидной связи. Продукты конденсации изучены на способность образования комплексных соединений с поливалентными металлами.

Конденсация галактуроновой кислоты с эфиром глицина, протекающая по нижеприведенной схеме, осуществлялась согласно методике [11]. Эта же методика использовалась и для конденсации галактуроновой кислоты с другими эфирами аминокислот.



Для полученных продуктов конденсации определены значения R_f в трех системах растворителей: А) н-бутанол—уксусная кислота—вода (4:1:5) Б) н-бутанол—пиридин—вода (6:4:1) и В) н-бутанол—этанол—вода (4:1:5). Использовалась отечественная хроматографическая бумага марки «Б». Выявление пятен проводилось опрыскиванием хроматограмм растворами азотнокислого серебра, нингидрина, анилинофтала и хлор-иод-крахмального реактива, специфичного для пептидной связи.

В таблице 1 приводятся значения R_f метиловых эфиров N-галактуроноил-глицина, -аланина, -лейцина и -валина.

Выделение метилового эфира N-галактуроноил-глицина, его омыление и получение чистого N-галактуроноил-глицина проводилось с соблюдением этапов, указанных в используемом методе [11]. Температура плавления выделенного N-галактуроноил-глицина 150—152°. В

ИК-спектре в вазелиновом масле наблюдалось характерное для сложной эфирной группировки поглощение при 1739 см^{-1} и амидной связи при 1542 см^{-1} и 1646 см^{-1} .

Таблица 1
Значения R_f метиловых эфиров N-галактуроноил-глицина, -аланина, -валина и -лейцина

Наименование эфира	Значения R_f		
	Система А	Система Б	Система В
Метиловый эфир N-галактуроноил-глицина	0,20	0,32	0,22
Метиловый эфир N-галактуроноил-аланина	0,32	0,46	0,30
Метиловый эфир N-галактуроноил-лейцина	0,46	0,56	0,44
Метиловый эфир N-галактуроноил-валина	0,52	0,62	0,52

Методом бумажной хроматографии [12] было показано, что синтезированные соединения образуют растворимые в воде комплексы с железом, никелем, марганцем, медью, алюминием и цинком.

Определением чувствительности обнаружения N-галактуроноил-глицина на хроматограмме солями различных металлов, как описано в [12], дана полуколичественная характеристика комплексообразующей способности к Fe^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} .

В таблице 2 приводятся минимальные концентрации N-галактоноил-глицина, выявляемые на бумажной хроматограмме, на основании которых можно судить о его относительной комплексообразующей способности к изученным металлам.

Таблица 2
Полуколичественные данные комплексообразующей способности N-галактуроноил-глицина к металлам (ммоль 10^{-5})

Наименование	Минимальная концентрация, определяемая солями металлов, ммоль 10^{-5}						
	5,0	5,0	10,0	неуст.	5,0	50,0	Не обнаруживается в конце выше 100
N-галактоноил-глицины	5,0	5,0	10,0	неуст.	5,0	50,0	Не обнаруживается в конце выше 100

Как видно из данных таблицы 2, N-галактуроноил-глицин является лигандом для Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , проявляя в отношении этих металлов высокую комплексообразующую способность.

Способность связывать в комплексе изученные металлы продуктами конденсации галактуроновой кислоты с аланином, лейцином и валином была подтверждена обработкой солями металлов хроматограмм смеси, получаемой в результате соответствующего синтеза. При этом на хроматограмме выявлялись бесцветные пятна с R_f , отвечающие данному продукту конденсации.

N-галактуроноил-глицин был восстановлен боргидридом натрия в водной среде до N-галактоноил-глицина с целью сравнения их комплек-



собразующей способности и биологической активности. Для получения продукта восстановления N-галактоноил-глицина $C_8H_{15}O_8$ вычислено: С—37,94%, Н—5,97%; найдено: С—38,04% Н—6,17%

В ИК-спектре в вазелиновом масле наблюдаются поглощения, характерные для карбоксильной группы при 1721 см^{-1} и амидной группировки при $1558-1627\text{ см}^{-1}$.

Изучение комплексообразующей способности N-галактуроноил-глицина в сравнении с N-галактоноил-глицином, а также биологической активности их хелатов является предметом наших дальнейших исследований.

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

Поступило 7.1.1977

მ. შიშნიაშვილი, მ. სალუკვაძე, მ. გოგუაძე, ა. ხორლინი

გალაქტურონოილ გლიცინი — ახალი კომპლექსონი პოლივალენტური ლითონებისათვის

რეზიუმე

კარბოდიმიდური მეთოდით ჩატარებულია გალაქტურონმეცავას კონდენსაცია გლიცინის, ალანინის, ლეიცინის, ვალინის ეთერებთან. შესწავლილია კონდენსაციის პროდუქტების ძვრადობა ქრომატოგრაფიულ ქალაღზე გამხსნელის სამ სისტემაში და მოყვანილია მათი შედეგები.

ნაჩვენებია, რომ კონდენსაციის პროდუქტები გალაქტურონმეცავისა გლიცინთან, ალანინთან, ლეიცინთან, ვალინთან წარმოადგენენ რკინის, მანგანუმის, სპილენძის, კობალტის, ნიკელის, ალუმინისა და ცინკის ლიგანდებს.

შესწავლილია N-გალაქტურონოილგლიცინის კომპლექსწარმოქმნის უნარიანობა და ნაჩვენებია, რომ მას აქვს იონებთან მაღალი შერჩევითი კომპლექსწარმოქმნის უნარი.

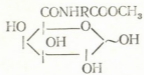
ჩატარებულია ნატრიუმის ბორპირიდით N-გალაქტურონოილგლიცინის აღდგენა N-გალაქტურონოილგლიცინამდე.

M. E. SHISHNIASHVILI, E. Sh. SALUKVADZE, M. I. GOGUADZE, A. Ya. KHORLIN

N-GALACTURONOIL GLYCINE AS A NEW COMPLEXON FOR POLYVALENT METALS

Summary

Carbodiimide method was used for condensation of galacturonic acid with methyl ethers of amino acids: glycine, alanine, leucine and valine. As a result of condensation compounds with the general formula:



were obtained.

Mobility for the obtained compounds was studied on chromatographic paper in three systems of solvents and the values of their R_f were given for each system.

The product of condensation of galacturonic acid with glycine methyl ether, methyl ether of N-galacturonoil glycine, was isolated, the latter was then saponified and reduced to N-galactonoil glycine by sodium boron hydride. IR-spectrum of the reduced product showed absorption characteristic of carboxyl and amide groups.

It was shown that products of galacturonic acid condensation with the above-mentioned amino acids are new ligands of iron, manganese, copper, nickel, aluminium and zinc.

Paper chromatography was used to study the relative complex forming ability of N-galacturonoil glycine and it was found that it showed high complex forming ability with respect to ions: Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} .

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Шиш尼亚швили М. Е., Пирцхалава В. М., Одилавадзе Л. Н., Гиоргадзе Р. Г., Гогоуадзе М. И. Известковый хлороз растений, природа и способы устранения, Кишинев, 66, 1969.
2. Шиш尼亚швили М. Е. Хелаты металлов природных соединений и их применение. Тбилиси, Мецниереба, 3, 1974
4. Цакадае Т. А., Киквадзе Н. А., Кибизаури В. А., Гиоргадзе Р. Г. Труды Ин-та Защиты растений, ГССР 20, 223, 1969.
4. Таргамадзе М. Р., Ошхерели М. П., Джохадзе Н. С. Тр. Ин-та Защиты растений, ГССР, 183, 1969.
5. Дзидзария О. М. Материалы сессии Закавказского совета по координации и/и работ по защите растений, 4, 442, 1969.
6. Мазанашвили Т. Г., Суликашвили И. К., Гиоргадзе Р. Г. Хелаты металлов природных соединений и их применение, Тбилиси, Мецниереба, 81, 1974.
7. Зурабишвили Н. А. Хелаты металлов природных соединений и их применение, Тбилиси, Мецниереба, 104, 1969.
8. Nagi G. Franc. Pat. № 1238747, 1958.
9. Holstein A. G. Us Pat. № 2943100, 1960.
10. Kroll H. US Pat. № 3014026, 1961.
11. Деревицкая В. А., Молодцов Н. В., Кочетков Н. К. Известия АН СССР, 4, 677 (1964)
12. Шиш尼亚швили М. Е., Гогоуадзе М. И., Хорлиа А. Я., ДАН СССР, 189, 791 (1969).



ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 532.613

Т. М. КЕКЕЛИДЗЕ, Ш. М. МИКИАШВИЛИ, Т. И. ДЖИНЧАРАДЗЕ,
 Р. В. ХОМЕРИКИ

МЕЖФАЗНОЕ НАТЯЖЕНИЕ И АДГЕЗИЯ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА СПЛАВА ЖЕЛЕЗО-МАРГАНЕЦ С ОКСИДНЫМИ РАСПЛАВАМИ СИСТЕМ $MnO-CaO-SiO_2$ и $MnO-CaO-SiO_2-Al_2O_3$

В восстановительном процессе плавки ферросплавов укрупнение и скорость осаждения металлических частиц во многом зависят от вязкости шлака и от крупности этих частиц, т. е. первоначального их радиуса. Критический радиус выделившихся частиц при этом определяется величиной межфазного натяжения [1]:

$$r_k = \frac{2\sigma M}{\rho RT \ln \frac{c_1}{c}} \quad (1)$$

Слияние металлических частиц происходит при их встрече, вероятность которой тем больше, чем больше их в единице объема шлака. Количество частиц в единице объема это есть интенсивность выделения восстановленных частиц в объеме шлака (J), также находящаяся в зависимости от межфазного натяжения на границе металл-шлак [2]:

$$J = A e^{-\frac{\Delta Z}{RT}}, \quad (2)$$

где коэффициент A и величина ΔZ как известно [3] равны соответственно

$$A = n' \left(\frac{\sigma_{12}}{KT} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{2V}{9\pi} \right)^{1/3} n \frac{KT}{h}, \quad (3)$$

$$\Delta Z = \frac{1}{3} \frac{\sigma \pi}{\rho^2 R^2 T^2} \cdot \frac{\sigma_{12}^2 M^2}{(\ln c_1/c)^2}. \quad (4)$$

Судя по этим данным, интенсивность хода отдельных процессов в рудовосстановительных ферросплавных электропечах зависит, наряду с некоторыми другими физическими свойствами расплава, и от межфазного натяжения металл-шлак. В этой связи становится необходимым экспериментальное изучение поверхностных свойств ферросплавных шлаков на границе раздела со сплавом с целью разработки более эффективных режимов выплавки ферросплавов.

В настоящей работе изучены межфазное натяжение (σ_{m-p}) и работа адгезии (W_a) на границе раздела жидкого железо-марганцевого сплава с оксидными расплавами систем $MnO-CaO-SiO_2$ и $MnO-$

CaO—SiO₂—Al₂O₃. Оксидные расплавы были получены путем сплавления химически чистых окислов в графитовых тиглях. Расплавы системы MnO—CaO—SiO₂ соответствовали концентрационной области компонентов: 5—75% MnO, 5—55% CaO и 20—50% SiO₂. Замена в них одного компонента другим осуществлялась с интервалом 10%. Расплавы системы MnO—CaO—SiO₂—Al₂O₃ получались путем добавки к исходному расплаву системы MnO—CaO—SiO₂ от 0 до 15% глинозема с интервалом в 5%. В качестве металлической фазы служил железо-марганцевый сплав, полученный из арможелеза, содержащего %: 0,020 C; 0,002 O; 0,018 Si; 0,007 S; 0,005 P, и металлического марганца марки Мр1. Полученный сплав по химическому составу близок к промышленному ферромарганцу и содержит 78,35% марганца, 20,05% железа, остальное — примеси.

Межфазное натяжение и адгезия определялись методом лежащей капли оксидного расплава на поверхности жидкого металла, основанном на измерении краевого угла контакта фаз [4]. Опыты проводили на ранее описанной установке [5], в которой была изменена только конструкция нагревателя. Нагреватель был изготовлен из молибденового листа и имел сводообразную форму. Это давало возможность нагревать исследуемый образец сверху.

Эксперименты проводились следующим образом: в рабочее пространство печи помещалась пластинка железо-марганцевого сплава с отполированной поверхностью и лежащим на ней образцом испытуемого шлакового расплава весом 0,30—0,40 г. После откачки воздуха в рабочее пространство печи напускался инертный газ (очищенный гелий), и печь нагревалась. Вслед за расплавлением шлака начиналось плавление сплава сверху и образовывалась тонкая пленка расплавленного металла.

Во время проведения опытов исследуемые расплавы после расплавления растекались на жидкой поверхности железо-марганцевого сплава. При этом отсутствовало смешение фаз. В связи с отсутствием контактных углов смачивания межфазное натяжение рассчитывалось по методу Антонова [6]:

$$\sigma_{m-p} = \sigma_m - \sigma_p, \quad (5)$$

а адгезия рассчитывалась по уравнению:

$$W_a = \sigma_m + \sigma_p - \sigma_{m-p}. \quad (6)$$

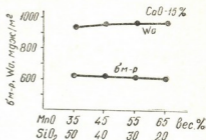
Значения поверхностного натяжения железо-марганцевого сплава (σ_{m-p}) и оксидных расплавов (σ_{p-r}) были определены экспериментально методом большой капли при температуре 1500°C с помощью таблицы, приведенной в работе [7]. Размеры капли, нужные для расчета объема капли и поверхностного натяжения, определялись на негативной фотопленке при помощи большого инструментального микроскопа «Цейсс» с точностью около 2%.

Плотность исследуемого железо-марганцевого сплава при температуре 1500°C составила 7,08 кг/м³, а поверхностное натяжение 1095 мдж/м². Поверхностные натяжения шлаковых расплавов приведены в табл. 1, 2. В этих же таблицах, а также на рис. 1—4 даются результаты определения межфазного натяжения и адгезии на границе раздела жидкого железо-марганцевого сплава с оксидными расплавами систем MnO—CaO—SiO₂ и MnO—CaO—SiO₂—Al₂O₃.

При постоянном содержании в расплавах окиси кальция (15% CaO) и температуре 1500°C замена кремнезема закисью марганца вызывает понижение межфазного натяжения (рис. 1). С увеличением

содержания закиси марганца в расплаве увеличивается и концентрация группировок O—Mn на границе раздела жидких фаз. При этом уменьшается концентрация кремнекислородных группировок. Но следние, слабо удерживаясь на межфазной поверхности, оттапливаются вглубь оксидной фазы. Это явление уменьшает асимметрию силовых полей фаз, вследствие чего межфазное натяжение понижается. Замена кремнезема закисью марганца увеличивает адгезию оксидных расплавов к жидкому железо-марганцевому сплаву (рис. 1).

Рис. 1. Влияние замены кремнезема окисью кальция на межфазное натяжение и адгезию на границе раздела железо-марганцевый сплав — оксидный расплав при 1500°C



Замена закиси марганца окисью кальция при постоянном содержании кремнезема (40% SiO₂) и при температуре 1500°C вызывает увеличение межфазного натяжения и уменьшение работы адгезии (рис. 2). При этом на межфазной границе со стороны оксидной фазы

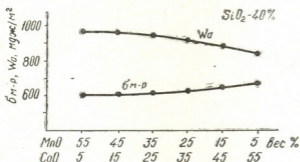
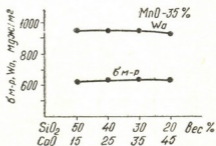


Рис. 2. Влияние замены закиси марганца окисью кальция на межфазное натяжение и адгезию на границе раздела железо-марганцевый сплав—оксидный расплав при 1500°C

увеличивается количество группировок O—Ca за счет уменьшения группировок O—Mn. На границе раздела фаз связи типа [Mn] — (O—Ca) оказываются менее прочными, чем связи [Mn] — (O—Mn), и группировки (O—Mn) — прочнее удерживаются на ней.

Рис. 3. Влияние замены кремнезема окисью кальция на межфазное натяжение и адгезию на границе раздела железо-марганцевый сплав — оксидный расплав при 1500°C



Замена кремнезема окисью кальция при постоянном содержании закиси марганца (35% MnO) и температуре 1500°C вызывает увеличение межфазного натяжения и уменьшение работы адгезии (рис. 3).

Добавка глинозема до 15% к расплаву № 2 (табл. 2 и рис. 4) при температуре 1500°C вызывает понижение межфазного натяжения и увеличение работы адгезии, а в расплаве № 18 наблюдается обратное явление.

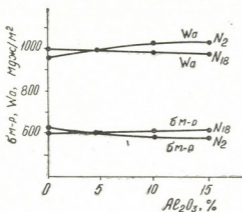


Рис. 4. Влияние добавки глинозема на межфазное натяжение и адгезию на границе раздела железо-марганцевый сплав—оксидный расплав при 1500°C

На основании полученных результатов можно предположить, что связи на границе раздела исследуемых фаз осуществляются, в основном, через кислород оксидной фазы по схеме $[Mn] - (O-Mn)$; $[Mn] - (O-Si)$; $[Mn] - (O-Ca)$ и $[Mn] - O-Al$. В производ-

Таблица 1

Межфазное натяжение и адгезия на границе раздела жидкого железо-марганцевого сплава с расплавами системы $MnO-CaO-SiO_2$ при температуре 1500°C

№№ расплавов	Химический состав,		%	σ_p , мДж/м ²	σ_m , мДж/м ²	σ_{m-p} , мДж/м ²	W_a , мДж/м ²
	MnO	CaO					
1	45	5	50	478		617	956
2	35	15	50	472		623	944
3	25	25	50	458	1095	637	916
4	15	35	50	447		651	891
5	5	45	50	429		666	858
6	55	5	40	483		612	966
7	45	15	40	473		617	956
8	35	25	40	470		625	940
9	25	35	40	457	1035	638	914
10	15	45	40	445		650	880
11	5	55	40	443		653	876
12	65	5	30	489		606	978
13	55	15	30	482		613	964
14	45	25	30	476		619	952
15	35	35	30	469	1059	626	938
16	25	45	30	455		640	910
17	15	55	30	447		648	894
18	75	5	20	493		602	986
19	65	15	20	486		609	972
20	55	25	20	481		614	962
21	45	35	20	473	1095	622	956
22	35	45	20	462		633	924
23	25	55	20	454		641	908



სტვე მარგანცევიქ ფეროსლავოქ კოალესცენცია კოროლკოქ მეტალა ვ პერვიჩნიქ შლაკაქ, გდე სოცრეანიე ჯაკისი მარგანცა ვა სოკოე, ოცევიდნი, ბუდუქ ნეზღაპრიატნიქ იზ-ჯა სრავნიტელიქ ნიჯ-

Таблица 2

Межфазное натяжение и адгезия на границе раздела жидкого железо-марганцевого сплава с расплавами системы $MnO-CaO-SiO_2-Al_2O_3$ при температуре $1500^{\circ}C$

№№ Расплавов	Химический состав, %			Количество добавляемого Al_2O_3 , % от веса расплава	σ_p , мДж/м ²	σ_m , мДж/м ²	σ_{m-p} , мЛж/м ²	W_a мДж/м ²
	MnO	CaO	SiO ₂					
2	35	15	50	—	472	1095	623	944
24				5	493		602	986
25				10	505		592	1006
26				15	513		582	1026
18	75	5	20	—	493	1095	602	986
27				5	491		604	982
28				10	485		610	970
29				15	478		618	955

კოგო ჯნაჩენია მეჯფაზოგო ნატეჟენია. უსლოვია დღე კოალესცენცია კაპელეკ მეტალა ვ შლაკე ულუჯაოუქა ს უველიჩენიე მეჯფაზოგო ნატეჟენია, პო მერე უმენიქიე სოცრეანიე ჯაკისი მარგანცა ვ შლაკე.

Институт металлургии АН ГССР
им. 50-летия СССР

Поступило 4.X.1976

თ. კახალიძე, ზ. მიქიაშვილი, თ. ჯინვარაძე, რ. ხოშორიაძე

შენაღწეოზ რკინა-მანგანუმიქა დე $MnO-CaO-SiO_2$ დე $MnO-CaO-SiO_2-Al_2O_3$ სისტემეზიქ ოქსიდური ნაღწეობეზიქ გავოთფ საჯღვარჯე ფაჯათაშორისი დაჰიმელოზა დე ადჰეზია

რ ე ზ ი მ ე

რკინა-მანგანუმიქა შენაღწეობისა დე $MnO-CaO-SiO_2$ დე $MnO-CaO-SiO_2-Al_2O_3$ სისტემეზიქ ოქსიდური ნაღწეობეზიქ სიმეკრიევე დე ზედაპირული დაჰიმელოზა განსაზღვრულია ექსპერიმენტულად დიდი წვეთის მეთოდით. 1500° ტემპერატურაზე ოქსიდური ნაღწეობეზიქ სიმეკრიევე დე ზედაპირული დაჰიმელოზა შესაბამისად იცვლება ზღვრებში: 2,60-დან 3,57 კჯ/მ²-მდე დე 429-დან 513 მლჯ/მ²-მდე.

თხევადი რკინა-მანგანუმიქა შენაღწეობისა დე თხევადი ოქსიდური ნაღწეობეზიქ გამყოფ ზედაპირზე ფაჯათაშორისი დაჰიმელოზა დე ადჰეზიის მუშაობა შესწავლილია მდებარე წვეთის მეთოდით 1500° ტემპერატურაზე. დადგენილია, რომ ოქსიდური ნაღწეობეზიქ მთლიანად იშლება გამდნარი ლითონის ზედაპირზე, ამიტომ ფაჯათაშორისი დაჰიმელოზა გამოთვლილია ანტონოვის მეთოდით. საეკლევ ნაღწეობეზიქ SiO_2 ზრდის ფაჯათაშორის დაჰიმელოზას დე ამცირებს ადჰეზიის მუშაობას. მეჯევე ნაღწეობეზიქ Al_2O_3 იწვევს ფაჯათაშორის დაჰიმელოზის შემცირებეზიქ ზრდას, ხოლო ფუქე ნაღწეობეზიქ შეიმჩნევა შებ-



რუნებულო მოვლენა. მანგანუმის ქვეყანგი და კალციუმის ყანგი წარმოადგენენ ზედაპირულად აქტიურ კომპონენტებს ფაზათაშორის გამყოფ ზედაპირულ კვლევის შედეგად მიღებული მონაცემების საფუძველზე შეიძლება ვივარაუდოთ, რომ საკვლევი ფაზების გამყოფ საზღვარზე ბმები ძირითადად ოქსიდური ფაზის ყანგბადის ატომით ხორციელდება: [Mn]—(O—Mn), [Mn]—(O—Si), [Mn]—(O—Ca) და [Mn]—(O—Al).

T. M. KEKELIDZE, Sh. M. MIKIASHVILI, T. I. JINCHARADZE, R. V. KHOMERIKI

INTERPHASE TENSION AND ADHESION ON THE INTERFACE ON THE ALLOY IRON-MANGANESE WITH OXIDE MELTS OF THE SYSTEMS MnO—CaO—SiO₂ AND MnO—CaO—SiO₂—Al₂O₃

Summary

Density and surface tension of iron manganese alloy and oxide melts of the systems MnO—CaO—SiO₂ and MnO—CaO—SiO₂—Al₂O₃ were determined experimentally by the large drop method. The density of the studied iron manganese alloy at the temperature of 1500°C is 7.08 Kkg/m³ and the surface tension is 1095 ml j/m². In the studied concentration range for oxide melts they vary within 2.60 to 3.57 Kkg/m³ and from 429 to 513 ml j/m², respectively.

Interphase tension and adhesion work on the interface of liquid iron manganese alloy with liquid oxide melts were studied by the large drop method at the temperature of 1500°C. It was found that all studied oxide melts flow on the surface of a metallic melt and therefore interphase tension was calculated by Antonov's method. In the studied melts silica increases interphase tension and reduces adhesion work. Silica in acid melts reduces interphase tension and increases adhesion work, in basic melts the opposite phenomenon is observed. On the basis of the obtained data we may assume that bonds on the interface of the studied phases are realized, in the main, by oxygen of oxide phase by the scheme /Mn/—(O—Mn), /Mn/—(O—Si), /Mn/—(O—Ca) and /Mn/—(O—Al).

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Кройт Г. Р. Наука о коллоидах, т. I, ИЛ (1955).
2. Агеев П. Я. Сталь, № 6 (1947).
3. Попель С. И. Физико-химические основы производства стали, изд. Наука, М. (1964).
4. Микиашвили Ш. М., Гогиберидзе Ю. М. Сообщения АН ГССР, т. XXXVIII, № 3 (1965).
5. Гогиберидзе Ю. М., Джинчарадзе Т. И., Микиашвили Ш. М. Сб. Поверхностные явления в расплавах, Киев (1968).
6. Адам Н. К. Физика и химия поверхностей, Гостехиздат, М.-Л. (1947).
7. Иващенко Ю. Н., Богатыренко Б. Б., Еременко Н. В. Сб. Поверхностные явления в расплавах и процессах порошковой металлургии, Киев, Изд. АН УССР (1963).

УДК 546.631

В. Д. ЭРИСТАВИ, Л. Л. КАШАКАШВИЛИ

О ДИНАМИКЕ СОРБЦИИ КАТИОНОВ СКАНДИЯ, ИТТРИЯ И ЛАНТАНА НА АНИОНИТАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ КАРБОНАТ-ИОНОМ

Ранее методом фронтального анализа изучалась динамика осадочной сорбции катионов Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} на анионитах АВ-17, АВ-16 и ЭДЭ-10, в CO_3 -форме в зависимости от высоты слоя сорбента, скорости потока раствора и его концентрации [1].

В данном сообщении приводятся результаты исследования динамики сорбции катионов Sc^{3+} , Y^{3+} и La^{3+} в зависимости от высоты слоя сорбента.

Методика эксперимента была следующей: через сорбционные колонки диаметром 1,6 см, заполненные анионитом, со скоростью фильтрации 5 мл/мин пропускали растворы с концентрацией 0,2 мг/мл по одному из вышеперечисленных катионов. Величина pH во всех случаях была равна 2,5. Строили выходные кривые сорбции путем отбора фракций по 10 мл на выходе из колонки и их анализа на содержание изучаемого элемента. Определение иттрия, скандия и лантана проводили фотометрическими методами [2, 3].

На рис. 1 в качестве примера приведены выходные кривые сорбции скандия на карбонатных формах анионитов АВ-16, АВ-17 и ЭДЭ-10.

Предварительными экспериментами было установлено [4], что изотермы сорбции для изученных систем имеют выпуклый характер и подчиняются уравнению Лэнгмюра. В соответствии с теорией динамики осадочной сорбции [5] в случае выпуклой изотермы должен формироваться стационарный фронт сорбируемого вещества, перемещающийся по колонке со скоростью

$$v = \frac{u}{1 + \frac{q^{20}}{C_{10} + C_{20}}}, \quad (1)$$

где u — линейная скорость потока; C_{10} и C_{20} — концентрация раствора по H^+ -ионам и ионам сорбируемого металла; q^{20} — емкость сорбента по ионам металла.

Анализ выходных кривых показывает более сложные закономерности динамики сорбции. Стационарный фронт, как правило, не устанавливается.

Наблюдается стационарное перемещение не всего фронта, а лишь некоторых его концентрационных точек, расположенных в области

относительно малых величин C/C_0 . При C/C_0 , близких к единице, фронт в всех случаях размывается.

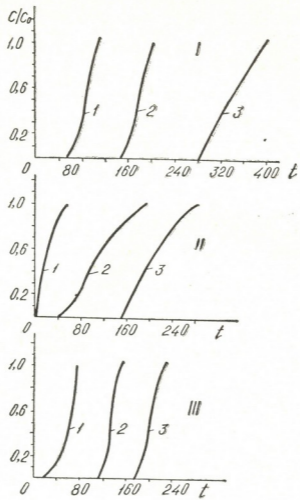


Рис. 1. Выходные кривые сорбции катионов скандия на карбонатных формах анионитов АВ — 17 (I), АВ — 16 (II) и ЭДЭ — 10 (III) при различной высоте слоя сорбента (l, см). C_0 и C — содержание скандия в исходном растворе и во фракции фильтрата, мг; t — время прохождения фильтрата, мин; 1 — $l=4,5$ см; 2 — $l=9$ см; 3 — $l=15$ см

По выходным кривым сорбции скандия, иттрия и лантана на анионитах в CO_3 -форме для определения скорости движения стационарных участков концентрационных динамических фронтов нами строился график зависимости времени появления на выходе колонки определенной концентрационной точки выходной кривой ($C/C_0=0,1; 0,2; 0,3; 0,4$) от длины колонки. На рис. 2 в качестве примера приводятся данные зависимости для случая сорбции скандия на анионитах АВ-17, АВ-16 и ЭДЭ-10.

На рис. 2 видно, что тангенс угла наклона прямых к оси абсцисс есть ни что иное, как скорость движения концентрационного фронта.



Найденные таким образом скорости движения стационарных участков концентрационных динамических фронтов (v_1) приведены в таблице, где для сравнения даются также теоретические скорости движения фронтов (v_2), рассчитанные по формуле (1).

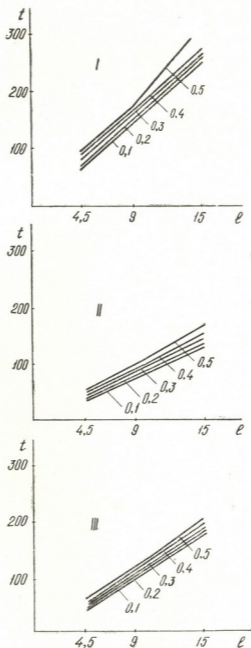


Рис. 2. График скорости движения стационарных участков концентрационных динамических фронтов сорбции катионов скандия на анионитах АВ—17 (I), АВ—16 (II) и ЭДЭ—10 (III) в CO_3 -форме

Как видно из таблицы, порядок этих величин совпадает. Это позволяет сделать заключение, что стационарный участок фронта катионов скандия, иттрия и лантана на анионитах в карбонатной форме



Таблица 1

Анионит	v_1	v_2
AB-17	0,06	0,07
AB-16	0,10	0,09
ЭДЭ-10	0,08	0,11

Более сложные закономерности динамики осадочной сорбции в изученных системах по сравнению с предсказываемыми теорией обусловлены, очевидно, гидролизом иона—осадителя в фазе сорбента.

Грузинский политехнический институт
им. В. И. Ленина

Поступило 2.XII.1978

მ. მინთავი, ლ. მახარაშვილი

საანალიზის, იტრიუმისა და ლანთანის კატიონების სორბციის დინამიკა კარბონატ-იონით მოდიფიცირებულ AB-17, AB-16 და ЭДЭ-10 ანიონიტებზე

რეზიუმე

ფრონტალური ანალიზის მეთოდის საშუალებით შესწავლილია სკანდიუმის, იტრიუმისა და ლანთანის კატიონების სორბციის დინამიკა კარბონატ-იონით მოდიფიცირებულ AB-17, AB-16 და ЭДЭ-10 ანიონიტებზე სორბენტის ფენის სხვადასხვა სიმაღლეზე (1=4,5 სმ, 9 სმ, 15 სმ).

ამ ელემენტების სორბციის გამოსავალი მრუდების ანალიზმა გვიჩვენა, რომ როგორც წესი სტაციონარული ფრონტი არ მყარდება. შეიმჩნევა სტაციონარული გადაადგილება არა მთელი ფრონტისა, არამედ მისი მხოლოდ ზოგიერთი კონცენტრაციული წერტილებისა, რომლებიც მოთავსებული არიან შედარებით მცირე C/C_0 -ის ფარგლებში. როდესაც C/C_0 -ის მნიშვნელობა ერთს უახლოვდება, ფრონტები ყველა შემთხვევაში გადაირეცებიან.

თეორიულად გამოანგარიშებულია ანიონიტების AB-17, AB-16 და ЭДЭ-10 კარბონატულ ფორმაზე სკანდიუმის, იტრიუმისა და ლანთანის სორბციის ფრონტის გადაადგილების სიჩქარეები და ექსპერიმენტულად განსაზღვრულია კონცენტრაციული დინამიკური ფრონტების სტაციონარული უბნების გადაადგილების სიჩქარეები.

დადგენილია, რომ ფრონტის სტაციონარული უბანი მოძრაობს სიჩქარით, რომელიც თეორიულს უახლოვდება.

მეტალთა კატიონების სორბციის დინამიკის უფრო რთული კანონზომიერებანი კარბონატულ ფორმაში მყოფ ანიონიტებზე თეორიით მოცემულთან შედარებით, განპირობებულია, ალბათ, დამლექავი იონის ჰიდროლიზით სორბენტის ფაზაში.

DYNAMICS OF SORPTION OF SCANDIUM, YTTRIUM AND
 LANTHANUM CATIONS ON ANIONITES MODIFIED BY
 CARBONATE ION

Summary

The method of frontal analysis was used to study dynamics of sorption of scandium, yttrium and lanthanum cations on anionites AB-17, AB-16 and EDE-10 modified by carbonate ion at different height of sorbent layer ($l=4.5$ cm; 9 cm; 15 cm).

The analysis of the yield curves of these element sorptions showed that the stationary front, as a rule, is not set in. Stationary motion not of the whole front, but of only some of its concentration points, in the region of relatively small values of C/C_0 is observed. At C/C_0 close to unity fronts spread in all the cases.

Velocities of motion of fronts of scandium, yttrium and lanthanum on carbonate forms of anionites AB-17, AB-16 and EDE-10 were calculated theoretically and the velocities of motion of stationary portions of concentration dynamic fronts were determined experimentally.

It was found that a stationary portion of the front moves with the velocity close to the theoretical one.

More complicated regularities of dynamics of metal sorption on anionites in carbonate form in comparison with those predicted by the theory are, obviously, caused by hydrolysis of ionprecipitant in sorbent phase.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Эристави В. Д., Голубев В. С., Ольшанова К. М., Кекелия Р. А., Мгалоблишвили М. Г. Труды ГПИ им. В. И. Ленина, № 3 (167), 40 — 43 (1974).
2. Бусев А. И., Типцова В. Г., Иванов В. М. Практическое руководство по аналитической химии редких элементов. Изд. «Химия», М., 1966.
3. Спицын П. К., Суриц И. Г. ЖАХ, том XXX, вып. 2 (1975).
4. Кашакашвили Л. Л., Данелия А. Г., Вардишвили М. А., Эристави В. Д. Труды ГПИ им. В. И. Ленина, 4 (177), (1975).
5. Эристави В. Д. Автореферат докторской диссертации. Тбилиси, 1974.



УДК 536 7/546.659

И. С. ОМИАДЗЕ, А. А. НАДИРАДЗЕ, Г. Г. ГВЕЛЕСИАНИ

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
 ВОЛЬФРАМАТОВ САМАРИЯ**

Вольфраматы самария, как и все редкоземельные вольфраматы, характеризуются высокими керамическими свойствами [1—4] и являются перспективными материалами для применения в лазерной технике и высокотемпературной электронике [5—8]. В связи с этим большой интерес представляет изучение термодинамических свойств соединений, образующихся в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{—WO}_3$.

В настоящей работе была поставлена задача экспериментального исследования энергии Гиббса вольфраматов самария методом э.д.с. с твердым оксидным электролитом.

По данным работы [3] оксид самария образует с вольфрамовым ангидридом соединения состава $\text{Sm}_6\text{WO}_{12}$, $\text{Sm}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$, Sm_2WO_6 , $\text{Sm}_2\text{W}_2\text{O}_9$ и $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$. Эти вещества получены нами прямым синтезом из Sm_2O_3 (марки "СпО-3") и WO_3 (марки "ХЧ") по методу, описанному в [3, 9]. Результаты химических анализов синтезированных вольфраматов хорошо совпадают с их стехиометрией (таблица 1). Удовлетворительно согласуются также с данными [2, 3] рассчитанные на основании рентгенографических измерений межплоскостные расстояния $\text{Sm}_6\text{WO}_{12}$, $\text{Sm}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$, Sm_2WO_6 , $\text{Sm}_2\text{W}_2\text{O}_9$ и $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$.

Таблица 1
 Химический состав вольфраматов самария

Соединение	Содержание Sm и W, вес. %			
	по стехиометрии		по данным хим. анализа	
	Sm	W	Sm	W
$\text{Sm}_6\text{WO}_{12}$	70,60	14,38	70,89	14,11
$\text{Sm}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$	62,50	21,83	62,72	21,35
Sm_2WO_6	51,80	31,66	52,21	31,56
$\text{Sm}_2\text{W}_2\text{O}_9$	37,02	45,26	37,08	41,05
$\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$	28,80	52,81	28,97	52,49

Для проведения опытов были составлены концентрационные относительно кислорода электрохимические ячейки:

$\text{Pt} \text{Sm}_2\text{O}_3$,	$\text{Sm}_6\text{WO}_{12}$,	$\text{W} \text{O}^{2-} \text{Fe}_{0,95}\text{O}$,	$\text{Fe} \text{Pt}$	I
$\text{Pt} \text{Sm}_6\text{WO}_{12}$,	$\text{Sm}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$,	$\text{W} \text{O}^{2-} \text{Fe}_{0,95}\text{O}$,	$\text{Fe} \text{Pt}$	II
$\text{Pt} \text{Sm}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$,	Sm_2WO_6 ,	$\text{W} \text{O}^{2-} \text{Fe}_{0,95}\text{O}$,	$\text{Fe} \text{Pt}$	III
$\text{Pt} \text{Sm}_2\text{W}_2\text{O}_9$,	Sm_2WO_6 ,	$\text{W} \text{O}^{2-} \text{Fe}_{0,95}\text{O}$,	$\text{Fe} \text{Pt}$	IV
$\text{Pt} \text{Sm}_2\text{W}_2\text{O}_9$,	$\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$,	$\text{W} \text{O}^{2-} \text{Fe}_{0,95}\text{O}$,	$\text{Fe} \text{Pt}$	V



Измеренные величины э. д. с. ячеек I-V

Таблица 2
ЭЛЕКТРОФИЗИОЛОГИЯ

Т,к	Е, в	Выдержка, час		Т,к	Е, в	Выдержка, час	
		Т _{пост.}	Е _{пост.}			Т _{пост.}	Е _{пост.}
1	2	3	4	1	2	3	4

Ячейка I

1142	0,3126	7,5	2,0	1264	0,2008	4,5	4,5
1151	0,3110	11,50	2,5	1265	0,2880	3,0	3,0
1165	0,3088	5,0	2,5	1268	0,3000	2,5	2,5
1181	0,3070	3,0	2,0	1276	0,2988	9,0	6,5
1194	0,3079	3,5	2,0	1279	0,3003	3,5	2,5
1196	0,3055	4,5	2,5	1284	0,3010	4,5	2,5
1211	0,3049	9,5	2,0	1288	0,2998	3,0	2,0
1218	0,3052	3,0	2,5	1311	0,2988	3,5	2,5
1223	0,3050	8,5	5,5	1318	0,2992	4,0	2,5
1232	0,3057	2,5	2,0	1326	0,2991	3,5	2,0
1235	0,3080	3,0	2,5	1341	0,2968	5,0	2,5
1240	0,3033	4,0	2,5	1347	0,2972	2,0	2,0
1243	0,3053	2,5	2,5	1352	0,2954	2,5	2,5
1243	0,3029	4,5	2,5	1362	0,2956	2,5	2,0
1244	0,3060	2,5	2,0	1370	0,2935	3,0	2,0
1249	0,3031	3,0	2,0	1403	0,2929	2,5	2,5
1252	0,3027	2,5	2,5	1408	0,2932	2,5	2,0
1254	0,3020	5,0	5,0				

Ячейка II

1134	0,1880	12,0	2,5	1263	0,1726	2,5	2,0
1142	0,1856	9,5	2,5	1268	0,1651	3,0	2,5
1152	0,1848	4,0	2,5	1272	0,1723	3,5	2,0
1156	0,1851	2,0	2,0	1286	0,1689	4,0	2,5
1159	0,1807	6,5	2,0	1293	0,1698	2,5	2,5
1175	0,1829	3,5	2,5	1312	0,1697	3,0	2,5
1183	0,1820	5,5	2,5	1320	0,1690	3,0	2,5
1184	0,1805	4,0	2,0	1329	0,1381	2,5	2,5
1186	0,1815	3,0	2,5	1337	0,1657	3,5	2,5
1197	0,1800	2,5	2,5	1344	0,1680	4,5	3,5
1202	0,1803	4,0	3,5	1352	0,1639	4,0	3,0
1212	0,1801	4,5	2,5	1378	0,1651	2,5	2,5
1223	0,1783	5,0	2,5	1396	0,1630	2,0	2,0
1231	0,1759	6,5	2,5	1407	0,1600	2,5	2,0
1256	0,1737	3,5	2,0	1418	0,1605	3,0	2,5
1260	0,1740	4,5	2,5				

Ячейка III

1116	0,1769	10,5	2,5	1262	0,1677	2,0	2,0
1134	0,1729	8,0	3,0	1273	0,1665	3,5	2,5
1136	0,1749	9,5	2,0	1281	0,1647	3,0	2,5
1147	0,1755	6,5	2,5	1286	0,1663	2,5	2,5
1156	0,1730	7,0	2,5	1293	0,1642	2,5	2,5
1165	0,1726	8,5	3,5	1320	0,1603	3,0	2,0
1183	0,1725	12,5	2,0	1330	0,1597	2,5	2,5
1195	0,1704	5,0	2,0	1340	0,1594	2,5	2,0
1200	0,1713	6,5	2,5	1356	0,1621	3,0	2,0
1211	0,1715	4,5	2,5	1365	0,1593	3,0	2,5
1218	0,1704	5,5	2,5	1374	0,1609	2,5	2,5
1224	0,1695	7,0	3,0	1378	0,1575	2,5	2,0
1238	0,1661	3,0	2,0	1389	0,1572	2,0	2,0
1240	0,1708	3,5	2,5	1410	0,1560	2,5	2,5
1249	0,1650	2,5	2,5				

1	2	3	4	1	2	3	4
Ячейка IV							
1117	0,0515	7,5	3,5	1192	0,0414	3,0	2,0
1126	0,0500	6,5	3,0	1196	0,0464	3,0	2,5
1134	0,0504	5,0	2,5	1205	0,0434	9,5	7,0
1138	0,0507	7,0	2,5	1209	0,0452	2,5	2,5
2143	0,0501	3,5	2,5	1215	0,0461	3,5	3,0
1148	0,0492	3,0	2,0	1226	0,0455	3,0	3,0
1152	0,0450	4,5	2,5	1232	0,0460	2,5	2,5
1157	0,0475	3,5	2,5	1237	0,0445	2,5	2,0
1161	0,0442	4,0	2,5	1240	0,0441	3,0	2,5
1166	0,0457	4,0	2,0	1246	0,0446	3,0	3,0
1170	0,0438	3,0	2,5	1249	0,0417	2,5	2,5
1174	0,0463	10,5	2,5	1253	0,0401	2,0	2,0
1183	0,0483	3,5	2,5	1263	0,0438	2,5	2,0
1189	0,0419	3,5	3,0	1268	0,0405	2,5	2,5
Ячейка V							
1011	0,0164	6,0	2,5	1093	0,0101	3,5	2,5
1024	0,0153	3,5	2,0	1099	0,0098	3,0	3,0
1036	0,0135	5,5	2,5	1103	0,0094	4,0	2,5
1038	0,0136	3,0	2,5	1107	0,0093	3,5	2,5
1048	0,0142	4,0	2,0	1112	0,0086	2,5	2,5
1052	0,0141	7,0	2,5	1116	0,0086	3,0	2,0
1064	0,0137	4,5	2,5	1124	0,0082	4,5	4,0
1068	0,0119	12,0	3,0	1135	0,0072	3,5	2,5
1076	0,0103	3,0	2,5	1151	0,0080	2,0	2,0
1080	0,0114	6,0	2,0	1164	0,0069	2,5	2,5
1085	0,0104	9,5	2,5	1177	0,0075	3,5	3,5
1087	0,0120	8,5	3,0	1192	0,0066	2,5	2,5

В качестве твердого электролита применялся стабилизированный оксидами кальция или лантана ThO_2 [10]; электродом сравнения служил твердый раствор железа в вюстите [11]. Исследуемый электрод готовился из механической смеси вольфрама, оксида самария и соответствующих вольфраматов согласно составу ячеек I-V.

Таблица 3

Термодинамические свойства вольфраматов самария

Соединение	$-\Delta\bar{H}_{298}^{\circ}$ Дж/моль		S_{298}° дж/град·моль
	Образование из простых веществ	Образование из оксидов	
$\text{Sm}_6\text{WO}_{12}$	$6530,3 \pm 10,0$	$212,5 \pm 8,0$	$541,0 \pm 8,4$
$\text{Sm}_{14}\text{W}_2\text{O}_{33}$	$16840,0 \pm 28,9$	$734,7 \pm 28,5$	$1416,3 \pm 29,7$
Sm_2WO_6	$2812,5 \pm 9,2$	$159,4 \pm 6,7$	$237,7 \pm 7,1$
$\text{Sm}_2\text{W}_2\text{O}_9$	$3660,0 \pm 16,3$	$186,6 \pm 15,9$	$307,9 \pm 15,5$
$\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$	$4512,4 \pm 18,4$	$200,0 \pm 18,4$	$391,6 \pm 18,4$

Стабильность фазового состава исследуемых электродов контролировалась их рентгенофазовыми анализами до и после длительного (~ 200 час) прокалывания при температуре $1050-1100^\circ\text{C}$ в вакуированных кварцевых ампулах; в свободное пространство между ампула-

ми помещался геттер (Ta). Результаты этих анализов подтвердили возможность применения ячеек I-V для электрохимических измерений.

Опыты проводились на установке, аналогичной описанной в работе [12], в условиях вакуума $2 \div 5 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. Устойчивые значения э.д.с. в зависимости от исследуемой ячейки и температуры выдержки достигались за несколько часов (таблица 2) и характеризовались малым разбросом точек, взятых при повышении и понижении температуры (рис. 1).

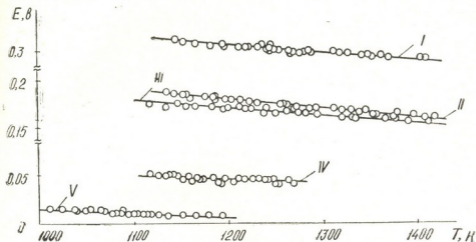


Рис. 1. Зависимость э. д. с. ячеек I—V от температуры

Экспериментальные данные были обработаны методом наименьших квадратов в линейном приближении

$$E (\pm t_{0.05} \cdot S_E) = a (\pm t_{0.05} \cdot \alpha) + (\pm t_{0.05} \cdot \beta)$$

где $t_{0.05}$ —критерий Стьюдента 95% вероятности;

S_E —средняя квадратичная ошибка в измеренных значениях E ;

α и β —средние квадратичные ошибки в коэффициентах a и b .

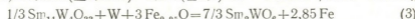
Для соответствующих токообразующих процессов ячеек I—V составлены уравнения:



$$E (\pm 0,0039) = 0,4138 (\pm 0,0124) - 8,827 (\pm 1,0) \cdot 10^{-5} \cdot T \text{ вольт } / 1142 - 1408 \text{ K/}$$



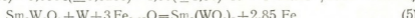
$$E (\pm 0,0032) = 0,2941 (\pm 0,0086) - 9,528 (\pm 0,7) \cdot 10^{-5} \cdot T \text{ вольт } / 1134 - 1418 \text{ K/}$$



$$E (\pm 0,0035) = 0,2667 (\pm 0,0097) - 7,94 (\pm 0,8) \cdot 10^{-5} \cdot T \text{ вольт } / 1116 - 1410 \text{ K/}$$



$$E (\pm 0,0046) = 0,0934 (\pm 0,0230) - 4,00 (\pm 1,93) \cdot 10^{-5} \cdot T \text{ вольт } / 1117 - 1268 \text{ K/}$$



$$E (\pm 0,0019) = 0,0698 (\pm 0,0091) - 5,405 (\pm 0,8) \cdot 10^{-5} \cdot T \text{ вольт } / 1011 - 1192 \text{ K/}$$

Исходя из этих данных, по закону Гесса для следующих реакций получены:



$$7 \text{Sm}_2\text{O}_3 + 4 \text{W} + 12 \text{Fe}_{0,95}\text{O} = \text{Sm}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33} + 11,40 \text{Fe} \quad (6)$$

$$E(\pm 0,0145) = 1,4557(\pm 0,0433) - 36,48(\pm 3,5) \cdot 10^{-5} \cdot T \text{ вольт} / 1142 - 1408 \text{ K/}$$

$$\text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{W} + 3 \text{Fe}_{0,95}\text{O} = \text{Sm}_2\text{WO}_6 + 2,85 \text{Fe} \quad (7)$$

$$E(\pm 0,0036) = 0,3222(\pm 0,0103) - 8,61(\pm 0,86) \cdot 10^{-5} \cdot T \text{ вольт} / 1142 - 1408 \text{ K/}$$

$$\text{Sm}_2\text{O}_3 + 2 \text{W} + 6 \text{Fe}_{0,95}\text{O} = \text{Sm}_2\text{W}_2\text{O}_9 + 5,70 \text{Fe} \quad (8)$$

$$E(\pm 0,0058) = 0,4156(\pm 0,0252) - 12,61(\pm 2,11) \cdot 10^{-5} \cdot T \text{ вольт} / 1142 - 1268 \text{ K/}$$

$$\text{Sm}_2\text{O}_3 + 3 \text{W} + 9 \text{Fe}_{0,95}\text{O} = \text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3 + 8,55 \text{Fe} \quad (9)$$

$$E(\pm 0,0061) = 0,4854(\pm 0,0268) - 18,02(\pm 2,23) \cdot 10^{-5} \cdot T \text{ вольт} / 1142 - 1192 \text{ K/}$$

Используя зависимость $\Delta G = -nF E$ и соответствующие уравнения $E = f(T)$ для реакций (1), (6)–(9) находим

$$\Delta G(\pm 2260) = -239580(\pm 7180) + 51,13(\pm 5,77) \cdot T \text{ Дж,} / 1142 - 1408 \text{ K/} \quad (10)$$

$$\Delta G(\pm 8410) = -880480(\pm 25060) + 211,21(\pm 20,25) \cdot T \text{ Дж,} / 1142 - 1408 \text{ K/} \quad (11)$$

$$\Delta G(\pm 2090) = -186560,5960 + 49,83(\pm 4,98) \cdot T \text{ Дж,} / 1142 - 1408 \text{ K/} \quad (12)$$

$$\Delta G(\pm 3350) = -240620(\pm 14600) + 73,01(\pm 12,22) \cdot T \text{ Дж,} / 1142 - 1268 \text{ K/} \quad (13)$$

$$\Delta G(\pm 3510) = -281040(\pm 15520) + 104,35(\pm 12,93) \cdot T \text{ Дж,} / 1142 - 1192 \text{ K/} \quad (14)$$

По уравнениям (10)–(14) и ΔG_r реакции окисления железа ($0,95 \text{Fe} + 1/2\text{O}_2 = \text{Fe}_{0,95}\text{O}$)

$$\Delta G(\pm 170) = -264805(\pm 1088) + 65,90(\pm 0,80) \cdot T \quad / 1000 - 1600 \text{ K/} \quad / 13/$$

для процесса образования исследуемых вольфраматов из оксида самария, вольфрама и кислорода получаем:

$$3 \text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{W} + 1,5 \text{O}_2 = \text{Sm}_6\text{WO}_{12}$$

$$\Delta G(\pm 2340) = -1033990(\pm 7910) + 248,82(\pm 6,23) \cdot T \text{ Дж/моль} / 1142 - 1408 \text{ K/} \quad (15)$$

$$7 \text{Sm}_2\text{O}_3 + 4 \text{W} + 6 \text{O}_2 = \text{Sm}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$$

$$\Delta G(\pm 8660) = -4020490(\pm 13140) + 1001,98(\pm 22,38) \cdot T \text{ Дж/моль} / 1142 - 1408 \text{ K/} \quad (16)$$

$$\text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{W} + 1,5 \text{O}_2 = \text{Sm}_2\text{WO}_6$$

$$\Delta G(\pm 2130) = -980980(\pm 6780) + 247,53(\pm 5,52) \cdot T \text{ Дж/моль} / 1142 - 1408 \text{ K/} \quad (17)$$

$$\text{Sm}_2\text{O}_3 + 2 \text{W} + 3 \text{O}_2 = \text{Sm}_2\text{W}_2\text{O}_9$$

$$\Delta G(\pm 3550) = -1829450(\pm 15080) + 468,40(\pm 13,10) \cdot T \text{ Дж/моль} / 1142 - 1268 \text{ K/} \quad (18)$$

$$\text{Sm}_2\text{O}_3 + 3 \text{W} + 4,5 \text{O}_2 = \text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$$

$$\Delta G(\pm 3810) = -2664290(\pm 18330) + 697,43(\pm 14,77) \cdot T \text{ Дж/моль} / 1142 - 1192 \text{ K/} \quad (19)$$

Комбинируя уравнениями (15)–(19) и температурной зависимостью свободной энергии Гиббса для окисления самария,

$$2 \text{Sm}_\alpha + 1,5 \text{O}_2 = \text{Sm}_\alpha\text{O}_3$$

$$\Delta G(\pm 2590) = -1847950(\pm 2010) + 336,35(\pm 3,85) \cdot T \text{ Дж/моль} / 298 - 1190 \text{ K/},$$

$$2 \text{Sm}_\beta + 1,5 \text{O}_2 = \text{Sm}_\beta\text{O}_3$$

$$\Delta G(\pm 2590) = -1831460(\pm 2010) + 322,50(\pm 3,85) \cdot T \text{ Дж/моль} / 1190 - 1345 \text{ K/},$$

которые рассчитаны нами по данным [14–17], для реакций образования $\text{Sm}_6\text{WO}_{12}$, $\text{Sm}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$, Sm_2WO_6 , $\text{Sm}_2\text{W}_2\text{O}_9$ и $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$ из простых веществ находим:



$$\Delta G(\pm 8120) = -6528380(\pm 9960) + 1216,29(\pm 13,18) \cdot T \text{ Дж/моль} \\ /1190 - 1345 \text{ K/ (20)}$$



$$\Delta G(\pm 20130) = -16840730(\pm 19290) + 3259,50(\pm 35,02) \cdot T \text{ Дж/моль} \\ /1190 - 1345 \text{ K/ (21)}$$



$$\Delta G(\pm 3350) = -2812490(\pm 9200) + 570,03(\pm 6,74) \cdot T \text{ Дж/моль} \\ /1190 - 1345 \text{ K/ (22)}$$



$$\Delta G(\pm 4390) = -3660920(\pm 16110) + 790,90(\pm 13,64) \cdot T \text{ Дж/моль} \\ /1190 - 1345 \text{ K/ (23)}$$



$$\Delta G(\pm 4600) = -4512230(\pm 18410) + 1033,78(\pm 15,27) \cdot T \text{ Дж/моль} \\ /1142 - 1190 \text{ K/ (24)}$$

Использование уравнений (15)—(19) и $\Delta G = f(T)$ реакций окисления вольфрама ($\text{W} + 1,5 \text{O}_2 = \text{WO}_3$)

$\Delta G(\pm 3430) = -821490(\pm 840) + 236,77(\pm 2,51) \cdot T \text{ Дж/моль} /1050 - 1745 \text{ K/}$
рассчитанное по данным [14, 18, 19] дает температурную зависимость свободной энергии образования вольфраматов самария из оксидов:



$$\Delta G(\pm 4270) = -212510(\pm 7950) + 12,05(\pm 6,69) \cdot T \text{ Дж/моль} \\ /1142 - 1408 \text{ K/ (25)}$$



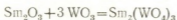
$$\Delta G(\pm 16190) = -734540(\pm 28450) + 54,89(\pm 24,52) \cdot T \text{ Дж/моль} \\ /1142 - 1408 \text{ K/ (26)}$$



$$\Delta G(\pm 4020) = -159490(\pm 6820) + 10,75(\pm 6,02) \cdot T \text{ Дж/моль} \\ /1142 - 1408 \text{ K/ (27)}$$



$$\Delta G(\pm 7740) = -186480(\pm 6780) - 5,15(\pm 14,02) \text{ Дж/моль} \\ /1142 - 1268 \text{ K/ (28)}$$



$$\Delta G(\pm 10960) = -199830(\pm 18490) - 12,89(\pm 15,27) \cdot T \text{ Дж/моль} \\ /1142 - 1192 \text{ K/ (29)}$$

На основании данных уравнений (20)—(29) и S_{298}° оксидов самария и вольфрама [14, 15], в первом приближении ($\Delta C_p = 0$) были оценены энтальпии образования $\text{Sm}_6\text{WO}_{12}$, $\text{Sm}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$, Sm_2WO_6 , $\text{Sm}_2\text{W}_2\text{O}_9$ и $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$ из простых веществ и оксидов, а также рассчитаны их стандартные энтропии (таблица 3).

სამარიუმის ვოლფრამბაზის თერმოდინამიკური თვისებების გამოკვლევა

რეზიუმე

ე. მ. დ. მეთოდით, ჟანგბად-იონთა გამტარებლობის მქონე მყარი ელექტროლიტების გამოყენებით გამოკვლეულია სამარიუმის ვოლფრამატების $\text{Sm}_6\text{WO}_{12}$, $\text{Sm}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$, Sm_2WO_6 , $\text{Sm}_2\text{W}_2\text{O}_9$ -ისა და $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$ -ის თერმოდინამიკური თვისებები.

ცდების ჩასატარებლად შედგენილია ჟანგბადის მიმართ კონცენტრაციული ელექტროქიმიური ელემენტები, რომლებშიც შესაძარებელ ელექტროდათ გამოყენებულია რკინის მყარი ხსნარი ვიუსტიტში ($\text{Fe}_{0.95}\text{O}$, Fe), ხოლო გასაზომ ელექტროდათ კი — სამარიუმის შესაბამისი ვოლფრამატებისა და ვოლფრამის მექანიკური ნარევი. ამ ელემენტების ე. მ. დ. გაზომილია ვაკუუმში ($2-5 \cdot 10^{-6}$ მმ ვწ. სვ.) და 1011—1418K ტემპერატურულ ინტერვალში. ცდის შედეგები დამუშავებულია უმცირეს კვადრატთა მეთოდით და გამოკვლეულ ელემენტებში დენის წარმომქმნელი რეაქციებისათვის გამოისახებიან შემდეგი განტოლებით:

$$\begin{aligned} E(\pm 0,0039) &= 0,4138(\pm 0,0124) - 8,827(\pm 1,0) \cdot 10^{-5} \text{ ვოლტი,} \\ E(\pm 0,0032) &= 0,2941(\pm 0,0086) - 9,527(\pm 0,7) \cdot 10^{-5} \text{ ვოლტი,} \\ E(\pm 0,0035) &= 0,2667(\pm 0,0097) - 7,940(\pm 0,8) \cdot 10^{-5} \text{ ვოლტი,} \\ E(\pm 0,0046) &= 0,0934(\pm 0,0230) - 4,00(\pm 1,93) \cdot 10^{-5} \text{ ვოლტი,} \\ E(\pm 0,0019) &= 0,0698(\pm 0,0091) - 5,405(\pm 0,8) \cdot 10^{-5} \text{ ვოლტი.} \end{aligned}$$

ამ განტოლებათა, $\Delta G = -nFE$ დამოკიდებულებისა და სათანადო გადათვლების შედეგად გამოყვანილია მარტივი ნივთიერებებისა და ოქსიდებისაგან $\text{Sm}_6\text{WO}_{12}$, $\text{Sm}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$, Sm_2WO_6 , $\text{Sm}_2\text{W}_2\text{O}_9$ -ისა და $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$ მბლების გიბსის თავისუფალი ენერჯის ტემპერატურისაგან დამოკიდებულების განტოლებები.

გამომდინარე პირობიდან $\Delta Cp = 0$ შეფასებულია მარტივი ნივთიერებებისა და ოქსიდებისაგან სამარიუმის ვოლფრამატების მბლების სტანდარტული ენთალპიები და გათვლილია მათი სტანდარტული ენტროპიები: $S_{298}^{\circ}(\text{Sm}_6\text{WO}_{12}) = 541,0 \pm 8,4$; $S_{298}^{\circ}(\text{Sm}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}) = 1416,3 \pm 29,7$; $S_{298}^{\circ}(\text{Sm}_2\text{WO}_6) = 237,7 \pm 7,1$; $S_{298}^{\circ}(\text{Sm}_2\text{W}_2\text{O}_9) = 307,9 \pm 15,5$; $S_{298}^{\circ}[\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3] = 391,6 \pm 18,4$. ჟ/გრად. მოლ.

I. S. OM'ADZE, A. A. NAD'RADZE, G. G. GVELESIANI

STUDIES OF SAMARIC TUNGSTATE THERMODYNAMICAL PROPERTIES

Summary

Thermodynamical properties of samaric tungstates: $\text{Sm}_6\text{WO}_{12}$, $\text{Sm}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$, Sm_2WO_6 , $\text{Sm}_2\text{W}_2\text{O}_9$ and $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$ were studied by the e. m. f. method with a solid electrolyte having oxygen ion conduction.

To carry out experiments, concentration electrochemical cells with respect to oxygen were made, solid solution of iron in wustite ($\text{Fe}_{0.95}\text{O}$, Fe) was an electrode of comparison and a mechanical mixture of corresponding



tungstates with tungsten was a measured electrode. E. m. f. of these cells was measured under the conditions of the vacuum ($2 \div 5 \cdot 10^{-6}$ Hg) in the temperature range from 1011 to 1418 K. The experimental data was treated by the least-square method, for current forming reactions of the studied cells the following equations were obtained:

- $E (\pm 0.0039) = 0.4138 (\pm 0.0124) - 8.827 (\pm 1.0) \cdot 10^{-5} \cdot T$ volts
- $E (\pm 0.0032) = 0.2941 (\pm 0.0086) - 9.527 (\pm 0.7) \cdot 10^{-5} \cdot T$ volts
- $E (\pm 0.0035) = 0.2667 (\pm 0.0097) - 7.940 (\pm 0.8) \cdot 10^{-5} \cdot T$ volts
- $E (\pm 0.0046) = 0.0934 (\pm 0.0230) - 4.00 (\pm 1.93) \cdot 10^{-5} \cdot T$ volts
- $E (\pm 0.0019) = 0.0698 (\pm 0.0091) - 5.405 (\pm 0.8) \cdot 10^{-5} \cdot T$ volts

Using these equations the dependence $\Delta G = -nFE$ is obtained and after the corresponding recalculations the equations are derived for changes of Gibbs' free energy for formation of Sm_6WO_{12} , $Sm_{14}W_4O_{33}$, Sm_2WO_6 , $Sm_2W_2O_9$ and $Sm_2(WO_4)_3$ from simple substances and oxides.

Proceeding from the condition $\Delta G_p = 0$ the standard enthalpy of samarium tungstates from simple substances and oxides were estimated and their standard entropy was calculated: $S_{298}^0(Sm_6WO_{12}) = 541.0 \pm 8.4$; $S_{298}^0(Sm_{14}W_4O_{33}) = 1416.3 \pm 29.7$; $S_{298}^0(Sm_2WO_6) = 237.7 \pm 7.1$; $S_{298}^0(Sm_2W_2O_9) = 307.9 \pm 15.5$; $S_{298}^0[Sm_2(WO_4)_3] = 391.6 \pm 18.4$ j/deg. mole.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Borchardt H. J. J. Chem. Phys., 39, № 3, 504 (1963).
2. Chang L. L. Y., Phillips B. Inorganic Chemistry, 3, №12, 1792 (1964).
3. Chang L. L. Y., Scroger M. G., Phillips B. J. Inorg. nucl. Chem., 28, № 10, 1179 (1966).
4. Foex M. Bull. Soc. Chim. France №10, 3696 (1967).
5. Nassau K., Levinstein H. J., Loiacono G. J. Phys. Chem. Solids, 26, № 12, 1805 (1965).
6. Blasse G., Bril A. J. Chem. Phys., 45, № 7, 2350 (1966).
7. Коган Б. И., Костыгов А. С. Цветные металлы, № 1, 91 (1967).
8. Ченцов В. Н., Левицкий В. А., Трунов В. К., Герасимов Я. И. ДАН СССР, 217, № 4, 884 (1974).
9. Иванова М. М., Балагина Г. М., Роде Е. Я. Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 6, № 5, 914 (1970).
10. Левицкий В. А. Сб. научных студенческих работ, Изд. Московского Университета, 60 (1962).
11. Kiukkola K., Wagner C. J. Electrochem. Soc., 104, № 6, 379 (1957).
12. Резухина Т. И., Лаврентьев В. И., Левицкий В. А., Кузнецов Ф. А. Ж. физ. химии, 35, № 6, 1367 (1961).
13. Васильева У. А. Мудрецова С. И., Степина А. Б., Корнилов А. И. Ж. физ. химии, 43, № 12, 3147 (1969).
14. Наумов Г. В., Рыженко Б. Н. Ходаковский И. А. Справочник термодинамических величин, Москва, Атомиздат (1971).
15. Гордиенко С. П., Феночка Б. В., Фесенко В. В. Спр. Редкоземельные металлы и их тугоплавкие соединения. Изд. «Наукова думка», Киев (1971).
16. Гвелесиани Г. Г., Цагарейшвили Д. Ш., Яшвили Д. С. Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 4, 553 (1968).
17. Герасимов Я. И., Крестовников А. Н., Кузнецов Ф. А., Лаврентьев В. И., Ломов А. А. Химическая термодинамика в цветной металлургии, т. VII, М., Металлургия, 1975.
18. Киреев В. А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций, Москва, изд. Химия (1975).
19. Kubaschewski O., Evans E., Alcock C. Metallurgical Thermochemistry, Pergamon Press, London (1967).

УДК 541.183

О. М. МДИВНИШВИЛИ, Л. Я. УРИДИЯ

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТИЛОВОГО ОРАНЖЕВОГО (МО) И УНИВЕРСАЛЬНОГО ИНДИКАТОРА (ЗИВ-1) С АКТИВНЫМИ ЦЕНТРАМИ АЛЮМОСИЛИКАТОВ

За последние годы опубликован ряд работ [1—4], посвященных изучению электронных спектров молекул-зондов, адсорбированных на активных центрах алюмосиликатов (глины и цеолиты). Помимо чисто научного интереса, связанного с изучением поверхности алюмосиликатов различного строения, эти работы вызваны практическим использованием глин и цеолитов в сорбционных и каталитических процессах.

Использование молекул метилового оранжевого (МО) и п-диметиламиноазобензола (ПДААБ) в качестве молекул-зондов позволило установить существование на поверхности алюмосиликатов спектра кислотных центров различной силы. Однако природа этих центров еще окончательно не установлена и требует дальнейшего изучения. Интерпретация полученных данных особенно затруднительна при изучении адсорбции в водных средах, так как взаимодействие молекул индикаторов с кислотными центрами поверхности осложняется в этом случае их взаимодействием с молекулами воды. Между тем, понимание характера поведения активных центров алюмосиликатов в водных средах весьма важно для правильного использования природных и модифицированных глин и цеолитов в процессах адсорбции различных веществ из водных растворов и, в частности, очистки сточных вод химических предприятий, содержащих наряду с другими, различные вещества основного характера.

Целью нашей работы было изучение особенностей взаимодействия молекул индикаторов кислотно-основного характера в водной среде с активными центрами глин и цеолитов.

В качестве объектов исследования в работе использованы монтмориллонит Асканского месторождения и цеолит типа У Горьковского опытного завода. Изучение адсорбции индикаторов проводилось на водородной и натриевой форме этих образцов. В качестве сорбируемых веществ использовались метиловый оранжевый (водный раствор МО) и универсальный индикатор ЗИВ-1 (водно-спиртовый раствор). Спектры снимались на регистрирующем спектрофотометре СФ-10 в диапазоне длин волн 400—750 нм.

В более ранних работах [1, 2] нами было установлено, что спектры поглощения молекул МО, адсорбированных на глинистых минералах, характеризуются полосами поглощения в области 410—430 нм, 460—470 нм, 490—530 нм и 540—560 нм. Учитывая, что водный раствор МО характеризуется максимумом поглощения в области 460—470 нм, можно считать, что наличие этой полосы поглощения в окрашенных образцах говорит о присутствии адсорбированных на поверхности глинистых минералов ассоциатов индикатора с молекулами воды. Не

вызывает особых трудностей также интерпретация полосы поглощения в области 490—530 нм, так как она характерна для молекул MO в протонных кислотах, причем как в растворах кислот, так и после адсорбции MO на глинах, в этой области поглощения наблюдаются два максимума при 500 нм и 530 нм, что говорит о существовании на поверхности глинистых минералов двух протонодонорных центров различной силы. Значительно труднее однозначно интерпретировать полосы поглощения в области 410—430 нм и 540—560 нм, так как расшифровка природы активных центров, обуславливающих эти полосы

поглощения адсорбированных на них молекул MO , в значительной степени связана с выяснением роли сорбированных молекул воды во взаимодействии активных центров поверхности с молекулами индикатора.

Прокаливание Н-монтмориллонита в интервале температур 150—800° показывает (рис. 1), что термическая обработка по-разному влияет на активные центры, обуславливающие полосы поглощения при 420 нм и 540—550 нм. Если в первом случае ($\lambda = 420$ нм) интенсивность поглощения резко уменьшается в интервале температур 300—500° и практически отсутствует в образце, прокаленном при 800°, то во втором случае наблюдается обратная картина. Интенсивность поглощения при 540—550 нм резко возрастает в интервале температур 300—500° и затем снова уменьшается после прокалывания при 800°. Оба эти явления не могут быть связаны только с дегидратацией поверхности, о чем свидетельствует тот факт, что адсорбция MO на прокаленных образцах осуществляется в водной среде и нет никаких препятствий для гидратации активных центров, при условии, если термическая обработка не привела к необратимым структурным изменениям. Поглощение при 540—560 нм для молекул MO , адсорбированных на монтмориллоните, должно быть связано с сильнокислотным центром, однако в водных растворах сильных кислот, при растворении в них MO эта полоса поглощения отсутствует. Учитывая, что смещение в длинноволновую область спектра тем значительнее, чем сильнее смещение электронов в цепи сопряженных связей молекулы MO от азота

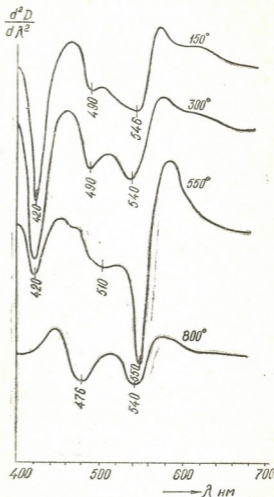


Рис. 1. Спектры поглощения MO , адсорбированного на монтмориллоните, прокаленном при различных температурах



аминогруппы к азоту азогруппы, мы считаем [2], что таким кислотным центром должен быть сильный электроноакцепторный льюисовский центр, который мы связываем с поверхностными атомами алюминия в трехкоординационном состоянии. Однако в этом случае неясно, почему такой льюисовский центр в водной среде не превращается в бренстедовский центр, так как он должен сорбировать молекулу воды по донорно-акцепторному механизму.

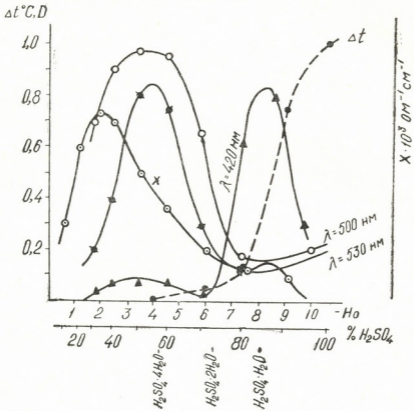
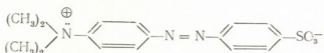


Рис. 2. Интенсивность полос поглощения 420 нм, 500 нм и 530 нм индикатора МО в растворах серной кислоты различной концентрации. Значения электропроводности (χ) серной кислоты заимствованы из книги [5]; значения Δt определялись экспериментально

В отличие от поглощения 540—560 нм, полоса поглощения с максимумом 420 нм наблюдается в концентрированной серной кислоте. Мы отнюдь не собираемся отождествлять растворы серной кислоты различной концентрации с кислотными центрами различной силы в алюмосиликатах. Однако, учитывая, что функция кислотности Гаммета (H₀), определяемая для растворов серной кислоты и кислотных центров алюмосиликатов, одного и того же порядка, можно допустить некоторую аналогию между ними при изучении характера изменения окраски индикатора МО. На рисунке 2 показано, как в зависимости от концентрации серной кислоты меняется экстинкция молекул МО при длине волны 420 нм, 500 нм и 530 нм. На этом же графике приведены кривые изменения удельной электропроводности (χ) серной кислоты и разности температур (Δt), возникающей при взаимодействии серной кислоты с таким основанием как этилацетат, которое используется обычно для определения количества апротонных кислотных центров

алюмосиликатных катализаторов [6]. Приведенные на рисунке кривые показывают, что максимальная экстинкция молекул МО при 500—530 нм достигается при 50% H₂SO₄, после чего уменьшается и достигает минимального значения к 80% H₂SO₄, что совпадает с минимумом удельной электропроводности растворов серной кислоты. Как уже отмечалось выше, поглощение в области 500—530 нм можно рассматривать только как присоединение протона к азогруппе в молекуле МО. Поглощение при 420 нм проявляется в растворах серной кислоты при концентрации выше 75%, тогда же, когда растет теплота взаимодействия основания с молекулами серной кислоты. В этих условиях кислота не отдает свой протон основанию, а притягивает к себе основание, аналогично апротонному центру. Однако, в отличие от теплоты взаимодействия основания с кислотой, экстинкция молекул МО при длине волны λ=420 нм проходит через максимум при 84,5% H₂SO₄, что соответствует такому состоянию раствора кислоты, когда с каждой ее молекулой связана одна молекула воды. Нельзя не учитывать, что равновесному состоянию такого раствора отвечает 90%-ное превращение серной кислоты в бисульфат гидроксония [H₃O⁺]HSO₄. Увеличение или уменьшение количества молекул воды в такой системе приводит к резкому уменьшению экстинкции молекул МО при λ=420 нм. Исходя из полученных данных, можно предположить два возможных объяснения природы поглощения молекулами МО при 420 нм; 1) разрушение ассоциатов индикатора МО с молекулами воды под действием активных центров поверхности; 2) взаимодействие молекулы МО с обменным катионом, локализирующим электронную пару в аминогруппе:



В пользу первого объяснения говорит тот факт, что уменьшение полярности среды, в частности, замена водной среды бензолом, способствует сдвигу полосы поглощения индикатора в коротковолновую область (460 нм → 420 нм). Разрушение ассоциатов индикатора с молекулами воды и тем более замена воды бензолом должны ослабить и без того слабое смещение электронов от аминогруппы к азогруппе под влиянием полярного растворителя (воды). Однако механизм взаимодействия активных центров поверхности кристаллов глины с водными ассоциатами молекул МО остается неясным. Не вызывает сомнения лишь то, что в водных средах на поверхности монтмориллонита имеются активные центры, которые взаимодействуют только с более сильноосновной аминогруппой и не взаимодействуют с слабоосновной азогруппой. В результате такого взаимодействия происходит настолько прочная локализация электронов в аминогруппе, что полоса поглощения адсорбированной молекулы МО смещается в коротковолновую область спектра (420 нм).

Второе объяснение лучше согласуется с экспериментальными данными по адсорбции МО на прокаленном при различных температурах монтмориллоните. Именно в интервале температур 300—500°C фиксируется необратимое закрепление обменных катионов в гексагональных кольцах кислородной сетки тетраэдрического слоя [7], в результате чего должно ослабляться взаимодействие катионов с молекулами МО. Не исключено также, что на поверхности кристаллов глинистых минералов молекулы МО могут взаимодействовать с более сложными



катионами типа $[MeOH]^+$ или $\equiv Si-O-[H_3O]^+$. Это предположение основывается на том, что в адсорбционных комплексах на поверхности кристаллов часть молекул воды всегда находится в особом состоянии, отличном от состояния молекул в обычной воде и мы имеем дело со сложным активным центром, представляющим собой единый комплекс поверхностных атомов кристаллической решетки и связанных с ними молекул воды. Свойства такого активного центра должны существенно меняться в зависимости от условий термической обработки образца. Влияние адсорбированной воды на характер проявления активных центров различной природы глины и цеолитов особенно заметно при адсорбции на них универсального кислотно-основного индикатора ЗИВ-1 (рис. 3а,б).

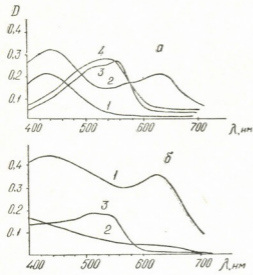


Рис. 3 Спектры поглощения универсального индикатора ЗИВ-1, адсорбированного на цеолите Y (б) и монтмориллоните (а)
 1б — NaY (влажн. обр.); 2б — NaY, сух. обр.; 3б — HY, (сух. обр.);
 1а — водно-спиртовый раствор ЗИВ-1;
 2а — Na-монт-ит (влажн. обр)
 3а — H-монт-ит, (влажн. обр.); 4а — Na-монт-ит, (сух. обр)

В электронных спектрах ЗИВ-1, адсорбированном на Na-формах монтмориллонита и цеолита Y, фиксируется интенсивное поглощение в области 620—640 нм, которое отнесено нами за счет гидролиза ионообменного комплекса по схеме:



Справедливость такой интерпретации полученных данных подтверждается тем, что эта полоса поглощения наблюдается только во влажных образцах, когда имеются условия для диссоциации. В высушенных образцах эта полоса поглощения отсутствует, слабо проявляясь в цеолите, что объясняется адсорбцией цеолитом некоторого количества влаги. В высушенных образцах четко проявляется различие электронных спектров ЗИВ-1, адсорбированном на Na-монтмориллоните и NaY цеолите в области 500—650 нм. В случае NaY цеолита поглощение в этой области практически отсутствует, в то время как для Na-монтмориллонита в этой области спектра наблюдается интенсивная полоса поглощения, указывающая на наличие в этом образце кислотных центров. Как видно на рисунке 3а, аналогичная полоса поглощения в области 500—560 нм появляется в цеолите только после его декатионирования. Это говорит о том, что в отличие от цеолитов, в Na-формах глинистых минералов, наряду с обменными центрами, обусловленными нестехиометрическим замещением атомов в кристаллической решетке, имеют-

ся также активные центры кислотного типа (бренстедовские и lyonсовские), активность которых подавляется (экранируется) в присутствии полярной среды и вновь проявляется после высушивания глины или замене полярного растворителя неполярным. Характерно, что замещение ионов натрия в монтмориллоните ионами водорода приводит только к некоторому смещению максимума в длинноволновую область (540—560 нм), однако общий характер спектральной кривой остается прежним.

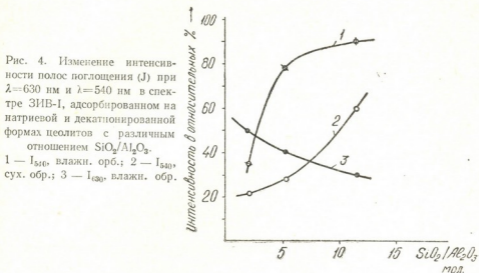


Рис. 4. Изменение интенсивности полос поглощения (J) при $\lambda=630$ нм и $\lambda=540$ нм в спектре ЗИВ-1, адсорбированном на натриевой и декатионированной формах цеолитов с различным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.
1 — I_{540} , влажн. обр.; 2 — I_{540} , сух. обр.; 3 — I_{630} , влажн. обр.

Нами было прослежено как меняется интенсивность полос поглощения при 540 нм и 630 нм при изменении отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в синтетических цеолитах от 1,98 до 11,51. Изменение интенсивности полосы поглощения при 540 нм во влажных и сухих образцах изучалось в декатионированных формах цеолитов, а изменение интенсивности полосы поглощения при 630 нм на Na-формах цеолитов во влажных образцах (в сухих образцах эта полоса поглощения практически отсутствует). Измерение интенсивности максимумов поглощения в относительных единицах проводилось по вторым производным электронных спектров. Как видно на рисунке 4, интенсивность полосы поглощения с максимумом при 630 нм с увеличением отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ уменьшается, что связано с уменьшением в цеолите количества обменных центров. Что же касается интенсивности полосы поглощения с максимумом при 540 нм, то для нее наблюдается рост. Увеличение числа кислотных центров с увеличением отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в структуре цеолита связано с тем обстоятельством, что получение декатионированной формы сопровождается прокаливанием при 400° аммонийной формы цеолита, а термическая стабильность ионообменных центров обратно пропорциональна их количеству и растет с увеличением отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ [8].

Проведенные исследования показывают, что в водной среде преобладающим фактором является диссоциация обменного комплекса, которая существенно влияет на характер взаимодействия МО и ЗИВ-1 с поверхностью кристаллов глин и цеолитов. В этих условиях почти не наблюдается различия между натриевыми формами монтмориллонита и У-цеолита, так как более диссоциированный комплекс Me^+OH^- в этом случае преобладает над комплексом $[\text{AC}]^-\text{H}^+$ (где АС-алюмоси-

სილიკატ). При неполном высушивании, когда удаляется свободный растворитель и остается только адсорбированная вода, диссоциация обменного комплекса уменьшается и на передний план выступает взаимодействие адсорбированных молекул индикатора с активными центрами алюмосиликата. В этих условиях начинают проявляться кристаллохимические особенности поверхности глины и цеолитов, в спектрах MO, адсорбированного на глине, появляются полосы поглощения, характерные для кислотных центров, обусловленных протонодонорными гидроксильными группами, которые имеются в структуре Na-монтмориллонита, характеризующимся большим набором активных центров, чем аналогичная форма цеолита У. Полная дегидратация поверхности алюмосиликата, не сопровождающаяся изменением структуры кристаллической решетки, приводит к изменению относительной интенсивности различных полос поглощения в спектре адсорбированного индикатора и к незначительному смещению максимумов полос поглощения за счет усиления или ослабления связи индикатора с активными центрами без существенных изменений спектра в целом.

Кавказский институт минерального сырья

Поступило 7.I.1977

მ. მინერალოგი, ლ. შრიფიანი

მეთილორანჟის (MO) და უნივერსალური ინდიკატორის (ЗИВ—1) ალუმინოლიტის აქტიურ ცენტრებთან ურთიერთქმედების ზოგიერთი თავისებურება

რეზიუმე

შესწავლილია ნატრიუმის და წყალბად ფორმის მონტმორილონიტზე და V-ტიპის ცეოლითზე ადსორბირებული მაზონდირებელი ინდიკატორების (MO) და უნივერსალური ინდიკატორის (ЗИВ—1) ელექტრონული სპექტრები. ნაჩვენებია, რომ მკვეთრი ცენტრები თიხის მინერალებში ცეოლითებისაგან განსხვავებით შეიძლება არსებობდნენ კრისტალურ ნეცერში არასტექიომეტრული იზომორფიზმით განპირობებული აქტიური ცენტრებისაგან დამოუკიდებლად.

განხილულია მეთილორანჟის სხვადასხვა ტიპის აქტიურ ცენტრებთან ურთიერთქმედების შესაძლო მექანიზმი, რომელზეც MO — მოლეკულის ადსორბცია განაპირობებს შთანქმას სპექტრის მოკლელადიან (420 ნმ) და გრძელელადიან (540—560 ნმ) უბანში.

განხილულია წყლის არის გავლენა MO-ს და (ЗИВ—1) ურთიერთქმედების ხასიათზე აქტიურ ცენტრებთან და ნაჩვენებია, რომ Na — მონტმორილონიტი წყლის არეში ამჟღავნებს ფუძე და მკვეთრი თვისებებს V-ტიპის ცეოლითი კი მხოლოდ ფუძე თვისებებს. Na — მონტმორილონიტში მკვეთრი თვისებების რეალიზაცია შეიძლება მიღწეული იყოს თიხის მინერალის ზედაპირის გაუწყლოების ან პოლარული არის არაპოლარულით შეცვლით, Na—ცეოლითის შემთხვევაში კი მკვეთრი ცენტრები წარმოიქმნება მისი დეკათონირების შემთხვევაში. ნაჩვენებია SiO_2/Al_2O_3 შეფარდების გავლენა აქტიური ცენტრების რაოდენობაზე სხვადასხვა ტიპის ცეოლითებში.



SOME FEATURES OF INTERACTION METHYL ORANGE (MO) AND
 UNIVERSAL INDICATOR (ZIV—1) WITH ACTIVE CENTRES OF
 ALUMOSILICATES

Summary

Electron spectra of probing indicators—methyl orange (MO) and universal indicator (ZIV—1), adsorbed on sodium and hydrogen forms of montmorillonite and zeolite V, were studied. It was shown that unlike zeolites, acid centres in argillaceous minerals can exist independently on active centres, caused by non stoichiometric isomorphism in the crystal lattice. Some possible mechanisms of interaction of the methyl orange with active centres of different types, adsorption of MO molecules on which causes absorption in short wavelength (420 nm) and long wavelength (540—560 nm) regions of the spectrum are discussed. The effect of aqueous medium on the character of MO and (ZIV—1) interaction with active centres is considered and it is shown that Na-montmorillonite shows basic and acid properties in aqueous medium, while Na-zeolite shows only basic ones. Realization of acid properties in Na—montmorillonite can be achieved by dehydration of the surface or by replacing of polar medium by non polar one; in the case of Na-zeolite acid centres are manifested as a result of its decationization. The effect of the ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ on the number of active centres of different types in zeolites is shown.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Мдивнишвили О. М., Уридия Л. Я. Труды КИМС, сер. техн. в., VIII (10), 49 (1969).
2. Мдивнишвили О. М. Украинский хим. ж., 40, в. 6., 620 (1974).
3. Киселев А. В., Қитиашвили Д. Г., Лыгин В. И. Кинетика и катализ, 15, 483 (1974).
4. Теличкун В. П., Тарасевич Ю. И., Гончарук В. В., Овчаренко Ф. Д. ДАН СССР, 221, № 4, 896 (1975).
5. Некрасов Б. В. Основы общей химии, т. I, изд. «Химия», М., 315 (1965).
6. Trambouse J. I. Compt. rend., 233, 648 (1951).
7. Мдивнишвили О. М., Махарадзе Л. В., Пондоева Е. И., Вяхирев Н. П., Калиновская Е. А. Изв. АН ГССР, сер. хим. 3, № I (1977).
8. Мдивнишвили О. М., Махарадзе Л. В. Изв. АН ГССР, сер. хим., I, № 3, 265 (1975).



УДК 621 039.33

А. С. ЕГИАЗАРОВ, Т. Г. АБЗИАНИДЗЕ, Т. М. БАРХУДАРОВА, Е. А. БЕККЕР,
 М. О. ПОРОШИНА

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОТОПНЫХ ЭФФЕКТОВ ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ ОКСИ УГЛЕРОДА В ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ РАЗРЯДАХ

Исследования изотопных эффектов в реакциях образования и разложения соединений углерода, азота, кислорода и других легких элементов в условиях электрического разряда проводились рядом исследователей [1, 2].

Наблюдаемые изотопные эффекты, однако, были незначительны.

В работе [3] был теоретически рассмотрен метод разделения изотопов в химических реакциях, протекающих в термодинамически неравновесных условиях. Экспериментально полученные коэффициенты разделения для изотопов азота в импульсном разряде при различных температурах подтвердили теоретическое предположение относительно увеличения изотопных эффектов с понижением температуры.

Целью работы являлось исследование изотопных эффектов при возбуждении газообразной окиси углерода в импульсном, постоянном и переменном электрических разрядах.

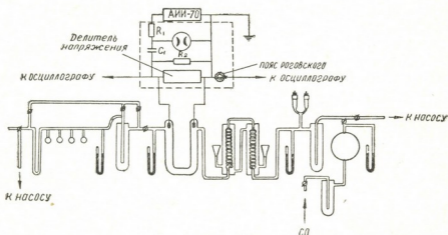


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

Опыты проводились на экспериментальной установке, схема которой приведена на рис. 1. Электрическая часть установки включала в себя генератор импульсов и высоковольтный выпрямитель АИИ-70. Длительность импульса, определяемая параметрами RC цепочки генератора, подбиралась таким образом, чтобы выполнялось условие



$\tau_n \ll \tau_{vr}$ (3), где τ_n — длительность разрядного импульса, а τ_{vr} — время колебательно-поступательной релаксации. В наших экспериментах $\tau_{vr} = 5 \cdot 10^{-6}$ сек. при $\tau_n \sim 10^{-4}$ сек. Частота повторений импульсов — 0,3 гц. Измерение длительности и формы импульса осуществлялось с помощью пояса Роговского на запоминающем осциллографе С8-2. Эксперименты проводились в потоке газообразного СО при общем давлении в системе около 5 торр и двух температурах реакционного сосуда: температуре жидкого азота и комнатной. Перед поступлением монооксида углерода из баллона в реактор, она пропусклась через ловушки, погруженные в жидкий азот, для удаления влаги. Далее через холодильник СО поступал в реакционный сосуд, представляющий собой V-образную трубку длиной 300 мм и диаметром 20 мм с впаянными в нее молибденовыми электродами. После окончания эксперимента, реакционная трубка откачивалась, размораживалась и продукты реакции переконденсировались в ловушку-сборник.

Анализ состава смеси после реакции, а также исходного продукта осуществлялся на масс-спектрометре МИ-1305.

Масс-спектрометрические измерения изотопных отношений $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ и $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ проводились на атомарном углероде и молекулярных соединениях СО и CO_2 , являющихся основными продуктами реакции. Концентрации ^{13}C и ^{18}O определялись по формулам:

$$^{13}\text{C} = \frac{1}{1 + \alpha} \quad ^{18}\text{O} = \frac{1}{1 + 2\alpha},$$

где α — отношение пиков ионных токов соответствующих массовых линий.

Как показали измерения, в импульсном разряде, при температуре реактора, равной температуре жидкого азота, концентрация ^{13}C достигала в среднем по нескольким экспериментам 3,5%, что при сравнении с природным содержанием 1,1% даст фактор разделения 3,2.

В результате экспериментов, проводимых в режимах переменного и постоянного тока, существенного обогащения по ^{13}C не наблюдалось. Фактор разделения по углероду-13 составлял 1,2 и не зависел от температуры реактора.

Аналогичным путем был подсчитан фактор разделения ^{18}O в продуктах реакции, который в зависимости от условий опыта равнялся 3—4.

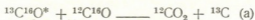
По результатам экспериментов была сделана попытка объяснить механизм исследуемых реакций.

Взаимодействие молекул СО, находящихся в основном и возбужденном состоянии, при фотолизе СО с помощью 2064,4 А линии йодной лампы приводит к обогащению ^{13}C и ^{18}O в продуктах реакции по следующему механизму [4, 5],



Стадия (1), ведущая к изотопным эффектам, может протекать по двум направлениям

* Возбужденная молекула.



Если преобладает (а), тогда большее обогащение будет получено в C_2O , в случае преобладания (б), обогащение будет наблюдаться в CO_2 .

Поскольку в экспериментах обогащение по ^{13}C наблюдалось в осколках C_2O и CO , которые, по-видимому, получались при разложении C_3O_2 в источнике масс-спектрометра, дальнейший ход реакции можно представить в виде



Факторы разделения, полученные нами для ^{13}C (~3) и ^{18}O (~4) в газовых разрядах для одноступенчатого процесса значительно выше наблюдаемых в других методах. Преимущество исследуемого метода разделения изотопов заключается в простоте используемой аппаратуры и относительно невысоких энергетических затратах.

Таким образом, приведенные эксперименты показывают перспективность дальнейших исследований.

Институт стабильных изотопов, г. Тбилиси

Поступило 4.II.1977

ა. შანიჭაროვი, ბ. ახიანიძე, ბ. ბახუშვაროვა, ე. შამიანი, მ. კოროშიანი

იზოტოპური ეფექტების გამოკვლევა ნახშირბადის მოლეკულის ალგუნებისას
ელემენტური განმუხტვის დროს

რ ე ზ ი უ მ ე

ნაშრომში განხილულია ნახშირბად 13-სა და ენგბად 18-ის იზოტოპების გაყოფის მეთოდი ელექტრული განმუხტვის პირობებში თხევადი აზოტისა და ოთახის ტემპერატურაზე. აღწერილია ექსპერიმენტული დანადგარის კონსტრუქცია. ექსპერიმენტებში, რომლებიც ჩატარებულია თერმოდინამიკურად არაწონასწორულ პირობებში თხევადი აზოტის ტემპერატურაზე, მიღწეულია გაყოფის ფაქტორის არსებითი მნიშვნელობანი. გამოდგომილი ნახშირბად 13-სათვის გაყოფის ფაქტორია 3,2, ენგბად 18-სათვის — 4.

ჩატარებული ექსპერიმენტების საფუძველზე მოცემულია რეაქციის მიმდინარეობის შესაძლო მექანიზმის აღწერა. მიღებული დიდი გაყოფის ფაქტორები ერთკვადური პროცესისათვის და ასევე ექსპერიმენტული დანადგარის სიმარტივე მოწმობს შემდგომი გამოკვლევის პერსპექტიობაზე.



A. S. EGIAZAROV, T. G. ABZIANIDZE, T. M. BARKHUDAROVA, E. A. BEKKER,
M. O. POROSHINA

ISOTOPE EFFECTS IN EXCITED CARBON OXIDE UNDER THE CONDITIONS OF ELECTRIC DISCHARGES

Summary

Method of separation of isotopes, carbon-13 and oxygen-18 under the conditions of electric discharges and the temperature of liquid nitrogen is considered in this paper. In the experiments, carried out under thermodynamical non equilibrium conditions, at the liquid nitrogen temperature, essential separation factors were achieved. For enriched carbon-13 the separation factor is 3.2, for oxygen-18 it is 4.

On the basis of the carried out experiments a description of the probable mechanism of the reaction course is given. The obtained high separation factors for one cascade process as well as the simplicity of the experimental unit show that further studies should be carried out.

ՆՈՒՅԻՆՆԵՐ — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Андреев Ю. П., Семиохин И. А., Панченков Г. М., Бараев В. В. ЖРХ, 38, 797 (1964).
2. Андреев Ю. П., Семиохин И. А., Панченков Г. М., Хтиров Б. Х. ЖРХ, 40, 2445 (1966).
3. Басов Н. Б., Беленов Э. М., Исаков В. А., Маркин Е. П., Ораевский А. Н., Романенко В. И., Ферапонтов Н. Б. ЖЭТФ, 68, 2033 (1975).
4. Hardeck P., Reeves R., Thompson B. Z. Naturforschung. 19a, 2 (1964).
5. Dunn O., Hardeck P. and Dondes S. J. Chem. Phys. 77, 878 (1973).

ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 666.974.6

Т. Г. ГАБАДАДЗЕ

О МЕХАНИЗМЕ РАСШИРЕНИЯ ЦЕМЕНТОВ

О механизме расширения цементов высказано много гипотез [1—6, 9], однако ни одна из них не объясняет причин расширения алуитовых напрягающих цементов (АНЦ), полученных нами [7].

Как известно, АНЦ изготавливается на основе порландцементного клинкера, природного гипса и алуитовой породы, обожженной при 600—700°С.

При твердении АНЦ этtringит — гидросульфалоюминат кальция трехсульфатной формы $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ (ГСАК-3) образуется из различных алюмосодержащих фаз: $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A); $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (C_4AF), входящих в состав клинкера и квасцов, сульфата алюминия и глинозема, входящих в состав обожженного алунита.

Электронномикроскопические исследования показали, что при затворении АНЦ водой образуются крупные кристаллы этtringита (длиной до 15—20 мкм и шириной 2—5 мкм). При добавлении к АНЦ извести в основном образуются мелкие кристаллы этtringита (длиной менее 1 мкм), но при этом также наблюдается небольшое количество кристаллов со средними размерами (длиной до 1—5 мкм).

Таблица 1

Состав жидкой фазы, г/л

Время твердения АНЦ, час	АНЦ без добавки извести			АНЦ с добавкой извести		
	CaO	Al ₂ O ₃	SO ₃	CaO	Al ₂ O ₃	SO ₃
1	0,714	0,315	2,528	1,078	0,01	2,476
3	0,742	0,255	2,577	1,022	0,02	2,330
5	0,658	0,075	2,051	1,19	0,02	2,584
24	0,728	0,05	2,574	1,47	0,06	1,905

Химический анализ жидкой фазы твердеющего АНЦ показал (табл. 1), что она не насыщена известью и характеризуется высоким содержанием глинозема, тогда как при добавлении к АНЦ извести жидкая фаза становится насыщенной известью и содержит мало глинозема.

Известно, что повышение концентрации извести уменьшает растворимость алюминатов кальция [4] и способствует образованию мелкодисперсного этtringита [1, 6]. Поэтому добавка извести к АНЦ сильно влияет на растворимость клинкерных минералов C_3A и C_4AF и на размеры этtringита, образовавшегося из них. Исследования, проведен-



ные нами, показали, что растворимость обожженного алунига в насыщенном растворе извести не уменьшается по сравнению с растворимостью в воде. Исходя из сказанного, введение извести должно сильно сказаться на свойствах АНЦ, что и показано в табл. 2.

Таблица 2
Образование этtringита (в %) и расширение (в %) АНЦ с добавкой извести и без нее

Сроки твердения	А Н Ц			
	без извести		с известью	
	этtringит	расширение	этtringит	расширение
1ч	21	3,22	17	нет
6ч	23	3,58	21	"
1 сут	23	3,89	22	0,16
7 "	27	4,58	24	0,28
28 "	27	4,60	27	0,76

Данные табл. 2 показывают, что при твердении АНЦ (без добавки извести) образование 21% этtringита вызывает расширение цемента на 3,22%, тогда как такое же количество, но мелкодисперсного этtringита не вызывает расширения АНЦ с добавкой извести. В АНЦ без добавки извести процессы образования этtringита и расширения цемента совпадают во времени, а с добавкой извести почти не совпадают. Поэтому если в первом случае можно отметить, что рост кристаллов этtringита вызывает расширение цемента, то во втором случае этого убедительно сказать нельзя.

Интересно отметить, что образование 23% крупных кристаллов этtringита вызывает расширение АНЦ при твердении на воздухе до 3,89%, тогда как образование таких же размеров кристаллов этtringита в гипсоглиноземистом цементе (ГГЦ) в количестве 46% вызывает расширение только на 0,02% [8]. По нашему мнению, это связано с тем, что глиноземистый цемент в начальные сроки твердения ГГЦ создает более прочную и жесткую структуру, чем портландцемент в АНЦ, поэтому давление от роста кристаллов этtringита в ГГЦ вызывает меньшее расширение, чем в АНЦ.

Чем больше прочность и жесткость цементного камня, тем меньше он будет расширяться от образования и роста идентичного количества и размеров кристаллов этtringита, и наоборот.

Во всех расширяющихся цементах (ГГЦ с добавкой извести, напрямую цемент НИИЖБ с добавкой извести или без нее), в которых этtringит образуется из алюминатов кальция в мелкодисперсном состоянии, процессы образования этtringита и расширения цемента не всегда совпадают во времени [1,8], т. е. в определенный промежуток времени твердения цементов этtringит образуется в малом количестве (или вовсе не образуется), а расширение цемента увеличивается значительно.

Рентгенографический анализ камня АНЦ показал, что в начале твердения всегда образуется этtringит, но после определенного времени твердения образуется и небольшое количество гидросульфатоалюмината кальция моносльфатной формы (ГСАК-1), который при дальнейшем твердении исчезает. Известно, что при окончательном равновесии между этtringитом и C_3A или гидроалюминатом кальция образуется ГСАК-1 [11].



Мелкодисперсный этtringит в основном образуется по топохимической реакции на поверхности исходного зерна алюмината кальция и тонким слоем обволакивает его [10]. Поэтому в данном случае кристаллы этtringита не растут до значительных величин, в связи с чем объяснение процесса расширения цементов ростом кристаллов этtringита не убедительно.

Исходя из вышесказанного, по нашему мнению, причины расширения цементов, в которых этtringит образуется по топохимической реакции, могут быть различны, так, например:

а) Образование внешних и внутренних слоев этtringита на поверхности исходного зерна алюмината кальция; при этом давление, вызываемое увеличением объема твердой фазы от образования внутренних слоев этtringита, вызывает перемещение внешних слоев этtringита, а при достаточном количестве таких участков происходит расширение всего цементного камня.

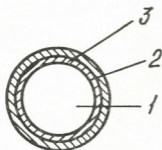


Рис. 1.1 — исходное алюмосодержащее зерно;
2 — внешний слой этtringита;
3 — внутренний слой этtringита

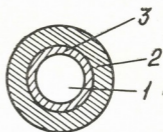


Рис. 2.1 — исходное алюмосодержащее зерно;
2 — первичный этtringит;
3 — ГСАК-1

б) В контактной зоне при взаимодействии поверхности частицы алюмината кальция и первоначально образовавшегося вокруг этой частицы слоя мелкодисперсного этtringита образуется ГСАК-1. Затем по мере диффузии через внешний слой этtringита раствора, содержащего сульфат-ионы, из ГСАК-1 образуется вторичный этtringит, в связи с чем увеличивается объем твердой фазы, которая давит на внешний слой этtringита и вызывает его расширение.

Образование в контактной зоне ГСАК-1 будет наблюдаться при условии плотного и толстого внешнего слоя этtringита, когда проникание сульфатного раствора через этот слой затруднительно в течение определенного времени, достаточного для образования ГСАК-1.

в) Набухание гелей мелкодисперсного этtringита. Со временем твердения цемента вышеуказанные процессы постепенно все глубже будут развиваться к центру частицы алюмината кальция. Поэтому в рассматриваемых случаях причины расширения имеют более сложный и труднорегулируемый характер, чем в цементах, в которых из раствора образуется крупнокристаллический этtringит.

Таким образом, расширение цементов различного состава происходит по различному механизму.

ცემენტების გაფართოების მექანიზმის შესახებ

რეზიუმე

ცემენტების გაფართოება, რომლებშიც ეტრინგიტი წარმოიქმნება ხსნარიდან, გამოწვეულია ეტრინგიტის კრისტალების ზრდით.

ცემენტების გაფართოება, რომლებშიც ტოპოქიმიური რეაქციის შედეგად წარმოიქმნება წვრილდისპერსული ეტრინგიტი აგრეთვე შეიძლება გამოწვეული იყოს სხვადასხვა მიზეზებით:

ა) ეტრინგიტის გარეთა და შიგა შრეების წარმოქმნით. ამ შემთხვევაში შიგა შრეების წარმოქმნის დროს მყარი ფაზის მოცულობის ზრდა იწვევს გარეთა ფენების გაფართოებას.

ბ) ამოსავალ კალციუმის ალუმინატსა და მისი ნაწილაცის გარშემო წარმოქმნილი წვრილდისპერსული ეტრინგიტის ფენას შორის კონტაქტურ ზონაში წარმოიქმნება კალციუმის ჰიდროსულფოალუმინატის მონოსულფატური ფორმა. შემდგომში, ეტრინგიტის გარეთა ფენაში დიფუზიის შედეგად შეაღწევს რა სულფატ-იონების შემცველი ხსნარი, აღნიშნული მონოსულფატისაგან წარმოიქმნება მეორადი ეტრინგიტი. ამ დროს იზრდება მყარი ფაზის მოცულობა, რომელიც აწვევს ეტრინგიტის გარეთა შრეს და იწვევს მის გაფართოებას.

გ) წვრილდისპერსული ეტრინგიტის გელის ვაჭირვებით.

T. G. GABADALZE

ON MECHANISM OF EXPANSION OF CEMENTS

Summary

Causes of expansion of different cements in which ettringite is formed are different.

When ettringite is formed from solutions the cause of expansion of cements is growth of their crystals.

At formation of fine dispersion ettringite by topochemical reaction causes of expansion can be different;

a) Formation of external and internal layers of ettringite on the surface of the original grain of calcium aluminate. Pressure, caused by an increase of solid phase volume due to formation of ettringite external layers, causes displacement of ettringite external layers and at a sufficient number of such areas expansion of the whole cement stone occurs.

b) In contact zone at interaction of the surface of calcium aluminate particle and the layer of fine dispersion ettringite, formed initially round this particle, GSAK—1 is formed. Then with diffusion through the external layer of ettringite of the solution, containing sulphate ions, secondary ettringite is formed from GSAK—1, therefore the solid phase volume is increased pressing ettringite external layer and causing its expansion.



GSAK—1 formation in the contact zone will be observed under the condition of a dense and thick external layer of ettringite existence, when penetration of the sulphate solution through this layer becomes difficult for a certain period of time sufficient for GSAK—1 formation.

c) Swelling of gels of fine dispersion ettringite. With cement hardening the above-mentioned processes will be gradually developing deeper towards the centre of calcium aluminate particle. Therefore in such cases reasons of expansion are of more complicated and difficult for control character, than in cements in which large crystalline ettringite is formed.

ՆՈՇՈՂՈՒԹՅՈՒՆ — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Красильников К. Г., Никитина Л. В. Труды НИИЖБ, вып. 7, М. (1972).
2. Кравченко И. В. Расширяющиеся цементы. Госстройиздат, М., 1962.
3. Михайлов В. В., Литвер С. Л. Расширяющийся и напрягающий цемент и самонапряженные железобетонные конструкции. Стройиздат, М., 1974.
4. Байков А. А. Собрание трудов. Т. 5, изд. АН СССР, М.-Л. (1948).
5. Шейкин А. Е., Якуб Т. Ю. Безусадочный портландцемент. Госстройиздат, М., 1966.
6. Никитина Л. В., Лапшина А. И., Красильников К. Г. Труды НИИЖБ, вып. 7, М. (1972).
7. Кутателадзе К. С., Габададзе Т. Г., Нергадзе Н. Г. Цемент, 6 (1970)
8. Никитина Л. В., Ларионова З. М., Лапшина А. И., Гарашина Е. В., Гарашин В. Р. Труды НИИЖБ, вып. 17, М. (1975).
9. Меета П., Поливка М. Материалы VI международного конгресса по химии цемента. Стройиздат, М. (1976).
10. Қаләусек Г. Л. Материалы VI международного конгресса по химии цемента Стройиздат, М. (1976)
11. D å n s I, E i c k H. Zement, Kalk, Gips. № 6 (1953).

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 543.544

Ц. Н. ГУДУШАУРИ, Ф. И. БРОУЧЕК, Н. И. СХИРТЛАДZE

СОРБЦИЯ КАТИОНОВ НЕКОТОРЫХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА АНАЛЬЦИМЕ

За последние годы значительно усилился интерес исследователей и производственников к неорганическим сорбентам и, в частности, к цеолитам, благодаря целому ряду их ценных свойств (устойчивость к радиоактивному излучению и высоким температурам, ситовой эффект и др.), выгодно отличающим их от органических ионообменных смол.

Задачей проводимых нами исследований является изучение возможностей применения природных цеолитов в качестве сорбентов для разделения переходных металлов методами жидкостной колоночной хроматографии.

Полученные нами ранее данные о возможности применения ряда природных цеолитов, в частности, высококремнистого цеолита-клиноптилолита [1—5] и морденита [6], а также низкокремнистого цеолита-ломонтита [7] в качестве сорбентов для хроматографического разделения катионов ряда переходных металлов свидетельствуют о целесообразности проведения аналогичного исследования и в отношении природного цеолита-анальцима.

В данном сообщении приводятся результаты изучения сорбции катионов меди (II), никеля (II), кобальта (II), хрома (III), марганца (II) и железа (III) из водных растворов на анальциме с размером гранул 0,25—1,0 мм. Этот сорбент в хроматографических колонках предварительно модифицировался катионами натрия путем обработки 1н раствором хлорида натрия.

Испытуемые растворы с концентрацией 0,2 мг/мл по изучаемому катиону готовились из сульфатов или нитратов соответствующих металлов. Сорбция катионов железа (III) изучалась при pH 3, а сорбция остальных катионов — при pH 5—6.

Изучение процессов сорбции проводилось в динамических условиях. Испытуемые растворы фильтровались с постоянными скоростями фильтрации через стеклянные хроматографические колонки диаметром 1,6 см, с высотой слоя сорбента 6,5 см до выравнивания концентраций сорбируемых катионов в фильтрате и в исходном растворе. Линейная скорость потока этих растворов через колонки в различных сериях экспериментов варьировалась в пределах 0,5—5,0 см/мин. Непрерывно отбирались фракции фильтратов по 10 мл, в которых фотометрическими методами определялось количественное содержание изучаемого катиона.

По результатам этих серий экспериментов были построены представленные на рисунке выходные кривые сорбции катионов изученных

металлов на анальциме. По этим кривым рассчитывались величины динамических обменных емкостей (ДОЕ) анальцима до начала прокока сорбируемых катионов в фильтрат. Зависимость этих величин от скорости потока приведена в таблице.

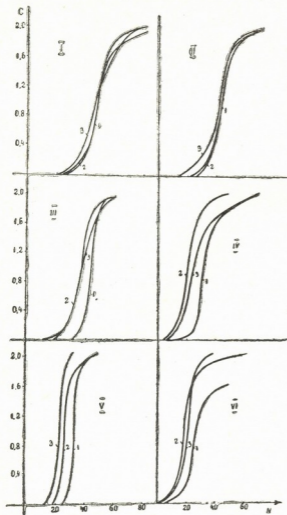


Рис. 1. Выходные кривые сорбции катионов некоторых переходных металлов на анальциме при различных скоростях потока (u).

I—сорбция меди (II); II—сорбция никеля (II); III—сорбция кобальта (II); IV—сорбция хрома (III); V—сорбция марганца (II); VI—сорбция железа (III). С—содержание катионов во фракциях фильтрата, мг/10 мл;

№—номера фракций фильтрата
1— $u=0,5$ см/мин; 2— $u=2,5$ см/мин; 3— $u=5,0$ см/мин

Как видно из рисунка и таблицы, в интервале скоростей потока 0,5—2,5 см/мин анальцим обладает достаточно высокими кинетическими свойствами и величинами ДОЕ, вполне достаточными для извлечения из разбавленных растворов и хроматографических разделений изученных катионов за исключением железа (III).

Нулевые значения ДОЕ анальцима по железу (III) при скоростях потока 2,5—5,0 см/мин, по-видимому, могут быть объяснены наличием у сорбента ситового эффекта по отношению к гидратированным катионам железа (III) при их диффузии внутрь пор сорбента. Этот установленный нами эффект позволяет уже на стадии сорбции (при скоростях потока $\geq 2,5$ см/мин) отделять железо (III) от других изученных нами катионов.

Лимитирующее влияние диффузии внутри гранул сорбента на кинетику сорбции изученных катионов на анальциме подтверждается



проведенными нами сериями экспериментов с использованием метода прерывания процесса сорбции в динамических условиях.

ИК-спектральное и рентгенографическое исследование образцов аналитима до и после сорбции на них изученных катионов не выявило резкого различия между этими образцами, что свидетельствует об отсутствии заметного влияния сорбированных катионов на структуру сорбента.

Т а б л и ц а

Величины ДОЕ аналитима по катионам некоторых переходных металлов при различных гидродинамических условиях работы хроматографических колонок

Катионы	Линейная скорость потока, см/мин		
	0,5	2,5	5,0
Динамическая обменная емкость (ДОЕ), мг-экв/г			
медь (II)	0,11	0,066	0,092
никель (II)	0,11	0,10	0,066
кобальт (II)	0,147	0,095	0,066
хром (III)	0,056	0,04	0,024
марганец (II)	0,122	0,096	0,071
железо (III)	0,007	0,00	0,00

Приведенные выше данные свидетельствуют о перспективности использования аналитима в качестве сорбента для концентрирования и хроматографического разделения катионов переходных металлов.

Грузинский политехнический институт
им. В. И. Ленина

ც. ლუღუშაშვილი, ფ. ბროუზიანი, ნ. სხირბლაძე

წონიერითი გარდასაზვარი ლითონების კატიონების სორბცია ანალიტიმზე

რ ე ზ ი უ მ ე

დინამიკურ პირობებში შესწავლილია სპილენძის (II), ნიკელის (II), კობალტის (II), ქრომის (III), მანგანუმის (II) და რკინის (III) სორბციის პროცესები სულფატური და ნიტრატული ხსნარებიდან ნატრიუმის კატიონებით მოდიფიცირებულ ბუნებრივ ცეოლითზე — ანალიტიმზე.

ექსპერიმენტულად მიღებული სორბციის გამოსავალი მრუდების საშუალებით განსაზღვრულია ანალიტიმის დინამიკური გაცვლითი ტევადობის სიდიდეები შესწავლილ კატიონთა გატომამდე ფილტრატში. ნაკადის სიჩქარის ოპტიმალურ ინტერვალში (0,5—2,5 სმ/წთ) ეს სიდიდეები შეადგენენ 0,147—0,007 მგ—ეკვ/გ.

დინამიკურ პირობებში სორბციის პროცესის შეწყვეტის მეთოდით დადგენილია, რომ სორბციის კინეტიკის ძირითად საფეხურს წარმოადგენს კატიონთა დიფუზია სორბენტის მარცვლის შიგნით.



მიღებული მონაცემები მოწმობენ ანალიციმის სორბენტად გამოყენების პერსპექტიულობაზე შესწავლილ კატიონთა განზავებული ხსნარებიდან ამჟამინდური ბიოსაფრისა და მათი დაცილების ქრომატოგრაფიული მეთოდების შემუშავებისას.

Ts. N. GUDUSHAURI, F. I. BROUCHEK, N. I. SKHIRTLADZE

SORPTION OF SOME TRANSITION METAL CATIONS ON ANALCIME

Summary

Processes of sorption of copper (II), nickel (II), cobalt (II), chromium (III), manganese (II) and iron (II) cations from sulphate and nitrate solutions on a natural zeolite, analcime, modified by sodium cations, were studied under dynamic conditions.

The values of dynamic sorption capacities of analcime, before studied cations move into the filtrate, were determined by experimentally obtained yield curves. These values lie within 0.147—0.007 mg-equiv/g in the optimum range of flow rates (0.5—2.5 cm/min).

It is established using the method of sorption interruption under dynamic conditions, that the limiting stage of the sorption kinetics for the above-mentioned elements is diffusion in granules of the sorbent.

The obtained results show perspectives of analcime use as a sorbent for ion exchange isolation of the studied cations from diluted solutions, and also for working out of chromatographic methods of separation of these elements.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Гудушаури Ц. Н., Броучек Ф. И., Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г. Известия АН ГССР, серия химическая, т. 2, № 3 (1976).
2. Гудушаури Ц. Н., Броучек Ф. И. Сб. Клиноптилолит, изд. Мецнереба, Тбилиси, 1977.
3. Гудушаури Ц. Н., Броучек Ф. И. Известия АН ГССР, серия химическая, т. 3, № 3 (1977).
4. Гудушаури Ц. Н., Броучек Ф. И. Сб. Природные цеолиты, изд. Мецнереба, Тбилиси, 1978.
5. Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г., Гудушаури Ц. Н., Броучек Ф. И. Сб. Ионный обмен и хроматография, изд. ВГУ, Воронеж, 1976.
6. Гудушаури Ц. Н., Броучек Ф. И., Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г. Тезисы докладов XIX научно-технической конференции проф.-препод. состава вузов Закавказских республик, 1977.
7. Гудушаури Ц. Н., Броучек Ф. И., Схиртладзе Н. И. Известия АН ГССР, серия химическая, т. 3, № 1 (1977).



УДК 547.496.2

М. К. ГАДЖИЕВ, Ш. Ш. БАРАБАДЗЕ

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ФЕНИЛОВЫХ ЭФИРОВ N-ФЕНИЛ-, N-O- и M-ТОЛИЛДИТИОКАРБАМИНОВЫХ КИСЛОТ

Арильные эфиры дитиокарбаминных кислот применяют как бактерицидные и фунгицидные средства [1]. Они получены конденсацией изотиоцианатов ароматического ряда с производными тиофенола статическим методом в результате длительного нагревания или выдерживания [1—3].

Данная работа посвящена каталитическому синтезу фенильных эфиров N-фенил-, N-o- и m-толилдитиокарбаминных кислот из тиофенола и соответствующих ароматических изотиоцианатов динамическим методом в присутствии $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Тиофенол, фенил-, o-, m-толилизотиоцианаты являлись хроматографически чистыми соединениями и получались по методике, описанной в [4].

Катализатором служила промышленная окись алюминия марки « $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ », характеристика которой дана в [5].

Во всех опытах использовались свежие образцы катализатора в количестве 10 мл. Последний до начала опыта нагревался при 450°C в токе сухого воздуха до прекращения выделения влаги, а затем продувался азотом.

Опыты проводились на установке проточного типа при атмосферном давлении.

Жидкие и кристаллические катализаты собирались в приемник с охлаждающей смесью (лед+поваренная соль).

Кристаллические продукты отжимались на пористой тарелке, а затем хроматографировались на окиси алюминия, перекристаллизовывались из этилового спирта и характеризовались температурой плавления, молекулярным весом, элементарным составом и ИК-спектрами поглощения.

Опыты проводили при температурах $200\text{--}280^\circ\text{C}$, мольном соотношении изотиоцианатов к тиофенолу равном 1,3—0,6, и объемной скорости по смеси 1—4 час⁻¹.

На рис. 1 показана зависимость выхода фенильных эфиров N-арилдитиокарбаминных кислот от температуры при мольном соотношении арилизотиоцианатов к тиофенолу равном 1, 2 и объемной скорости 4,0 час⁻¹. Как видно из рис. 1, наибольший выход продукта в случае эфира N-фенил дитиокарбаминной кислоты наблюдается при температуре 220°C (70,2 вес. %), а для эфиров N-o- и m-толилдитиокарбаминных кислот при 240°C (66,3 вес. %) и 260°C (37,0 вес. %) соответственно.

На рис. 2 представлена зависимость выходов фенильных эфиров N-арилдитиокарбаминных кислот от мольного соотношения исходных



Формула	Темп. пл., °C	Молекулярный вес, найдено	Элементный анализ								
			Найдено %				Вычислено, %				
			C	H	N	S	C	H	N	S	
	132-133	245,349	63,61	4,50	5,74	26,10	63,64	4,52	5,71	26,13	74,3
	120-122	259,370	64,81	5,00	5,40	24,70	64,83	5,05	5,39	24,73	69,3
	88-90	259,375	64,80	5,10	5,41	24,72	64,83	5,05	5,39	24,73	40,0



соединений в интервале 1,3—0,6 при соответствующих оптимальных температурах (220°, 240° и 260°C) и объемной скорости 4,0 час⁻¹. Исследование показало, что наиболее благоприятно на выходе эфиров сказывается мольное соотношение реагентов, равное 1,2.

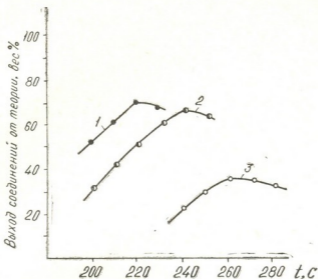


Рис. 1. Зависимость выхода фенольных эфиров N-фенил-(1), N-о-(2) и м-толилдитиокарбаминных (3) кислот от температуры

Зависимость выходов фенольных эфиров N-арилдитиокарбаминных кислот от величины объемной скорости при соответствующих оп-

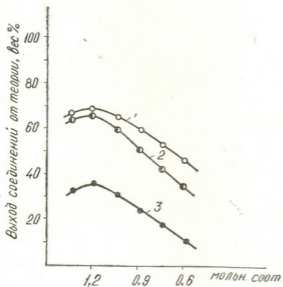


Рис. 2. Зависимость выхода фенольных эфиров N-фенил-(1), N-о- (2) и м-толилдитиокарбаминных (3) кислот от мольного соотношения арилзотиоцианата к тиофенолу

тимальных значениях температуры и мольного соотношения реагентов показана на рис. 3, где видно, что при объемной скорости, равной 3,0 час⁻¹, выходы фенольных эфиров N-фенил-, N-о- и м-толилдитиокарбаминных кислот увеличились соответственно до 74,3, 69,3 и 40,0 вес. %.

В таблице 1 приведены физико-химические характеристики синтезированных эфиров.

В ИК-спектрах поглощения полученных соединений, снятых в таблетках с КВг на спектрофотометре UR-20, наблюдаются полосы

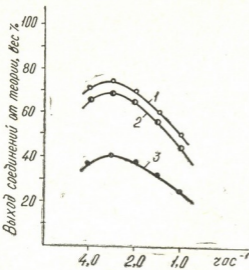


Рис. 3. Зависимость выхода фенольных эфиров N-фенил-(1), N-о-(2) и м-толилдитиокарбаминных (3) кислот от объемной скорости

поглощения, вызванные колебаниями тиоурейдной группы $\text{NH}-\overset{\text{I}}{\text{C}}=\text{S}$ с частотой 1480 см^{-1} , тиокарбонной группы дитиоэфиров — 1196 см^{-1} и вторичной аминной группы NH — 3115 см^{-1} . Низкая частота колебаний аминной группы указывает на наличие сильной водородной связи, т. к. эта полоса в случае сильно разбавленных растворов эфиров в CCl_4 сдвигается к 3365 см^{-1} . Одновременно с вышеуказанными полосами поглощения в спектрах наблюдаются и другие, характерные для остальных соответствующих групп исследуемых эфиров: моно — (698 и 752 см^{-1}), орто — (760 см^{-1}) и мета — (797 см^{-1}) замещенного бензольного кольца, метильной группы (1380, 2870 и 2961 см^{-1}), группы Ag-N- (1338 см^{-1}).

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

Поступило 11.XI.1977

მ. ბაჯინიძე, შ. ბარბაქაძე

N-ფენილ-, N-ო- და მ-ტოლილდითიოკარბამინული მჟავების ფენილის ეთერების კატალიზური სინთეზი

ბ ე ზ ი მ ე

ჩატარებულია N-ფენილ-, N-ო- და მ-ტოლილდითიოკარბამინის მჟავების ფენილის ეთერების კატალიზური სინთეზი, თიოფენოლის ფენილ-ო-და მ-ტოლილიზოთიოციანატებთან ურთიერთქმედებით გამტარ სისტემაში, აზოტის არეში და ატმოსფერული წნევის პირობებში.

დადგენილია, რომ არილიზოთიოციანატების თიოფენოლთან $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -თანაობისას კატალიზური ურთიერთქმედების შედეგად მიიღება N-ფენილ-,



N-ო-და მ-ტოლილდითიოკარბამინის მკვებების ფენილის ეთერები კარგი მოსავლით შესაბამისად 220°-ზე (74,3% წონით); 240°-ზე (69,3% წონით) და 260°-ზე (40,0% წონით), არილიზოთიოციანატების თიოფენოლთან მოლური შეფარდებით 1:2 და მოცულობითი სიჩქარით 3,0 სთ⁻¹.

M. K. GADZHIEV, Sh. Sh. BARABADZE

CATALYTIC SYNTHESIS OF PHENYL ESTERS OF N-PHENYL-, N-o- AND m-TOLYLDITIOCARBAMINO ACIDS

Summary

Catalytic synthesis of phenyl esters N-phenyl, N-o- and m-tolylditiocarbamino acids was made at interaction of thiophenol with phenyl-, o- and m-tolyl isothiocyanates in a flow-through system, in the nitrogen medium at atmospheric pressure. The catalyst was an industrial aluminium oxide "γ-Al₂O₃".

The highest yields of phenol esters N-phenyl-, N-o- and m-tolylditiocarbamino acids are observed at temperatures 220°C (74.3% wt.), 240°C (69.3% wt.) and 260°C (40.0% wt.) respectively, at mole ratio of aryl isothiocyanates equal to 1:2 and volume rate 3.0 hour⁻¹.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Франц. пат. 1164187, 1958.
2. W. Wolfgang, Klaus W. J. Liebigs Annchem. 752, 115 — 135, 1971.
3. Larsen Ch. Jakobsen N. Acta Chem. scand. 27, № 6, 2001 — 2012, 1973.
4. Волюнкин Н. И. ЖОХ. 2, 27 (1957).
5. Гаджиев, М. К. Арешидзе Х. И. Известия АН ГССР, серия хим., т. 2, № 3, 222 (1976).



УДК 543.544

Н. В. ПЕРТАЯ, Л. Г. ЗОТОВА

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СМЕСИ ОКИСЛОВ АЗОТА

В настоящее время вопросы полного хроматографического разделения и количественного определения смесей, содержащих окислы азота — NO, NO₂ и N₂O, недостаточно изучены.

Газохроматографический анализ смесей, содержащих окислы азота, может быть осуществлен с использованием нескольких колонок, работающих в различных температурных режимах [1, 2] на пористых полимерах [3] или методом реакционной хроматографии [4].

Для хроматографического анализа окислов азота нами были исследованы различные адсорбенты: цеолит СаА, уголь СКТ, АГ-3, БАУ, полистирол, полисорб-1, полисорб-2. Анализы проводили в различных условиях: меняли температуру, длину колонки, скорость газа-носителя, зернистость адсорбента. Однако полное разделение смеси окислов азота не было достигнуто.

В дальнейшем для раздельного определения N₂, NO, NO₂, N₂O нами была проверена возможность использования методики газоадсорбционной хроматографии при высокой температуре (+150°) [5]. Адсорбентом служил уголь марки СКТ (фракция 0,25—0,5 мм), обработанный сернистым никелем (10 вес.% в пересчете на безводную соль). Длина колонки 3 м, диаметр — 4 мм. В качестве газа-носителя использовали гелий, ток моста катарометра-240 мА.

Таблица 1
 Сравнительные результаты анализа окислов азота при температурах 140°C и 150°C

№№ пробы	Содержание NO ₂ при температуре 140°C, %	Содержание NO ₂ при температуре 150°C, %
1	7,01	4,95
2	4,84	2,42
3	11,13	8,94

Наши эксперименты показали, что при длине колонки 3 м и диаметре 4 мм четкое разделение NO и NO₂ не достигается (рис. 2). При использовании колонки длиной 4 м с диаметром 4 мм были получены более четкие пики (рис. 3). Однако полное количественное разделение все же не было достигнуто.

В дальнейшем нами была снижена рабочая температура со 150°C до 140°C и 130°C, исходя из того, что выше 140° начинается диссоциация двуоксида азота на окись азота и кислород.



Сравнительные результаты анализов, проводимых при температурах 150°C и 140°C, представлены в таблице 1. Понижением температуры

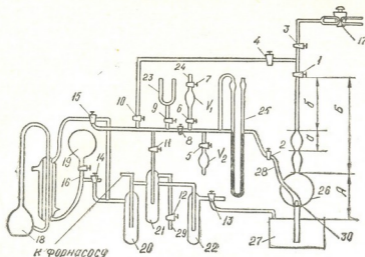


Рис. 1. Схема вакуумной системы для ввода газообразной пробы в хроматограф. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 16 — двухходовые краны; 13, 14, 15, — трехходовые краны; 17 — четырехходовой кран, 18 — диффузионный насос, 19 — форбаллон, 20, 21, 22 — ловушки, 23 — манометрическая лампа, 25 — ртутный манометр, 26 — насос Теплера, 27 — резервуар для ртути, 28 — внутренняя трубка насоса Теплера, 29, 24 — отрезки для присоединения ампулы, 30 — поплавки

туры до 130° не были достигнуты положительные результаты, пики получались размытыми.

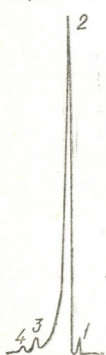


Рис. 2. Хроматограмма окислов азота при длине колонки 3 м и диаметре 4 мм. 1 — N_2 ; 2 — NO; 3 — NO_2 ; 4 — N_2O



Рис. 3. Хроматограмма окислов азота при длине колонки 4 м и диаметре 4 мм. 1 — N_2 ; 2 — NO; 3 — NO_2 ; 4 — N_2O

В соответствии с полученными результатами нами была разработана методика газохроматографического анализа смеси окислов азота. Анализ можно выполнить на любом хроматографе с детектором по теплопроводности. Абсорбентом служит уголь марки СКТ, модифицированный сернистым никелем. Длина колонки 4 м, диаметр — 4 мм. Температура проведения анализа 140°. Газ-носитель — гелий, пропускаемый со скоростью 60 мл/мин. Ток моста катарометра 200 мА.

Предварительные опыты показали, что использование медицинского шприца для ввода газообразных проб дает невоспроизводимые результаты. Для обеспечения возможности ввода газообразных проб без потерь и исключения их загрязнения нами была разработана и присоединена к хроматографу специальная вакуумная система для измерения и ввода пробы, схема которой представлена на рис. 1.

Основной частью вакуумной системы является ртутный насос Теплера, с помощью которого происходит перекачивание определенного количества анализируемого газа из системы в хроматограф посредством четырехходового крана.

Время анализа 11 мин. Порядок и время выхода компонентов: N_2 — 1,7 мин, NO — 2,7 мин, NO_2 — 7 мин, N_2O — 9,5 мин. Хромограммы представлены на рис. 2 и 3.

Чувствительность метода по каждому компоненту — 0,01%. Относительное стандартное отклонение для основного вещества — 0,16%.

Научно-исследовательский институт
стабильных изотопов, г. Тбилиси

Поступило 6.1X. 1977

ბ. პერტაია, ლ. ჯოტოვა

აზოტის მანკეულთა გაზოქრომატოგრაფიული ანალიზი

რეზიუმე

დამუშავებულია აზოტის ქანგეულების ანალიზი გაზოქრომატოგრაფიული მეთოდით. დადგენილია ოპტიმალური პირობები აზოტის ქანგეულების N_2O , NO , NO_2 სრული გაყოფისათვის $t=140^{\circ}C$, სვეტის სიგრძე — 4 მ, სვეტის დიამეტრი — 4 მმ, აღსობენტი ნახშირი „СКТ“ მოდიფიცირებული ნიკელის სულფატის ხსნარით. გაზ-გადამტანის სიჩქარე 60 მლ/წუთში, დეტექტორის დენი 190 მა.

აირადი სინჯების ქრომატოგრაფში უდანაკარგოდ და განუზავებლად შემკვებისათვის დამუშავებულია სპეციალური ვაკუუმ-სისტემა.

ანალიზის დრო 11 წუთი. მეთოდის მგრძობიარობა თითოეული კომპონენტის მიმართ 0,01%. შეფარდებითი კვადრატული ცდომილება 0,16%.

N. V. PERTAYA. L. G. ZOTOVA

GAS CHROMATOGRAPHIC ANALYSIS OF MIXTURE OF NITROGEN OXIDES

Summary

The method of gas chromatographic analysis of a mixture of nitrogen oxides has been worked out. Optimum conditions for complete separation of



nitrogen oxides NO , NO_2 , N_2O : $t=150^\circ\text{C}$; the column length is 4 m; the column diameter is 4 mm; adsorbent is coal SKT, modified by a salt of nickel sulphate. The rate of the gas carrier is 60 ml/min; the current of the detector is 190 ma.

To provide a possibility of introduction of gas samples without any losses, a special vacuum system was worked out and attached to the chromatograph.

The time of the analysis is 11 minutes. The sensitivity of the method to each component is 0.01%. A relative standard deviation is 0.16%.

ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Trogvell I. M., *Anal. Chem.*, 1965, 37, 1152.
 2. Устиновская И. А., Емельянова О. Е., и др. «Известия Сибирского отделения АН СССР», 1972, стр. 103.
 3. Tunstall T. I. H. *Chromatographia*, 11/12, 477 (1968)
 4. Панков А. Г., Сироткин Л. А. «Заводская лаборатория» № 2, 1974, стр. 156.
 5. Бесков Г. С., Филипов В. С. «Заводская лаборатория», № 2, 1972, стр. 154.
-



УДК 549.67:66.074.7

Н. М. КОРДЗАХИЯ, А. Г. ШАТИРИШВИЛИ, Р. Т. ГАПРИНДАШВИЛИ,
 Н. В. САГАНЕЛИДЗЕ

К ВОПРОСУ ОЧИСТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЫБРОСОВ ОТ ОКИСЛОВ АЗОТА ПРИРОДНЫМ ЦЕОЛИТОМ

Окислы азота, появляющиеся как следствие деятельности человека, поступают в атмосферу из различных источников, важное место среди которых занимают азотнокислотные производства.

Существуют различные способы очистки газов от окислов азота. В настоящей работе рассматривается вопрос очистки выхлопных газов Руставского химического завода от окислов азота природным цеолитом Дзегвского месторождения (ГССР).

Очистка газов от окислов азота молекулярными ситами (цеолитами) в последнее время находит широкое применение. Они способны адсорбировать как окислы азота, так и воду, поэтому предварительное удаление влаги из очищенных газов не требуется.

В настоящее время цеолиты с успехом используются для процесса очистки и сушки газов на различных объектах азотнокислотного производства [1]. Они характеризуются стабильными эксплуатационными показателями, так как после насыщения парами воды могут быть регенерированы без потери активности по отношению к окислам азота в сухом газе.

Изучение адсорбционных свойств высококремнеземных цеолитов показало их пригодность для улавливания окислов азота в выхлопных газах [2, 3]. Весовая емкость молекулярных сит в зависимости от их типа колеблется в пределах от 6 до 18 кг NO_x на 100 кг адсорбента.

Примененный нами цеолит, содержащий туф, характеризуется высоким содержанием клиноптилолита. Ниже приводится его состав в %:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
68,69	13,72	3,46	5,63	1,57	2,29	4,20

Клиноптилолит относится к высококремнистым цеолитам, которые по литературным данным с успехом используются для улавливания NO_x в отходящем газе [2, 3]. В ряде работ отмечается высокая сорбционная активность этого цеолита [4, 5].

В ходе исследований была изучена зависимость степени очистки газа от объемной скорости. Был использован как природный клиноптилолит, содержащий туф, так и образцы этого туфа, обработанные кислотой и щелочью.

Установлено, что при использовании клиноптилолита с зернением < 3 мм, значительно возрастает сопротивление адсорбента по отношению к проходу очищаемого газа, а в случае применения цеолитов крупнее 7—8 мм снижается степень очистки из-за проскока окислов



азота. Поэтому применялась фракция цеолита с зернением 3—7 мм. В этом интервале практически не наблюдалось сколько-нибудь значительное изменение степени очистки и повышение сопротивления.

Большое влияние на степень очистки газа оказывает объемная скорость (рис. 1). Как видно из рисунка 1, степень очистки при объемной скорости 55—60 час⁻¹ составляет 80—85%. Содержание окислов азота в газе уменьшается до 0,014—0,019%, что почти в 10 раз меньше допустимой нормы.

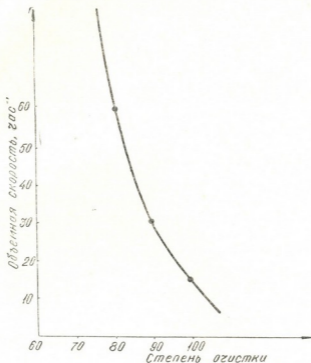


Рис. 1. Зависимость степени очистки газа от объемной скорости

Как было отмечено выше, для очистки был применен также цеолит, обработанный 0,1N HCl и NaOH. Хотя такие цеолиты сравнительно лучше очищают газы, но разница так незначительна, что для практических целей на крупнотоннажных производствах их применение не представляется целесообразным.

Насыщение цеолита адсорбированными окислами азота и водяными парами замечается после 2—2,5 месяцев; после этого поглощение окислов азота заметно уменьшается.

Установлена также возможность регенерации отработанного цеолита. Цеолит регенерировался при температуре 200° в токе воздуха. Рентгенографический анализ природного, насыщенного окислами азота и регенерированного цеолита показал, что он не претерпевает каких-либо значительных структурных изменений и может быть повторно использован для очистки газов от окислов азота.

Исходя из вышеизложенного, для очистки от окислов азота выхлопных газов азотнокислотного производства Руставского химичес-



кого завода с успехом может быть применен клиноптилолит, содержащий туф месторождения Дзегви (ГССР), обладающий высокими сорбционными свойствами по отношению к NO_x .

Грузинский политехнический институт
им. В. И. Ленина

Поступило 6.X.1977

ბ. კორძაძისა, ა. შათირიშვილი, რ. გაპრინდაშვილი, ნ. საგანელიძე

გამონათქვამი სამრეწველო აირების აზოტის ჟანგბულისაგან გაწმენდაში ცეოლითით გაწმენდის საკითხისათვის

რეზიუმე

განხილულია რუსთავის ქიმიური ქარხნის აზოტმეყვას წარმოების გამო-
ნაბოლქვი აირებიდან აზოტის ჟანგბულების შთანთქმის შესაძლებლობა ძეგ-
ვის საბადოს (საქ. სსრ) ბუნებრივი ცეოლითით.

დადგენილია, რომ აღნიშნული ცეოლითი ხასიათდება მაღალი შთანთქ-
მის უნარით აზოტის ჟანგბულების მიმართ; დადგენილია ცეოლითის მარცე-
ლების ოპტიმალური ზომა და გაწმენდის ხარისხის დამოკიდებულება აირის
მოცულობითი სიჩქარისაგან — 60 სთ^{-1} მოცულობითი სიჩქარის დროს გაწ-
მენდის ხარისხი აღწევს 80—85%, ხოლო გამავალ აირში აზოტის ჟანგბულების
რაოდენობა 10-ჯერ ნაკლები რჩება დასაშვებ ნორმასთან შედარებით.

ჩატარებულია გაჭერებული ცეოლითის რეგენერაცია 200°-ზე ჰაერის
ნაკადში. დადგენილია, რომ რეგენერაციის შემდეგ ცეოლითი ინარჩუნებს
შთანთქმის უნარს და შესაძლებელია მისი ხელშეორედ გამოყენება.

N. M. KORDZAKHIA, A. G. SHATIRISHVILI, R. T. GAPRINDASHVILI,
N. V. SAGANELIDZE

**ON THE PROBLEM OF INDUSTRIAL WASTES PURIFICATION FROM
NITROGEN OXIDES BY NATURAL ZEOLITE**

Summary

A possibility of absorption of nitrogen oxides from exhaust gases of
nitrogen acid production at Rustavi chemical plant by natural zeolite from
Dzegvi deposit (the Georgian SSR) was considered. The above-mentioned
zeolite is characterized by high absorptive capacity with respect to nitrogen
oxides. The optimum size of zeolite grains and the dependence of the extent
of purification on the gas volume rate were determined. It is shown that at
the volume rate 60 hour^{-1} , the extent of purification is 80—85% and in
outgoing gas the amount of nitrogen oxides is ten times lower than in the
permitted norm.

Regeneration of the saturated zeolite was made at 200°C in the air
flow. It is shown that after regeneration zeolite preserves its absorptive
capacity and can be used repeatedly.



1. Фрайгат В. Очистка отходящих газов в производстве азотной кислоты фирмы «Unde» на конгрессе «Сточные воды», М., июнь 1973.
2. Yoithe W. Bell A. B. Lynn S. Ynd. Eg. Chem. Process Design and develop., 11, № 3, 434 — 439, 1972.
3. Красный З. Б., Мусин Т. Г. и др. Хим. пром, № 9, 681 — 683 (1969).
4. Цицишвили Г. В., Сабелашвили Ш. Д. и др. Зав. лабор. № 2, 157 (1972).
5. Цицишвили Г. В., Сабелашвили Ш. Д. и др. Неорганические материалы, т. IX, № 8, (1973).





ХРОНИКА

С 16 по 21 октября 1978 года в г. Сухуми состоялся Симпозиум по применению природных цеолитов в сельском хозяйстве. Симпозиум был созван по инициативе Академии наук Грузинской ССР, Грузинского института субтропического хозяйства Министерства сельского хозяйства СССР и Научного совета по адсорбентам ООТХ Академии наук СССР.

В работе Симпозиума приняли участие представители 35 организаций городов Тбилиси, Сухуми, Москвы, Ленинграда, Киева, Минска, Баку, Еревана, Южно-Сахалинска и др.

Со вступительным словом выступил академик М. М. Дубинин — председатель Научного совета по синтезу, изучению и применению адсорбентов Отделения общей и технической химии АН СССР. Он особо отметил актуальность этого Симпозиума в связи с решениями июльского пленума ЦК КПСС по развитию и подъему сельского хозяйства в нашей стране.

С приветствием к участникам Симпозиума обратился первый заместитель Министра сельского хозяйства Абхазской Автономной Советской Социалистической республики тов. Л. К. Ардзинба.

Обширный и интересный доклад по перспективам использования природных цеолитов в сельском хозяйстве сделал академик АН ГССР Г. В. Цицишвили.

В докладе профессора И. Ш. Искандерова (Институт почвоведения и агрохимии АН Аз. ССР) была отмечена большая эффективность использования клиноптилолитовых добавок к неполивающим землям Азербайджана, что позволило увеличить урожайность зерновых культур, в частности, пшеницы на 28%, причем цеолит вносятся в почву один раз в пять лет.

Сообщения профессора И. Н. Маршания и аспиранта Г. Н. Эрквания (Грузинский институт субтропических культур МСХ СССР, Сухумская опытная станция эфиромасличных культур МСХ СССР) были посвящены применению клиноптилолитовых туфовых добавок к почвам.

В докладах профессора Г. Е. Алексидзе (Р/О «Грузтепллица») и канд. биол. наук В. В. Петкова (Всесоюзный селекционно-генетический институт МСХ СССР) была показана возможность использования природных цеолитов в качестве субстратов в тепличном хозяйстве для выращивания огурцов, помидор и люцерны.

В докладах канд. сельскохозяйств. наук Н. Ф. Квашали (Закавказская зональная станция по птицеводству), канд. биол. наук Д. Г. Козманишвили (Грузинский филиал ВНИИ комбикормовой промышленности), Н. Ф. Челищева, Р. В. Челищевой (Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов Министерства геологии СССР, Академии и наук СССР) были представлены интересные данные по использованию клиноптилолитовых добавок к кормам, предназначенным для цыплят, свиней, крупного и мелкого рогатого скота. Отмечено большое положительное влияние природных цеолитов на качество карбамидного корма.

Всего было заслушано 24 доклада и сообщения.

В целом работа Симпозиума была подытожена академиком М. М. Дубининым, были указаны большие возможности использования природных цеолитов для нужд сельского хозяйства. Особо была отмечена роль Института физической и органической химии им. П. Г. Меликишвили АН ГССР, который в настоящее время координирует работы по исследованию и применению природных цеолитов в Советском Союзе.



АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абашидзе Э. И. № 1, 89
Абзианидзе Т. Г. № 4, 354
Абнерова С. В. № 2, 127
Абуладзе Ч. З. № 2, 160
Авалиани А. Ш. № 2, 165
Агладзе Р. И. № 3, 251
Агладзе М. Р. № 1, 24
Андроникашвили Т. Г. № 1, 48; № 1, 85;
№ 2, 141; № 2 173; № 3, 217
Андроникашвили Г. Г. № 1, 29
Арсенишвили А. Ю. № 2, 147
Ахалкалакелова И. А. № 1, 24
Ахобадзе Ш. А. № 3, 230
- Барабадзе Ш. Ш. № 1, 35; № 2, 121;
№ 3, 283; № 4, 367
Банах О. С. № 1, 85
Бархударова Т. М. № 4, 354
Бахчиева С. Р. № 1, 76
Беккер Е. А. № 4, 354
Березкин В. Г. № 2, 173
Броучек Ф. И. № 4, 363
Бусел П. П. № 1, 66
- Габададзе Т. Г. № 4, 358
Гасвиани Н. А. № 2, 165
Гачечиладзе Г. Г. № 3, 230
Габисиани А. Г. № 3, 265
Гарновский А. Д. № 4, 304
Гаприндашвили Р. Т. № 4, 376
Гаджиев М. К. № 4, 367
Гвазавა ჯ. ნ. № 3, 211
Гвасалия ჯ. ი. № 3, 259
Гвердцители И. М. № 1, 29; № 4, 317
Гвердцители М. И. № 3, 276
Гвелеснани Г. Г. № 2, 135; № 4, 338
Гвилава М. Н. № 3, 223
Гвенцадзе Э. П. № 1, 66
Герман Э. Д. № 3, 276
Георгиев О. С. № 2, 173
Гюргадзе Н. А. № 2, 155
Гогоришвили П. В. № 2, 103; № 4, 295
Гоголадзе Г. Т. 3, 259
Гоголадзе М. И. № 4, 323
Гогичайшвили Б. А. № 1, 7; № 2, 116
Гонгадзе Г. А. № 3, 265
Грибовская И. Ф. № 1, 81
- Гургенидзе З. И. № 3, 245
Гудушаური Ц. Н. № 4, 363
- Давиташвили Е. Г. № 4, 313
Данелия ჯ. ა. № 1, 60
Джабишвили Н. А. № 1, 13
Джапаридзе П. Н. № 1, 60
Джапаридзе Қ. Г. № 3, 230
Джашнашвили Т. К. № 1, 89; № 2, 180
Джибладзе ჯ. ი. № 1, 42
Джинчарадзе Г. Г. № 1, 7; № 2, 116
Джинчарадзе Т. И. № 3, 240; № 4, 327
Домуховский В. П. № 3, 265
Дракин ჯ. ა. № 1, 60
- Егнazarov A. C. № 4, 354
- Жамиерашვილი М. Г. № 1, 29
Жоржوليანი Н. Б. № 2, 103
- Зотова ჯ. გ. № 4, 372
- Иашვილი ი. ი. № 3, 223
- Каминский В. А. № 2, 155
Кახнашვილი ა. ი. № 1, 42
Кашакашвили ჯ. ჯ. № 4, 333
Какауридзе Р. Г. № 2, 160
Кацарავა Р. Д. № 2, 180
Кекелидзе Т. М. № 3, 240; № 4, 327
Кекуа М. Г. № 1, 76
Кереселидзе М. К. № 2, 180
Кереселидзе Дж. А. № 2, 187
Кемертелидзе Э. П. № 3, 211
Кикабидзе Т. А. № 2, 183
Клисенко М. А. № 1, 18
Кордзахия Т. М. № 4, 376
Кофанов В. И. № 1, 18
Коршак В. В. № 2, 180
Курцхалия Ц. С. № 2, 160; № 3, 271
- Ландия М. В. № 1, 13
Лаперашვილი ჯ. ი. № 1, 85
Леквейшვილი Э. Г. № 2, 121
Лежава ჯ. დ. № 4, 317
Лулов Б. № 2, 173
- Майсурадзе Д. П. № 3, 230



Мамацашвили Т. С. № 3, 271
 Маторина Н. Н. № 1, 7
 Мачабели М. М. № 1, 35
 Малкин Л. Ш. № 2, 141
 Мачхошвили Р. И. № 4, 295
 Мдвинишвили О. М. № 4, 346
 Меликадзе Л. Д. № 1, 35; № 2, 121; № 3, 245
 Меладзе Р. Г. № 3, 199
 Мзареулишвили Н. В. № 4, 313
 Микадзе Л. Д. № 1, 13
 Микадзе Л. Д. № 1, 13
 Микадзе И. И. № 2, 103
 Миндин В. Ю. № 3, 279
 Микиашвили Ш. М. № 3, 240; № 4, 327
 Микелашвили З. В. № 3, 217
 Модебадзе О. Е. № 3, 205; № 4, 309
 Мchedlishvili В. А. № 3, 265

 Надирадзе А. А. № 2, 135; № 4, 338
 Нанобашвили Е. М. № 3, 235
 Натидзе В. П. № 4, 313
 Нижарадзе А. Н. № 1, 81

 Озиашвили Е. Д. № 1, 24
 Осипова Н. А. № 1, 84
 Оклея А. Л. № 2, 147
 Омнадзе И. С. № 4, 338

 Панчвидзе М. В. № 3, 235
 Палава Г. Ш. № 2, 127
 Павлиашвили В. М. № 2, 141
 Парцахашвили Г. Л. № 2, 155
 Пертая Н. В. № 4, 372
 Пирцхалава Н. И. № 4, 304
 Порошина М. О. № 4, 354
 Попова Т. П. № 2, 173
 Пхсеидзе Т. А. № 2, 187

 Ронишвили Л. И. № 3, 251
 Русанов А. Л. № 2, 180

 Сабелашвили Ш. Д. № 1, 48
 Салуквадзе Э. Ш. № 4, 323
 Самсония Ш. А. № 1, 29
 Саганелидзе Н. В. № 4, 376
 Сепертеладзе М. Д. № 2, 116
 Сепашвили Н. О. № 3, 230
 Семенов А. Д. № 3, 199
 Сергеев В. А. № 2, 127
 Сидамонидзе Ш. И. № 2, 176, № 3, 223
 Сладков А. М. № 4, 317

Смольников Ю. П. № 1, 89
 Супаташвили Г. Д. № 2, 111; № 3, 288
 Суровой Ю. Н. № 2, 147
 Совер В. Г. № 2, 199
 Схиртладзе Н. И. № 3, 217; № 4, 363
 Схиртладзе Е. В. № 3, 230

Тавадзе Ф. Н. № 1, 76
 Табашидзе Н. И. № 1, 35
 Тевзадзе Л. А. № 4, 304
 Тевдорашвили М. Н. № 2, 121

Угулава И. А. № 1, 81
 Уридия Л. Я. № 4, 346

Фидлер С. Х. № 2, 180

Харитонов Ю. Я. № 4, 295
 Хеладзе Ю. Я. № 2, 176
 Хидешели Г. И. № 3, 235
 Хинтибидзе Л. С. № 2, 111
 Хомерики Р. В. № 3, 240; № 4, 327
 Хорлин А. Я. № 4, 323

Цамалашвили Л. Д. № 1, 35
 Цицишвили Л. Д. № 4, 295
 Цицишвили Г. В. № 1, 48; № 1, 85; № 2, 141; № 2, 176; № 3, 217
 Цискаришвили П. Д. № 2, 127
 Цинцадзе Г. В. № 1, 89
 Цинцадзе О. Т. № 2, 165
 Циклаури О. Г. № 2, 165
 Цкитишвили М. Г. № 2, 103
 Цуцунава Т. И. № 4, 295

Чантуришвили М. Г. № 2, 103
 Чихладзе Г. М. № 1, 55
 Чубинидзе Т. А. № 2, 147
 Чумбуридзе Т. А. № 3, 217

Шишнияшвили М. Е. № 4, 323
 Шатиришвили А. Г. № 4, 376
 Швангирадзе А. В. № 2, 160; № 3, 271
 Шитиков В. Ж. № 2, 127
 Шишнияшвили М. Е. № 1, 55; № 4, 318

Эдилашвили И. Л. № 3, 245
 Эприкашвили Л. Г. № 3, 217
 Эристави В. Д. № 3, 271; № 4, 333
 Эсакья К. Е. № 1, 24

რედაქციის მისამართი:

380060, თბილისი-60, კუტუზოვის ქ., № 19, ოთახი 16.

ტელ. 37-93-82

Адрес редакции:

380060, Тбилиси-60, ул. Кутузова, № 19, комната 16.

тел. 37-93-82

Корректор М. Брегвадзе

Сдано в набор 8.IX.1978; подписано к печати 26.XII.1978; формат
бумаги 70×108¹/₁₆; бумага № 1; печатных л. 8,4; уш.-изд. л. 6,76;

УЭ 12568;

тираж 1250 экз;

заказ 3332;

Цена 70 коп.

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

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



Цена 70 коп.

76 203