

784-1

1979



ISSN 0013-788X-6074

საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИНСКОЙ ССР

PROCEEDINGS OF THE ACADEMY OF SCIENCES

OF THE GEORGIAN SSR

ქიმიკი

სერია

СЕРИЯ

ХИМИЧЕСКАЯ

1979 N 3

თბილისი
ТБИЛИСИ
TBILISI

8780
ТОМ
VOL.

5

CHEMICAL SERIES



საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე
 ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИНСКОЙ ССР

ქიმიის სერია
СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ტომი 5, № 3
 Том 5, № 3

16331

ჟურნალი დაარსდა 1975 წელს
 Журнал основан в 1975 году

გამომცემლობა „მეცნიერება“ თბილისი 1979
 ИЗДАТЕЛЬСТВО „МЕЦНИЕРЕБА“ ТВИЛИСИ 1979

სარედაქციო კოლეგია

რ. აგლაძე, ა. ავალიანი, თ. ანდრონიკაშვილი (რედაქტორის მოადგილე), ქ. არე-
შიძე, ფ. ბროუჩეკი (სწავლული მდივანი), ფ. თავაძე, ნ. ლანდია, ლ. მელიქაძე,
ნ. ფირცხალავა, ე. ქემერტელიძე, კ. ქუთათელაძე, გ. ციციშვილი (რედაქტო-
რი), პ. ცისკარიშვილი, კ. ჭავჭავაძე (რედაქტორის მოადგილე).

პასუხისმგებელი მდივანი ვ. შუბლაძე

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Р. И. Агладзе, А. Ш. Авалиани, Т. Г. Андроникашвили (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. Пирцхалава, Ф. Н. Тавадзе, Г. В. Цицишвили
(редактор), П. Д. Цискаришвили.

Ответственный секретарь В. В. Шубладзе.

EDITORIAL BOARD

R. I. Agladze, A. Sh. Avaliani, T. G. Andronikashvili (Associate Editor),
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

ჟურნალი გამოდის 3 თვეში ერთხელ
Журнал выходит раз в 3 месяца

СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Гогоришвили П. В., Цкитишвили М. Г., Чредашвили М. В. Произведение растворимости сульфациридазната кобальта и влияние общих ионов на его растворимость	199
Эристави В. Д., Азза Азиз Мухамед. Отделение бериллия от ряда сопутствующих элементов на анодах в оксалатной форме	205

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Коршак В. В., Гвердцители И. М., Кипиани Л. Г., Табидзе Р. С., Лекае Т. В., Тугуши Д. С., Русанова А. Л. Синтез ароматических бибензимидазолов путем восстановительной гетероциклизации	210
---	-----

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ширмер В., Тамм Х., Лозе У., Штах Х. Структура и адсорбционные свойства высокодеальминированного цеолита типа Y	217
Андроникашвили Т. Г., Мирский Я. В., Мегедь Н. Ф., Сабелашвили Ш. Д., Осипова Н. А. Хроматографическое исследование свойств синтетического оффретита	225
Далакишвили Н. З., Панчвидзе М. В., Нанобашвили Е. М. Радиолит арилалкантиолов	231
Абуладзе М. К., Наморадзе М. А., Дзоценидзе З. Г., Мусеридзе М. Д., Баратов А. Н. Изучение гетерогенной рекомбинации атомов водорода и кислорода на поверхности хлоридов щелочных металлов	238
Ознашвили Е. Д., Егназаров А. С., Джиджешвили Ш. И., Башкатова Н. Ф. Разделение изотопов углерода методом химического изотопного обмена в системе двуокись углерода—карбамат-ион	247
Омнидзе И. С., Надирадзе А. А., Цагарейшвили Д. Ш. Прогнозирование значений высокотемпературных теплоемкостей кристаллических неорганических веществ по уравнению Майера-Келли	254

ТЕХНОЛОГИЯ

Швангирадзе А. В., Курцхалия Ц. С., Циргвава Г. А., Наривания Д. А., Макашвили М. А. Изучение возможности очистки сточных вод производства сульфата аммония и аммиачной селитры методом обратного осмоса	262
--	-----

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Цицишвили Г. В., Сабелашвили Ш. Д., Андроникашвили Т. Г., Кордзахия Т. Н. Способ обезвоживания этилового спирта с помощью природного клиноптилолита	267
Агладзе Р. И., Орлова О. В., Вардишвили М. А. Изучение возможностей очистки электролитической двуокиси марганца с помощью электролиза	270
Квирикашвили В. Л., Рамишвили Ц. М. Каталитическое дегидрирование изопропилбензола	274
Папава Г. Ш., Цискаришвили П. Д., Иосава И. Г., Канделаки Р. К. Некоторые кинетические закономерности процесса оксифенилирования термопластика горючих сланцев	277
Цვენнашвили В. Ш., Стрелец Б. Х., Малашхия М. В., Еремеева Г. И., Гаприндашвили В. Н. Полярографическое восстановление солей 1-метил-2, 1, 3-бензтиа- и селениадиазолиев в ацетонитриле	280
Миндин В. Ю., Морозов А. М. Кодирование неорганических веществ для расчета термодинамических параметров на ЭВМ с малым объемом ОЗУ	284

CONTENTS



INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

Gogorishvili, P. V., Tskitishvili M. G., Chrelashvili M. V. Solubility product for cobalt sulphapyridazinate and the effect of the common ions on its solubility	204
Eristavi V. D., Azza Aziz Mukhamed. Separation of beryllium from a number of attendant elements on anionites in oxalate form	209

ORGANIC CHEMISTRY

Korshak V. V., Gverdtsiteli I. M., Kipiani L. G., Tabidze R. S., Lekae T. V., Tugushi D. S., Rusanov A. L. Synthesis of aromatic benzimidazoles by means of reducing heterocycling	215
--	-----

PHYSICAL CHEMISTRY

Schirmer W., Tamm Kh., Lohse U., Shtach H. Structure and adsorption properties of high dealuminated type Y zeolite	224
Andronikashvili T. G., Mirskiy Ya. V., Meged N. F., Sabelashvili Sh. D., Osipova N. A. Chromatographic studies of the synthetic offretite properties	229
Dalakishvili N. Z., Panchvidze M. V., Nanobashvili E. M. Radiolysis of aryl alkane thiols	236
Abu adze M. K., Namoradze M. A., Dzotsenidze Z. G., Museridze M. D., Baratov A. N. Studies of heterogeneous recombination of hydrogen and oxygen atoms on surface of alkaline element chlorides	245
Oziashvili E. D., Egiazarov A. S., Jijeishvili Sh. I., Bashkatova N. F. Separation of carbon isotopes using the method of chemical exchange between carbon dioxide and carbamate ion	251
Omiadze I. S., Nadiradze A. A., Tsagareishvili D. Sh. Predictions of values of high temperature heat capacity for crystalline inorganic substances using Maier-Kelley equation	260

TECHNOLOGY

Shvangiradze A. V., Kurtskhalia Ts. S., Tsirgvava T. A., Partsvania D. A., Makashvili M. A. Studies of possible purification of drainage waters at production of ammonium sulphate and ammonia nitrate using the method of reverse osmosis	266
--	-----

SHORT COMMUNICATIONS

Tsitsishvili G. V., Sabelashvili Sh. D., Andronikashvili T. G., Kordzakhia T. N. Ethanol high drying process by the use of natural clinoptilolite	269
Agladze R. I., Orlova O. V., Vardishvili M. A., Studies of possible purification of electrolytic manganese dioxide using electrodialysis	273
Kvirikashvili V. L., Ramishvili P. M. Catalytic dehydration of isopropyl benzene	276
Papava G. Sh., Tsiskarishvili P. D., Iosava I. G., Kandelaiki R. K. Some kinetic regularities of the oxyphenylation process of combustible shale thermoplastificate	279
Tsveniashvili V. Sh., Strelets B. Kh., Malashkhia M. V., Ereameeva G. I., Gavrindashvili V. N. Polarographic reduction of 1-methyl-2,1,3-benzothia- and selenodiazols in acetonitrile	282
Mindin V. Yu., Morozov A. M. Coding of inorganic substances for calculations of thermodynamical parameters for chemical reactions by a computer with a small OS volume	286

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.49:546.73:547.551.525.221.1:541.8

И. В. ГОГОРИШВИЛИ, М. Г. ЦКИТИШВИЛИ, М. В. ЧРЕЛАШВИЛИ

ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ СУЛЬФАПИРИДАЗИНАТ КОБАЛЬТА И ВЛИЯНИЕ ОБЩИХ ИОНОВ НА ЕГО РАСТВОРИМОСТЬ

Произведение растворимости (ПР) для нерастворимых в воде соединений является характерной величиной в аналитической химии.

Соединения сульфациридазина с переходными металлами [1], полученные в щелочной среде — $MR_2 \cdot nH_2O$, где R — депротонированная молекула сульфациридазина (внутрикомплексные соединения), практически не растворяются в воде, в связи с чем определение их произведений растворимости имеет важное значение.

Целью настоящей работы было определение ПР для сульфациридазинового комплекса кобальта — $CoR_2 \cdot 2H_2O$ с применением метода растворимости [2]. Нерастворимое в воде соединение $CoR_2 \cdot 2H_2O$, как соль слабой кислоты*, в насыщенном водном растворе, возможно, частично подвергается гидролизу. Ввиду этого его растворимость была изучена в растворах соляной кислоты разной концентрации, меняющейся в пределах $2.5 \cdot 10^{-2}$ — $2.5 \cdot 10^{-5} M$ при $25^\circ C$. В стеклянный сосуд помещали $CoR_2 \cdot 2H_2O$, добавляли 100 мл соляной кислоты и встряхивали в продолжение 6 часов в водном термостате. После установления равновесия в растворе определяли pH и содержание Co^{2+} и серы. ПР вычисляли по уравнениям [2]:

$$ПР = 4q^2 [Co^{2+}]^3; \quad ПР = \frac{[RH_2^+]^3 q^2}{2}; \quad ПР = [Co^{2+}] ([RH_2^+] q)^2;$$

$$\frac{1}{q} = 1 + \frac{[H^+]}{K_2} + \frac{[H^+]^2}{K_1 K_2},$$

где K_1 и K_2 константы диссоциации сульфациридазина равные $K_1 = 6.918 \cdot 10^{-3}$ и $K_2 = 1.413 \cdot 10^{-8}$. ПР вычисляли с применением значений $[Co^{2+}]$ и $[RH_2^+]$. $[Co^{2+}]$ взяты из экспериментальных данных, а $[RH_2^+]$ вычисляли по содержанию серы, входящей в молекулу лиганда. Полученные результаты почти одинаковы. Они приведены в табл. 1.

Установлено, что в кислой среде сульфациридазин образует два типа соединений [1], в частности, с кобальтом: $Co(RH)_2 Cl_2$ и $(RH_2)_2 \cdot [CoCl_4]$. Образование этих соединений протекает по реакциям:



* Сульфациридазин является кислотой, благодаря способности атома водорода NH-группы замещать металл под действием щелочей.

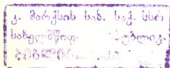


Таблица 1

Изменение растворимости и константа устойчивости сульфанириданата кобальта

КСI моль/л	pH	η	[Co ²⁺] моль/л	[RH ₂ ⁺] моль/л	ПР по [Co ²⁺]	ПР по [R ⁻]	ПР по [Co ²⁺][R ⁻]	K _{ср}	ПР
2,5 · 10 ⁻⁴	6,15	2,02 · 10 ⁻²	1,3 · 10 ⁻⁴	8,09 · 10 ⁻³	3,60 · 10 ⁻¹⁰	1,08 · 10 ⁻¹⁰	3,47 · 10 ⁻¹⁰	—	—
1,0 · 10 ⁻³	6,25	2,45 · 10 ⁻²	6,6 · 10 ⁻⁵	5,15 · 10 ⁻³	6,91 · 10 ⁻¹⁰	6,41 · 10 ⁻¹⁰	1,05 · 10 ⁻¹⁰	5,21 · 10 ⁻⁴	1,51 · 10 ⁻¹¹
5,0 · 10 ⁻⁴	6,62	5,56 · 10 ⁻³	3,6 · 10 ⁻⁴	4,36 · 10 ⁻³	5,78 · 10 ⁻¹⁰	1,28 · 10 ⁻¹⁰	2,12 · 10 ⁻¹⁰	5,24 · 10 ⁻⁴	1,56 · 10 ⁻¹¹
2,5 · 10 ⁻³	6,92	1,05 · 10 ⁻³	2,0 · 10 ⁻⁴	2,80 · 10 ⁻³	3,54 · 10 ⁻¹⁰	1,22 · 10 ⁻¹⁰	1,74 · 10 ⁻¹⁰	5,23 · 10 ⁻⁴	1,59 · 10 ⁻¹¹
1,0 · 10 ⁻³	7,31	2,24 · 10 ⁻⁴	1,29 · 10 ⁻⁴	8,45 · 10 ⁻⁴	4,25 · 10 ⁻¹⁰	2,16 · 10 ⁻¹⁰	4,60 · 10 ⁻¹⁰	5,23 · 10 ⁻⁴	1,53 · 10 ⁻¹¹
5,0 · 10 ⁻⁴	7,54	3,28 · 10 ⁻⁵	1,05 · 10 ⁻⁴	8,32 · 10 ⁻⁴	4,81 · 10 ⁻¹⁰	2,00 · 10 ⁻¹⁰	7,75 · 10 ⁻¹⁰	5,22 · 10 ⁻⁴	1,51 · 10 ⁻¹¹
2,5 · 10 ⁻⁴	7,78	4,60 · 10 ⁻⁶	5,84 · 10 ⁻⁴	8,23 · 10 ⁻⁴	5,57 · 10 ⁻¹⁰	1,95 · 10 ⁻¹⁰	8,36 · 10 ⁻¹⁰	5,21 · 10 ⁻⁴	1,55 · 10 ⁻¹¹
1,0 · 10 ⁻⁴	7,92	5,40 · 10 ⁻⁷	5,67 · 10 ⁻⁴	7,90 · 10 ⁻⁴	5,23 · 10 ⁻¹⁰	1,77 · 10 ⁻¹⁰	1,63 · 10 ⁻¹⁰	5,19 · 10 ⁻⁴	1,50 · 10 ⁻¹¹
5,0 · 10 ⁻⁵	8,12	6,51 · 10 ⁻⁸	5,51 · 10 ⁻⁴	7,87 · 10 ⁻⁴	5,07 · 10 ⁻¹⁰	1,84 · 10 ⁻¹⁰	1,44 · 10 ⁻¹⁰	5,25 · 10 ⁻⁴	1,50 · 10 ⁻¹¹
2,5 · 10 ⁻⁵	8,23	7,06 · 10 ⁻⁹	5,48 · 10 ⁻⁴	7,15 · 10 ⁻⁴	5,16 · 10 ⁻¹⁰	1,43 · 10 ⁻¹⁰	1,40 · 10 ⁻¹⁰	5,28 · 10 ⁻⁴	1,52 · 10 ⁻¹¹



Поэтому нами были выбраны такие концентрации HCl, при которых $\text{CoR}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ не растворяется и не образуются комплексы (т. е. в пределах $2,5 \cdot 10^{-2}$ — $2,5 \cdot 10^{-6}$ M HCl комплексобразование не происходит). Но все же при вычислении ПР учитывалось присутствие этих комплексов в растворе. Приближенным значением ПР можно считать $4,96 \cdot 10^{-10}$.

Более точные значения ПР и K_y , вычисляемые по формулам, предложенным в [3]:

$$\text{ПР} = \frac{[\text{R}^-]^3 + [\text{R}^-]^2 K_y}{q \left(1 + \frac{[\text{R}^-]}{K_y}\right)}; \quad [\text{R}^-] = \frac{[\text{s}]q}{4} - \frac{K_y}{2} + \sqrt{\left(\frac{[\text{s}]q}{4} - \frac{K_y}{2}\right)^2 - [\text{s}]K_y q}$$

(где [S] — общая концентрация лиганда) равны $\text{ПР} = 1,52 \cdot 10^{-11}$ и $K_y = 5,23 \cdot 10^{-6}$.

Большое значение имеет изучение влияния избытка общих ионов на растворимость осадка, так как при осаждении в растворе всегда имеется избыток металла или лиганда. При изучении влияния Co^{2+} - и R^- -ионов на растворимость $\text{CoR}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ применяли метод изомолярных серий растворов. Осадок CoR_2 получали смешиванием равномолярных (0,1M) растворов $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и NaR (NaR — натриевая соль сульфациридазина) при разных соотношениях с общим объемом 100 мл. После установления равновесия (после встряхивания в течение 6 часов), в растворе определяли pH и содержание Co^{2+} и серы. Вычис-

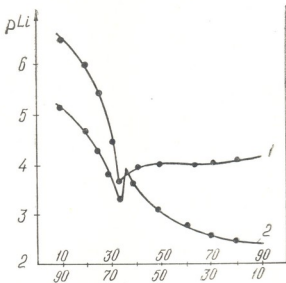


Рис. 1. Влияние общих ионов на растворимость $\text{CoR}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 1 — растворимость, вычисленная теоретически; 2 — растворимость, вычисленная по кобальту

ляли растворимость теоретически и практически. Для теоретического определения растворимости применяли уравнения, предложенные П. А. Эпиком [4]:

Влияние общих ионов на растворимость сульфаниридоангата кобальта ($IP=1,52 \cdot 10^{-11}$)

$Co^{2+} : R^{-}$	pH	$[Co^{2+}]$ моль/л	Избыток $NaR \rightarrow$ $Co(CH_3COO)_2 \cdot C$ моль/л	q	C_{Σ} и s теорет.	pH теорет.	$[Co^{2+}]$ и $[R^{-}]$ моль/л разность между экс. и избыт.	$[R^{-}]$ моль/л	pH по $[Co^{2+}]$	pH по $[R^{-}]$
10:90	9,25	$7,09 \cdot 10^{-4}$	$7,0 \cdot 10^{-4}$	1,04	$3,09 \cdot 10^{-4}$	6,51	$1,58 \cdot 10^{-3}$	$7,02 \cdot 10^{-4}$	5,16	5,45
20:80	9,09	$2,12 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	1,06	$1,01 \cdot 10^{-4}$	6,00	$4,00 \cdot 10^{-3}$	$4,04 \cdot 10^{-4}$	4,69	4,71
25:75	8,75	$3,90 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	1,13	$2,10 \cdot 10^{-4}$	5,51	$8,04 \cdot 10^{-3}$	$2,58 \cdot 10^{-4}$	4,44	4,43
30:70	8,14	$2,06 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	1,51	$3,50 \cdot 10^{-4}$	4,46	$4,29 \cdot 10^{-3}$	$1,43 \cdot 10^{-4}$	3,80	3,79
1:2	7,95	$7,82 \cdot 10^{-4}$	—	1,79	$2,29 \cdot 10^{-4}$	3,64	—	$1,49 \cdot 10^{-4}$	3,32	3,30
35:65	7,88	$4,76 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	2,00	$3,43 \cdot 10^{-4}$	3,77	$2,26 \cdot 10^{-4}$	$4,83 \cdot 10^{-4}$	3,91	3,82
40:60	7,75	$1,37 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	2,13	$2,39 \cdot 10^{-4}$	3,92	$3,71 \cdot 10^{-4}$	$7,59 \cdot 10^{-4}$	3,65	3,64
50:50	7,62	$4,04 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	2,70	$2,09 \cdot 10^{-4}$	3,98	$1,54 \cdot 10^{-4}$	$1,47 \cdot 10^{-4}$	3,10	3,09
60:40	7,49	$7,67 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	3,29	$2,04 \cdot 10^{-4}$	3,99	$3,67 \cdot 10^{-4}$	$7,48 \cdot 10^{-4}$	2,78	2,44
70:30	7,46	$1,14 \cdot 10^{-4}$	$5,5 \cdot 10^{-4}$	3,45	$1,93 \cdot 10^{-4}$	4,02	$5,87 \cdot 10^{-4}$	$1,19 \cdot 10^{-4}$	2,59	2,59
80:20	7,40	$1,51 \cdot 10^{-4}$	$7,0 \cdot 10^{-4}$	3,82	$1,82 \cdot 10^{-4}$	4,04	$8,09 \cdot 10^{-4}$	$1,50 \cdot 10^{-4}$	2,48	2,46
90:10	7,33	$1,58 \cdot 10^{-4}$	$8,5 \cdot 10^{-4}$	4,31	$1,81 \cdot 10^{-4}$	4,04	$1,03 \cdot 10^{-4}$	$2,02 \cdot 10^{-4}$	2,41	2,41

$$Li = \frac{q \sqrt{\frac{PR}{c+q \sqrt{PR/c}}}}{2}; \quad Li = \frac{q^2 PR}{s + 2 \frac{q^2 PR}{s^2}}; \quad q = 1 + \frac{[H^+]}{K_2}$$

(Li — რაстворимость, $PR = 1,52 \cdot 10^{-11}$, c — избыток $Co(CH_3COO)_2$, s — избыток R^-). Практически растворимость определяли по формулам:

$$PR = \frac{4 [Co^{2+}]^3}{q^2}; \quad PR = \frac{[R^-]^3}{2 q^2}; \quad PR = \frac{[Co^{2+}] [R^-]^2}{q^2}$$

Полученные результаты приведены в таблице 2 и выражены диаграммой состав-свойство. Состав — объемное соотношение между $Co(CH_3COO)_2$ и NaR ; свойство — отрицательный логарифм растворимости (рис. 1). Из таблицы 2 и рисунка видно, что по теоретическим расчетам при увеличении концентрации R^- растворимость осадка уменьшается, а с увеличением концентрации Co^{2+} — сначала уменьшается, а затем становится почти постоянной. По экспериментальным расчетам, при увеличении концентрации лиганда растворимость уменьшается, а с увеличением концентрации Co^{2+} — сначала уменьшается, а затем увеличивается. Это указывает, что в соединение входит не более двух молекул сульфаниридазина, а при избытке Co^{2+} возможно, образуется ион CoR^+ .

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

Получено 23.X.1977

პ. ბოგოროვიჩილი, მ. ციხიშვილი, მ. შამალაშვილი

კობალტის სულფაპირიდაზინატის ხსნადობის ნაშრომი და
მასზე საერთო იონების გავლენა

რეზიუმე

ხსნადობის მეთოდით განსაზღვრულია შიგაკომპლექსნაერთის, წყალში პრაქტიკულად უხსნადი კობალტის სულფაპირიდაზინატის — $CoR_2 \cdot 2H_2O$ ხსნადობის ნაშრომი. მისი ხსნადობა შესწავლილი იყო მარილმეყავას სხვადასხვა კონცენტრაციის ხსნარში ($2,5 \cdot 10^{-2}$ — $2,5 \cdot 10^{-5} M$), $25^\circ C$ -ზე. ხსნადობის ნაშრომის გამოთვლისას მხედველობაში იყო მიღებული კომპლექსწარმოქმნა. კობალტის სულფაპირიდაზინატის ხსნადობის ნაშრომის მნიშვნელობა, გამოთვლილი კორენშანის მიერ მოწოდებული ფორმულებით, ტოლია $1,52 \cdot 10^{-11}$.

შესწავლილია აგრეთვე CoR_2 -ის ხსნადობაზე იონების Co^{2+} და R^- (R^- -სულფაპირიდაზინის დეპროტონირებული მოლეკულა) სიჭარბის გავლენა ხსნარების იზომოლარული სერიის გამოყენებით. შესაბამისმა კვლევამ დაადასტურა თეორიული გათვლის სამართლიანობა, რომ R^- -ის კონცენტრაციის გაზრდა ამცირებს ნალექის ხსნადობას. რაც შეეხება Co^{2+} -ის კონცენტრაციის ზრდას, ორივე შემთხვევაში ხსნადობა ჯერ მცირდება, მაგრამ შემდეგ, თეორიულად ნუვარაუდვის ნაცვლად, რჩება არა მუდმივი, არამედ იზრდება.

SOLUBILITY PRODUCT FOR COBALT SULPHAPYRIDAZINATE
 AND THE EFFECT OF THE COMMON IONS ON ITS SOLUBILITY

Summary

The solubility method was used to determine the solubility product of an intracomplex compound practically insoluble in water namely, cobalt sulphapyridazinate with the formula $\text{CoR}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Solubility was studied in hydrochloric acid solutions of different concentration (within the range $2.5 \cdot 10^{-2} \div 2.5 \cdot 10^{-5} \text{M}$) at 25°C . The value of the stability product for cobalt sulphapyridazinate was calculated by formulas suggested by I. M. Korenman. It was $1.52 \cdot 10^{-11}$.

The effect of an excess of the common ions Co^{2+} and R^- (R^- is a deprotonated molecule of sulphapyridazine) on $\text{CoR}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ solubility was also studied using the method of isomolar series of solutions. Solubilities were calculated theoretically and by the experimental values for the metal and the ligand. It was established that according to theoretical calculations at an increase of R^- concentration the precipitate solubility decreases, while at an increase of Co^{2+} concentration at first it decreases and then becomes almost constant. According to the experimental calculations when ligand concentration increases solubility decreases and with Co^{2+} concentration increase at first it decreases and then increases, the fact explained by CoR^+ ion formation.

შედეგები — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Цкитишвили М. Г., Гогорিশვილი П. В., Чрелашვილი М. В., Швелашვილი А. Е. Изв. АН ГССР, серия химическая, 5, 1, 13 (1979).
2. Жаровский Ф. Г. Тр. комиссии по анал. химии, 3, (VI), 101 (1951).
3. Коренман И. М., Соколов Д. Н. Тр. по химии и химической технологии, Горький, вып. 3, 530 (1959).
4. Эпик П. А. ЖПХ, 13, 2, 6 (1940).

УДК 543.546

В. Д. ЭРИСТАВИ, АЗЗА АЗИЗ МУХАМЕД

ОТДЕЛЕНИЕ БЕРИЛЛИЯ ОТ РЯДА СОПУТСТВУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА АНИОНИТАХ В ОКСАЛАТНОЙ ФОРМЕ

Определение микроконцентраций бериллия в анализируемых объектах осуществляется главным образом фотометрическими методами [1, 2]. Однако основным условием, при котором их можно применять, является предварительное отделение бериллия от сопутствующих элементов, мешающих его определению.

Для отделения бериллия от сопутствующих элементов нами была рассмотрена возможность использования оксалатных форм отечественных анионитов АВ-16, АВ-17 и АВ-171.

Ранее [3—5] на основании изучения сорбционного поведения бериллия на анионитах, модифицированных оксалат-ионами, был установлен механизм сорбции бериллия на этих сорбентах, а также оптимальные условия сорбции и десорбции бериллия, эффективность применяемых сорбентов и элюентов.

Было установлено [4], что бериллий из оксалатных форм анионитов АВ-16, АВ-17 и АВ-171 растворами гидроокиси аммония не элюируется. Этот факт дал возможность подобрать условия для отделения бериллия от ряда сопутствующих элементов (Ni, Co, Cu, Cd, Zn), образующих с гидроокисью аммония комплексные аммиакаты.

Таблица 1

Коэффициенты десорбции Ni, Co, Cu, Zn и Cd из оксалатной формы анионита АВ-17 Zn раствором гидроокиси аммония

Элемент	Коэффициент десорбции
Ni	15,0
Co	20,0
Cu	16,0
Zn	17,0
Cd	18,0

В настоящем сообщении приводятся данные, полученные при сравнительном исследовании процессов элюирования Ni, Co, Cu, Zn и Cd из анионитов в $C_2O_4^{2-}$ -форме, а также результаты по разделению, модельных смесей, содержащих эти элементы.

Методика исследований была следующей: 25 мл анализируемого раствора (с концентрацией 0,2 мг/мл и pH=2,5), содержащего один из изучаемых элементов, пропускали через сорбционную колонку (с диа-

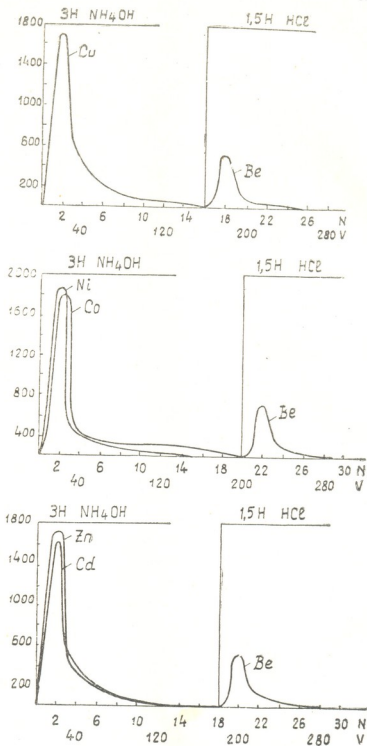


Рис. 1. Очистка бериллия от сопутствующих элементов на аноднине АВ-17 в $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -форме

метром 1,6 см, высотой слоя сорбента 5 см) со скоростью фильтрации 1 мл/мин. После промывания колонки порцией дистиллированной воды (10 мл) через нее со скоростью фильтрации 5 мл/мин пропускали растворы гидроокиси аммония различной концентрации (1; 2 и 3N растворы). При этом непрерывно отбирали фракции по 10 мл, в каждой из которых определяли количественное содержание анализируемого элемента на атомно-адсорбционном спектрофотометре марки С — 302 [6].

По этим данным строили соответствующие дифференциальные кривые элюирования, по которым рассчитывали коэффициенты десорбции анализируемых элементов с оксалатных форм анионитов.

Таблица 2

Возможные варианты и условия отделения бериллия от сопутствующих элементов на анионите АВ-17 в $C_2O_4^{2-}$ -форме

Разделяемые элементы	Объем, концентрация элюента и последовательность элюирования
Be—Ni	150 мл 3 н NH_4OH (Ni)—90 мл 1,5 н HCl (Be)
Be—Co	200 мл 3 н NH_4OH (Co)—90 мл 1,5 н HCl (Be)
Be—Cu	160 мл 3 н NH_4OH (Cu)—90 мл 1,5 н HCl (Be)
Be—Zn	170 мл 3 н NH_4OH (Zn)—90 мл 1,5 н HCl (Be)
Be—Cd	180 мл 3 н NH_4OH (Cd)—90 мл 1,5 н HCl (Be)
Be—Ni,Co,Cu	200 мл 3 н NH_4OH (Ni,Co,Cu)—90 мл 1, 5 н HCl (Be)
Be—Cd,Zn	180 мл 3 н NH_4OH (Cd,Zn)—90 мл 1,5 н HCl (Be)

Как показало исследование, наиболее оптимальным элюентом является 3N раствор NH_4OH . Количественное элюирование Ni, Co, Cu, Zn и Cd растворами гидроокиси аммония происходит лишь с монофункционального анионита АВ-17 в $C_2O_4^{2-}$ -форме. Это, очевидно, связано с тем, что сорбция этих элементов на полифункциональных АВ-16 и АВ-171, содержащих первичные, вторичные и третичные аминогруппы, частично осуществляется за счет образования аминных комплексов непосредственно в фазе ионита, что затрудняет их использование для хроматографических разделений.

Таблица 3

Определение бериллия после его отделения от Ni, Co, Cu, Cd и Zn на анионите АВ-17 в $C_2O_4^{2-}$ -форме

№ пробы	Взято, мг						Найдено Be, мг	Относительная ошибка, %
	Be	Ni	Co	Cu	Cd	Zn		
1	1,0	—	—	5,0	—	—	0,96	-4,0
2	1,0	—	—	—	5,0	5,0	0,92	-8,0
3	1,0	5,0	1,0	—	—	—	0,94	-6,0
4	—	5,0	—	5,0	—	—	0,00	0,0

Сопоставление данных по десорбции бериллия с оксалатных форм анионитов [4, 5] с данными по десорбции Ni, Co, Cu, Zn и Cd раст-

SEPARATION OF BERYLLIUM FROM A NUMBER OF ATTENDANT
 ELEMENTS ON ANIONITES IN OXALATE FORM

S u m m a r y

Desorption of nickel (II), cobalt (II), copper (II), zinc (II) and cadmium with anionites AB-16, AB-17 and AB-17I modified by oxalate ion was studied under dynamical conditions.

Solutions of ammonium hydroxide with different concentrations were used as eluents.

The obtained results permitted to establish optimum conditions of the listed above element desorption and the efficiency of the use of anionite AB-17 in C_2O_4 form as a sorbent.

The comparison of the data on beryllium desorption with oxalate forms of anionites AB-16, AB-17 and AB-17I in $C_2O_4^{2-}$ -form with those on desorption of nickel (II), cobalt (II), copper (II), zinc (II) and cadmium (II), with the same sorbents allowed to choose conditions for beryllium separation from other elements on anionite AB-17 in $C_2O_4^{2-}$ -form by means of the elution sequence for the elements by solutions of 3n ammonium hydroxide and 1.5n hydrochloric acid.

Approbation of the technique of beryllium separation from nickel, cobalt, copper, zinc and cadmium on model mixtures showed that its use seemed promising for the chemical analysis.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Шарло Г. Методы аналитической химии. Изд. „Химия“, Л., 1965.
2. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. Изд. «Мир», М., 1971.
3. Эристави В. Д., Азза Азиз Мухамед, Швелашвили А. Э., Мач'ал'адзе Т. Е., Гва'х'ария Т. А. Сообщения АН ГССР, 89, № 1, 85 (1978).
4. Эристави В. Д., Азза Азиз Мухамед. Сообщения АН ГССР, 89, № 3, 585 (1978).
5. Азза Азиз Мухамед, Эристави В. Д. Аннотации XXI республ. и/конф. проф. препод. состава ГПИ им. В. И. Ленина и работников производства III том, ГПИ, 77 (1978).
6. Славин В. Атомно-абсорбционная спектроскопия. Изд. „Химия“, Л., 1971.

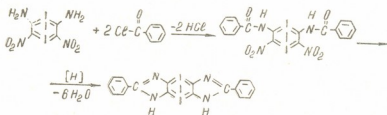
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.785.07:541.67

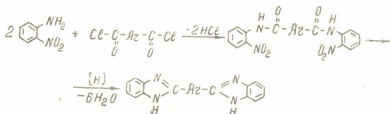
В. В. КОРШАК, И. М. ГВЕРДЦИТЕЛИ, Л. Г. КИПИАНИ, Р. С. ТАБИДЗЕ,
 Т. В. ЛЕКАЕ, Д. С. ТУГУШИ, А. Л. РУСАНОВ

СИНТЕЗ АРОМАТИЧЕСКИХ БИБЕНЗИМИДАЗОЛОВ ПУТЕМ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИИ

Ранее нами был разработан новый метод синтеза полибензимидазолов [1], основанный на реакции восстановительной полигетероциклизации поли[(*o*-нитро)амидов], предполагающей протекание циклодегидратационных процессов в условиях восстановления (*o*-нитро)-заместителей и одновременно с ним. В развитие этих исследований нами было предпринято изучение реакций синтеза ряда ароматических бибензимидазолов на основе бис(*o*-нитроанилинов) и бензоилхлорида:



а также *o*-нитроанилина и дихлорангидридов ароматических дикарбоновых кислот:



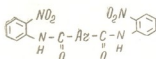
Это исследование было предпринято с целью выбора мономеров, приводящих к получению целевых соединений с максимальными выходами, и, следовательно, наиболее предпочтительных при синтезе полимера, а также с целью изучения основных характеристик бибензимидазолов, необходимых как для идентификации строения полимеров, так и для прогнозирования их свойств.





В качестве бис(*o*-нитроанилинов) использовались 1,3-диамино-4,6-динитробензол, 3,3'-динитробензидин, 3,3'-динитро-4,4'-диаминодифенилксид и 3,3'-динитро-4,4'-диаминодифенилметан, а в качестве дихлорангидридов — соответствующие производные изофталевой, тереф-

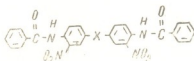
талевой, 4,4'-дифенилдикарбоновой и 4,4'-дифенилоксиддикарбоновой кислот.

Все реакции синтеза бибензимидазолов были осуществлены в условиях синтеза полимеров [1] — взаимодействием исходных соединений в среде N-метил-2-пирролидона (N-МП) с последующими насыщением растворов сухим HCl, введением восстановленного железа и нагреванием реакционных смесей в токе HCl и инертного газа при 160—180°C. Строение промежуточных продуктов — бис(o-нитроамидов) — и целевых бибензимидазолов было подтверждено данными элементного (табл. I) и ИК-спектрального анализов.

Таблица I
Основные характеристики бис(o-нитроамидов)



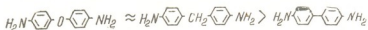
№	Гр	Т. пл. °С	Брутто- формула	Элементный анализ						Выход, %
				Вычислено, %			Найдено, %			
				С	Н	Н	С	Н	Н	
I		220—221	C ₁₄ H ₁₀ N ₄ O ₆	59,1	3,5	13,8	59,2	3,6	13,8	93
II		274—275	C ₁₄ H ₁₀ N ₄ O ₆	59,1	3,5	13,8	59,5	3,9	13,7	92
III		320—321	C ₂₆ H ₁₈ N ₄ O ₆	64,7	3,8	11,6	64,2	3,6	11,3	88
IV		199—200	C ₂₆ H ₁₆ N ₄ O ₇	62,6	3,6	11,2	62,9	3,4	10,9	85



№	X	Т. пл. °С	Брутто- формула	Элементный анализ						Выход, %
				Вычислено, %			Найдено, %			
				С	Н	Н	С	Н	Н	
V	—O—	225—227	C ₂₆ H ₁₈ N ₄ O ₇	62,6	3,6	11,2	62,6	3,6	11,2	83
VI	—CH ₂ —	234—235	C ₂₇ H ₂₀ N ₄ O ₆	65,3	4,1	11,3	64,8	4,2	11,7	76

В ИК-спектрах бис(о-нитроамидов) на основе о-нитроанилина и всех использованных дихлорангидридов дикарбоновых кислот содержатся максимумы поглощения в областях 1350, 1530 см^{-1} (NO_2), 1690 см^{-1} (СО амида, содержащего электрооакцепторные заместители) и 3350 см^{-1} (NH амида) [2]. Эти результаты в сочетании с удовлетворительными данными элементного анализа и высокими выходами соединений (табл. 1) свидетельствуют о возможности успешного применения всех использованных дихлорангидридов в синтезе полимеров.

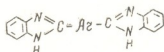
Исследование продуктов взаимодействия бис(о-нитроанилина) с бензоилхлоридом показало, что на основе 3,3'-динитро-4,4'-диаминодифенилоксида и 3,3'-динитро-4,4'-диаминодифенилметана с высокими выходами (табл. 1) получаются бис(о-нитроамиды), строение которых подтверждается данными как элементного (табл. 1), так и ИК-спектрального анализов. В то же время, на основе 1,3-диамино-4,6-динитробензола и 3,3'-динитробензидина были получены продукты бензоилирования, являющиеся, судя по данным элементного анализа и ИК-спектральным данным, монозамещенными соединениями. В частности, в ИК-спектрах этих соединений наряду с максимумами поглощения, характерными для бис(о-нитроамидов), присутствуют максимумы поглощения в области 3440—3470 см^{-1} , характерные для групп NH_2 в несодержимых бис(о-нитроанилинах). Полученный результат не является неожиданным, поскольку известно, что незамещенные аналоги рассматриваемых двухъядерных диаминов располагаются (как по первым, так и по вторым константам ионизации) в ряд [3, 4]:







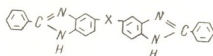
а м-фенилендиамин значительно уступает двухъядерным диаминам по второй константе ионизации [5]. Введение о-нитрозаместителей в двухъядерные диамины не должно приводить к изменению их ряда основности, а введение сразу двух нитрозаместителей в м-фенилендиамин может сопровождаться резким уменьшением как первой, так и второй констант ионизации. На основании полученных результатов можно утверждать, что наиболее подходящими для синтеза полимеров бис-(о-нитроанилинами) являются 3,3'-динитро-4,4'-диаминодифенилоксид и 3,3'-динитро-4,4'-диаминодифенилметан, обладающие наибольшей основностью в ряду использованных бис(о-нитроанилинов).

Строение бибензимидазолов, полученных восстановительной гетероциклизацией бис(о-нитроамидов), было подтверждено данными ИК-спектрального анализа, элементного анализа (табл. 2), а также результатами встречных синтезов — реакций взаимодействия о-фенилендиамина с дифениловыми эфирами изофталевой, терефталевой, 4,4'-дифенилоксиддикарбоновой и 4,4'-дифенилдикарбоновой кислот, а также фенилбензоата с 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксидом и 3,3',4,4'-тетрааминодифенилметаном, осуществленных в м-кратзоле при 200°C с использованием бензойной кислоты в качестве катализатора.

В ИК-спектрах бибензимидазолов, полученных в условиях восстановительной гетероциклизации и встречных синтезов, содержатся максимумы поглощения, в областях 800, 1445, 1595, 1620 см^{-1} , приписываемые бензимидазольному циклу [6], а также размытый максимум поглощения в области 2700—3400 см^{-1} , приписываемый группе NH бензимидазола. Основные характеристики синтезированных бибензимидазолов приведены в табл. 2.



№	Az	Т. пл., °C (лит. т. пл.)	Брутто-формула	Элементный анализ						УФ-спектры, H ₂ SO ₄		Выход, %
				Вычислено, %			Найдено, %			C = 10 ⁻⁵ M		
				C	H	N	C	H	N	λ _{max}	lg ε	
VII		311—312 (330—333) [12]	C ₂₄ H ₁₈ N ₄	77,4	4,5	18,1	77,1	4,5	18,2	248	5,30	86
VIII		456—458 (475—480) [12]	C ₁₀ H ₁₄ N ₂	77,4	4,5	18,1	76,8	4,3	17,4	256 350	4,15 4,74	81
IX		520 (495) [11]	C ₂₈ H ₁₈ N ₄	80,8	4,7	14,5	81,0	4,6	14,4			74
X		376—377	C ₂₆ H ₁₈ N ₂ O	77,6	4,6	13,9	77,8	4,5	13,6			78



№	X	Т. пл., °C (лит. т. пл.)	Брутто-формула	Элементный анализ						УФ-спектры, H ₂ SO ₄		Выход, %
				Вычислено, %			Найдено, %			C = 10 ⁻⁵ M		
				C	H	N	C	H	N	λ _{max}	lg ε	
XI	—O—	276—277	C ₂₆ H ₁₈ N ₄ O	77,6	4,6	13,9	76,8	4,7	13,4	256 312	4,70 4,82	78
XII	—CH ₂ —	318—319	C ₂₇ H ₂₀ N ₄	81,0	5,0	14,0	81,5	5,0	13,3	257 311	4,96 5,00	73

УФ-спектры сняты в H₂SO₄ при C = 10⁻⁵ моль/л.

1,3-Диамино-4,6-динитробензол был получен и очищен согласно [7]. Т. пл. 306°C; лит. т. пл. > 300°C [7].

3,3'-Динитробензидин был получен согласно [8] и очищен перекристаллизацией из диметилформамида. Т. пл. 280—283°C; по лит. данным т. пл. неперекристаллизованного продукта 260—275°C [8].

3,3'-Динитро-4,4'-диаминодифенилоксид был получен согласно [9] и очищен перекристаллизацией из этанола. Т. пл. 178,5—179,5°C, лит. т. пл. 176—177°C [9].



3,3'-Динитро-4,4'-диаминодифенилметан был получен согласно [10]. Т. пл. 230—231°C; лит. т. пл. 228—230°C [10].
 3,3',4,4'-Тетрааминодифенилоксид был получен согласно [9] и очищен возгонкой. Т. пл. 149—150°C; лит. т. пл. 150—151°C [9].
 3,3',4,4'-Тетрааминодифенилметан был получен согласно [10] и очищен перекристаллизацией из обескислороженной воды. Т. пл. 138—139°C; лит. т. пл. 139—140°C [10].

Дихлорангидриды и дифениловые эфиры ароматических дикарбоновых кислот были получены и очищены в соответствии с [11].

Синтез бибензимидазолов восстановительной гетероциклизацией был осуществлен в соответствии со следующей методикой: к раствору 0,01 моля бис(о-нитроанилина) [0,02 моля о-нитроанилина] в 20 мл свежеперегнанного N-метил-2-пирролидона при перемешивании в токе аргона прибавляли 0,02 моля бензоилхлорида [0,01 моля дихлорангидрида ароматической дикарбоновой кислоты]. Реакционную смесь перемешивали при 25°C в течение 10 час. Продукты реакции взаимодействия бис(о-нитроанилинов) с бензоилхлоридом, а также дихлорангидридов изофталевой и 4,4'-дифенилоксиддикарбоновой кислот с о-нитроанилином образуют гомогенные растворы; бис(о-нитроамиды) на основе дихлорангидридов терефталевой и 4,4'-дифенилдикарбоновой кислот выделяются из реакционных растворов. Для выделения диаминов полученные реакционные растворы (смеси) переносили в 200 мл дистиллированной воды, выделившиеся желтые порошкообразные продукты отфильтровывали и очищали перекристаллизацией из демитилформамида, или смеси демитилформамида с водой. Для получения бибензимидазолов через реакционные смеси в течение 1 часа пропускали сухой HCl, затем прибавляли двойное по сравнению с расчетным количеством восстановленного железа, после чего повышали температуру до 160—180°C и в токе аргона и сухого HCl перемешивали смесь в течение 1 часа. Полученные темные гомогенные растворы охлаждали до 100°C, отфильтровывали через стеклянный фильтр, а фильтрат выливали в 200 мл дистиллированной воды. Выделившиеся бибензимидазолы очищали сублимацией.

Встречный синтез бибензимидазолов был осуществлен в соответствии со следующей методикой: к смеси 0,01 моля бис(о-фенилендиамина), 0,02 моля фенилбензоата (или 0,02 моля о-фенилендиамина, 0,01 моля дифенилового эфира дикарбоновой кислоты) и 0,02 моля бензойной кислоты прибавляли 25 мл м-крезола. Реакционные смеси нагревали в токе аргона до 180—200°C и перемешивали при этой температуре в течение 10 часов. Полученные темные гомогенные растворы охлаждали и высаживали в 200 мл 10%-ного раствора КОН. Выделившиеся продукты отфильтровывали и очищали сублимацией.

Тбилисский государственный университет

Поступило 10.1.1978

З. კობახიძე, ი. გვახდუთელი, ლ. ყიფიანი, რ. ტაბიძე, ბ. ლეკაბე, დ. ტულუში, ლ. რუსანოვი

არმაზაშვილი ზივანშიძე და რაფაელიანი სინთაზი ალგენითი ანტიბიოტიკების სინთეზის მიზნით

რეზიუმე

ალგენითი პეტეროციკლოზაციის რეაქციის პირობებში ბის-(ო-ნიტროანილინების) ურთიერთქმედებით ბენზოილქლორიდთან, ხოლო ო-ნიტროანილი-



ნისა — არომატულ დიკარბონმეჩაეების დიქლორანჰიდრიდებთან სინთეზირებულია არომატული ბიბენზიმიდაზოლები.

ბის-(ო-ნიტროანილინებად) გამოყენებული იყო 1,3-დიამიანო-4,6-დინიტრობენზოლი, 3,3'-დინიტრობენზიდინი, 3,3'-დინიტრო-4,4'-დიამიანოდიფენილოქსიდი და 3,3'-დინიტრო-4,4'-დიამიანოდიფენილმეთანი, ხოლო დიქლორანჰიდრიდებად — იზოფტალის, ტერეფტალის, 4,4'-დიკარბოქსიდიფენილისა და 4,4'-დიკარბოქსიდიფენილოქსიდის მქაეათა შესაბამისი წარმოებულები.

ბიბენზიმიდაზოლების სინთეზი განხორციელებულია საწყისი ნაერთების ურთიერთქმედებით დაბალტემპერატურული კონდენსაციის პირობებში N-მეთილ-2-პიროლიდონის არეში და წარმოქმნილი ბის-(ო-ნიტროამიდების) აღდგენითი ციკლოზაციით აღდგენილი რკინისა და ქლორწყალბადის თანობისას 160°C-ზე.

მიღებული ბიბენზიმიდაზოლების აგებულება შესწავლილია კვლევის ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდებით და შემხვედრი სინთეზით.

აღდგენილია, რომ ბიბენზიმიდაზოლების მისაღებად გამოყენებული დიკარბონმეჩაეების ქლორანჰიდრიდებიდან ყველა მათგანი გამოიყენება პოლიბენზიმიდაზოლების სინთეზისათვის, ხოლო ბის-(ო-ნიტროანილინებიდან) მაღალი ფუქტვისებების მქონე ნაერთები — 3,3'-დინიტრო-4,4'-დიამიანოდიფენილოქსიდი და 3,3'-დინიტრო-4,4'-დიამიანოდიფენილმეთანი.

V. V. KORSHAK, I. M. GVERDTSITELI, L. G. KIPIANI, R. S. TABIDZE,
T. V. LEKAE, D. S. TUGUSHI, A. L. RUSANOV

26331

SYNTHESIS OF AROMATIC BIBENZIMIDAZOLES BY MEANS OF REDUCING HETEROCYCLING

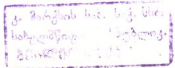
Summary

The method of reducing heterocycling was used to synthesize aromatic bibenzimidazoles on the base of bis-(o-nitro anilines) and benzoyl chloride and also o-nitro aniline and dichloro-anhydrides of aromatic dicarboxylic acids.

The synthesis of bibenzimidazoles was carried out by means of an interaction of the original compounds under the conditions of low temperature polycondensation in the medium N-methyl-2-pyrrolidone with the following reducing heterocycling of the obtained bis-(o-nitroamides) by the reduced iron in the presence of hydrogen chloride at the temperature 160°C.

Studies of the conditions for bis-(o-nitroamides) synthesis show that it is possible to use successfully all studied dichloroanhydrides in the synthesis of polyamides with o-nitro substituents, while in the series of the used bis-(o-nitroanilines) the best ones for polymer synthesis are 3,3'-dinitro-4,4'-diamino diphenyloxide and 3,3'-dinitro-4,4'-diamino diphenyl methane which have highest basicity.

The structure of bibenzimidazoles obtained by reducing heterocycling bis-(o-nitroamides) was confirmed by the data of IR-spectral analysis, element analysis and also by the results of oncoming synthesis.





1. Коршак В. В., Русанов А. Л., Гвердцители И. М., Кипиани Л. Г., Берлин А. М., Тугуши Д. С., Лекае Т. В. ДАН СССР, 237, 1370 (1977).
2. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. Изд. «ИЛ», 1963.
3. Королев В. А., Геращенко Э. В., Выгодский Я. С. Сб. Реакционная способность органических соединений. Тартуский Гос. университет, Тарту, 8 вып., 681 (1971).
4. Балятинская Л. Н., Миляев Ю. Ф., Коршак В. В., Русанов А. Л., Берлин А. М., Кереселидзе М. К., Табидзе Р. С. ДАН СССР, 238, 862 (1978).
5. Tagle L. H., Neira G. F., Diaz F. R., Ramirez R. S. J. Polymer Sci. Polymer. Chem. Ed., 13, 2827 (1975).
6. Физические методы в химии гетероциклических соединений. Под ред. А. Катрицкого, Изд. «Химия», М., 1966.
7. Nietzki R., Schedler A. Ber., 30, 1666 (1897).
8. Кузнецов В. И., Саввин С. Б. ЖПХ, 32 (10), 2329 (1959).
9. Stille J. K., Williamson J. R., Arnold F. E. J. Polymer Sci., A3, 1013 (1964).
10. Meyer J., Rohmer M. Ber., 33, 250 (1900).
11. Брилл У., Бейкер Ж. Ароматические дикарбоновые кислоты, их эфиры и хлорангидриды. Глава 6 в книге «Мономеры для поликонденсации». Под ред. Дж. К. Стилла и Т. В. Кэмпбела. Изд. «Мир», М., 1976.
12. Vogel H., Marvel C. S., J. Polymer Sci., A1, 1531 (1963).
13. Gaudiana R. A., Conley R. T. J. Polymer Sci., B7, 793 (1969).
14. Chattardjee S., Wolski J. J. Indian Chem. Soc., 43, 660 (1966).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. ШИРМЕР, Х. ТАММ, У. ЛОЗЕ, Х. ШТАХ

СТРУКТУРА И АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ВЫСОКО-ДЕАЛЮМИНИРОВАННОГО ЦЕОЛИТА ТИПА Y

Для применения цеолита в качестве молекулярного сита большое значение наряду с геометрическими параметрами структуры имеют энергетические свойства адсорбента, которые в основном определяются отношением кремния к алюминию, родом, концентрацией и распределением катионов. Для проверки предположений о взаимодействии адсорбат — адсорбент и для упрощения теоретической трактовки явления адсорбции на цеолитах, мы поставили перед собой задачу синтезировать цеолит с фюжазитовой структурой, который содержит как можно меньше алюминия — вследствие этого и меньше катионов — и в благоприятнейшем случае представляет собой молекулярное сито, построенное только из SiO_4 — тетраэдров.

Исходным продуктом для синтеза был промышленный цеолит типа NaY. Процесс деалюминирования являлся комбинацией метода Макданиела и Махера [1] по получению ультрастабильных цеолитов и метода Керра [2] по экстрагированию алюминия. Синтез описан в работе [3]. Таблица 1 содержит составы элементарных ячеек цеолита NaY, промежуточного продукта синтеза US(W) (он соответствует известному из литературы ультрастабильному цеолиту) и конечного цеолита US-Ex (US-ультрастабильный, Ex-экстрагированный). Состав элементарной ячейки для US-Ex рассчитан из предположения, что после деалюминирования все бывшие алюминиевые решеточные места заняты кремнием. Промежуточный цеолит US(W) наряду с решеточным алюминием еще содержит так называемый экстра-алюминий [3], который произвольно нами обозначен Al_2O_3 .

Таблица 1

Образец	Образцы	Состав элементарной ячейки
NaY		$\text{Na}_{34}[(\text{AlO}_2)_{37}(\text{SiO}_2)_{135}]$
US (W)		$\text{Na}_{6.7}[(\text{AlO}_2)_7(\text{SiO}_2)_{183}] \cdot 25\text{Al}_2\text{O}_3$
US-Ex		$\text{Na}_{6.7}[(\text{AlO}_2)_{(1-5)^x}(\text{SiO}_2)_{(101-187)}]$

Из таблицы видно, что в US-Ex содержание натрия по сравнению с цеолитом NaY снижено почти на два порядка, а содержание алюминия на порядок. Это сильное воздействие на структуру, и возникает вопрос, в какой мере при синтезе сохраняется исходная структура. Для выяснения этой проблемы мы применили разные физические методы. Самыми ценными для этой цели явились рентгеновские исследования [4]. Они показали, что линии рентгеновских диаграмм типа



Гинье цеолита US-Eх не показывают расширения по сравнению с исходным цеолитом. Это говорит о том, что dealюминированный цеолит не содержит значительной части аморфной фазы. Константа решетки составляет $24,256 \pm 0,007$ А. Она хорошо совпадает с той же величиной, которую можно оценить из литературных данных для цеолитов типа Y с разными отношениями алюминия к кремнию. экстраполируя содержание алюминия к нулю [5].

Таблица 2

Оккупация, позиция и термические параметры для US—Ех
(в скобках—оцененные стандартные отклонения)

Атом	Позиция	Фактор оккупации	Число на эл. яч.	Координаты			В (А°)
				X	Y	Z	
T(Si,Al)	192i	1,01(2)	194 (4)	-0,0540(5)	0,1256(5)	0,0365(5)	3,5 (4)
0 (1)	90a	0,92(4)	89 (4)	0	0,1065(14)	-0,1065(14)	1,2 (9)
0 (2)	96g	1,00(4)	86 (4)	-0,0055(15)	-0,0055(15)	0,1431(12)	2,8 (9)
0 (3)	96j	0,99(4)	95 (4)	0,1746(15)	0,1746(15)	-0,0340(12)	2,3 (9)
0 (4)	96g	1,00(4)	96 (4)	0,1802(14)	0,1802(14)	0,3989(12)	2,0 (9)

Таблица 2 содержит полученные из рентгеновских анализов числа оккупации, позиции и термические параметры решеточных атомов. Факторы оккупации близки к единице. Поскольку отклонения в пределах трехкратного стандартного отклонения не считаются существенными, можно сказать, что все решеточные места заняты или кремнием или кислородом. Точность определения чисел оккупации допускает максимум 12 незанятых Т-мест на элементарную ячейку (1,5 на большую полость).

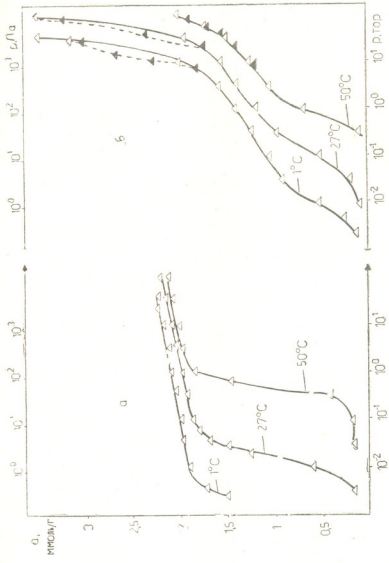
Атомные расстояния и углы связей для US-Eх приведены в таблице 3. Они близки к тем величинам, которые известны для чистых SiO₄-тетраэдров.

Для дальнейшего выяснения концентрации незанятых структурных мест мы провели ИКС- и ЯМР-исследования по определению содержания ОН-групп. Мы обнаружили три типа ОН-групп. Один из них мы приписали решеточным дефектам [6]. При этом мы находимся в согласии с представлениями [2], по которым одно свободное решеточное место окружено четырьмя ОН-группами. Сумма всех наблюдаемых нами ОН-групп при 60°C составляет $4,8 \pm 0,5$ на большую полость. Из этого можно сделать вывод, что концентрация свободных решеточных мест на большую полость меньше одного.

Все эти данные, по нашему мнению, свидетельствуют о том, что возникающие при синтезе свободные решеточные места в большой степени «залечиваются». Сверх этого, высокая термическая и гидротермическая стабильность молекулярного сита US-Eх [3], которая свойственна всем ультрастабильным цеолитам не согласовывалась бы с представлением о наличии шести незанятых решеточных мест в большой полости. Сам процесс «залечивания» остается еще не окончательно выясненным. Он нуждается в дальнейших исследованиях.

На рис. 1 сопоставлены изотермы n-гексана на цеолитах NaY (а) и US-Eх (б).

Цеолит US-Eх отличается от NaY следующими особенностями: Изотермы менее крутые и смещены в сторону более высоких давлений.



ՐԻՑ. 1. Իզոթերմա աւսորբիւն յ-դեքսան, ա-ՆաՄ, Բ-ՍՏ-Էք, շերկե տրեւոլնիկի—
 Դեսորբիւն

В той области где у цеолита NaY достигнуто почти предельное заполнение, у US-Eх наблюдается резкий подъем заполнения с давлением. Десорбционные точки в этой области показывают интерес, что связано с проявлением капиллярной конденсации. Это явление

Таблица 3

Межатомные расстояния и углы связей для US-Eх

Атомы	Расстояния (А) Углы (градусы)
T—O(1)	1,62 (3)
T—O(2)	1,61 (4)
T—O(3)	1,62 (4)
T—O(4)	1,59 (4)
Среднее значение	1,61
O(1)—O(2)	2,61 (5)
O(1)—O(3)	2,65 (4)
O(1)—O(4)	2,63 (4)
O(2)—O(3)	2,65 (5)
O(2)—O(4)	2,55 (5)
O(3)—O(4)	2,68 (5)
Среднее значение	2,62
O(1)—T—O(2)	108 (2)
O(1)—T—O(3)	110 (2)
O(1)—T—O(4)	110 (2)
O(2)—T—O(3)	110 (2)
O(2)—T—O(4)	106 (2)
O(3)—T—O(4)	114 (2)
Среднее значение	109

ние говорит о том, что кроме микропористой структуры цеолит US-Eх содержит и вторичную пористую структуру.

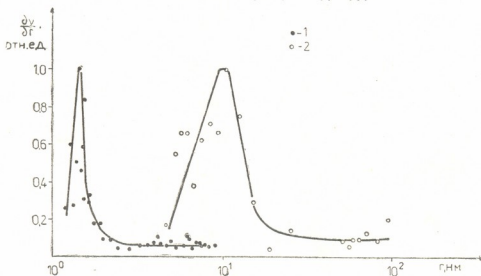


Рис. 2. Вторичная пористая структура молекулярного сита US-Eх: 1—изучение изотерм, 2— порометрические измерения



Для определения объема микропор мы применили уравнение Бинниа-Радушкевича в варианте для бипористых систем [7], уравнение БЭТ и, кроме того, провели прямые БЭТ-измерения с азотом. Результаты показывают, что объем микропор на грамм составляет больше 70% объема микропор исходного NaY.

На рис. 2 представлены распределения объема пор по их радиусам в области вторичной пористой структуры. Они получены как из десорбционных ветвей изотерм n-гексана на US-Eх по формуле Кельвина [8], так и из прямых ртутных порометрических измерений. Полученные относительно узкие максимумы около 2 и 10 нм говорят об определенных структурных превращениях при деалюминировании.

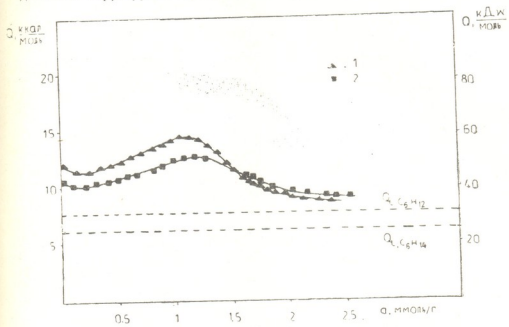


Рис. 3. Дифференциальные теплоты адсорбции при 31°C на US-Eх: 1—n-гексан, 2—циклогексан

Измерены и калориметрические теплоты адсорбции ряда углеводородов. На рис. 3 изображены теплоты адсорбции n-гексана и циклогексана на US-Eх и на рис. 4 теплоты адсорбции бензола на US-Eх в сравнении с теплотой бензола на исходном цеолите NaY. Для теплот адсорбции всех исследованных адсорбентов на US-Eх характерны спад теплот адсорбции при самых малых заполнениях ($a < 0,2$ ммоль/г) с ростом заполнения; приблизительно линейный рост теплот адсорбции в последующей области заполнения; широкий максимум при больших заполнениях; медленный спад теплот адсорбции после максимума до теплоты конденсации.

Спад теплот адсорбции в начальной области заполнения, по-видимому, связан с наличием небольшого числа структурных дефектов. Первые молекулы адсорбируются на них. Прекращение этого падения теплоты адсорбции при заполнении около 0,2 ммоль/г ($\sim 0,3$ молекулы на большую полость) соответствует результатам структурных исследований, из которых было найдено число дефектов меньше одного.

Приблизительно линейный рост теплоты адсорбции с заполнением

часто дают углеводороды на цеолитах, содержащих катионы (это объясняется взаимодействием адсорбат — адсорбат).

Характерно для микропористых адсорбентов, что этот рост распространяется почти до предельного заполнения после чего он переходит в относительно крутой спад до теплоты конденсации. Молекулярное сито US-Ex тоже показывает максимум в теплоте адсорбции. Но в отличие от NaY (рис. 4) максимум появляется при более низких заполнениях. Это явление объясняется неоднородной пористой структурой этого адсорбента. До максимума молекулы преимущественно адсорбируются в микропорах. Потом следует область заполнения, в которой молекулы адсорбируются как в микропорах, так и во вторичной пористой структуре, которая переходит в область капиллярной конденсации. Начало капиллярной конденсации обозначено на рис. 4 пунктиром.

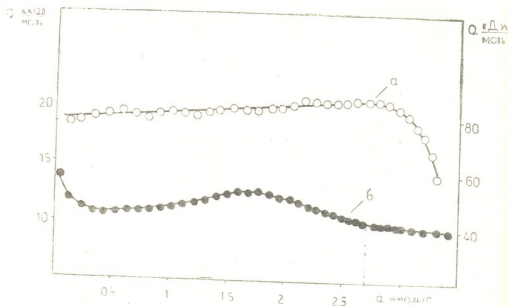


Рис. 4. Дифференциальные теплоты адсорбции бензола при 31°C. а—NaY, б—US-Ex

Кроме структурных характеристик деалюминированного цеолита рисунок 4 также отражает энергетические свойства деалюминированного образца. Теплота адсорбции бензола на US-Ex значительно ниже по сравнению с катионно-содержащим цеолитом. При заполнении 0,6 ммол/г разница между теплотами адсорбции на US-Ex и NaY составляет 38 кДж/моль. Низкие теплоты адсорбции на US-Ex, очевидно, связаны с отсутствием электрического поля в цеолите US-Ex и следовательно с отсутствием индукционного и специфического взаимодействий.

Отсутствие электростатического поля должно иметь ещё большее влияние на адсорбцию малых полярных молекул. На рис. 5 изображены изотермы адсорбции воды на NaY и US-Ex. Они характеризуются следующими признаками.

1. По сравнению с цеолитом NaY, US-Ex адсорбирует воду при более высоких давлениях.

2. Гистерезис наблюдается во всей исследованной области.

Род изотермы соответствует III-ему типу по классификации [8], для которого характерно, что величина теплот адсорбции меньше теп-

лоты конденсации. Подобные изотермы адсорбированной воды приводятся в работе [9] на деалюминированных морденитах. Флэнгел [10] нашел у силикалита (чистое SiO_2 -молекулярное сито, отличающееся от US-Ex по структуре пор) очень слабое взаимодействие с водой.

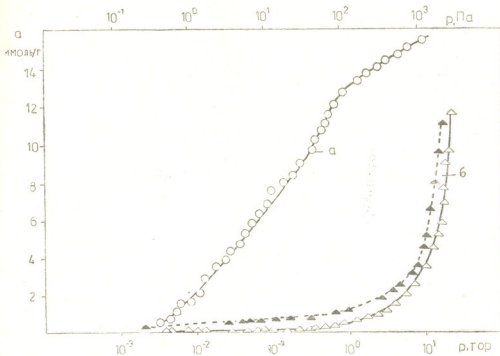


Рис. 5. Изотермы адсорбции воды при 27°C. а—NaY, б—US-Ex, черные треугольнички— десорбция

Предельно адсорбированное количество при давлении насыщения составляет приблизительно 10% всего адсорбционного объема. По-видимому молекулярные сита, состоящие из чистого SiO_2 , обладают гидрофобными свойствами. Мы предполагаем, что энергия взаимодействия адсорбента с водой вследствие отсутствия электростатического вклада так занижена, что адсорбция в микропорах почти не происходит, за исключением небольшой адсорбции на дефектах структуры. Крутой подъем в изотерме воды на US-Ex (рис. 5) мы объясняем капиллярной конденсацией. На силикалите этот подъем отсутствует, поскольку силикалит — чистый микропористый адсорбент.

Центральный институт физической химии
АН ГДР, Берлин

Получено 17.IV.1979

მ. შირვაში, ჰ. ტაში, ი. ლოზი, ჰ. შახაი

ყ ციხის მალაქალაქისინიკაულის ცეოლითის სტრუქტურა და
ალსოგაციული თვისებები

რ ე ზ ი ე მ ე

NaY ცეოლითის ღრმა დეალუმინირებით მიღებულია მოლეკულური საცე-
რი, რომელიც 99% SiO_2 -საგან შედგება. საწყისი ცეოლითის ფოზაქტიური



სტრუქტურა სინთეზის დროს მომეტებულად შენარჩუნებულია. სტრუქტურული დეფექტების რიცხვი დიდ ღრუში ერთზე ნაკლებია.

დეალუმინირებული ცეოლითის აღსორბციულ თვისებათა გამოკვლევა მიუთითებს აღსორბციულ პროცესზე, როგორც ფოზაეიტური მიკროფოროვან სტრუქტურის, ისე მეორადი ფოროვანი სტრუქტურის გავლენას.

აღსორბციის კალორიმეტრული სითბოების გაზომვები გვიჩვენებს ამ სი-
დიდეთა ძლიერ შემცირებას NaY-თან შედარებით მიკროფორების შევსების
უბანში.

მიკროფოროვანი სისტემა ხასიათდება ჰიდროფობური თვისებებით.

W. SCHIRMER, KH. TAMM, U. LOHSE, H. SHTACH

STRUCTURE AND ADSORPTION PROPERTIES OF HIGH
DEALUMINATED TYPE Y ZEOLITE

Summary

By strong dealumination of a NaY zeolite a molecular sieve consisting to 99% of SiO₂ has been synthesized. The faujasite structure of NaY preserves to a high degree during synthesis. The number of structural defects per cavity is less than one. Investigations of the adsorption properties revealed the existence of a secondary pore structure beside the faujasite micropore structure in the dealuminated zeolite. Calorimetrically determined heats of adsorption in the micropore region are essentially reduced in compare to NaY. The micropore system shows hydrophobic properties.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. McDaniel C. V., Maher P. K. Molecular Sieves, London, 1968, p. 186.
2. Kerr G. T. J. Phys. Chem. 72 (1968) 2594.
3. Lohse U., Alsdorf E., Shtach H. Z. anorg. allg. Chem., 447 (1978) 64.
4. Fichtner-Schmittler H., Lohse U., Richter-Mendau J. J. Catalys., in press.
5. Seidel R., Коереник Н., Росчеҕ W., Фүрҕиг Н. III. Katalyse konferenz der DDR, 1974, Bd. I, S. 91.
6. Босачек В., Фройде Д., Кретчм'ер Р. Г., Лозе У., Патцелова В., Ширмер В., Штах Г., Тамм Х., Тваружкова З. Адсорбенты, их получение, свойства и применение, Ленинград, 1978, стр. 35.
7. Дубинин М. М. Адсорбция и пористость, Москва, 1972.
8. Brunauer St. The Adsorption of Gases and Vapors, Princeton, 1945.
9. Chen N. Y. J. Phys. Chem. 80, 60 (1976).
10. Flanigen E. M., Bennet J. M., Grose R. W., Cohen J. P., Patton R. L., Kirchner R. M., Smith J. V. Nature, 271, 512 (1978).

УДК 661.183.6:543.544

Т. Г. АНДРОНИКАШВИЛИ, Я. В. МИРСКИЙ, Н. Ф. МЕГЕДЬ,
Ш. Д. САБЕЛАШВИЛИ, Н. А. ОСИПОВА

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СИНТЕТИЧЕСКОГО ОФФРЕТИТА

Оффретит по своей структуре близок эриониту. Однако отличие в расположении шестичленных колец в каркасе этого цеолита приводит к образованию более широких каналов (диаметр $6,4 \text{ \AA}$), чем у эрионита [1]. В состав синтетического оффретита входят катионы калия и тетраметиламмония, компенсирующие отрицательный заряд алюмоокислородных тетраэдров. На элементарную ячейку оффретита приходится 4,3 катиона, из них в наиболее доступных позициях расположены 1,7 катиона, способных легко вступать в реакции ионного обмена [3]. Высказано предположение, что при высоких температурах в реакции обмена могут принять участие и все остальные катионы [4].

Адсорбционные свойства этого типа цеолита сравнительно мало исследованы [2, 5]. Хроматографические же свойства оффретита практически не изучены.

Нами были исследованы адсорбционные свойства оффретитов (как исходных форм, так и обогащенных катионами натрия и цезия) с помощью метода газовой хроматографии.

Оффретит был синтезирован путем кристаллизации щелочного алюмокремнегеля, содержащего несколько катионов, в том числе и органические. Щелочной алюмокремнегель приготавливался путем смешения растворов бромистого тетраметиламмония, алюмината натрия и едкого кали с влажным кремнеземом, осажденным из раствора силиката натрия нитратом аммония. При кристаллизации полученного алюмокремнегеля при 90° (в течение 48 часов) получали цеолит, имеющий по данным рентгенографического анализа структуру оффретита. Кристаллы полученного цеолита в отличие от эрионита имели размер до 1 мк. После прокаливании при 500°C в течение 16 часов в результате разложения иона тетраметиламмония цеолит приобретал специфическую для оффретита адсорбционную емкость по циклогексану $0,11-0,12 \text{ см}^3/\text{г}$.

Формы, обогащенные катионами натрия, были получены шестикратной обработкой исходной формы оффретита 0,5 н раствором хлористого натрия, а цезийобогащенные формы — однократной обработкой исходной формы 0,2 н раствором хлористого цезия. Обработка велась при комнатной температуре.

Из порошка оффретита готовились гранулы зернением 0,5—1 мм прессованием без добавки связующего и дегидратировались нагреванием при температуре 500°C в течение пяти часов. Следует отметить, что такая активация цеолита должна способствовать полному удалению из каркаса цеолита тетраметиламмония и образованию водородной формы оффретита [3]. Термически дегидратированный



оффретит загружали в U-образную колонку (длина 100 см, диаметр 0,3 см) хроматографа «Цвет-3». В качестве модельной смеси использовалась смесь углеводородных газов C_1-C_4 , окиси углерода, кислорода и азота, в качестве газа-носителя — гелий (скорость — 50 мл/мин), детектора — катарометр. Температура нагрева хроматографической колонки изменялась в диапазоне 25—300°C.

Для цеолитов типа оффретита характерна более открытая структура и меньшая заселенность элементарной ячейки катионами, чем у эрионита. Кроме того, в процессе термической активации оффретита имеет место переход этого цеолита в водородную форму. Все это в целом должно оказать влияние на хроматографические свойства этого адсорбента, в частности, вызвать уменьшение удерживаемых объемов исследованных соединений по сравнению с данными, полученными на эрионите [6] (табл. 1).

Таблица 1
Величины удельных удерживаемых объемов углеводородных газов C_1-C_4 , окиси углерода, кислорода и азота на исходной форме оффретита и эрионита

Соединения	Температура колонки, °C	Величина удельного удерживаемого объема	
		Оффретит	Эрионит
CH_4	25	25,7	53,0
C_2H_6	80	153,9	304,2
C_3H_8	140	99,8	106,1
C_4H_{10}	200	94,3	170,1
C_2H_4	140	96,7	105,0
C_3H_6	200	93,8	156,6
CO	25	8,5	21,0
O_2	25	3,4	4,0
N_2	25	4,7	11,9

Как на оффретите, так и на эрионите окись углерода элюируется ранее метана. Это, по всей вероятности, вызвано присутствием катионов калия в обоих типах цеолитов, так как даже на водородных формах с высокой степенью замещения метан вымывается ранее окиси углерода [7] и только на образцах, содержащих катионы калия, рубидия или цезия, имеет место следующая последовательность элюирования: окись углерода — метан [8]. Такое значительное падение удельных удерживаемых объемов исследуемых соединений на оффретите, по-видимому, вызвано декатионированием этого образца. Введение же в структуру оффретита катионов натрия или цезия увеличивает величины удельных удерживаемых объемов вышеуказанных соединений в два и больше раз (табл. 4).

Свособразие структуры оффретита, тип катионов и их расположение в каркасе цеолита оказывают заметное влияние на характер разделения модельных смесей. Так разделение O_2-N_2 выражено более слабо на оффретите, чем на эрионите (табл. 2).

Однако повышение температуры нагрева колонки почти выравнивает значения коэффициента разделения O_2-N_2 на обоих типах

цеолитов. Что касается разделения $\text{CO}-\text{CH}_4$, а также бинарных смесей, состоящих из предельных углеводородов, то на оффретите они разделяются значительно лучше, чем на эрионите (табл. 3).

Таблица 2
Коэффициент разделения O_2-N_2 на оффретите и эрионите

Температура колонки	Коэффициент разделения (K)	
	Оффретит	Эрионит
25	0,98	3,3
40	0,92	0,98
60	0,77	0,96

Обогащение оффретита катионами натрия и цезия приводит к возрастанию величины удельных удерживаемых объемов как предельных, так и непредельных углеводородов. Причем увеличение удельных удерживаемых объемов азота, окиси углерода, непредельных углеводородов имеет место в последовательности: исходный оффретит-цезиевая форма оффретита-натриевая форма оффретита, а предельных углеводородов в последовательности: исходная форма-натриевая форма-цезиевая форма (табл. 4).

Таблица 3
Коэффициент разделения смесей окиси углерода—метан и предельных углеводородов

Бинарная смесь	Температура колонки	Коэффициент разделения (K)	
		Оффретит	Эрионит
$\text{CO}-\text{CH}_4$	25	5,8	1,8
$\text{CH}_4-\text{C}_2\text{H}_6$	80	7,1	5,3
$\text{C}_2\text{H}_6-\text{C}_3\text{H}_8$	140	3,7	1,5
$\text{C}_3\text{H}_8-\text{C}_4\text{H}_{10}$	220	2,8	1,1

Полученный экспериментальный материал, по-видимому, может быть интерпретирован следующим образом. Так как исходная форма оффретита представляет собой водородную модификацию, то при осуществлении реакции обмена ионы водорода могут быть замещены соответствующими катионами, в нашем случае: Na^+ , Cs^+ . В результате таких реакций обмена получается NaK и CsK форма оффретита. На обеих формах имеет место рост катионной заселенности элементарной ячейки цеолита и, следовательно, увеличение числа центров адсорбционных взаимодействий. В итоге это приводит к возрастанию удельных удерживаемых объемов соединений, характеризующихся наличием π -связей, дипольных и квадрупольных моментов (непредельных углеводородов, азота, окиси углерода) в большей мере на форме с более сосредоточенным электрическим зарядом, то есть на оффретите со сравнительно малыми размерами катионов (NaK), чем на KCs — форме оффретита. Возрастание удельных удерживаемых объемов предельных углеводородов происходит в большей степени на оффретите,

содержащем более крупные катионы (Cs^+ , K^+), то есть отличающемся способностью к более сильным дисперсионным взаимодействиям.

Тип катиона оказывает влияние и на последовательность элюирования компонентов смеси. Так, на исходной и цеэвовой форме оффретита вслед за каждым насыщенным углеводородом вымывается соответствующий ненасыщенный углеводород с таким же числом атомов углерода в молекуле. Образец же, обогащенный катионами натрия, проявляет определенную селективность по отношению к ненасыщенным углеводородам, и имеет место следующая последовательность элюирования компонентов: $C_2H_6—C_2H_4—C_3H_8—C_4H_{10}—C_3H_6$.

Таблица 4

Величины удельных удерживаемых объемов углеводородов $C_1—C_4$, CO и N_2 на исходной и модифицированных формах оффретита

Соединения	Температура колонки, °C	Исходная форма оффретита	Na-форма оффретита	Cs-форма оффретита
N_2	25	4,7	15,4	13,4
CO	25	8,5	41,2	28,2
C_2H_4	140	96,7	131,9	114,5
C_3H_6	200	93,8	185,0	137,6
CH_4	25	25,7	58,3	61,3
C_2H_6	60	342,2	587,1	761,4
C_3H_8	140	99,8	177,8	195,6
C_4H_{10}	200	94,3	126,5	144,4

Кроме того, все изученные катионообменные формы оффретита могут адсорбировать углеводородные газы $C_1—C_4$, вследствие наличия сравнительно широких каналов, в то время как в эрионите, обогащенном катионами K^+ , проявляется стерический эффект этого катиона, и молекула пропана вынуждена диффундировать на «внешней» поверхности адсорбента [6].

Полученные данные еще раз подтверждают значительную роль структурного каркаса цеолита в процессах хроматографического разделения.

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

Поступило 20.IX.1977

თ. ანდრონიკაშვილი, ი. მირსაი, ნ. მავაიდი,
შ. საბალაშვილი, ნ. ოსიკოვა

სინთეზური ოფრეტიტის თვისებების კომპარატიული ანალიზი

რეზიუმე

შესწავლილია ოფრეტიტის ტიპის ცეოლიტების ქრომატოგრაფიული თვისებები $C_1—C_4$ ნახშირწყალბადების, CO, N_2 და O_2 -ის მოდელური ნარევის დაყოფის მაგალითზე.



ნახევნებია, რომ ოფრეტიტის საწყის ფორმაზე, რომელიც ერიონიტის ტიპის ცეოლითთან შედარებით უფრო ღია სტრუქტურით და ელემენტარულ ერთეულში კათიონების მცირე რიცხვით ხასიათდება, თვითეული საკვლევი კომპონენტისათვის მიღებულია შეკავების დროთა საკმაოდ დაბალი სიდიდეები ერიონიტთან შედარებით.

ოფრეტიტის გამდიდრება Na^+ და Cs^+ -ის კათიონებით იწვევს როგორც ნაჭერ, ისე უჯერი ნახშირწყალბადების შეკავებითი მოცულობების გაზრდას. ამასთან ყველაზე მაღალი შეკავებითი მოცულობების სიდიდეები უჯერი ნახშირწყალბადების და CO-თვის მიღებულია ნატრიუმის ფორმის ოფრეტიტზე, ნაჭერებისა კი — ცეზიუმის ფორმაზე.

ცეოლითში შემავალი კათიონის ბუნება გავლენას ახდენს ნარევის კომპონენტების ელუირების რიგზეც. ოფრეტიტის საწყის და ცეზიუმის კათიონების შემცველ ნიმუშებზე ქრომატოგრაფიული სვეტიდან ყოველი ნაჭერი ნახშირწყალბადის შემდეგ ელუირდება შესაბამისი უჯერი ნახშირწყალბადი: C_2H_6 — C_2H_4 — C_3H_8 — C_3H_6 — C_4H_{10} .

ნატრიუმის კათიონებით გამდიდრებული ოფრეტეტი ამჟღავნებს გარკვეულ სელექტიურობას C_3H_8 -ის მიმართ, რის შედეგადაც სვეტის ნებისმიერ ტემპერატურაზე იგი ელუირდება $n-C_4H_{10}$ -ის შემდეგ.

T. G. ANDRONIKASHVILI, YA. V. MIRSKIY, N. F. MEGED, SH. D. SABELASHVILI, N. A. OSIPOVA

CHROMATOGRAPHIC STUDIES OF THE SYNTHETIC OFFRETITE PROPERTIES

Summary

Chromatographic properties of zeolites of the offretite type were studied. The mixture of hydrocarbon gases C_1-C_4 , CO, N_2 and O_2 were used as a model mixture.

It was shown that on the original form of offretite, characterized by a more open structure and smaller cation population in an elementary unit than those for erionite, the values of retention time for all studied components were much smaller than those obtained for erionite.

Enrichment of offretite by Na^+ and Cs^+ cations leads to an increase of the values of specific retention volumes both for saturated and unsaturated hydrocarbons. The highest values for retention unsaturated hydrocarbons and CO are obtained with sodium modified form and for saturated hydrocarbons with cesium form.

The nature of the cation entering zeolite composition also affects the sequence of mixture component elution. If the original or cesium form of offretite is used each saturated hydrocarbon is followed by elution of the corresponding unsaturated hydrocarbon with the same number of carbon atoms in the molecule, i. e. the following elution sequence is observed C_2H_6 — C_2H_4 — C_3H_8 — C_3H_6 — C_4H_{10} . A zeolite containing sodium cations shows a definite selectivity with respect to propylene and as a results the molecules of this component are eluated following butane independently on the temperature of chromatographic column heating.

1. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита, изд. «Мир», 1976, с. 88.
2. Barrer R. M., Galabova I. M. Molecular Sieves, Advan. Chem. Series, № 121, American Chemical Society, Washington, D. C. 1973, p. 356.
3. Barrer R. M., Harding D. A. Separation Science 9 (3), 1974, 196.
4. Sherry H. S., Physical and Chemical Science Research., The Nature of Seawater Dahlem Workshop Report, 1975, 523.
5. Aiello R., Barrer R. M., I. Arthur, I. S. Kerr, Trans. Far. Soc., 66, 1610, 1970.
6. Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г., Сабелашвили Ш. Д., Осипова Н. А. Изв. АН ГССР, сер. хим., т. 2, № 4, 327 (1976).
7. Цицишвили Г. В., Андроникашвили, Т. Г., Сабелашвили Ш. Д., Бежашвили К. А. Адсорбционные хроматографические и каталитические свойства цеолитов, Изд. «Мецниერება», Тбилиси, 1972.
8. Andronikashvili T. G., Tsitsishvili G. V., Sabelashvili Sh. D. Journal of Chromatography, 58, p. 47 (1971).

УДК 541.15

Н. З. ДАЛАКИШВИЛИ, М. В. ПАНЧВИДЗЕ, Е. М. НАНОБАШВИЛИ

РАДИОЛИЗ АРИЛАЛКАНТИОЛОВ

Исследование радиолиза бифункциональных сероорганических соединений представляет большой интерес с точки зрения оценки реакционной способности и определения вклада различных функциональных групп в процессы радиолиза всей молекулы в целом [1, 2].

В этой связи заслуживает внимания изучение радиолитического поведения арилалкантиолов, содержащих фенильную и сульфгидрильную группы. С этой целью в работе изучено радиационно-химическое превращение различных арилалкантиолов — фенилметан-, фенилэтан- и фенилпропантиолов в индивидуальном состоянии и органических растворителях. Указанные арилалкантиолы были синтезированы из соответствующих бромпроизводных [3, 4].

Образцы облучались гамма-лучами Co^{60} на установке К-60000 и быстрыми электронами с энергией 5 Мэв на ускорителе У-12. Мощность дозы варьировалась от $1 \cdot 10^{18}$ до $0,5 \cdot 10^{14}$ эв/мл.сек. Изучение процессов радиолиза проведено с применением различных физико-химических методов — электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), спектрофотометрии, амперометрического титрования и др.

Согласно данным низкотемпературного радиолиза, спектр ЭПР облученного дозой 1 Мрад фенилметантиола представляет собой синглет шириной 25 Гс и g -фактором 2,01 (рис. 1а), который обусловлен катион-радикалом типа $(C_6H_5CH_2SH)^+$. Помимо этого при низких значениях магнитного поля в спектре наблюдается плечо с g -фактором 2,05, принадлежащее тиольному радикалу $Ar\dot{S}$ [5]. Разогрев облученного образца до 230 К, как и оптическое отбеливание видимым светом ($\lambda \geq 390$ нм) вызывает исчезновение синглета. Оставшийся спектр представляет структуру тиольного радикала с анизотропией g -фактора (рис. 1б).

Спектры ЭПР облученных дозой 10 Мрад фенилэтан- и фенилпропантиолов представляют собой триплет с расщеплением 45 Гс и соотношением интенсивностей 1:4:1. Каждый компонент триплета рас-

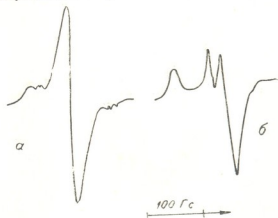


Рис. 1. Спектры ЭПР фенилметантиола, а—Д-1 Мрад, б—после разогрева до 230 К

щеплен на квадруплет (рис. 2). В спектре также наблюдается линия с g -фактором 2,05, указывающая на образование радикала $\text{ArC}_2\text{H}_4\dot{\text{S}}$. Триплет квадруплетов обусловлен радикалами циклогекса-



Рис. 2. Спектр ЭПР, облученного дозой 10 Мрад фенолэтантиола

дигидрильного типа $\text{C}_6\text{H}_6\text{R}\dot{\text{S}}\text{H}$ [6].

Спектры ЭПР облученных бензолных и изооктановых растворов арилалкантиолов имеют сложный вид и включают линии радикалов $\text{ArRS}\dot{\text{S}}$, циклогексадигидрильного типа, а также линии ПМЧ от растворителей — C_6H_5 , $\text{R}'\text{C}\dot{\text{H}}_2$, $\text{R}'\dot{\text{C}}\text{R}''$.

Данные исследования короткоживущих промежуточных продуктов радиолиза арилалкантиолов методом импульсного радиолиза показывают, что спектр оптического поглощения фенолэтантиола в конце импульса электронов имеет полосу поглощения с максимумом при $\lambda=400$ нм и плечо с максимумом при 430 нм (рис. 3). Поглощение на волне 400 нм обусловлено тильными радикалами, а при 430 нм — катион-радикалами типа $(\text{ArC}_2\text{H}_4\text{SH})^+$ [7, 8].

В спектре оптического поглощения изооктановых растворов фенолэтантиола в конце импульса также наблюдаются полосы поглощения тильного и катион-радикалов (400 нм и 430 нм). Наряду с этим в спектре появляется новое поглощение с максимумом при 530—540 нм (рис. 4), принадлежащее сульфоперекисным радикалам $\text{ArC}_2\text{H}_4\dot{\text{S}}\text{O}_2$ [9].

Таким образом, суммируя полученные данные можно заключить, что первичными продуктами радиолиза арилалкантиолов являются молекулярные катион-радикалы и нейтральные радикалы — тильные, сульфоперекисные и радикалы циклогексадигидрильного типа.

Исследование радиационно-химического превращения арилалкантиолов в зависимости от различных кинетических факторов — концентрации, дозы, природы растворителя и др. показывает, что одним из основных продуктов радиолиза является соответствующий дисульфид ArRSSRAr .

Начальный выход радиационно-химического превращения сульфгидрильной группы арилалкантиолов в бензоле и изооктане увеличивается с ростом концентрации раствора и достигает значения $G[\text{-SH}] = 10$ молек/100 эв для 0,05 М раствора фенолэтантиола в изооктане; выше этой концентрации значение выхода остается постоянным (рис. 5). Следовательно, при этой концентрации происходит полное акцентирование радикальных продуктов растворителя молекулами арилалкантиола.

Данные по влиянию мощности дозы на скорость превращения сульфгидрильной группы в арилалкантиолах показывают, что при уменьшении мощности дозы от $1 \cdot 10^{16}$ до $0,5 \cdot 10^{14}$ эв/мл. сек в 0,01 М изооктановом растворе фенолэтантиола $G[\text{-SH}]$ увеличивается от 3 до 10 молек/100 эв, соответственно. Надо отметить, что зависимость $\lg G$ от $\lg J$ имеет прямолинейный характер, с наклоном 0,25 и 0,16 для

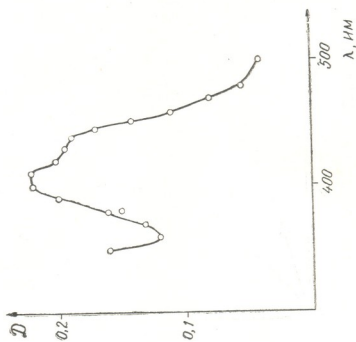


Рис. 3. Спектр оптического поглощения фенилзантанола в 5%-ом растворе в конце импульса электронов

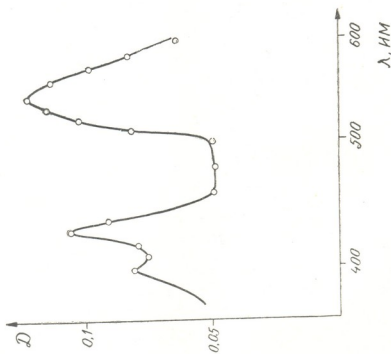


Рис. 4. Спектр оптического поглощения 5%-го изоктанового раствора фенилзантанола в конце импульса



изооктановых и бензольных растворов (рис. 6). Это указывает на то, что гибель образовавшихся радикалов протекает не только в реакциях рекомбинации, но и другими путями.

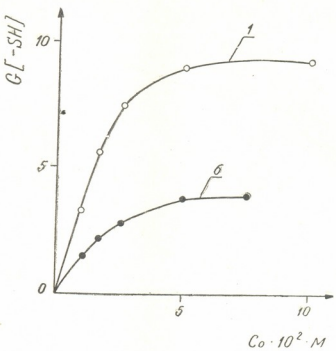
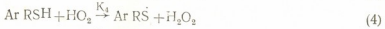


Рис. 5. Зависимость G от концентрации фенилэтантиола. 1—растворы изооктана, 2—растворы бензола

Приведенные данные позволяют предложить механизм радиационно-химического превращения арилкантиолов:



Скорость превращения сульфгидрильной группы выражается уравнением:

$$V = G_R J + K_3 [\text{ArRSO}_2] [\text{RSH}] + K_4 [\text{ArRSH}] [\text{HO}_2] - K_6 [(\text{ArRS})_2] [\text{H}] \quad (7)$$

Дальнейшее преобразование этого уравнения с применением метода стационарных концентраций приводит к выражению:

$$V = K \sqrt{J} \sqrt{[\text{ArRSH}]} [\text{O}_2], \quad \text{где } K = 2K_2 \sqrt{\frac{G_R J}{K_5}} \quad (8)$$

или

$$G[-\text{ArRSH}] = \frac{K}{\sqrt{J}} \sqrt{[\text{ArRSH}]} [\text{O}_2] \quad (9)$$

Исходя из уравнения (9), вычислены значения суммарной константы скорости окисления арилалкантиолов, приведенные в таблице 1. Следует отметить, что экспериментальные и рассчитанные значения

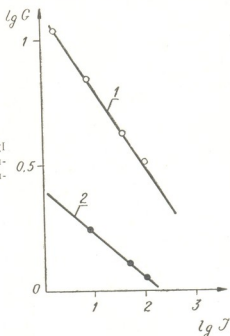


Рис. 6. Зависимость $\lg G$ от $\lg I$ для изооктановых (1) и бензольных (2) растворов фенилэтандиола

радиационно-химического выхода $G[-SH]$ находятся в хорошем согласии друг с другом.

Таблица 1

Значения константы K и радиационно-химического выхода $G[-SH]$, рассчитанные по формуле (8) ($D=1 \cdot 10^{16}$ Эв/мл. сек. $[O_2]=10$ мл)

Система	С ₀ М	$K_{сек}^{-1}$	$G_{эксп.}$	$G_{расч.}$
$C_6H_5C_2H_4SH-$ $-C_8H_{18}$	0,016	$3,6 \cdot 10^{11}$	4,8	4,6
	0,024		6,0	5,6
	0,050		9,0	8,1
	0,1		10,8	11,4
$C_6H_5C_3H_6SH$ $-C_8H_{18}$	0,016	$3,8 \cdot 10^{11}$	5	4,8
	0,024		6	5,9
	0,048		9	8,4
	0,093		10,5	11,5
$C_6H_5CH_2SH-$ $-C_6H_6$	0,016	$1,7 \cdot 10^{11}$	2,25	2,15
	0,025		2,75	2,70
	0,051		3,80	3,85
	0,072		4,00	4,50
$C_6H_5C_2H_4SH-$ $-C_6H_6$	0,016	$1,2 \cdot 10^{11}$	1,5	1,5
	0,026		2,4	1,8
	0,052		3,0	2,75
	0,070		3,6	3,2

В заключение следует отметить, что исследованные арилалкан- тиолы проявляют защитные свойства от действия излучения, проявля- ющиеся в существенном уменьшении суммарного выхода радикалов уг- леводородов в бинарных смесях арилалкантиолов с алканами.

Институт неорганической химии
и электрохимии АН ГССР

Поступило 18.IX.1977

ბ. დალაქიშვილი, მ. შანვიძე, ე. ნანობაშვილი

არილალკანთიოლების რადიოლიზი

რეზიუმე

შესწავლილია არილალკანთიოლების — ფენილმეთან-, ფენილეთან-, ფენილპროპანთიოლების რადიოლიზი ელექტრონული პარამაგნიტური რეზონანსის, სპექტროფოტომეტრიისა და სხვა მეთოდების გამოყენებით.

დადგენილია, რომ არილალკანთიოლების რადიოლიზის ძირითადი პირველადი პროდუქტებია მოლეკულური კათიონ-რადიკალები, თიოლისა და ციკლოპექსადიენური ტიპის რადიკალები, აგრეთვე ზეჟანგური რადიკალები, რომელთა შემდგომი გარდაქმნა გვაძლევს რადიოლიზის სტაბილურ პროდუქტს — შესაბამის დისულფიდს.

ნაჩვენებია, რომ არილალკანთიოლების რადიაციული გარდაქმნა მიმდინარეობს რადიკალური გზით და მოწოდებულია ამ გარდაქმნის მექანიზმი.

გამოანგარიშებულია გარდაქმნის სიჩქარის კონსტანტები და ნაჩვენებია, რომ რადიაციულ-ქიმიური გამოსავლის ექსპერიმენტული და გამოთვლილი მნიშვნელობანი კარგ თანხვედნაშია ერთმანეთთან.

N. Z. DALAKISHVILI, M. V. PANCHVIDZE, E. M. NANOBASHVILI

RADIOLYSIS OF ARYL ALKANE THIOLS

Summary

Radiolysis of some aryl alkane thiols, phenyl methane-, phenyl ethane- and phenyl propane thiols was studied using SPR, spectrophotometry and some other methods.

It was found that the main primary products of aryl alkane thiol radiolysis were molecular cation-radicals with charge localization on sulphohydryl group, thiol and sulphoperoxide radicals as well as radicals of cyclohexadienyl type, the further reactions of which lead to formation of the main stable radiolysis product, the corresponding disulphide.

It was shown that radiation-chemical conversion of aryl alkane thiols took place in a radical way and the mechanism of this conversion was suggested. The rate constants for sulphohydryl group were calculated and it was shown that the experimental values of radiation-chemical yield were in a good agreement with the calculated ones.

1. Panchvidze M. V., Nanobashvili H. M., Dalakishvili N. Z. Proceedings of the 4-th Tihany Symposium on Radiation Chemistry, Budapest, 227, (1977).
 2. Панчвидзе М. В., Нанобашвили Е. М., Далакишвили Н. З. Известия АН ГССР, серия химическая, т. 3, № 4, 365, (1977).
 3. Rapp H., Walz U., Ann. der Chem., B., № 1/2, 586 (1954).
 4. Graup V. Deutsch. Ber., 46, (1914), 1115.
 5. Нанобашвили Е. М., Бичиашвили А. Д. Радиолит сернистых соединений, ч. III, Изд. «Мецниереба», Тбилиси, 72, 1973.
 6. Трофимов В. И., Чхеидзе И. И. Кинетика и катализ, 7, 540, (1966).
 7. Torikai A., Sawada S., Fueki K. Bull. Chem., Soc. Japan, 43, 1617, (1970).
 8. Adam C., Smith E. J. Elliot, Can. J. Chem., 56, № 14, 1856, (1978).
 9. Swallow A., Intern. Journ. Rad. Biol. 19, 153, (1970).
-

3 ДК 541.124/128

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

ИЗУЧЕНИЕ ГЕТЕРОГЕННОЙ РЕКОМБИНАЦИИ АТОМОВ ВОДОРОДА И КИСЛОРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Гетерогенная рекомбинация атомов играет существенную роль в гетерогенном катализе, в цепных, электрохимических и других практически важных процессах.

Изучение кинетики гетерогенной рекомбинации атомов имеет весьма важное значение для выяснения механизма цепного воспламенения и горения [1—3]. Первостепенное значение приобретают величины констант скорости гибели атомов на твердых поверхностях при проведении теплофизических расчетов взаимодействия летящего тела с окружающей средой [4] в плазмохимии, пожаротушении [5].

Несмотря на важное практическое и теоретическое значение, механизм и кинетика гетерогенной рекомбинации изучены в значительно меньшей степени, чем гомогенной. В связи с этим, целесообразно систематическое изучение кинетики гетерогенной рекомбинации атомов на разных твердых поверхностях. Необходимость выбора широкого диапазона объектов исследования обусловлена тем, что лишь накоплением большого числа экспериментальных данных можно установить общий фактор, влияющий на величину скорости рекомбинации на разных веществах.

Настоящая работа посвящена кинетическому изучению гетерогенной рекомбинации атомов водорода и кислорода на поверхности хлоридов щелочных металлов методом нижнего предела воспламенения. Применяемый метод не осложнен необходимостью измерять концентрацию атомов во время опыта и дает возможность проводить исследования для практически важной области высоких температур [6].

Как известно, на первом пределе механизм воспламенения стехиометрической и богатых водородом смесей описывается совокупностью следующих элементарных стадий [7]:



Значение константы скорости гетерогенной рекомбинации атомов водорода $(k_4)_{\text{гет}}$ определяется из уравнения, полученного на основе схемы и условия воспламенения на первом пределе:

$$\frac{1}{k_4} = \frac{1}{(k_4)_{\text{гет}}} + \frac{1}{(k_4)_{\text{диф}}} = \frac{1}{2k_2 P_{\text{O}_2}} \quad (1)$$

где k_4 — эффективная константа скорости гетерогенной рекомбинации атомов водорода;
 k_2 — константа скорости реакции (2);
 $(k_4)_{\text{диф}}$ — константа скорости диффузии атомов водорода;
 P_{O_2} — парциальное давление кислорода на первом пределе воспламенения водорода.

На первом пределе механизм воспламенения стехиометрической смеси окиси углерода с кислородом, промотированным малыми добавками водорода, описывается совокупностью следующих элементарных стадий [6]:



Величину константы скорости гетерогенной рекомбинации атомов кислорода $(k_5)_{\text{гет}}$ можно рассчитать из значения тангенса угла наклона прямых в координатах $(P_{O_2})^{CO}$ от $(P_{H_2})^{CO}$ соответственно уравнению:

$$(P_{O_2})^{CO} = \frac{k_4}{2k_2} \left\{ 1 + \frac{(k_5)_{\text{гет}} (k_4)_{\text{диф}}}{k_8 (P_{H_2})^{CO} [(k_5)_{\text{гет}} + (k_5)_{\text{диф}}]} \right\} \quad (2)$$

где $(P_{O_2})^{CO}$ и $(P_{H_2})^{CO}$ — парциальные давления кислорода и водорода на первом пределе;

k_3 — константа скорости реакции (3);

$(k_5)_{\text{диф}}$ — константа скорости диффузии атомов кислорода.

Коэффициенты гетерогенной рекомбинации γ как атомов водорода, так и атомов кислорода определяются соотношением [6]:

$$k_{\text{гет}} = \frac{\gamma v}{d}$$

где v — скорость теплового движения атомов;

d — диаметр сосуда, см.

Кинетика рекомбинации атомов водорода и кислорода исследовалась на стенке цилиндрического кварцевого сосуда, покрытого тонкой пленкой солей хлоридов щелочных металлов. Опыты проводились на статической вакуумной установке, описанной в работе [8].

На рис. 1 приведена температурная зависимость первых пределов воспламенения стехиометрической смеси водорода с кислородом в реакторе с различными покрытиями.

Константы скорости гетерогенной рекомбинации атомов водорода определяли из уравнения (1), используя известное из литературы значение k_2 [9]: $k_2 = 2,6 \cdot 10^{-10} \exp(-16600/RT)$ см³/мол. с. Для изученной области температур и давлений величины констант скорости диффузии атомов водорода были рассчитаны на основе кинетической теории газов [10].

Полученные из уравнений (1) и (2) значения констант скорости и коэффициентов гетерогенной рекомбинации атомов водорода приведены в таблице 1. Как видно из таблицы, особой эффективностью отличаются поверхности хлоридов рубидия и цезия — соответствующие

Таблица 1

Значения констант скорости и коэффициентов гетерогенной рекомбинации атомов водорода

LiCl			NaCl			KCl			CaCl			PbCl		
T, K	$(k_p)_{\text{Cl}}$	$\gamma_a \cdot 10^4$	T, °K	$(k_p)_{\text{Cl}}$	$\gamma_a \cdot 10^4$	T, °K	$(k_p)_{\text{Cl}}$	$\gamma_a \cdot 10^4$	T, °K	$(k_p)_{\text{Cl}}$	$\gamma_a \cdot 10^4$	T, °K	$(k_p)_{\text{Cl}}$	$\gamma_a \cdot 10^4$
673	5,6	1,0	693	50	8,6	753	1600	250	780	3,90	>100	733	2450	>100
703	7,0	1,2	713	51	8,7	758	1500	230	800	4170		753	2600	
733	8,6	1,4	733	54	9,3	763	1400	220	820	5020		773	3120	
753	9,4	1,6	753	60	10,2	788	1200	200	840	6040		793	3660	
773	10,7	1,8	773	67	11,2	808	1000	230	860	7270		813	5190	

Этим солям величины коэффициентов рекомбинации настолько высоки, что превышают максимальные значения, определяемые методом нижнего предела воспламенения. Поэтому для этих поверхностей значения коэффициентов гетерогенной рекомбинации оцениваются.

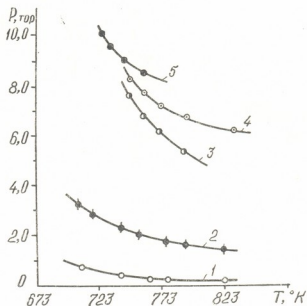


Рис. 1. Температурная зависимость первого предела воспламенения стехиометрической смеси водорода и кислорода для поверхностей. 1—LiCl, 2—NaCl, 3—KCl, 4—RbCl, 5—CsCl

На рис. 2. показаны температурные зависимости первого предела воспламенения стехиометрической смеси окиси углерода с кислородом, промотированного малыми добавками (1—3%) водорода, для поверхности хлористого лития и натрия.

Таблица 2
Значения констант скорости и коэффициентов гетерогенной рекомбинации атомов кислорода

LiCl			NaCl		
Т. К	$K_5 \text{ C}^{-1}$	$\gamma_e \cdot 10^4$	Т. К	$K_5 \text{ C}^{-1}$	$\gamma_e \cdot 10^4$
743	12,0	8,9	758	11,7	8,5
763	12,5	9,0	768	12,9	8,6
783	12,0	8,9	783	12,2	8,8
808	12,0	8,9	803	12,6	8,9
823	12,5	9,0	813	13,2	9,3

Как показал проведенный расчет, скорость гибели атомов кислорода для поверхностей хлоридов лития и натрия не зависит от коэффициента диффузии, поэтому согласно уравнению (2) в координатах



$(P_{O_2})^{CO}$ от $1/(P_{H_2})^{CO}$ получены прямые линии (рис. 3). Из значения тангенса угла наклона этих прямых и известной из литературы [9] константы скорости реакции (3):

$$K_3 = 0,6 \cdot 10^{-10} \exp(-10400/RT) \text{ см}^3/\text{мол} \cdot \text{с}$$

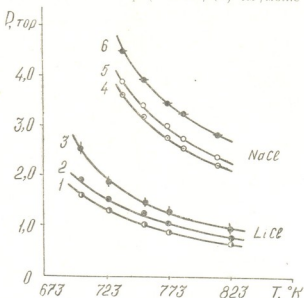


Рис. 2. Температурная зависимость первого предела воспламенения стехиометрической смеси окиси углерода и кислорода, промотированного малыми добавками водорода для поверхностей LiCl и NaCl, 1,4— $2CO + O_2 + 3,17\% H_2$; 2,5— $2CO + O_2 + 2\% H_2$; 3,6— $2CO + O_2 + 1\% H_2$

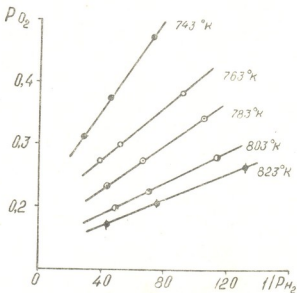


Рис. 3. Зависимость величины P_{O_2} от $1/P_{H_2}$ для поверхности LiCl

были определены константы скорости гетерогенной рекомбинации атомов кислорода. Далее, из уравнения (3) были получены значения ко-

эффицентов гетерогенной рекомбинации атомов кислорода (табл. 2).

Из полученных данных (таблицы 1 и 2) видно, что с ростом температуры значительно увеличиваются константы скорости и коэффициенты гетерогенной рекомбинации атомов водорода. Между тем, на тех же поверхностях, эти же величины для атомов кислорода почти не зависят от температуры. Установлено, что в изученном интервале температур коэффициенты гетерогенной рекомбинации атомов водорода подчиняются уравнению Аррениуса:

$$\gamma = \gamma_0 \exp(-E_{\text{гет}}/RT)$$

где $E_{\text{гет}}$ — энергия активации гетерогенной рекомбинации;
 γ_0 — предэкспоненциальный множитель.

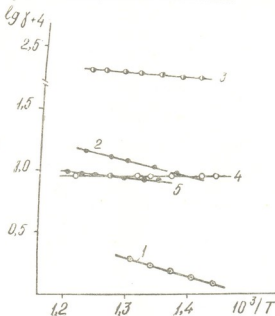


Рис. 4. Температурная зависимость коэффициентов гетерогенной рекомбинации атомов водорода (1, 2, 3) и кислорода (4, 5) в аррениусовских координатах для поверхностей 1, 4—LiCl, 2, 5—NaCl, 3—KCl

Таблица 3

Значения энергии активации и предэкспоненциальных множителей атомов водорода и кислорода

Поверхность	γ_{H}	γ_0
LiCl	0,02 exp (-7000/RT)	0,0009
NaCl	0,03 exp (-5700/RT)	0,002 exp (-1500/RT)
KCl	0,02 exp (-300/RT)	$\geq 0,01$

На рис. 4 представлена температурная зависимость коэффициентов рекомбинации атомов водорода и кислорода в аррениусовских координатах. Рассчитанные на основе этих прямых значения энергии акти-

важни и предэкспоненциальных множителей атомов водорода в ряду: LiCl, NaCl, KCl, RbCl. Величины коэффициентов рекомбинации атомов водорода для разных поверхностей в значительной степени зависят от радиуса катиона солей. Из таблицы 3 видно, что с увеличением радиуса катиона r_k растут значения коэффициентов рекомбинации. Для атомов водорода эта зависимость (см. рис. 5) особенно резко выявляется при низких температурах, т. е. причина роста коэффициента рекомбинации — уменьшение энергии активации. Отсюда следует, что при более высоких температурах величина радиуса катиона солей не должна играть существенной роли. В отличие от атомов водорода, увеличение гетерогенной рекомбинации атомов

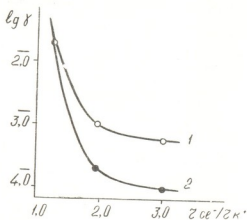


Рис. 5. Зависимость коэффициентов рекомбинации атомов водорода от величины радиуса катиона соли для температуры: 1—500°K 2—1000°K

кислорода, вызванное ростом радиуса катиона — незначительно. Таким образом, установлено, что уменьшение электроотрицательности

металла, повышая каталитическую активность хлоридов щелочных металлов по отношению к рекомбинации атомов водорода, не влияет на активность по отношению к рекомбинации атомов кислорода.

Предполагается, что этапом реакции, определяющим ее скорость, является акт отрыва адсорбированной частицы, а не процесс адсорбции. В акте отрыва участвуют две частицы — адсорбированная и падающая. На примере атомов водорода (рис. 6) показана зависимость коэффициентов гетерогенной рекомбинации от величины энергии кристаллической решетки ϵ . Как видно из рисунка, уменьшение энергии связи адсорбированной частицы приводит к увеличению коэффициентов рекомбинации.

Таким образом, на основании анализа полученных результатов установлено, что уменьшение электроотрицательности металла, т. е.

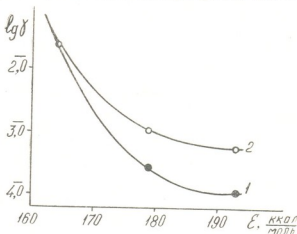


Рис. 6. Зависимость коэффициентов гетерогенной рекомбинации атомов водорода от энергии кристаллической решетки для температур 1—500°K, 2—1000°K

увеличение радиуса катиона и уменьшение энергии кристаллической решетки ведут к увеличению активности солей хлоридов щелочных металлов по отношению к рекомбинации атомов водорода.

Тбилисский государственный университет

Поступило 16.XI.1977

მ. აბულაძე, მ. ნამორაძე, ზ. ძოტსენიძე, მ. მუსერიძე, ა. ბარათოვი

წყალბადისა და ჟანგბადის ატომების კომბინაციის კინეტიკის შესახებ ლითონთა კლორიდების ზედაპირზე

რეზიუმე

შესწავლილია წყალბადისა და ჟანგბადის ატომების ჰეტეროგენული რეკომბინაცია ლითიუმის, ნატრიუმის, კალიუმის, რუბიდიუმისა და ცეზიუმის კლორიდების ზედაპირებზე აალების ქვედა ზღვრის მეთოდით. დადგენილია წყალბადისა და ჟანგბადის აალებისა და წყალბადის მცირე დანამატებით ინდუცირებული ნახშირჟანგის აალების ქვედა ზღვარი. განსაზღვრულია წყალბადისა და ჟანგბადის ატომების ჰეტეროგენული რეკომბინაციის სიჩქარის მუდმივები და კოეფიციენტები.

დადგენილია ჰეტეროგენული რეკომბინაციის კოეფიციენტის ტემპერატურული დამოკიდებულება: გამოთვლილია აქტივაციის ენერგიები და ექსპონენტის წინა მაჩრაველი. დადგენილია, რომ ტუტე ლითონების ზედაპირებისათვის წყალბადის ატომების ჰეტეროგენული რეკომბინაციის სიჩქარის მუდმივები და კოეფიციენტები მნიშვნელოვნად იზრდებიან ტემპერატურის გადიდებისას, ჟანგბადის ატომების კი — უმნიშვნელოდ.

ნახვევებია, რომ მარილში შემავალი კატიონის რადიუსისა, კატიონისა და ანიონის ელექტროუარყოფითობის სხვაობის გავრდა და კრისტალის ზედაპირული ენერჯის შემცირება იწვევს მარილის მარეკომბინირებელი უნარის გადიდებას.

M. K. ABULADZE, M. A. NAMORADZE, Z. G. DZOTSENIDZE,
M. D. MUSERIDZE, A. N. BARATOV

STUDIES OF HETEROGENEOUS RECOMBINATION OF HYDROGEN AND OXYGEN ATOMS ON SURFACE OF ALKALINE ELEMENT CHLORIDES

Summary

The method of inflammation limits was used to study heterogeneous recombination of hydrogen and oxygen atoms on the surface of lithium, sodium, potassium, rubidium and cesium chlorides. The values of the first limit of inflammation were obtained for mixtures of hydrogen with oxygen and carbon monoxide with oxygen promoted by small added portions of hydrogen. The rate constants and heterogeneous recombination coefficients for hydrogen and oxygen atoms were determined.



The temperature dependence of the heterogeneous recombination coefficients was determined: the values of activation energy and preexponential factors were obtained. It was established that with rise of temperature the rate constants and coefficients of hydrogen heterogeneous recombination considerably increase, at the same time for oxygen atoms these quantities almost do not depend on temperature.

On the basis of the analysis of the obtained results it was established that a decrease of electronegativity of the metal, i. e. an increase of the cation radius and a decrease of the crystalline lattice energy cause an increase of the activity of alkaline element chlorides with respect to recombination of hydrogen atoms.

ՎՈՒՅՆՈՒԹՅՈՒՆ — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Сб. Трудов второго всесоюзного симпозиума по горению и взрыву, АН СССР, 1969, 161—465.
2. Налбандян А. Б., Воеводский В. В. Механизм окисления и горения водорода, М, АН СССР, 1949.
3. Семенов Н. Н. Успехи химии, 26, 521, (1953).
4. Саттон. Вопросы ракетной технологии, М., «Мир», 1959, 12—58.
5. Баратов А. И., Мусеридзе М. Д., Дзоценидзе З. Г., Петвиашвили Д. И., Вогман Л. П. Сборник трудов ВНИПО МВД СССР, М., АН СССР, 1974, 204.
6. Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, М., АН СССР, 1958, 493.
7. Семенов Н. Н. Развитие теории цепных реакций и теплового воспламенения, М., «Знание», 1969, 45.
8. Азатян В. В., Воеводский В. В. Кинетика и катализ, 2, 340 (1961).
9. Коидратьев В. Н. Константы скорости газозафазных реакций, М., «Наука», 1970, 11, 64.
10. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике, М., «Наука», 1967, 24.



УДК 621.039.3

Е. Д. ОЗНАШВИЛИ, А. С. ЕГНАЗАРОВ, Ш. И. ДЖИДЖЕИШВИЛИ,
Н. Ф. БАШКАТОВА**РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ УГЛЕРОДА МЕТОДОМ
ХИМИЧЕСКОГО ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА В СИСТЕМЕ
ДВУОКИСЬ УГЛЕРОДА — КАРБАМАТ-ИОН**

За последние годы значительно возросла потребность в редком стабильном изотопе углерод-13 (содержание в природной смеси 1,1%). Углерод-13 находит широкое применение в физических, химических, биологических и медицинских исследованиях в качестве меченого атома. Разработка метода ЯМР для индикации ^{13}C в сложных органических соединениях открыла возможность применения его в клинических исследованиях большого масштаба. Однако высокая стоимость изотопа ограничивает его широкое применение.

В связи с этим возникает задача поиска эффективных, экономически выгодных методов для разделения стабильных изотопов углерода в промышленном масштабе.

К настоящему времени проведено значительное количество исследований по разделению изотопов углерода. Изучены процессы химического обмена в системах газ-жидкость [1—5]; жидкость — твердое вещество [6—8]; процессы дистилляции [9—21]; газовой термодиффузии [22—29] и диффузии против потока пара [30—32].

По мнению авторов [33, 34] наиболее перспективными для разделения изотопов углерода в больших масштабах являются процессы изотопного обмена между окислами углерода и их молекулярными соединениями. Процессы изотопного обмена в таких системах можно представить в общем виде:



где, А — жидкое молекулярное соединение. В таких системах нижнее обращение фазы на богатом конце осуществляется термическим путем, что существенно упрощает технологическую схему процесса разделения. В работе [33] изучался обмен между карбамат-ионом и двуокисью углерода, который протекает по реакции:



Эффективность процесса разделения в таких системах зависит от природы реагента для связывания CO_2 и растворителя.

Авторами работы [33] были исследованы системы с участием 15 аминов и большого числа растворителей. Раствор нормального дибутиламина (н-ДБА) в триэтиламин (ТЭА) был выбран для получения изотопа ^{13}C . Анализ литературного материала показывает, что для получения изотопа углерод-13 в настоящее время перспективным яв-



ляется метод химического изотопного обмена в системе растворитель CO_2 по реакции (3).

В связи с вышеизложенным начаты исследования по установлению основных параметров процесса разделения изотопов углерода в указанных системах. В качестве растворителей нами были выбраны пиридин и триэтиламин, а в качестве амина — и-ДБА. Эксперименты проводились на лабораторной установке, схема которой дана на рис. 1.

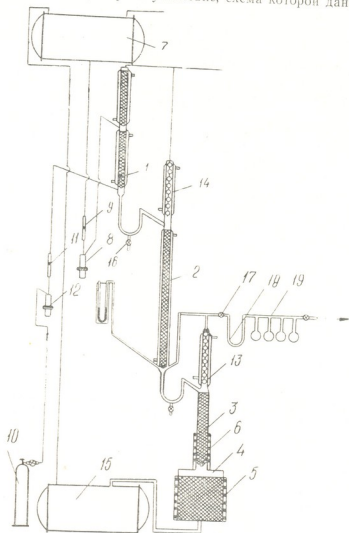


Рис. 1. Лабораторная стеклянная разделительная установка. 1—абсорбер; 2—разделительная колонна; 3—десорбер; 4—куб; 5, 6—электронагрев; 7—емкость для витания раствором; 8, 12—краны тонкой регулировки; 10—баллон витания CO_2 ; 13—14—холодильники; 15—емкость для раствора; 17, 18, 19—система отбора обогащенных проб

Установка состоит из трех основных узлов: абсорбера (1) с наружным охлаждением длиной 40 см и диаметром 2,5 см (заполнен насадкой Левина из нержавеющей стали марки IX18H9T с размерами элементов $2,2 \times 2,5 \times 0,2$ мм), разделительной колонны (2) длиной



100 см, диаметром 2,5 см, с наружным охлаждением (заполнена садовой Лавина из нержавеющей стали марки IX18H9T с размерами $1,75 \times 1,25 \times 0,2$ мм), десорбера (3) длиной 40 см (заполнен кварцевой вставкой в виде отрезков спирали с размерами 5×4 мм).

Десорбер заканчивается кубом — кипятильником (4), где достигается полное выделение CO_2 из жидкой фазы. Десорбер и кипятильник снабжены нагревателями (5, 6).

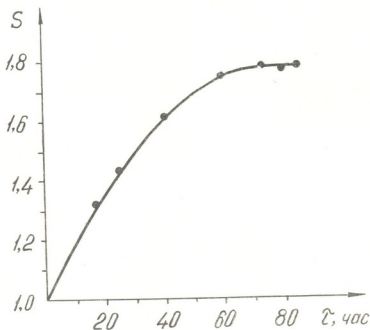


Рис. 2. Зависимость фактора разделения (S) от времени (τ) для системы и-ДБА x пиридин x CO_2 - CO_2

Раствор и-ДБА в пиридине или ТЭА из резервуара (7) через устройство тонкой регулировки (8) и измеритель потока (9) стекает в абсорбер (1), где контактирует с двуокисью углерода. Последняя поступает из резервуара (10) через расходомер (11) и игольчатый вентиль (12). Образовавшаяся в абсорбере жидкая фаза, пройдя через разделительную колонну (2), стекает в десорбер (3), а затем в куб (4), где достигается полное выделение CO_2 . Выходящая из десорбера двуокись углерода, пройдя через холодильник (13), поступает противотоком в разделительную колонну, где происходит изотопный обмен по реакции (3). Обогащенный по ^{13}C газ выводится в атмосферу через холодильник (14), в котором улавливаются пары растворителя. Раствор из куба стекает в резервуар (15) для дальнейшей циркуляции.

Пробы для масс-спектрометрического анализа отбирались через специальный кран (17) в стеклянные шарики (19). В трубке (18) пробы газа очищались от паров жидкой фазы (амин—растворитель). Анализ проводился на масс-спектрометре МИ-1305 по массам 44/45.

Предварительные эксперименты показали, что растворы дибутиламина в триэтиламинне с содержанием воды в количестве 0,1% и выше не пригодны для осуществления процесса разделения из-за образования нерастворимого осадка в абсорбере и в колонне. Поэтому в последующих экспериментах исходные растворы сушили до

содержания влаги 0,03%, что обеспечивало устойчивое протекание процесса.

На описанной установке проводились эксперименты по выяснению влияния концентрации н-ДБА на эффективность процесса разделения. Результаты даны в таблице 1 и показаны на рис. 2, 3.

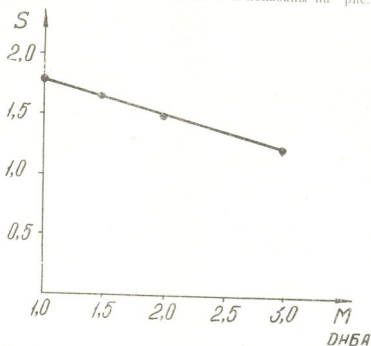


Рис. 3. Зависимость фактора разделения (S) от времени (τ) для системы н-ДБА x триэтиламин x CO_2 - CO_2

Как видно из таблицы 1, наибольший фактор разделения (1,77) получен для 1 М раствора н-ДБА в ТЭА; при увеличении молярности н-ДБА фактор разделения уменьшается из-за увеличения вязкости жидкой фазы.

Таблица 1
Зависимость фактора разделения от природы растворителя и молярности амина

Система	Молярн. н-ДБА	Т, °С	Поток орошения $\text{см}^3/\text{см}^2 \cdot \text{мин}$	Фактор разделения $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$
Пиридин н-ДБА	1	25	1,840	1,46
Триэтиламин н-ДБА	1	"	0,840	1,77
"	1,5	"	0,840	1,64
"	2,0	"	0,840	1,46
"	2,5	"	0,840	1,35

В ходе экспериментов было выяснено, что растворитель ТЭА обладает двумя существенными недостатками: высоким давлением насыщенных паров при комнатной температуре, что обуславливает



его большие потери и требует специальных условий для сохранения постоянного состава жидкой фазы; содержит влагу, что требует специальной сушки перед употреблением.

В связи с этим, для осуществления технологического процесса получения изотопа ^{13}C в больших масштабах, актуальной является задача поиска более эффективного растворителя, обладающего следующими свойствами: химическая инертность по отношению к двуокиси углерода, термическая стойкость, небольшая вязкость и относительно высокая температура кипения (однако ниже чем температура кипения амина), низкое давление насыщенных паров, содержание влаги менее 0,03%.

Институт стабильных изотопов,
г. Тбилиси

Поступило 10.IX.1976

მ. ოზიაშვილი, ა. ეგიაზაროვი, შ. ჯიქაიშვილი, ნ. ბაშკატოვა

ნახშირბადის სტაბილური იზოტოპების დაცილება ქიმიური იზოტოპური გაცვლის გზით ნახშირორჟანგსა და კარბამატ-იონს შორის

რეზიუმე

ნახშირბადის იზოტოპების დაცილების ყველაზე ხელსაყრელ მეთოდად მიჩნეულია ქიმიური იზოტოპური გაცვლის ხერხი ფაზის თერმული შექცევადობის გზით.

ნახშირბადის იზოტოპების დაცილების მიზნით შესწავლილია იზოტოპური მიმოცვლის რეაქცია კარბამატ იონსა და ნახშირორჟანგს შორის:



თხევადი ფაზის სახით გამოყენებულ იყო ნ-დიბუთილამინის ხსნარი ტრიეთილამინსა და პერიდინში.

ნახშირბადის იზოტოპების დაცილება ჩატარებულია მინის წინაღდენიან გამყოფ დანადგარზე. გამყოფი სვეტის სიმაღლე უდრიდა 100 სმ. დაცილების უდიდესი ფაქტორი—1,77 მივიღეთ 1 მოლ/ლ დიბუთილამინის ხსნარის გამოყენებისას ტრიეთილამინში.

დადგენილია, რომ შედარებით დაბალი დუდილის ტემპერატურა განაპირობებს გამხსნელის (ტრიეთილამინის) დიდ დანაკარგს, რომ გამხსნელი საჭიროებს წინასწარ გაუწყლოებას.

E. D. OZIASHVILI, A. S. EGIJAROV, Sh. I. JIJE'ISHVILI, N. F. BASHKATOVA

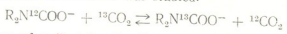
SEPARATION OF CARBON ISOTOPES USING THE METHOD OF CHEMICAL EXCHANGE BETWEEN CARBON DIOXIDE AND CARBAMATE ION

Summary

At present the method of chemical isotope exchange with thermal phase reversion can be considered as most appropriate for separation of carbon isotopes.



To separate carbon isotopes the reaction of isotope exchange between carbonate ion and carbon dioxide was studied.



The solution of n-dibutyl-amine in triethylamine and pyridine was used as a liquid phase.

The experiments on carbon isotope separation were carried out with a glass counter-current unit, the length of the packed part was 100 cm.

The largest separation factor 1.77 was obtained when the solution of n-dibutyl-amine in triethyl-amine was used.

As a result of the experiments it was established that the solvent triethyl-amine had two important disadvantages: it had rather low temperature of boiling and required special purification from water.

СООБЩЕНИЯ — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Urey H. C., Aten A. H W., Keston A. S. J. Chem. Phys. 4, 622 (1936).
2. Щенникова М. К. Кандидатская диссертация, Горький, 1953.
3. Roberts J., Thode H. G., Urey H. C., J. Chem. Phys. 7, 137 (1939).
4. Патент (Франция) 1. 250. 377 28. II. 60 Цитир. по Sci. abstr., 16, 15097 (1962).
5. Hutchison C. A., Stewart D. W., Urey H. C., J. Chem. Phys. 8, 532 (1940).
6. Piez K. A., Eagly H. J. Amer. Chem. Soc., 78, 5284 (1956).
7. Davidson C. N., Mann C. K. и др. J. Amer. Chem. Soc., 83, 2389 (1961).
8. Holmberg K. E. Acta Chem. Scand., 16, 1045 (1962).
9. Jons T. F., Kronberger H., London K. Mass. Spectrometry, p. 141, London (1952).
10. Ансопа Е., Ваато G., Сасанова G. Nuovo Cimento, 24, 111 (1962)
11. Туницкий Н. Н. Девярых Г. Г. сб. Получение изотопов. Мощные гамма-установки. Радиметрия и дозиметрия. Изд. АН СССР, М., 1958.
12. Девярых Г. Г., Зорин А. О., ЖФХ, 30, 1133 (1956).
13. Девярых Г. Г., Зорин А. О., Николаев Н. И. ЖПХ, 31, 368 (1958).
14. Тихомиров В. М., Туницкий Н. Н., ЖПХ., 32, 531 (1959).
15. Ягодин П. Я., Уваров О. В., Жаворонков Н. М., ДАН СССР, III, 384 (1956).
16. Жаворонков Н. М., Уваров О. В., Бабков С. И. Получение изотопов. Мощные гамма-установки. Радиометрия и дозиметрия. Изд-во АН СССР, М., 1958.
17. Зельвенский Я. Д., Соколов В. Е., Шалыгин В. А. Научные доклады высшей школы. Химия и химическая технология, 2, 388 (1958).
18. Зельвенский Я. Д., Ефремов А. А. Известия ВУЗ-ов. Химия и химическая технология, № 5, 727 (1962).
19. Kuhn W., Trürkauf M., Narten A. Proceed. U. N. Intern. Confer. Peaceful Use of Atomic Energy, 2nd, Geneva, 4, 371 (1958).
20. Narten A., Kuhn W. Helv. Chim. Acta. 44, 1474 (1961).
21. Holmberg K. E. Acta. Chem. Scand, 16, 2117 (1962).
22. Nier A. O., Phys. Rev., 57, 30 (1940).
23. Clusius K., Bühler H. M. J. Am. Chem. Soc., 62, 1019 (1940).
24. Clusius K., Dickel L. Helv. Chim. Acta. 23, 10 (1950).
25. Clusius K., Edtlinger F. E. Helv. Chim. Acta, 43, 1267 (1960).
26. Sacata H., Matsuda K., Tokeda E. J. Phus. Soc. Japen, 8, 313 (1953).
27. Groth W., Murrenhoff A., Bukow H. H. Ber. Kernforschungsanstalt Juelich. № 46, 38 (1963). Цитир. по Chem. Abstr., 59, 3505 b.

28. Vries A. E., Hering A., Slots W. *Physica*, 22, 247 (1956).
 29. Vries A. E., Hering A., *Z. Naturforsch.*, 19a, 225 (1964).
 30. Bernstein R. B., Curey H. *J. Chem. Phys.*, 7, 34, (1939).
 31. Панченков Г. М., Семиохин И. А., Маурин И. В. *ЖФХ*, 30, 2070 (1956).
 32. Семиохин И. А., Панченков Г. М., Ершова Н. П. *ЖФХ*, 37, 1409 (1963).
 33. Jiendra P., Agrawal. *Separation Science* 6 (6) pp. 819—829. Dec. (1971).
 34. Aloysius A. Palko. *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Develop.* vol. 10, № 1, (1971).
-

УДК 536.7:536.63

И. С. ОМИАДЗЕ, А. А. НАДИРАДЗЕ, Д. Ш. ЦАГАРЕИШВИЛИ

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ЗНАЧЕНИЙ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ТЕПЛОЕМКОСТЕЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ПО УРАВНЕНИЮ МАЙЕРА-КЕЛЛИ

К настоящему времени в области разработки методов прогнозирования высокотемпературных ($T > 298,15\text{K}$) изобарных теплоемкостей (C_p) кристаллических неорганических веществ в широком интервале температур достигнуты значительные успехи [1—3]; несмотря на это, интерес к данной проблеме не уменьшается, так как в зависимости от практической цели и набора исходных параметров могут быть предложены различные варианты ее решения.

В данной работе сделана попытка прогнозирования функции $C_p = C_p(T)$ при высоких температурах с помощью известного эмпирического уравнения Майера-Келли [4, 5]

$$C_p = a + b \cdot T - c \cdot T^{-2} \quad (1)$$

где a , b и c — постоянные в интервале температур от 298 К до точки плавления (T_T) вещества.

Известен ряд способов теоретической оценки коэффициентов a , b и c на основании различных физико-химических характеристик вещества [1, 3, 6—8]. В настоящей работе показано, что для определения коэффициентов a , b и c достаточно располагать для данного вещества значениями температуры Дебая Θ и T_T , или стандартной теплоемкости $C_{p, 298}$ и T_T .

Ограничимся рассмотрением кристаллических неорганических веществ, не имеющих полиморфные превращения в интервале 298- T_T и спектр частот которых может быть аппроксимирован с характеристической температурой Дебая. Тогда, если в целях упрощений пренебречь различными вкладами в общую теплоемкость вещества, кроме решеточных и ангармонических вкладов, уравнение $C_p = C_p(T)$ в рамках вышеуказанных ограничений для простых веществ можно записать в следующем виде

$$C_p = C_p^0 + (C_p - C_p^0), \quad (2)$$

где C_p^0 — изохорная теплоемкость вещества, а C_p^0 — решеточная теплоемкость в дебаевском приближении.

Ранее [3] одним из авторов квазитермодинамическим методом найдена связь коэффициента b с T_T и C_{pT} (изобарная теплоемкость твердого вещества в точке плавления) в виде соотношения

$$b = C_{pT} / 4 T_T. \quad (3)$$

Таблица 1

Сопоставление рассчитанных по соотношениям (4) и (5) и экспериментальных значений C_{pr} [5,9,13,14] и коэффициента b [5,9,13,14] для некоторых простых веществ

Вещество	θ [10-12]	T_r [2]	C_{pr}		$b \cdot 10^3$		Вещество	θ [10-12]	T_r [2]	C_{pr}		$b \cdot 10^3$	
			кал/моль К		кал/моль К ²					кал/моль К		кал/моль К ²	
	К	К	рас.	экс.	рас.	экс.		К	К	рас.	экс.	рас.	экс.
Li	385	454	6,60	6,27	3,64	8,60	Ag	325	1234	9,27	7,60	1,08	2,04
Na	172	371	8,27	7,38	5,49	5,36	As	165	1336	9,50	7,32	1,78	1,24
Be	1000	1526	7,43	7,83	1,19	2,05	Zn	327	693	8,11	7,01	2,93	2,40
Mg	405	922	8,24	7,58	2,24	2,45	Ca	269	554	8,59	7,06	3,62	2,94
B	1219	2300	7,88	7,88	0,86	1,38	V	380	2175	9,30	9,85	1,07	2,00
Al	428	932	8,16	7,70	2,19	2,96	Nb	275	2740	9,60	8,11	0,88	0,81
In	108	429	8,99	7,18	5,24	6,04	Ta	245	3250	9,70	8,11	0,75	0,71
Si	645	1085	8,47	6,95	1,26	0,79	Mo	450	2890	9,65	9,99	0,91	1,66
Ge	374	1210	8,76	6,92	1,81	0,82	W	405	3680	9,56	8,55	0,65	0,78
Sn	500	505	8,41	7,35	4,17	4,34	Po	450	3453	9,48	9,08	0,60	0,95
Pb	165	601	9,30	7,03	3,87	2,33	Pa	480	2239	9,14	10,10	1,62	2,06
Sb	211	903	9,06	7,08	2,51	1,74	Ir	420	2727	9,38	9,35	0,86	1,42
Bi	119	544	9,13	7,42	4,19	5,40	Pd	274	1823	9,40	8,31	1,29	1,38
Cu	343	1357	8,98	7,44	1,66	1,50	Pt	240	2043	8,44	9,53	1,17	1,29



Экспериментальные данные по $C_{рт}$ (в кал/г-атом К) большинства твердых простых веществ (табл. 1) могут быть со средней погрешностью $\pm 15\%$ аппроксимированы эмпирическим уравнением

$$C_{рт} = 10 \cdot \Theta / T_r \quad (4)$$

Следовательно, из уравнений (3) и (4) получаем

$$b = \left(\frac{5}{2} - \frac{\Theta}{T_r} \right) T_r^{-1} \quad (5)$$

В табл. 1 сопоставлены вычисленные из соотношений (5) и экспериментальные значения коэффициентов b для некоторых простых веществ. Как видно из табл. 1, при использовании формулы (5) получаются вполне удовлетворительные значения коэффициента b , если учесть, что точность его экспериментального определения обычно колеблется в пределах $\pm 25-35\%$.

Функция Дебая $C_D^0 = C_D^0(\Theta/T)$ может быть со средней погрешностью $\pm 3,5\%$ (табл. 2) аппроксимирована в интервале $(\Theta/T) < 4$ простым уравнением

$$C_D^0 = 6,0 - (\Theta/T)^2/5, \text{ кал/г-атом К.} \quad (6)$$

Из уравнений (1), (2) и (6) имеем

$$a + b \cdot T - c \cdot T^{-2} = 6,0 + (C_p - C_v) - (\Theta^2/5) T^{-2} \quad (7)$$

Функция $C_p - C_v = f(T)$ при высоких температурах обычно близка к линейной (если исключить из рассмотрения «аномальное» возрастание функции $C_p - C_v(T)$ вблизи T_r , обусловленное явлениями предплавления); следовательно, на основании сравнения членов обеих частей уравнения (7) легко установить, что коэффициент c можно определить из выражения

$$c = \Theta^2/5. \quad (8)$$

С использованием значений Θ , приведенных в табл. 1, были рассчитаны по формуле (8) величины коэффициента c для некоторых простых веществ (табл. 3). Данные табл. 3 дают основание заключить, что по формуле (8) можно вполне реально оценить значения коэффициента c . Заметим, что в табл. 3 не представлены простые вещества, для которых экспериментальные величины $c=0$ (так как по формуле (8) для таких веществ получаем $c=(0,05-0,15) \cdot 10^5$, т. е. весьма низкие значения этого коэффициента, то членом $c \cdot T^{-2}$ в уравнении (1) при этом можно пренебречь).

Таблица 2
Сопоставление вычисленных по уравнению (6) и табличных значений функций Дебая $C_D^0 = C_D^0(\Theta/T)$ [15]

Θ/T	0,2	0,5	1,0	2,0	3,0	3,5	4,0
C_D^0 по [15]	5,95	5,89	5,68	4,92	3,95	3,45	3,00
C_D^0 по ур. (5)	5,99	5,95	5,80	5,20	4,20	3,55	2,80

Подставляя (5) и (8) в (1) и принимая $T=\Theta$, определяем коэффициент a из уравнения (1).

$$a = C_{p\theta} - \left(\frac{5}{2} - \frac{\theta}{T_r} \right) \frac{\theta}{T_r} + \frac{1}{5},$$

где $C_{p\theta}$ —изобарная теплоемкость вещества при $T = \theta$.

Взаимосвязь между $C_{p\theta}$ и отношением (θ/T_r) можно выразить следующей эмпирической формулой

$$C_{p\theta} = 5,80 + 0,6 (\theta/T_r)^{1/2}, \quad (10)$$

которая позволяет оценить $C_{p\theta}$ (в кал/г-атом К) большинство простых веществ с точностью $\pm 3,0\%$ (табл. 4).

Таблица 3

Сопоставление рассчитанных по соотношению (8) и экспериментальных значений коэффициента с [9,13,14] для некоторых простых веществ

Вещество	Be	Mg	B	Si	Ge	Ag	Nb
$c \cdot 10^{-5}$, рас.	2,00	0,33	2,98	0,83	0,28	0,10	0,15
$c \cdot 10^{-5}$ экс.	0,80	0,10	2,20	1,04	0,56	0,17	0,22

Таблица 4

Сопоставление вычисленных по соотношениям (10) и (11) и экспериментальных значений $C_{p\theta}$ [5,9,13,20] и коэффициента a [5,9,13] для некоторых простых веществ

Вещество	$C_{p\theta}$ рас.	$C_{p\theta}$ экс.	Разница, %	a рас.	a экс.	Вещество	$C_{p\theta}$ рас.	$C_{p\theta}$ экс.	Разница, %	a рас.	a экс.
	кал/г-атом К						кал/г-атом К				
Li	6,35	6,36	-0,2	5,15	3,05	Ag	6,06	5,89	+2,9	5,82	5,76
Na	6,21	6,00	+3,5	5,54	5,00	Au	6,01	5,70	+5,4	5,88	5,66
Be	6,28	6,59	-4,7	5,36	4,54	Zn	6,21	6,14	+1,1	5,53	5,25
Mg	6,20	6,26	-0,9	5,56	5,33	Cd	6,16	5,99	+2,8	5,65	5,31
B	6,24	6,51	-4,1	5,47	4,74	Y	6,05	6,16	-1,8	5,83	5,40
Al	6,21	6,21	0	5,54	4,94	Nb	5,99	5,90	+1,5	5,90	5,89
In	6,10	5,65	+7,9	5,75	4,59	Ta	5,96	5,92	+0,7	5,92	5,80
Si	6,17	6,10	+1,1	5,62	5,66	Mo	6,04	5,94	+1,7	5,84	5,18
Ge	6,13	5,88	+4,2	5,69	5,98	W	6,00	6,01	-0,2	5,89	5,69
Sa	6,18	6,10	+1,3	5,60	5,16	Re	6,02	6,23	-3,4	5,87	5,80
Pb	6,05	5,89	+2,7	5,83	5,63	Rh	6,08	6,48	-6,2	5,79	5,49
Sb	6,09	5,85	+4,1	5,77	5,51	Ir	6,04	6,16	-1,9	5,85	5,56
Bi	6,08	5,62	+8,2	5,78	4,49	Pd	6,03	6,15	-1,9	5,85	5,80
Cu	6,10	5,93	+2,9	5,75	5,41	Pt	6,01	6,03	-0,3	5,88	5,80

Из уравнений (9) и (10) с использованием для интервала $(\theta/T_r) = 0,1-1,0$ аппроксимации

$$\left(\frac{5}{2} - \frac{\theta}{T_r} \right) \frac{\theta}{T_r} - 0,6 \left(\frac{\theta}{T_r} \right)^{1/2} \approx \frac{\theta}{T_r},$$

получим

$$a = 6,0 - (\theta/T_r). \quad (11)$$

Вычисленные по формуле (11) значения коэффициента a для некоторых простых веществ даны в табл. 4; получено вполне удовлетвори-

тельное согласие (за исключением Li, Be, In, Bi) между расчетными и экспериментальными величинами α .

Учитывая формулы (5), (8) и (11), уравнение (1) Майера-Келли можно записать в обобщенной форме

$$C_p = \left(6,0 - \frac{\Theta}{T_r}\right) + \left(\frac{5}{2} - \frac{\Theta}{T_r}\right) \frac{T}{T_r} - \frac{1}{5} \left(\frac{\Theta}{T}\right)^2. \quad (12)$$

Таким образом, для расчета высокотемпературных теплоемкостей кристаллических веществ по уравнению (12) достаточно располагать значениями Θ и T_r ; при этом предпочтительнее в качестве Θ использовать величины, определяемые с помощью методов, описанных в [16—19].

Однако, если для данного вещества известно экспериментальное значение стандартной теплоемкости (C_{p298}), то целесообразно расчет Θ производить при помощи C_{p298} по формуле, которая выводится ниже на основании уравнения (1).

В целях упрощений введем обозначения: $x = \Theta/298$; $y = 298/T_r$ и $z = y^2 + y$. Тогда уравнение (12) после элементарных преобразований можно записать в виде квадратного уравнения

$$x^2 + 5zx + 5(C_{p298} - 2,5y - 6,0) = 0, \quad (13)$$

после решения которого относительно x получаем формулу, позволяющую находить значения Θ веществ по их C_{p298} :

$$\Theta = 298 [(30 + 12,5y + 6,25z - 5C_{p298})^{1/2} - 2,5z]. \quad (14)$$

Уравнение (14) дает возможность рассчитать Θ в тех случаях, когда выполняется система неравенств

$$\left. \begin{aligned} 5C_{p298} &< 30,0 + 12,5y + 6,25z^2 \\ 2,5z &< (30 + 12,5y + 6,25z^2 - 5C_{p298})^{1/2} \end{aligned} \right\}, \quad (15)$$

которая имеет единственное решение (учитывая при этом, что $y = 298/T_r$)

$$C_{p298} < 6,0 + (745/T_r). \quad (16)$$

Однако неравенство (16) является довольно слабым ограничением при применении формулы (14); проверочными расчетами установлено, что твердые неорганические вещества, не имеющие аномалий на кривой $C_p = C_p(T)$ в интервале $0 - T_r$, но характеризующиеся неравенством $C_{p298} > 6,0 + (745/T_r)$, по-видимому, являются редким исключением.

В табл. 5 представлены результаты расчета по уравнению (12) высокотемпературных теплоемкостей некоторых простых веществ; Θ вычислялась из формулы (14) по значениям их C_{p298} и T_r ; Δ_m и $\bar{\Delta}$ — соответственно максимальные и средние отклонения вычисленных значений C_p от экспериментальных [5, 9, 13] в рассматриваемом температурном интервале. Как видно из табл. 5, уравнение (12) правильно аппроксимирует экспериментальные кривые $C_p = C_p(T)$ различных простых веществ. Заметим, что значения Θ , вычисленные из (14) (табл. 5), в тех случаях, когда $C_{p298} < 6,0$ кал/г-атом К, мало отличаются от известных данных (табл. 1), полученных или по теплоемкости (16) или же по упругим постоянным кристаллов вблизи ОК (17); по-видимому, когда $C_{p298} > 6,0$ кал/г-атом К значения Θ , найденные из (14), следует рассматривать как эффективные.



Уравнение (12) в принципе пригодно и для расчета высокотемпературных теплоемкостей бинарных веществ и сложных кислородных соединений, если под C_p в уравнении (12) подразумевать атомную теплоемкость соединения, определяемую из соотношения $C_p = C_{pm}/n$, где C_{pm} — молярная теплоемкость, а n — количество атомов в молекуле соединения. Для подтверждения вышесказанного были рассчитаны по уравнению (12) C_p для 107 различных твердых бинарных и сложных неорганических соединений.

Таблица 5

Результаты расчетов высокотемпературных теплоемкостей жестких простых веществ по уравнению (12)

Вещество	C_p 298 кал г-атом· °К	θ , К по ур. (14)	Δ_m %	$\bar{\Delta}$ %	Темпера- турный интервал, К	Вещество	C_p 298 кал г-атом· °К	θ , К по ур. (14)	Δ_m %	$\bar{\Delta}$ %	Темпера- турный интервал, К
Li	5,61	435	-8,1	-3,9	298-454	Ag	6,10	298	+9,7	+5,6	298-1200
Na	6,60	259	+0,3	+0,2	298-371	Au	6,06	307	+9,6	+5,9	298-1300
Be	3,94	905	-7,2	+3,2	298-1556	Zn	6,07	353	+6,0	+3,5	298-693
Mg	5,92	386	+1,1	+0,7	298-923	Cd	6,21	321	+4,2	+2,6	298-594
B	2,65	1171	+9,7	+5,3	293-1700	V	5,9	343	-12,8	-6,8	298-1900
Al	5,82	417	+1,9	+1,0	298-932	Nb	5,88	339	+1,1	+0,6	298-1500
In	6,39	291	-1,8	-1,1	298-430	Ta	9,06	206	-2,6	+1,3	298-3000
Si	4,78	719	+9,5	+4,8	298-1685	Mo	5,71	415		-10,3	298-1800
Ge	5,59	485	+10,2	+4,6	298-1200	W	5,93	286	+1,8	+1,0	298-3000
Sn	6,45	272	+0,3	+0,1	298-505	Re	6,14	134	-6,5	+3,1	298-3000
Pb	6,32	293	+6,3	+3,4	298-600	Rh	6,00	284	-18,2	-9,8	298-2200
Sb	6,03	351	+8,6	+5,10	298-903	Ir	6,10	203	-6,6	+3,0	298-1700
Bi	6,22	322	-2,4	+1,1	298-545	Pd	6,21	182	+0,7	+0,3	298-1800
Cu	5,86	388	+6,2	+4,4	298-1357	Pt	6,18	194	-1,2	+0,5	298-2000

Анализ полученных результатов дает основание заключить, что уравнение (12) позволяет при наличии данных по C_p '₂₉₈ и T_T твердых бинарных и сложных неорганических веществ производить прогнозирование неизвестных значений их высокотемпературных C_p в интервале 298, 15- T_T (при отсутствии в этой области температур полиморфных превращений), по-видимому, в большинстве случаев, с точностью $\pm 3-5\%$, что является вполне приемлемой для термодинамического исследования химических реакций при высоких температурах.

Институт металлургии им. 50-летия СССР
АН ГССР

Поступило 25.1.1978

ი. ოშიანი, ა. ნადირაძე, ღ. ცაბარიშვილი

კრისტალურ პროგრამულ ნივთიერებათა მაღალტემპერატურული
სტატოგრაფიკული მნიშვნელობების პროგნოზირება
ბაიერ-კელის განტოლებით

რეზიუმე

კრისტალური არაორგანული ნივთიერებების მაღალტემპერატურული ($T > 298K$) იზობარული სტატოგრაფიკების (C_p) პროგნოზირებისათვის გა-



მოყენებულია მაიერ-კელის ცნობილი ემპირული განტოლება $C_p = a + b \cdot T^{-2}$, სადაც a , b და c — მუდმივი სიდიდეებია ტემპერატურულ ინტერვალში 298K-დან ნივთიერების ლღობის წერტილამდე. ნახევრადემპირული გზით მიღებულია ფორმულები a , b და c მუდმივების გასაანგარიშებლად: $a = 6,0 - (\theta/T_r)$, $b = (5/2 - \theta/T_r) \cdot T_r^{-1}$ და $c = \theta^2/5$, სადაც θ — დებაის ტემპერატურაა, ხოლო T_r — ნივთიერების ლღობის ტემპერატურა. მოყვანილი ფორმულები საშუალებას გვაძლევს მაიერ-კელის განტოლება ჩავწეროთ განზოგადოებული სახით: $C_p = (6,0 - \theta/T_r) + (5/2 - \theta/T_r) \cdot (T/T_r) - (\theta/T)^2/5$, რის საფუძველზედაც შესაძლებელია როგორც მარტივი, ასევე რთული კრისტალური აბორიგანული ნივთიერებების მაღალტემპერატურული სითბოტევადობების პროგნოზირება 298— T_r ტემპერატურულ ინტერვალში $\pm 3-5\%$ -ის სიზუსტით, რაც საკლებით მისაღებია ქიმიური რეაქციების თერმოდინამიკური კვლევებისათვის მაღალ ტემპერატურებზე.

I. S. OMIADZE, A. A. NADIRADZE, D. SH. TSAGAREISHVILI

PREDICTIONS OF VALUES OF HIGH TEMPERATURE HEAT CAPACITY FOR CRYSTALLINE INORGANIC SUBSTANCES USING MAIER—KELLEY EQUATION

Summary

To predict high temperature ($T > 298K$) isobaric heat capacity (C_p) for crystalline inorganic substances a known empirical equation of Maier-Kelley was used: $C_p = a + b \cdot T^{-2}$, where a , b and c are constant in the temperature range from 298 K to the melting point of the substance. Semi-empirical way was used to obtain formulas for the calculations of the constants a , b and c : $a = 6.0 - (\theta/T_r)$, $b = (5/2 - \theta/T_r) \cdot T_r^{-1}$ and $c = \theta^2/5$, where θ is Debye characteristic temperature and T_r is the melting point of the substance. The given formulas make possible to write down the generalized form of Maier-Kelley equation $C_p = (6.0 - \theta/T_r) + (5/2 - \theta/T_r) \cdot (T/T_r) - (\theta/T)^2/5$ the latter permitting to make predictions in the temperature range 298- T_r for high temperature heat capacity both for simple and compound crystalline inorganic substances with the accuracy $\pm 3-5\%$ and it is quite suitable for thermodynamical studies of chemical reactions at high temperatures.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Ландия Н. А. Расчет высокотемпературных теплоемкостей твердых неорганических веществ по стандартной энтропии, АН ГССР, Тбилиси, 1962.
2. Киреев В. А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций, «Химия», М., 1975.
3. Цагарейшвили Д. Ш. Методы расчета термических и упругих свойств кристаллических неорганических веществ, «Мецნიერება», Тбилиси, 1977.
4. Maier G., Kelley K. K., J. Am. Chem., Soc., 52, 3243 (1932).
5. Kelley K. K., U. S. Bur. Mines, Bull. 584 (1960).

6. Цагарейшвили Д. Ш., Гвелесиани Г. Г. Сообщения АН СССР, 3, № 3, 581 (1965).
 7. Иванова Л. И. Журн. физ. химии, 35, 2120 (1961).
 8. Иванова Л. И. Изв. ВУЗ-ов, Цвет. металл., 4, 45 (1961).
 9. Kubaschewski O., Evans E. L., Alcock C. B. Metallurgical Thermochemistry, London, (1967).
 10. Мелвин-Хьюз Э. А. Физическая химия, кн. 1, ИЛ, М., 1962.
 11. Физико-химические свойства элементов (справочник), «Наукова думка», Киев, 1965.
 12. Киттель Ч. Статистическая термодинамика, «Наука», М., 1977.
 13. Наумов Г. Б., Рыженко Б. Н. Хоодаковский И. Л. Справочник термодинамических величин, Атомиздат, М., 1971.
 14. McDonald R. A., Stull D. R. J. Chem. Eng. Data, 7, 84 (1962).
 15. Краткий справочник физико-химических величин, под ред. К. П. Мищенко и А. А. Равделя, «Химия», М.-Л., 1965.
 16. Дебье Р. Ann. Phys. (4), 39, 789 (1912).
 17. Физическая акустика, т. 3, часть Б (Динамика решетки) под ред. У. Мезон, «Мир», 1968.
 18. Lindemann F. A., Phys. Zeitschr., 11, 609, (1910).
 19. Ощери Б. Н. Порошковая металлургия, № 1, 11 (1962).
 20. Kelley K. K., King E. G., U. S. Bur. Mines., Bull. 592 (1961).
-

ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 661.981:22 (621.359.7)

А. В. ШВАНГИРАДЗЕ, Ц. С. КУРЦХАЛИЯ, Т. А. ЦИРГВАВА,
 Д. А. ПАРЦВАНИЯ, М. А. МАКАШВИЛИ

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВА СУЛЬФАТА АММОНИЯ И АММИАЧНОЙ СЕЛИТРЫ МЕТОДОМ ОБРАТНОГО ОСМОСА

В связи с быстрым развитием промышленности, вопросы сохранения водных ресурсов, охраны окружающей среды и утилизация промышленных отходов приобретают первостепенное значение.

Одним из вариантов решения этих вопросов является очистка промышленных сточных вод и регенерация растворенных в них веществ.

Результаты контроля производства азотных удобрений показали [1], что потери аммиака на 100% превышают потери, предусмотренные технологическим процессом, что соответствует 1% от веса продукции.

В настоящей работе изучена возможность применения обратноосмотического метода для очистки сточных вод производства сульфата аммония и аммиачной селитры с целью их повторного применения и утилизации солей аммония.

Опыты проводились на лабораторном обратноосмотическом аппарате типа «фильтр-пресс», с плоскими фильтрующими элементами производительностью 500—600 л/м² сутки. Применялись обратноосмотические мембраны на основе ацетатцеллюлозы.

Характеристика сточных вод производства сульфата аммония и аммиачной селитры приводится в таблице 1.

Таблица 1
 Характеристика сточных вод производства сульфата аммония и аммиачной селитры до и после очистки методом обратного осмоса

Сточные воды	pH	NH ₄ ⁺ свбз, мг/л	NH ₃ свбз, мг/л	NH ₄ ⁺ общ, мг/л	(NH ₄) ₂ SO ₄ , мг/л	NO ₂ ⁻ , мг/л	NO ₃ ⁻ , мг/л	NH ₄ NO ₃ , мг/л	ХПК, мг O ₂ / л	Жест- кость мг-экв/ л
Производство сульфат аммония (исходная)	6,8	117,2	10,2	127,4	500,0	нет	20,6	нет	291,0	1,0
Производство сульфат аммония (после очистки).	7,0	22,0	нет	22,0	85,0	нет	нет	нет	10,0	0,008
Производство аммиачной селитры (исходная)	8,0	499,8	241,2	741,2	нет	27,6	2060	1216	83,2	2,3
Производство аммиачной селитры (после очистки).	6,8	20,4	нет	20,4	нет	нет	100,0	96,0	9,0	0,8

Режим очистки сточных вод был разработан на модельных растворах. Концентрация сульфата аммония и аммиачной селитры в соответствующих растворах была 1 г/л.

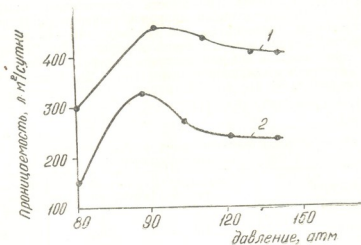


Рис. 1. Зависимость проницаемости мембран от давления при очистке растворов сульфата аммония (1) и аммиачной селитры (2)

Для ацетатцеллюлозных мембран характерны высокоэластичные свойства [2]. Вследствие уплотнения структуры, кривая зависимости проницаемости мембран от давления имеет максимум, который во время очистки растворов сульфата аммония и аммиачной селитры соот-

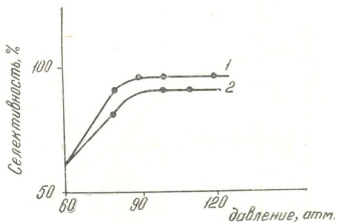


Рис. 2. Зависимость селективности мембран от давления при очистке растворов сульфата аммония (1) и аммиачной селитры (2)

ветствует 90 атм (рис. 1). Сходный характер носит и зависимость селективности мембран от давления (рис. 2). В области малых давлений она возрастает линейно с увеличением давления, а затем, достигая своего максимума, остается постоянной. Такой характер зависимости объясняется тем, что в области малых давлений с увеличением рабочего давления возрастает лишь поток воды через мембрану, в то время как поток растворенного вещества практически не меняется. То, что



селективность мембраны практически остается постоянной до достижения максимума, объясняется снижением потока растворенного вещества через мембрану при значительном ее уплотнении [3].

Максимум на кривой зависимости селективности мембраны от давления (рис. 2) определяется природой рабочего раствора.

При рабочем давлении 90 атм раствор сульфата аммония очищается на 96%, а раствор аммиачной селитры на 80—90% (табл. 2). Более высокая степень очистки раствора сульфата аммония по сравнению с раствором аммиачной селитры (табл. 2), по-видимому, является следствием того, что радиус гидратированного иона SO_4^{2-} больше (15 Å), чем иона NO_3^- (5 Å) [14].

Таблица 2

Степень очистки растворов сульфата аммония и аммиачной селитры

Модельные растворы	Давление, атм	Проницаемость мембраны, л/м ² сутки	Степень очистки раствора, %
Сульфата аммония	50,0	550,0	90,0
Аммиачной селитры	90,0	360,0	85,0

При выбранных оптимальных условиях (рабочее давление 90 атм, проницаемость мембран не ниже 300 л/м² сутки) были очищены сточные воды производства сульфата аммония и аммиачной селитры. Результаты приведены в таблице 1. Показатели очищенных сточных вод доказывают возможность их повторного применения в качестве технической воды [3].

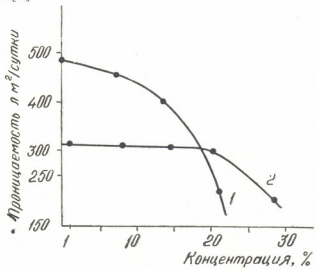


Рис. 3. Зависимость проницаемости мембран от концентрации соли в исследуемом растворе: 1—растворенное вещество $(NH_4)_2SO_4$ 2—растворенное вещество NH_4NO_3

Так как концентрация растворенных веществ является одним из основных факторов, определяющих не только характеристики процесса обратного осмоса, но и возможность применения этого метода раз-

деления, то очевидна необходимость правильного выбора рабочего диапазона концентрации.

Для установления предела концентрации очищаемого раствора, были проведены опыты по очистке растворов, концентрация которых менялась от 1% до 28%. Результаты (рис. 3) показали постоянное снижение проницаемости мембран с ростом концентрации раствора. При очистке 20%-ного раствора сульфата аммония и аммиачной селитры проницаемость мембраны снижается на 10%, а последующее повышение концентрации снижает ее на 70—80% (рис. 3).

С увеличением концентрации увеличивается осмотическое давление раствора, что снижает рабочее давление и следовательно проницаемость мембраны.

Как и следовало ожидать, изменение концентрации мало влияет на селективность мембран. При увеличении концентрации сульфата аммония и аммиачной селитры выше 25% селективность снижается на 10% (рис. 4).

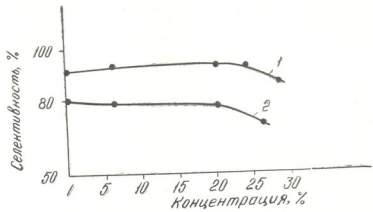


Рис. 4. Зависимость селективности мембран от концентрации соли в исходном растворе. 1—растворенное вещество $(NH_4)_2SO_4$; 2—растворенное вещество NH_4NO_3 .

Следовательно, при осуществлении процесса очистки в обратноосмотическом аппарате возможно концентрирование сульфата аммония и аммиачной селитры до 20% с одновременной очисткой соответствующих сточных вод на 70—80%.

СКТБ НПО «Лакокраспокрытие»

Поступило 6.X.1977

ა. შვანგირაძე, ც. კურცხალია, თ. წიგნაძე,
დ. შარტავანი, ა. მაუაშვილი.

აღნიშნის სულფატისა და აზოტის მარილების წარმოების
გამდინარე წყლების უკონსერვაციო მეთოდით გაწმენდა

რ ე ბ ი ე

შესწავლილია უკონსერვაციის მეთოდის გამოყენების შესაძლებლობა მინერალური სასუქების წარმოების გამდინარე წყლების გაწმენდისა და მასში გახსნილი მარილების უტილიზაციის მიზნით.

მიღებული შედეგებით დამტკიცებულია, რომ ამ პროცესში მიზანშეწონილია აცეტატცელულოზის საფუძველზე მიღებული უკონსერვაციის მემბრანების გამოყენება.



დადგენილია გაწმენდის პროცესის ოპტიმალური პირობები 90 ატმ, მემბრანის გამტარიანობა — არა უმცირეს 300 ლ/მ² დღეში. პირობებში სულფატის წარმოების გამდინარე წყლის გაწმენდის ხარისხი არის 90%, ხოლო ამონიუმის გვარჯილისა — 85%.

გაწმენდილი გამდინარე წყლები თავისი მაჩვენებლებით წარმოადგენენ ტექნიკურ წყლებს, რომლებიც შეიძლება გამოიყენოთ ამონიუმის სულფატისა და ამონიუმის გვარჯილის მიღების ტექნოლოგიურ პროცესში.

დადგენილია, რომ გაწმენდის პროცესში ხდება ამონიუმის სულფატისა და ამონიუმის გვარჯილის 20%-მდე კონცენტრირება.

A. V. SHVANGIRADZE, TS. S. KURSKHALIA, T. A. TSIRGVAVA,
D. A. PARTSVANIA, M. A. MAKASHVILI

STUDIES OF POSSIBLE PURIFICATION OF DRAINAGE WATERS AT PRODUCTION OF AMMONIUM SULPHATE AND AMMONIA NITRATE USING THE METHOD OF REVERSE OSMOSIS

Summary

A possibility of application of the reverse osmosis method for purification of drainage waters at production of mineral fertilizers and ammonium salts utilization has been studied.

The results of the studies show the expediency of using reverse osmotic membranes on the base of acetate cellulose.

The optimal parameters of the purification are found (operating pressure is 90 atm, membrane permeability not lower than 300 l/m² per day) when the degree of purification for drainage water at ammonium sulphate production is 90% and that for ammonia nitrate production is 85%.

Purified drainage waters conform to the requirements for recycled water and hence they can be returned to take part in the technological process of ammonium sulphate and ammonia nitrate production.

It is established that in the process of purification of the studied drainage waters an increase of the concentration of ammonium sulphate and ammonia nitrate to 20% is observed.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Agion N. M. Information Chemin, 103, 143—145, (1971).
2. Дытнерский Ю. И., Вишневский В. А., Нефедов В. С. Мембранные процессы разделения жидких смесей, М., «Химия», 1975.
3. Дытнерский Ю. И., Семенов В. П., Кочаров Р. Г., Зерлунов Г. В., Романенко Ю. К. Очистка сточных вод целлюлозно-бумажной промышленности обратным осмосом и ультрафильтрацией, М., 1973.
4. Карелин Ф. Н. Тезисы докладов Всесоюзной конференции по мембранным методам разделения смесей, 30 мая—1 июня, Москва, 1973.
5. Предельно допустимые концентрации вредных веществ в воздухе и воде. Л. «Химия», 1975.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.183:66.093.6

Г. В. ЦИЦИШВИЛИ, Ш. Д. САБЕЛАШВИЛИ, Т. Г. АНДРОНИКАШВИЛИ,
 Т. Н. КОРДЗАХИЯ

СПОСОБ ОБЕЗВОЖИВАНИЯ ЭТИЛОВОГО СПИРТА С ПОМОЩЬЮ ПРИРОДНОГО КЛИНОПТИЛОЛИТА

Во многих реакциях органического синтеза часто используется абсолютный спирт. Обычный спирт-ректификат содержит 95,6% этилового спирта и 4,4% воды.

В последнее время для обезвоживания различных органических растворителей, в том числе спиртов, применяются экспрессные адсорбционные методы с помощью цеолитов — молекулярных сит [1—3]. При этом используется как способ простого кипячения спирта с цеолитом [1], так и пропускание осушаемого спирта через слой цеолита [2, 3].

В настоящем сообщении показана возможность применения природного клиноптилолитсодержащего туфа месторождения Дзегви Грузинской ССР (участок Хекордзула) для обезвоживания этилового спирта. Содержание клиноптилолита в туфе в некоторых случаях может достигать 85% [4].

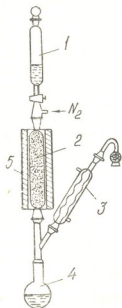


Рис. 1. Прибор для адсорбционного обезвоживания этилового спирта: 1. Капельная воронка. 2. Колонка с цеолитом. 3. Холодильник. 4. Приемник. 5. Печь.

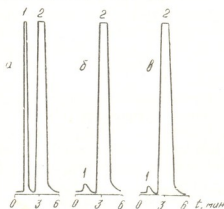


Рис. 2. Хроматограммы: а—ректификата, б—обезвоженного спирта и в—этилового спирта с маркой «Хроматографически чистый». 1. вода, 2. этиловый спирт; адсорбент поропак Q, температура колонки 150°; скорость газа-носителя 30 мл/мин



Обезвоживание спирта осуществлялось в динамических условиях в стеклянной колонке (длиной 95 мм, диаметром 15 мм), в которую был загружен клиноптилолит (11,5 г) с размером гранул 15—30 меш. Перед началом эксперимента клиноптилолит активировался в токе азота при температуре 300° в течение 4 часов. Нагрев осуществлялся специальной трубчатой электропечью, укрепленной на колонке (рис. 1). Азот из баллона направлялся в фильтр, заполненный цеолитами для осушки. В конце фильтра на выходе помещался слой цеолита CoX, который позволял визуально, по цветной индикации определять влагу в колонке с клиноптилолитом.

Ректификат крепостью 95,6% при комнатной температуре подавался для осушки в колонку с клиноптилолитом через капельную воронку 1 (рис. 1). Скорость подачи сырого спирта менялась в диапазоне 0,33—3,33 мл/мин. Скорость потока азота была постоянна (25 мл/мин), количество спирта, подвергаемого осушке за один цикл обезвоживания, составляло 20 мл.

Следует отметить, что наиболее глубокое и рациональное осуществление процесса обезвоживания имеет место при скорости подачи спирта 1,33 мл/мин. Часть спирта, которая адсорбируется на клиноптилолите, при комнатной температуре извлечь из адсорбента не удается. Увеличение температуры нагрева колонки до 50—60° позволяет десорбировать 15—20% спирта, концентрация которого составляет 99,5%.

Остаточное содержание воды в абсолютном спирте определялось методом газовой хроматографии. Хроматографическая колонка (длина 1 м, диаметр 0,4 см) хроматографа «Цвет-1» заполнялась порошком-Q зернением 80—100 меш. Условия хроматографического анализа: детектор-катарометр, температура колонки — 150°, температура испарителя 180°, скорость газа-носителя (гелия) — 30 мл/мин. На рис. 2 приведены хроматограммы: а-ректификата, б-обезвоженного спирта и в-хроматографически чистого (эталонного) спирта. Из этих хроматограмм видно, что однократное пропускание 95,6% спирта через колонку с клиноптилолитом позволяет получить продукт, который по своей чистоте соответствует спирту марки «хроматографически чистый».

Осушающая способность клиноптилолита практически не изменяется после 10-циклового процесса обезвоживания.

Проведенные исследования показывают, что клиноптилолитсодержащие туфы вышеуказанного месторождения с успехом могут быть использованы для обезвоживания этилового спирта.

ეთილის სპირტის გაუწყლოება ბუნებრივი
კლინოპტილოლიტის გამოყენებით

რეზიუმე

გამოკვლეულია საქ. სსრ ძეგვის საბადოს (ხეკორძულას უბანი) კლინო-პტილოლიტზემცველი ტუფის გამოყენების შესაძლებლობა ეთილის სპირტის გასაუწყლოებლად. სპირტის გაუწყლოება ტარდებოდა დინამიკურ პირობებში.

ნაჩვენებია, რომ ეთილის სპირტის გაშრობის ხარისხი და დანაკარგი გაუ-წყლოების პროცესში მნიშვნელოვნად არის დამოკიდებული სვეტში სპირტის მიწოდების სიჩქარეზე. დადგენილია, რომ სპირტის ღრმა გაშრობა ხდება მა-შინ, როდესაც სვეტში სპირტის მიწოდების სიჩქარე არ აღემატება 1,33 მლ/წთ.

G. V. TSITSISHVILI, SH. D. SABELASHVILI, T. G. ANDRONIKASHVILI,
T. N. KORDZAKHIA

ETHANOL HIGH DRYING PROCESS BY THE USE OF NATURAL
CLINOPTILOLITE

Summary

A possibility of natural clinoptilolite containing tuff from the deposit Dzegvi of the Georgian SSR (Khekordzula area) utilization for ethanol de-hydration has been studied. Ethanol high drying was carried out under dynamical conditions.

It is shown that the extent of ethanol drying and losses occurring during drying process depend to considerable degree on the rate of ethanol supply to the column.

It is established that the deepest drying takes place at the rate of ethanol supply 1.33 ml/min.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Андроликашвили Т. Г., Схиртладзе Н. И., Табашидзе Н. И. Заводская лаборатория, 10, 1211, 1966.
2. Гришко Н. И., Абакумова Г. А., Щербатюк Н. Е. Природные сорбенты. Изд. «Наука», 14, 188, 1967.
3. Жданов С. П., Пальчик Р. И., ЖФХ, т. 39, вып. 2, 466 (1965).
4. Гвахария Г. В., Схиртладзе Н. И., Батияшвили Т. В., Ахведиანი Р. А., Микадзе Г. А. ДАН СССР, 205, № 1, 179 (1972).

Р. И. АГЛАДЗЕ, О. В. ОРЛОВА, М. А. ВАРДИШВИЛИ

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ОЧИСТКИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДВУОКИСИ МАРГАНЦА С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА

Целью данной работы является изучение возможностей применения электродиализа для очистки искусственно полученной из сульфатных растворов электролитической [1, 2] двуокиси марганца от примесей сульфатов, наличие которых значительно снижает начальные характеристики и срок годности сухих гальванических элементов, где она применяется в качестве активного материала положительного электрода.

Содержание общего количества сульфат-ионов в пересчете на SO_3 в непромытых образцах составляет около 2%, а по техническим условиям не должно превышать 0,6%.

Изучение процесса очистки электролитической двуокиси марганца (ЭДМ) электродиализом с использованием отечественных гетерогенных ионитовых мембран [3—5] марок МК-40 и МА-40 проводилось в статических условиях в сконструированном нами лабораторном электродиализаторе, изготовленном из оргстекла и имеющем три камеры со сливными устройствами, разделенные анионитовой и катионитовой мембранами. Схема установки для электродиализной очистки ЭДМ приведена на рис. 1.

Размеры диализатора $100 \times 100 \times 80$ мм. Емкость камер — 150 мл. Катод — пластина из нержавеющей стали (площадь — 72 см^2); анод — графитовая пластина (площадь — 72 см^2). Рабочая поверхность мембраны — 90 см^2 .

Электродиализ осуществляли следующим образом. В среднюю секцию диализатора, снабженную мешалкой, помещали навеску (10–50 г) двуокиси марганца (тонкость помола: фракция, проходящая через сито № 0,21 — около 35%; фракция, проходящая через сито № 0,07 — около 65%). Затем во все секции заливали по 150 мл дистиллированной воды и электродиализатор подключали к источнику постоянного тока (УИП-1).

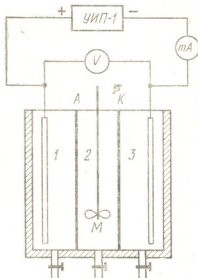


Рис. 1. Схема лабораторной электродиализной установки для очистки ЭДМ. УИП-1—источник постоянного тока; mA—миллиамперметр; V—вольтметр; 1, 2, 3 — секции электродиализатора; K—катионитовая мембрана; A—анионитовая мембрана; M—мешалка



Контроль за изменением концентрации сульфат-ионов в анолите осуществлялся через каждые 30 минут. Одновременно определялось также содержание SO_4^{2-} -ионов в твердой фазе очищаемого продукта.

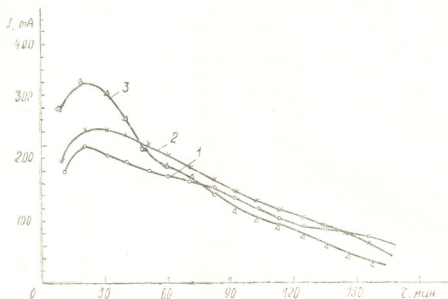


Рис. 2. Зависимость силы тока от времени процесса электродиализа для различных соотношений твердой и жидкой фаз при постоянном напряжении (10 В)
1—Т:Ж=1:1,5; 2—Т:Ж=1:1,75; 3—Т:Ж=1:3

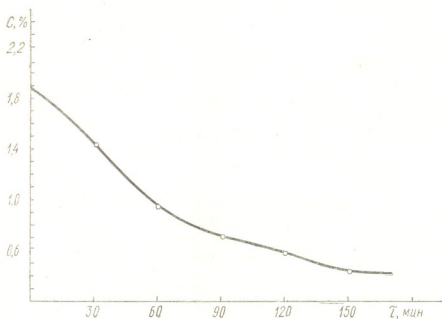


Рис. 3. Зависимость степени очистки электролитической двуокиси марганца (%) от времени процесса электродиализа.
С— содержание сульфат-ионов (в пересчете на SO_2), % в очищенном продукте; τ — время электродиализной очистки, мин.



Изменение силы тока, протекающего через электродиализатор, фиксировалось через каждые 10 минут и на основании экспериментальных данных строились кривые изменения силы тока во времени при постоянном напряжении в 10 В (выбранном нами в результате предварительных экспериментов по изучению влияния величины напряжения на продолжительность очистки) для различных соотношений Т:Ж фаз: 1:3; 1:7,5 и 1:15 (рис. 2).

Как видно из рис. 2, в пределах изученных соотношений Т:Ж эффективность очистки находится в прямой зависимости от абсолютной величины этого соотношения. Оптимальным следует считать соотношение Т:Ж=1:3.

Влияние времени процесса электродиализа на степень очистки ЭДМ (при соотношении Т:Ж=1:3) приведено на рис. 3.

Одновременно с очисткой ЭДМ от сульфат-ионов происходит ее очистка и от катионов Mn^{2+} , Mg^{2+} и Ca^{2+} , переходящих в катодит.

Как показали эксперименты, основная масса сульфат-ионов переходит в первую порцию анолита в первые 50—60 минут, поэтому во избежание обратной диффузии ионов через 60 минут после начала очистки анолит и катодит сливали и в соответствующие секции 1 и 3 заливали новые порции дистиллированной воды.

Результаты электродиализной очистки образцов ЭДМ при установленных нами оптимальных условиях приведены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты электродиализной очистки образцов ЭДМ от сульфат-ионов

№ № образцов ЭДМ	Содержание сульфат-ионов, % (в пересчете на SO_3)	
	в исходном продукте	в очищенном продукте
1	1,72	0,46
		0,42
2	1,88	0,42
		0,45

Как видно из приведенных в таблице данных, применение электродиализа с использованием ионообменных мембран позволяет производить очистку электролитической двуокиси марганца и получать продукт с содержанием сульфат-ионов 0,42—0,46% (в пересчете на SO_3) ниже допустимого предельного количества (0,6%), регламентируемого существующими техническими условиями на качество ЭДМ.

Грузинский политехнический институт
им. В. И. Ленина

Получено 10.II.1978

რეზიუმე

შესწავლილია ელექტროლიტური მანგანუმის ორჟანგის (EMD) სულფატ-იონებისაგან გაწმენდის შესაძლებლობა ელექტროდიალიზის მეთოდით სამამულო იონიტური მემბრანების MK—40 და MA—40 გამოყენებით. გაწმენდის ხარისხის დამოკიდებულებების შესწავლამ დაბვისაგან, მყარი და თხევადი ფაზების ფარდობისა და დროისაგან, გამოავლინა ელექტროდიალიზური გაწმენდის (EMD) მაღალი ეფექტურობა.

ჩვენს მიერ დადგენილ ოპტიმალურ პირობებში (ძაბვა — 10 ვოლტი, მ: თ = 1: 3, დრო — 150 წუთი) სულფატ-იონების შემცველობა გაწმენდილ EMD-ში მცირდება 1,9-დან 0,42—0,46% -მდე (SO₃-ზე გადაანგარიშებით), რაც ამ მინარევის ტექნიკური პირობებით დაშვებულ რაოდენობაზე ნაკლებია.

R. I. AGLADZE, O. V. ORLOVA, M. A. VARDISHVILI

STUDIES OF POSSIBLE PURIFICATION OF ELECTROLYTIC
MANGANESE DIOXIDE USING ELECTRODIALYSIS

S u m m a r y

Possible purification of electrolytic manganese dioxide (EMD) from sulphate ions using electro dialysis method with home made ionite membranes MK-40 and MA-40 has been studied.

Studied of the dependence of purification degree on voltage, ratio between solid and liquid phases and time permitted to establish that electro dialysis purification of EMD is highly efficient.

Under found by us optimal conditions (voltage is 10v, S:L= 1:3, time is 150 minutes) the content of sulphates in purified EMD decreases from 1.9 to 0.42-0.46% (recalculated per SO₃) being below the permitted content of this admixture caused by technical conditions.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Агладзе Р. И. Зауташвили Л. А., Ванидзе К. Ш. Сообщения АН ГССР, 56, № 3, 581 (1969).
2. Зауташвили Л. А., Агладзе Р. И., Ванидзе К. Ш. Сб. Электрохимия марганца, т. VI, изд-во «Мецნიერება», Тбилиси, 152—159, 1975.
3. Салдадзе К. М., Пашков А. Б., Титов Б. С. Ионообменные высокомолекулярные соединения, М., 1960.
4. Гребенюк В. Д. Электродиализ. Изд-во «Техника», Киев, 1976.
5. Сб. Ионообменные мембраны в электродиализе. Под ред. Салдадзе К. М., М., 1970.

УДК 54—44:66.09418.547.52/59

В. Л. КВИРИКАШВИЛИ, Ц. М. РАМИШВИЛИ

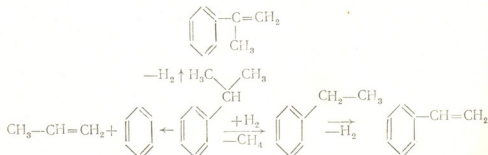
КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ ИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛА

Исследование реакции каталитического дегидрирования изопропилбензола (ИПБ) в α -метилстирол имеет практически важное значение. Как известно, α -метилстирол, как и стирол является одним из важнейших мономеров. Возможность получения α -метилстирола путем каталитического дегидрирования ИПБ впервые показана на смешанных медно-хромовых катализаторах в работе [1]. В настоящее время известны многие окисные смешанные катализаторы этой реакции [2—4].

Целью настоящей работы являлось получение α -метилстирола дегидрированием ИПБ на приготовленном нами катализаторе. Катализатор готовился на основе следующих компонентов: 60 вес.% MgO, 28 вес.% CaCl₂ и 12 вес.% цинкового порошка. Указанная смесь замачивалась в малом количестве воды, необходимом для образования густой массы, из которой готовились гранулы. Перед опытом катализатор в количестве 25 мл продувался воздухом при температуре 580°. Соотношение ИПБ и катализатора составляло 1:5.

Опыты проводились в проточной установке при атмосферном давлении в интервале температур 550°—580° без разбавления паров ИПБ, подаваемого с объемной скоростью 0,6 час⁻¹. Температура поддерживалась с точностью $\pm 1^\circ$. Так как в продуктах реакции был как α -метилстирол, так и стирол, каталитическая активность оценивалась по сумме выходов α -метилстирола и стирола. Применяемый ИПБ имел следующие физические константы: $t_{\text{мин}} = 152,39^\circ$, $n_D^{20} = 0,8619$. Анализ продуктов реакции проводился хроматографически на приборе ЛХМ-8М на колонке длиной 2 м, диаметром 3 мм, заполненной цеолитом—545 с 10% глицерина и 10% трикрезилфосфата. Детектор-катарометр, газ-носитель — гелий. В продуктах реакции находились бензол, толуол, этилбензол, стирол, α -метилстирол и непрореагировавший ИПБ.

Результаты опытов представлены в таблицах 1 и 2. Химический состав продуктов реакции позволяет предположить следующие возможные пути превращения ИПБ на приготовленном нами катализаторе:





Экспериментальные данные (табл. 1 и 2) показывают, что изученным нами катализатор способствует протеканию реакции дегидрирования ароматического углерода с разрывом С—Н связи боковой цепи, что и

Таблица 1

Химический состав продуктов превращения ИПБ на катализаторе состава $MgO + CaCl_2 +$ порошок Zn . Объемная скорость подачи ИПБ— $0,6 \text{ час}^{-1}$

Катализатор	Температура реакции, °С	Содержание катализата, вес. %						Суммарное количество стирола и α -метилстирола в катализате, вес. %
		Бензол	Толуол	Этилбензол	Изопробилбензол	Стирол	α -метилстирол	
Одна и та же проба катализатора без регенерации	550	4,3	2,8	11,7	34,5	13,6	32,9	46,5
	560	7,2	4,9	13,4	23,1	22,7	28,5	51,2
	580	4,5	3,6	12,4	28,1	15,0	36,7	51,7

приводит к образованию стирола и α -метилстирола. Их количество в катализате составляет приблизительно 52 вес.%. Аналогичные данные получены в [5]. Сравнительно мала каталитическая активность приготовленного нами катализатора в отношении реакции расщепления аро-

Таблица 2

Температурная зависимость степени превращения ИПБ в алкенилароматические углеводороды. Объемная скорость подачи ИПБ— $0,6 \text{ час}^{-1}$

Катализатор	Температура реакции, °С	Общая степень превращения ИПБ, %	Содержание ИПБ в катализате, вес. %	Содержание в катализате, вес. %				Суммарное количество стирола и α -метилстирола в вес. % в пересчете на	
				стирола α -метилстирола в пересчете на					
				пропущенный ИПБ	превращенный ИПБ	пропущенный ИПБ	превращенный ИПБ	пропущенный ИПБ	превращенный ИПБ
Одна и та же проба катализатора без регенерации	550	68,9	34,5	12,2	17,7	29,6	43,0	41,8	60,7
	560	79,2	23,1	20,4	25,8	25,6	32,3	46,0	58,1
	580	74,8	28,0	13,5	18,0	33,0	44,0	46,5	62,0

матического углеводорода с разрывом связи С—С в боковой цепи, о чем свидетельствуют незначительные количества образовавшихся бензола (4—7%) и толуола (3—5%). Исследованный нами катализатор характеризуется небольшим удельным весом (2,66 г/см³), простотой приготовления и высокими выходами как стирола, так и α -метилстирола.

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

Поступило 31.III.1978

რეზიუმე

ნაკადური მეთოდით შესწავლილია 550° — 580° ტემპერატურულ ინტერვალში შერეული კატალიზატორის: $MgO + CaCl_2 + Zn$ ფხვნილის კატალიზური აქტიურობა იზობროპილბენზოლის (იპბ) დეჰიდრირების რეაქციაში. წარმოქმნილი სტიროლის და α -მეთილსტიროლის ჯამური რაოდენობა შეადგენს 47 წონ. % კატალიზატორზე გატარებულ იპბ-თან შეფარდებით, ხოლო გარდაქმნილ იპბ-თან შეფარდებით — 62%. კატალიზატორი მექანიკურად მტკიცეა და თერმულად მდებარე.

V. L. KVIRIKASHVILI, P. M. RAMISHVILI

CATALYTIC DEHYDRATION OF ISOPROPYL BENZENE

Summary

The flow through method was used to study the catalytic activity of a mixed catalyst with the composition $MgO + CaCl_2 + Zn$ powder in the reaction of isopropyl benzene (IPB) dehydration in the temperature range from 550° to $580^{\circ}C$. The total amount of styrene and α -methyl styrene in weight per cent recalculated by the passed through IPB is 47% and by the converted IPB it is 62%. The catalyst shows high thermal resistance and mechanical strength.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Б а л а н д и н А. А., М а р у х я н Г. М. Журнал прикладной химии, 19, № 2, 206, (1946).
2. Каталитические свойства веществ. Справочник. Часть I. Изд. «Наукова думка», 1363, 1968.
3. Каталитические свойства веществ. Справочник. Часть 2. Кн. 2. Изд. «Наукова думка», 626, 1975.
4. Авторское свидетельство СССР № 201335 ВОИУ 23/74, 1967.
5. А р е ш и д з е Х. И., К в и რ ი კ ა შ ვ ი ლ ი ვ. ლ. Сб. Адсорбционные, хроматографические и каталитические свойства цеолитов, Тбилиси, 215, 1972.



УДК 678.072

Г. Ш. ПАЦАВА, П. Д. ЦИСКАРИШВИЛИ, И. Г. ИОСАВА,
Р. К. КАНДЕЛАКИ

НЕКОТОРЫЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА ОКСИФЕНИЛИРОВАНИЯ ТЕРМОПЛАСТИФИКАТА ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ

Исследованы некоторые кинетические закономерности реакции оксифенилирования термопластификата горючего сланца Гдовского месторождения.

Выбор данного объекта обусловил появление возможности получения на его основе путем оксифенилирования связующего для производства пластмасс.

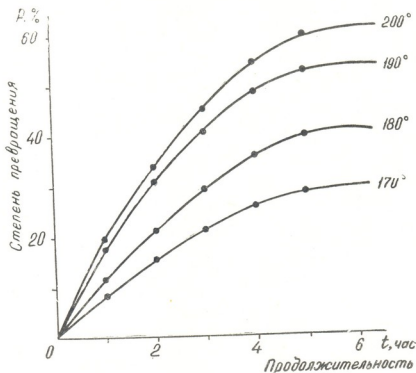


Рис. 1. Кинетические кривые реакции оксифенилирования термопластификата горючих сланцев.

Кинетика процесса изучена в температурном интервале 170—200°C. Исследование влияния температуры показало, что с ее повыше-



нием скорость реакции и степень превращения ощутимо возрастает. Особенно быстро протекает реакция при 200°C. При этой температуре через 5 часов протекания реакции степень превращения достигает 60%, в то время как при 170, 180, 190°C она составляет 29, 40 и 53% соответственно. На рисунке 1 представлены кинетические кривые реакции оксифенилирования в расплаве.

Во всех случаях оптимальным временем протекания реакции является 5 часов. Из рисунка видно, что продолжительность процесса может быть ограничена в пределах 5 часов. Дальнейшее увеличение продолжительности реакции практически мало влияет на степень превращения термопластификата.

При изучении кинетических закономерностей выяснилось, что по ходу процесса, во всех исследуемых случаях до глубоких степеней превращения сохраняется полуторный порядок реакции.

Порядок реакции и значения эффективных констант скоростей рассчитывались по уравнению:

$$K_{1,5} = \frac{1}{t} \left(\frac{2}{\sqrt{a-x}} - \frac{2}{\sqrt{a}} \right) \quad (1)$$

где, a — количество фенола, которое должно присоединиться при 100%-ном протекании реакции (исходя из бромового числа сланца).

x — количество фенола, вошедшего в реакцию к данному моменту.

Эффективные константы скоростей, рассчитанные по уравнению (1), сохраняют постоянные значения по ходу реакции до глубоких степеней превращения.

В таблице 1 представлены значения эффективных констант скоростей и степень превращения при разных температурах за 5 часов протекания реакции.

Таблица 1

Значения эффективных констант скоростей и степени превращения для реакции оксифенилирования термопластификата горючего сланца за 5 часов протекания реакции

Наименование показателя	Температура реакции, °C			
	170	180	190	200
Константа скорости.	2,8	4,4	6,2	8,9
$K_{1,5} \cdot 10^5 \frac{л^{1/2}}{моль^{1/2}} \text{сек}^{-1}$				
Степень превращения, %	29	40	53	60

Изменение констант скоростей при взаимодействии керогена сланца с фенолом от обратной абсолютной температуры происходит в согласии с уравнением Аррениуса:

$$K = A \exp (-E/RT)$$



Энергия активации процесса оксифенилирования составляет 23.8 ккал/моль .

Таким образом, исследование кинетики процесса оксифенилирования керогена сланца показало, что оптимальными условиями процесса являются температура $170-200^\circ\text{C}$, продолжительность 4—5 часов.

Поступило 8.II.1978

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

ბ. პაპავა, პ. ტისკარიშვილი, ი. იოსავა, რ. კანდელაკი

საწვავის ფილაგის თერმოპლასტიფიკაციის კინეტიკის კვლევის შედეგები

რეზიუმე

170-დან 200°-მდე ტემპერატურულ ინტერვალში საწვავი ფიქლების ოქსიფენილირების პროცესის კინეტიკური კანონზომიერების შესწავლით დადგენილია, რომ თერმოპლასტიფიკაციის გარდაქმნის ხარისხი და რეაქციის სიჩქარე პირდაპირ დამოკიდებულებაში იმყოფება ტემპერატურასთან და რეაქციის მიმდინარეობის ხანგრძლივობასთან. განსაზღვრულია არენიუსის განტოლების პარამეტრები: რეაქციის სიჩქარის კონსტანტა, რეაქციის რიგი და აქტივაციის ენერჯია. დადგენილია რეაქციის ოპტიმალური პირობები.

G. SH. PAPAUA, P. D. TSISKARISHVILI, I. G. IOSAVA, R. K. KANDELAKI

SOME KINETIC REGULARITIES OF THE OXYPHENYLIZATION PROCESS OF COMBUSTIBLE SHALE THERMOPLASTIFICATE

Summary

Studies of the kinetics of oxyphenylation of combustible shale (Gdov deposit) thermoplastificate in the temperature range from 170° to 200°C have shown that the degree of thermoplastificate conversion and correspondingly the reaction rate depend directly on temperature and duration of the reaction.

The rate and the order of the reaction, activation energy are calculated. The optimal conditions of the process are established.

УДК 543.253

В. Ш. ЦВЕНИАШВИЛИ, Б. Х. СТРЕЛЕЦ, М. В. МАЛАШКИЯ,
Г. И. ЕРЕМЕЕВА, В. Н. ГАПРИНДАШВИЛИ

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ СОЛЕЙ 1-МЕТИЛ-2,1,3-БЕНЗТИА- И СЕЛЕНОДИАЗОЛИЕВ В АЦЕТОНИТРИЛЕ

В настоящей работе приведены результаты изучения полярографического восстановления солей 1-метил-2,1,3-бензтиа-(I) и селенодизолиев (II) в ацетонитриле (АН). Применяемая аппаратура и техника полярографических измерений описаны в работе [1]. АН очищали по методике [2]. Хлориды 1-метил-2,1,3-бензтиа- и селенодизолиев получали действием хлористого тионила или селенистой кислоты на 1-метил-о-фенилендиамин. Хлориды переводили в соответствующие перхлораты, идентифицировали и использовали в полярографических измерениях. Значения потенциалов отнесены к водному насыщенному каломельному электроду без поправки на значения потенциала жидкостного соединения. Фоном служил перхлорат тетраэтиламония (ПТЭА).

Соли (II) гидролитически более устойчивы, чем соли (I), что, в основном, определяет разницу в характере полярографического восстановления этих солей в водных средах. Однако, в АН катионы (I) и (II) характеризуются идентичным механизмом полярографического восстановления. Разница состоит лишь в том, что катион (I) восстанавливается при более отрицательных потенциалах, чем катион (II).

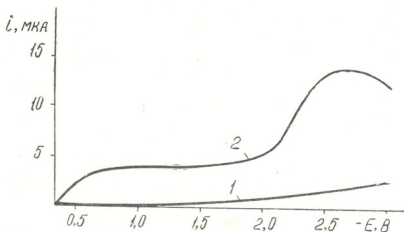


Рис. 1. Полярограмма $1 \cdot 10^{-3}$ М раствора катиона (I) на фоне 0,05 М ПТЭА.

На полярограммах катионов (I) и (II) в АН на фоне 0,1 М ПТЭА имеются две волны. На рис. 1 в качестве примера представлена по-

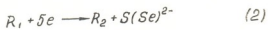
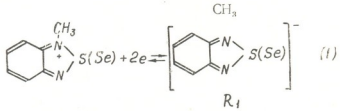


Институт химии
Сибирского федерального университета

лярограмма катиона (I). Значение потенциалов составляют: — 0,40 В и — 2,35 В для первой и второй волн катиона (I) и — 0,32 В и — 2,23 В для первой и второй волн катиона (II). Расположенная при менее отрицательных потенциалах волна с учетом периода капания при потенциалах второй волны приблизительно в 2,5 раза ниже, чем вторая волна. Сравнение высот волн катионов (I) и (II) с высотами соответствующих волн 2,1,3-бензтиа- и селенодиазола [3] приводит к заключению, что первая волна отвечает двухэлектронному процессу, а вторая волна соответствует дальнейшему глубокому восстановлению продукта, образованного в результате электродной реакции на первой волне.

При препаративном электролизе в потенциостатическом режиме в области потенциалов предельного тока первых волн катионов (I) и (II) растворы окрашиваются в темно-красный цвет. Перемешивание раствора инертным газом приводит к мгновенному исчезновению окраски. В условиях длительного электролиза при контролируемом потенциале предельного тока вторых волн в восстановленном растворе обнаруживаются продукты расщепления тиа- и селенодиазольных колец — ионы S^{2-} и Se^{2-} .

Учитывая вышесказанное, можно заключить, что на первой волне восстановления катионов (I) и (II) происходит перенос двух электронов с образованием соответствующих анионов. Судя по циклическим вольтамперограммам, снятым на висящей ртутной капле с треугольной поляризованной ячейкой, при потенциале первой волны классических вольтрограмм катионов (I) и (II) первая стадия процесса близка к обратимой. На второй волне происходит перенос еще 5 электронов, что приводит к раскрытию гетероколец исходных молекул с отщеплением S^{2-} и Se^{2-} .



где R_2 — 1-метил-о-фенилендиамин в АН.

Предложенная схема электродного процесса согласуется со следующими экспериментальными данными: значения $E_{1/2}$ вторых волн катионов (I) и (II) близки к значениям $E_{1/2}$ вторых волн восстановления нейтральных молекул 2,1,3-бензтиа- и селенодиазола в неводной среде [3]. Следовательно, анионы из катионов (I) и (II) и анион-радикалы из 2,1,3-бензтиа- и селенодиазолов восстанавливаются при близком потенциале. Кроме того, продукты, первой стадии процесса катионов (I) и (II) и 2,1,3-бензтиа- и селенодиазолов имеют одну и ту же окраску [3]. По схемам (1, 2) легко объясняется наблюдаемая большая разница между $E_{1/2}$ первой и второй волн катионов (I) и (II), составляющая примерно 2,0 В. Перенос первого электрона на эти катионы происходит при гораздо более положительных потенциалах, чем на незаряженных молекулах 2,1,3-бензтиа- и селенодиазолов [3] ($\Delta E_{1/2}$ составляет примерно 1,0 В). Присоединение второго электрона к свободным радикалам из катионов (I) и (II) протекает очень быстро при том же потенциале, исключая реакцию димеризации, а многоэлектронное восстановление образовавшихся на первой



стадии частиц, как известно [3], имеет место в области отрицательных потенциалов.

Двухэлектронный процесс на первой стадии восстановления катионов (I) и (II) подтвержден также методом ЭПР. В процессе электрохимического генерирования промежуточных частиц при контролируемом потенциале предельного тока первой волны спектр ЭПР свободных радикалов из (I) и (II)-продуктов одноэлектронного переноса не удалось зарегистрировать.

Институт неорганической химии
и электрохимии АН ГССР

Поступило 3.III.1978

3. წვენიასვილი, ბ. სტრელეტი, მ. მალაშხია, ვ. ერემეევა,
ვ. გაპრინდაშვილი

1-მეთილ-2,1,3-ბენზთია- და სელენოზიაზოლის პოლაროგრაფიული აღდგენა აცეტონიტრილში

რეზიუმე

შესწავლილია 1-მეთილ-2,1,3-ბენზთია- და სელენოზიაზოლების პოლაროგრაფიული აღდგენა აცეტონიტრილის არეში. დადგენილია, რომ აღდგენის ელექტროდული პროცესი მიმდინარეობს ორ საფეხურად: პირველ სტადიაზე დეპოლარიზატორის მოლეკულებზე ორი ელექტრონის გადატანას შედეგად ხდება შესაბამისი ანიონების წარმოქმნა. ამ პროცესის შესაბამისი პოლაროგრაფიული ტალღა შექცევადია. მეორე სტადიაზე ხორციელდება ხუთი ელექტრონის გადატანა ერთ შეუქცევად ტალღად. პირველ სტადიაზე წარმოქმნილი ანიონების ღრმა აღდგენის შედეგად ხდება საწყისი დეპოლარიზატორების ჰეტეროციკლების გახლეჩვა სულფიდ- და სელენიდ-იონების წარმოქმნით. შეფასებულია შესწავლილი კათიონების რეაქციის უნარიანობა შესაბამისი ჰეტეროკარბონული კათიონების რიგში.

V. SH. TSVENIASHVILI, B. KH. STRELETS, M. V. MALASHKHIA,
G. I. EREMEEVA, V. N. GAPRINDASHVILI

POLAROGRAPHIC REDUCTION OF 1-METHYL-2,1,3-BENZTHIA- AND SELENODIAZOLS IN ACETONITRILE

Summary

Polarographic behaviour of cations of 1-methyl-2,1,3-benzthia- and selenodiazols in acetonitrile has been studied. It was established that the reduction process proceeds in stages. At the first stage as a result of two electron transfer to depolarized molecules the corresponding anions are formed. The wave corresponding to this process is an inverse one. At potentials of the second polarographic wave five more electrons are transferred and as a result of deep reduction heterorings of the original compound are broken



with tearing away of key heteroatoms in the form of sulphide- and selenide ions. The reactivity of the above-mentioned cations in the series of similar to them heterocarbonic cations is estimated.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Цвенишвили В. Ш., Цкалобадзе Л. А., Гаприндашвили В. Н. ЖОХ, 45, № 5 (1975).
2. Coetzee J. F., Cunningham G. P., McGuire D. K., Padmanabham G. R., *Analyt. Chem.*, 34, № 9 (1962).
3. Zhdanov S. I., Tsveniashvili V. Sh., Todres Z. V. *J. Polarogr. Soc.*, 13, № 3 (1967).



УДК 546

В. Ю. МИНДИН, А. М. МОРОЗОВ

КОДИРОВАНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ РАСЧЕТА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА ЭВМ С МАЛЫМ ОБЪЕМОМ ОЗУ

Актуальность вопросов кодирования неорганических соединений определяется расширяющимся применением различных по объему и целям информационно-поисковых систем (ИПС). Выбор того или иного способа кодирования связан с конкретными задачами, которые ставятся перед разработчиком ИПС ее возможными потребителями.

В [1] была описана система программ для расчета термодинамических параметров химических реакций в режиме диалога исследователь-ЭВМ, ориентированная на ЭВМ с малым объемом оперативного запоминающего устройства (ОЗУ). Принцип работы системы программ заключается в записи на устройстве ввода-вывода уравнения химической реакции в форме, привычной химикам. Затем ЭВМ осуществляет поиск в ОЗУ необходимых данных по кодам введенных соединений, расчет и выпечатку результатов. Коды соединений получаются в результате трехступенчатой процедуры косимвольного кодирования. Этот способ кодирования требует отдельной ячейки ОЗУ для записи кода соединения, к тому же на количество символов химических элементов или

групп элементов накладывается ограничение — их не должно быть больше пяти.

Здесь мы покажем, что кодирование неорганических соединений их молекулярными массами не только снимает ограничение на количество символов в соединении, но и позволяет сэкономить определенное количество разрядов в ячейке, которые могут быть использованы для записи дополнительной информации — например, условного номера модификации вещества с данной молекулярной массой (м. м.) и т. д. Можно предположить, что при кодировании неорганических веществ

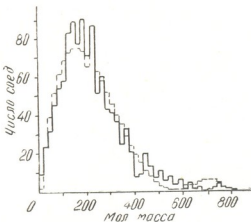


Рис. 1. Гистограмма распределения неорганических соединений по молекулярным массам

по их м. м. возможен ошибочный выбор из введенного в ОЗУ массива «не того соединения» при условии, что м. м. запрашиваемого и имеющегося в ОЗУ соединений совпадут, хотя сами соединения различны. Оценим возможность совпадения м. м. различных по составу



неорганических соединений. Прежде чем рассмотреть этот вопрос, более подробно отметим, что число описанных в литературе неорганических соединений 50—60 тыс. [2], а число соединений, данные по которым приведены в термодинамических справочниках, лежит, как это указано в [3] в пределах от нескольких сот до 1—2 тысяч. По-видимому, можно утверждать, что в это число входят наиболее «употребительные» соединения.

Гистограмма распределения неорганических соединений по м. м. (рис. 1), построенная по данным [4], показывает, что наибольшая плотность распределения соответствует соединениям с м. м. в 160—162 атомных единиц массы (а. е. м.).

Для дальнейших расчетов нам необходима функция плотности распределения неорганических соединений по м. м. Подобная функция была получена сверткой данных гистограммы в полином четвертой степени методом наименьших квадратов:

$$f(\mu) = -4,381 \cdot 10^{-4} + 55,238 \cdot 10^{-6} \mu - 25,710 \cdot 10^{-8} \mu^2 + 4,025 \cdot 10^{-10} \mu^3 - 0,208 \cdot 10^{-12} \mu^4 \quad (1)$$

где μ — значение м. м. соединения.

На рис. 1 нанесена пунктиром гистограмма, построенная на основе (1).

Используя (1), проводим следующие рассуждения. Имеем множество «п» химических соединений, распределенных в интервале молекулярных масс (O, M) с плотностью $f(\mu)$. В ОЗУ ЭВМ находится n_1 элементов множества «п», таких, что вероятность p_1 запроса любого из «п₁» при обращении к «п», больше, чем n_1/n , т. е. в память ЭВМ введены наиболее употребительные соединения. Соответственно вероятность того, что элемент из «п» не содержится в «п₁» будет:

$$P_0 = 1 - P_1 \quad (2)$$

Найдем вероятность того, что для взятого наугад элемента из множества «п₂» («п₂» = «п» — «п₁») значение параметра μ совпадает со значением этого параметра у одного из элементов из множества «п₁» (совпадение параметров μ у различных элементов множества «п₁» исключено предварительной проверкой).

Принимая, что каждая единица интервала (O, M) разбита на N ячеек, можно записать для вероятности совпадения в случае $f(\mu) = \text{const}$

$$dP = \frac{n_1 P_0}{N} f^2(\mu) d\mu \quad (3)$$

или, в интегральной форме:

$$P = \frac{n_1 P_0}{N} \int_0^M f^2(\mu) d\mu \quad (4)$$

Выполняем интегрирование при $n_1 = 1000$ и $\mu = 800$, используя (1):

$$P = 2,44 \frac{P_0}{N} \quad (5)$$

Задаем разбиение каждой единицы м. м. на 1000 частей ($N = 1000$, три знака после запятой в десятичном представлении) и оценивая



вероятность $P_0=0,1$ получаем $P=2,44 \cdot 10^{-4}$, т. е. на каждые 10 000 запросов возможна вероятность менее чем трех ложных выводов.

Если ограничиться записью в ОЗУ соединений с м. м. до 524,287, то для целочисленной записи их в ОЗУ достаточно 19 разрядов, что в конкретном случае ЭВМ типа «Наири» оставляет свободными в разрядной сетке 17 разрядов.

Грузинский политехнический институт
имени В. И. Ленина,
ВЦ АН ГССР

Поступило 11.V.1978

ვ. მინდინი, ა. მოროზოვი

პარამეტრულ ნივთიერებათა კოდირებას მნიშვნელოვანი როლი აქვს მათში მდებარეობის მონიტორინგის უზრუნველყოფის მიზნით. ამის დასაშვად საჭიროა მონიტორინგის მნიშვნელოვანი მონიტორინგის უზრუნველყოფის მიზნით.

რეზიუმე

ჰისტოგრამის ანალიზის საფუძველზე მიღებულია არაორგანულ ნივთიერებათა მოლეკულური წონების მიხედვით განაწილების ფუნქციის პოლინომიალური მოდელი. აღბათური მიდგომის გამოყენებით ნაპოვნია, რომ არაორგანულ ნაერთთა მოლეკულური წონებით კოდირებისას გვექნება არა ნაკლები სამი შეცდომისა თითოეულ 10 000 შეკითხვაზე — იმ შემთხვევაში, თუ ათობით წარმოდგენაში მოყვანილია სამი თანრიგი მძიმის შემდეგ. თუ მოლეკულური წონის მაქსიმალური მნიშვნელობა არ აღემატება 524,287, მაშინ კოდირებისათვის საკმარისია 19 თანრიგი.

V. YU. MINDIN, A. M. MOROZOV

CODING OF INORGANIC SUBSTANCES FOR CALCULATIONS OF THERMODYNAMICAL PARAMETERS FOR CHEMICAL REACTIONS BY A COMPUTER WITH A SMALL O. S. VOLUME

Summary

On the basis of histogram analysis polynomial model of the distribution function for inorganic substances by their molecular masses was obtained. It is found using the probability approach that at coding inorganic compounds by their molecular masses there are less than three confused events per each 10000 requests, if in the decimal representation there are three digits after the point. If the maximum value of the molecular mass is not greater than 524.287 then 19 digits suffice for coding.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Миндин В. Ю. Сообщ. АН ГССР, 74, № 2, 353, (1974).
2. Краткая химическая энциклопедия. М., «СЭ», 1964, т. III, 423.
3. Киреев В. А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций М., «Химия», 1970.
4. Наумов Г. Б., Рыженко Б. Н., Ходаковский И. Л. Справочник термодинамических величин. М., «Атомиздат», 1971.

საბჭოთა საპუბლიცისტო

1. ეტრნალში საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მანე, ქიმიის სერია იბეჭდება ორგანიზებული წერილები, რომელშიც ასახულია ექსპერიმენტული და თეორიული კვლევის შედეგები თანამედროვე ქიმიისა და ტექნოლოგიის ძირითადი მიმართულებების მიხედვით და მიმოხილვით წერილები, დაწერილი სარედაქციო კოლეგიის დავალით.
2. პერიოდულად თავსდება მოკლე ჟანრის რესპუბლიკაში ჩატარებული კონფერენციების, თანხილების, სემინარებისა და სხვა სამეცნიერო-საორგანიზაციო ღონისძიებების შესახებ.
3. წერილის მოცულობა ცხრილებით, ნახატებით (სამი ნახატი უტოლდება ერთ გვერდს), ნახატების ქვემო წარწერებით, დამოუკიდებელი ლიტერატურის ნუსხით, რეზიუმეებით ქართულ, ინგლისურ ენებზე და რეფერატით არ უნდა აღემატებოდეს არამორატულ საბეჭდო მანქანაზე ორი ინტერვალით დაბეჭდილ 12 გვერდს, 3-5 სმ სივანის მინდორით მარცხენა კიდეზე.
3. მოკლე წერილის მოცულობა ლიტერატურის ნუსხით არ უნდა აღემატებოდეს საბეჭდო მანქანაზე დაბეჭდილ 4 გვერდს, წერილი შეიძლება ილუსტრირებული იყოს 1-2 ნახატით, მასთან უნდა ერთვოდეს მოკლე რეზიუმე.
- რეზიუმეები ინგლისურ და ქართულ ენაზე, ლიტერატურის ნუსხა, დასათარებელი ცხრილები და ნახატების ქვემო წარწერები სრულდება ცალკე ფურცლებზე.
4. სამუშაო წარმოდგენილი უნდა იქნეს ორ ცალად დაწესებულების ნებართვით და აგრეთვე სამეცნიერო საბჭოს (კათედრის, განყოფილების, ლაბორატორიის) გადაწყვეტის დამტკიცებით მის გამომგებებზე, სექსპერტო კომისიის დასკვნით და საავტორო ცნობებით.
- პირველ გვერდზე ზემო მარცხენა კუთხეში დასმული უნდა იყოს უნივერსალური აბრევიათა კლასიფიკაციის ინდექსი, ხოლო ზემო მარცხენა კუთხეში კი მიეთითოს ავტორის განყოფილება, რომელშიც უნდა მოთავსდეს წერილი, ავტორების ინიციალები, გვარები და წერილის დასაბეჭდად მოთავსდეს ტექსტის წინ, სტატიის ბოლოს, მარცხენა ოლინიშებზე დაწესებული, სივრცე უნდა იყოს შრიტი, წერილის ხელს უნდა აწერდნენ ყველა ავტორები, წერილის ბოლოს სრულად უნდა იყოს აღნიშნული ავტორების სხელი, მამის საელი და გვარი, ბინისა და სამსახურის მისამართები და ტელეფონები.
5. ექსპერიმენტულ ნაწილს წინ უნდა ერთვოდეს მოკლე შესავალი, რომელშიც ასახული იქნება სამუშაოს მიზანი, შემდეგ მოყვანილი უნდა იყოს აღწერა და განხილვა მიღებული შედეგებისა და მოკლე დასკვნა, წერილში მოცემული ცხრილები უნდა დასაითვრდეს.
6. ფორმულები და ასოით აღნიშვნები ჩაწერილი უნდა იყოს გარკვევით, ხელთ, შვიდი მელნით ან ტუშით, განსაკუთრებული ყურადღება უნდა მიექცეს ინდექსებისა და ხარისხის მანიპულაციების გულდასმით გამოსახვას. შეცდომის თავიდან ასაცილებლად მკაფიოდ უნდა იქნეს განსხვავებული ლათინური აღვებების მთავრული და არამთავრული ასოები. მთავრულ ასოებს უნდა გაეყვას ქვემოთ ორ-ორი პატარა ხაზი, ხოლო არამთავრულ ასოებს — ზემოთ ორ-ორი პატარა ხაზი; ბეჭდული ასოები უნდა შემოიხაზოს წითელი ფანქრით.
7. ნახატები უნდა შესრულდეს თეთრ ქაღალდზე ან ცალკე შავი ტუშით, მინიმალური რაოდენობის აღნიშვნებით. ტექსტში ავცილებლად უნდა იყოს მითითებული ნახატის ადგილი, ხოლო ნახატის ნომერი კი — გამოტანილი მინდორზე, ყოველ ნახატს მეორე მხარეზე ფანქრით უნდა დაეწეროს ავტორების გვარები და იმ წერილის სათაური, რომელსაც მიეკუთვნება ნახატი. ნახატები და ცხრილები წარმოდგენილი უნდა იქნეს ორ ვაგზემლარად (წარწერა კონფერტში).
8. დამოუკიდებელი ლიტერატურა უნდა დაიბეჭდოს ცალკე ფურცლებზე. დამოუკიდებელი ავტორების გვარები წერილის ტექსტში მოცემული უნდა იყოს ძირითადი ტექსტის ტრანსკრიპციით, ხოლო ლიტერატურის ნუსხაში კი — ორიგინალური ტრანსკრიპციით.
- საკვირაო დღეები იქნეს ასეთი თანმიმდევრობა: ავტორის გვარი, ინიციალები, თუ დამოუკიდებელია საერთაშორისო შრიტი, ვიქცენით ეტრნალის სახელწოდება, ტომი, ნომერი, გამოცემის წელი (ბრუნხილვებით) და გვერდები, თუ დამოუკიდებელია წიგნი, აუცილებლად ევქცენით მისი სრული სახელწოდება, გამოცემის წელი და გვერდები. დამოუკიდებელი ლიტერატურა უნდა დალაგდეს არა ანბანური წესით, არამედ დამოუკიდების თანმიმდევრობით.
- ამოქვეყნებელი სტატიების ციტირება (გარდა დისერტაციებისა) დაუშვავალია.
9. ავტორმა წერილთან ერთად აუცილებლად უნდა წარმოადგინოს მისი რეფერატი რუსულ ენაზე (ორ ცალად) რეფერატული ფურცლისათვის.
10. ხელნაწერები, რომლებიც არ უბასუებენ აღნიშნულ პირობებს, რედაქციის მიერ არ მიიღება.
11. ეტრნალში წერილები დაიბეჭდება რედაქციაში შემოსვლის რიგის მიხედვით, თუ წერილი მოთხოვს ვადამუშავებას, მაშინ რიგი იკარგება და წერილი შესწორების შემდეგ ახალი რიგით დაიბეჭდება. ეტრნალის ერთ ნომერში შეიძლება დაიბეჭდოს ავტორის მხოლოდ ერთი წერილი.
12. რედაქცია ავტორს შესაძომეზლად უგზავნის წერილის ერთ კორექტურას, ავტორს უღდება აქვს შესწორების მხოლოდ სტამბის შეცდომები, დაუშვებელია დამატება ან რაიმე ცვლილების შეტანა დედნის საწინააღმდეგოდ.
- ავტორს უფასოდ ეძლევა თავისი წერილის 12 ამონაბეჭდი.

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 22.6.1979; подписано к печати 28.9.1979; формат
бумаги $70 \times 108 \frac{1}{16}$; бумага № 1; печатных л. 8,4; уч.-изд. л. 6,2;
УЭ 08831; тираж 1100 экз.; заказ 2295;

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

191/829



Цена 70 коп.

76 203