

784-ქ
1975



CHEMICAL SERIES

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

ქიმიკა

სერია
СЕРИЯ
ХИМИЧЕСКАЯ

63

1975 №4.

თბილისი
ТБИЛИСИ
TBILISI

3780
TOM
VOL.



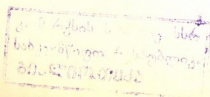
საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИНСКОЙ ССР

ქიმიის სერია СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ტომი 1, № 4
Том 1, № 4

ჟურნალი დაარსდა 1975 წელს
Журнал основан в 1975 году

გამომცემლობა „მეცნიერება“ თბილისი 1975
ИЗДАТЕЛЬСТВО „МЕЦНИЕРЕБА“ ТБИЛИСИ 1975



სარედაქციო კოლეგია

რ. აგლაძე, ა. ავალიანი, თ. ანდრონიკაშვილი (რედაქტორის მოადგილე), ქ. არე-
შიძე, ფ. ბროუჩეკი (სწავლული მდივანი), ი. გვერდწითელი, პ. გოგორიშვილი,
ფ. თავაძე, ნ. ლანდია, ლ. მელიქაძე, ნ. ფირცხალავა, ე. ქემერტელიძე, კ. ქუთა-
თელაძე, გ. ციციშვილი (რედაქტორი), პ. ცისკარიშვილი, კ. ჭაფარიძე (რედაქტო-
რის მოადგილე).

პასუხისმგებელი მდივანი ვ. შუბლაძე

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

19998
Р. И. Агладзе, А. Ш. Авалиани, Т. Г. Андроникашвили (зам. редактора),
Х. И. Арешидзе, Ф. И. Броучек (ученый секретарь), И. М. Гвердцители,
П. В. Гогоршвили, К. Г. Джапаридзе (зам. редактора), Э. П. Кемер-
телидзе, К. С. Кутателадзе, Н. А. Ландия, Л. Д. Меликадзе, Н. И. Пирцха-
лава, 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 Edi-
tor), Kh. I. Areshidze, F. I. Brouchek (Scientific Secretary), I. M. Gverdtsti-
teli, P. V. Gogorishvili, K. G. Japaridze (Associate Editor), E. P. Kemer-
telidze, K. S. Kutateladze, N. A. Landia, L. D. Melikadze, N. I. Pirtskha-
lava, F. N. Tavadze, G. V. Tsitsishvili (Editor), P. D. Tsiskarishvili.

Executive Secretary V. V. Shubladze

ჟურნალი გამოდის 3 თვეში ერთხელ
Журнал выходит раз в 3 месяца

შ ი ნ ა ა რ ს ი

ბარობრანული და ანალიზური ძიშია

- ბ. თურქაძე, ო. მდივნიშვილი. მინერალური ნედლეულის რენტგენრადიო-
მეტრული მეთოდით ანალიზის დროს ნიმუშის ნივთიერი შედგენილობის გავ- 316
ლენით გამოწვეული ცდომილების გათვალისწინების ახალი ტერზი
- ფ. ბროუჩეკი, მ. შირიანაშვილი. ეოლფრამის (VI) ქრომატოგრაფიული 320
დაცილება ზოგიერთი ელემენტისაგან ანიონიტ AB—16-ის EDTA-ფორმაზე
- ი. გრიბოვსკაია, ა. კარიაკინი, ე. უგულავა, ნ. ლებელი. ხილ-კენ- 324
კროვანთა წვეწვებში, სამკურნალო მცენარეების ნაყენსა და ექსტრაქტებში მიკ-
როელემენტების პირდაპირი განსაზღვრის სპექტროგრაფიული მეთოდი
- ლ. ინწკირველი, ვ. ვარშალი, ი. კოლოსოვი. რკინის მდგომარეობის შე- 331
სახებ მდინარის წყლებში
- ე. ოზიშვილი, კ. ვესაკია, ი. ახალქალაქელი, მ. შაისურაძე. 337
ზოგიერთი ვარდამავალი ლითონის ბორიდის ანალიზის დაჩქარებული მეთოდი

ორბანული ძიშია

- ვ. ვასნევი, ი. კეშელავა, ვ. კორშაკი, ს. ვინოგრადოვა, ნ. ბექა- 345
ური, ც. გოგუაძე. დიკარბომატების ქლორანჰიდრიდების ფარდობითი რეაქ-
ციის უნარიანობა აქციბატორულ-კატალიზური პოლიეთერფიკაციის პირობებში
- გ. ჩივაძე, ზ. კობალაძე, ქრ. არეშიძე. ბამბის ზეთის პიდრირება გამსხნე- 352
ლებში შერეულ კატალიზატორებზე
- გ. კოლესნიკოვი, ო. სმირნოვა, შ. სამსონია, ე. ანანიაშვილი. ფოს- 359
ფენის, დიმეთილდიანისა და იზოფტალის მჟავას დიქლორანჰიდრიდის ბაზაზე სინ-
თეზირებული პოლიეთეროკარბონატების კვლევა.

ფიზიკური ძიშია

- ვ. გოლუბევი, ვ. ერისთავი, ნ. მახარობლიშვილი. სტაციონარულ სტადი- 364
აში პიდროლიზური მექანიზმით დაღეჭვითი სორბციის დინამიკის შესახებ

ტექნოლოგია

- რ. შეყლაშვილი, ლ. გეგასალია. წყლის ორთქლით ნახშირბადის კონვერსიის 370
პროცესის კინეტიკა მრავალკომპონენტთან კატალიზატორზე
- ფ. თავაძე, ს. მანჯგალაძე, ლ. თავაძე, დ. ებანოიძე, დ. რამაზა- 379
შვილი, ლ. ახვლედიანი. კოროზიამდევი ფოლადების შემუშავების ზო-
გიერთი პრინციპი
- გ. დუდუნიშვილი, ვ. ფადიურაშვილი, ჯ. ქარჩავა. ლითონურ სუსპენ- 388
ზიათა თვისებების გამოკვლევა თხელი ლითონური დანაფარების მისაღებად
ქლოერ ელემტრულ მელში
- გ. შაშინიანი, კ. ბელოვლაშვილი, პ. გოგორიშვილი, თ. გელეიშვი- 395
ლი, ს. ნაბთიჩენკო. სპილენძის იონების აღდგენა წყალბადით, მანქანე-
ლის სპილენძის კონცენტრატის ავტოკლავური გამოტუტვით მიღებული ხსნარე-
ბიდან

მოკლე წერილები

- ბ. კვეციტაძე, ზ. თოხაძე, მ. დვალი, ც. ბრეგვაძე. გლუკოამილაზის იმო- 397
ბილიზაცია სილიკატებზე გლუტარის აღდგენის საშუალებით
- თ. ანდრონიკაშვილი, თ. ქუშუმბურიძე, გ. ციციშვილი. ქანგბად- 401
აზოტის ნარევის ქრომატოგრაფიული დაყოფა კათიონმოდიფიცირებულ სინთე-
ზურ მორდენიტებზე
- ლ. ბოკუჩავა, გ. ჯინჭარაძე, ნ. ბოკუჩავა. ახტალისა და კუმისის საბადოე- 406
ბის პელოიდების ქიმიური შესწავლა

ძრონიკა

СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Туркадзе Г. Г., Мдивнишвили О. М. Новый способ учета влияния вещественного состава проб при рентгенорадиометрическом анализе минерального сырья	311
Броучек Ф. И., Мирианашвили М. В. Хроматографическое отделение вольфрама (VI) от некоторых элементов на ЭДТА-форме анионита АВ-16	318
Грибовская И. Ф., Карякин А. В., Угулава Н. А., Лебель Н. Г. Спектрографический метод прямого определения микроэлементов в плодово-ягодных соках, настояках и экстрактах лекарственных растений	322
Инцкирвели Л. Н., Варшал Г. М., Колосов И. В. О состоянии железа в речных водах	326
Озиашвили Е. Д., Эсакия К. Е., Ахалкалакелова И. А., Майсурадзе М. В. Метод ускоренного анализа боридов некоторых переходных металлов	333

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Васнев В. А., Кешелава М. Г., Коршак В. В., Виноградова С. В., Бекаури Н. Г., Гогуадзе Ц. А. Относительная реакционная способность хлорангидридов дикарбоновых кислот в условиях акцепторно-каталитической полимеризации	340
Чивадзе Г. О., Кобаладзе З. В., Арешидзе Х. И. Гидрирование хлопкового масла в растворах на смешанных катализаторах	347
Колесников Г. С., Смирнова О. В., Самсония Ш. А., Ананишвили В. О. Исследование полиэфирокарбонатов на основе фосгена, диметилдiana и дихлорангидрида изофталевой кислоты	354

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Голубев В. С., Эристави В. Д., Махароблишвили Н. Г. О динамике осадочной сорбции по гидролитическому механизму в стационарной стадии	361
--	-----

ТЕХНОЛОГИЯ

Шеклашвили Р. В., Гвасалия Л. И. Кинетика процесса конверсии окиси углерода водяным паром на поликомпонентном катализаторе	366
Тавадзе Ф. Н., Манджгаладзе С. Н., Тавадзе Л. Ф., Эбаиодзе Д. Д., Рамазашвили Д. Р., Ахвледiani Л. А. Некоторые принципы разработки коррозионностойких сталей	372
Гугунишвили Г. Г., Падиурашвили В. Н., Карчава Д. Е. Исследование свойств металлических суспензий, применяемых для нанесения тонких металлических покрытий в сильном электрическом поле	381
Зашихина Т. Н., Белоглазов К. К., Гогоришвили П. В., Гелейшвили Т. П., Набойченко С. С. Восстановление ионов меди водородом из раствора автоклавного выщелачивания медного концентрата маднелского месторождения	390

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Квеситадзе Г. И., Тохадзе З. В., Двали М. Ш., Брегвадзе Ц. С. Имобилизация глюкоамилазы на силикагеле глютаральдегидным способом	396
Андроникашвили Т. Г., Чумбуридзе Т. А., Цицишвили Г. В. Хроматографическое разделение смеси кислород-азот на катионмодифицированных синтетических морденитах	399
Бокучава Н. В., Джинчарадзе Г. Г., Бокучава Л. В. Химическое исследование пеллоидов Ахтальского и Кумисского месторождений	403

ХРОНИКА

CONTENTS

INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

- G. G. Turkadze, O. M. Mdivnishvili. A new way of taking into account the effect of substance composition of samples at roentgenoradiometric analysis of mineral raw materials 316
- F. I. Brouček, M. V. Mirianashvili. Chromatographic separation of tungsten (VI) from some elements on EDTA-anionite form AB-16 321
- I. F. Gribovskaya, A. V. Kariakin, N. A. Ugulava, N. G. Lebel. Spectrographic method of direct determinations of tracers in fruit-berry juices, nastoykas and extracts of herbs 324
- L. N. Intskirveli, G. M. Varshal, I. V. Kolosov. On state of iron in river waters 332
- E. D. Oziashvili, K. E. Esakia, I. A. Akhalkalakeleva, M. V. Maisuradze. The accelerated method of analysis of transitional metal borides 338

ORGANIC CHEMISTRY

- V. A. Vasnev, M. G. Keshelava V. V., Korshak, S. V. Vinogradova, N. K. Bekauri, Ts. A. Gogvadze. Relative reaction ability of chloranhydrides of dicarboxylic acids under conditions of acceptor-catalytic polyesterification 345
- G. O. Chivadze, Z. V. Kobaladze, Kh. I. Areshidze. Hydrogenation of cotton seed oil on mixed catalysts in dissolvents 352
- G. S. Kolesnikov, O. V. Smirnova, Sh. A. Samsonia, V. O. Ananiashvili. Studies of polyetherkarbonates on the base of phosgene, dimethylidene and dichloranhydride of isophthalic acid, 360

PHYSICAL CHEMISTRY

- V. S. Golubev, V. D. Eristavi, N. G. Makharoblishvili. On dynamics of precipitation sorption by hydrolytic mechanism in stationary stage 365

TECHNOLOGY

- R. V. Sheklashvili, L. I. Gvasalia. Kinetics of the process of carbon monoxide conversion by water vapours on a polycomponent catalyst 371
- F. N. Tavadze, S. N. Manjgaladze, L. F. Tavadze, D. D. Ebanoidze, D. R. Ramazashvili, L. A. Akhvlediani. Some principles of working out corrosion-resistant steels 379
- G. G. Gugunishvili, V. N. Padiurashvili, D. E. Karchava. Studies of the properties of metallic suspensions, appraisal for putting thin porous metallic coatings in the strong electric fields 389
- T. N. Zashikhina, K. K. Beloglazov, P. V. Gogorishvili, T. P. Geleishvili, S. S. Naboichevko. Reduction of copper ions by hydrogen from solution of autoclave leaching of copper concentrate of Madneuli deposit 395

SHORT COMMUNICATIONS

- G. I. Kvesitadze, Z. V. Tokhadze, M. S. Dvali, Z. R. Bregvadze. Immobilization of glucoamylase on silicagel by glutaraldehyde method 397
- T. G. Andronikashvili, T. A. Chumburidze, G. V. Tsitsishvili. Chromatographic separation of the mixture oxygen-nitrogen on cation modified synthetic mordeinites 402
- N. V. Bokuchava, G. G. Jincharadze, L. V. Bokuchava. Chemical studies of peloids of Akhtala and Kumisi deposits 407

CHRONICLE

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.426

Г. Г. ТУРКАДZE, О. М. МДИВНИШВИЛИ

НОВЫЙ СПОСОБ УЧЕТА ВЛИЯНИЯ ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА ПРОБ ПРИ РЕНТГЕНРАДИОМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

В последнее время в практику аналитических работ широко внедряются физические методы анализа, характеризующиеся простотой проведения анализов, высокой производительностью, точностью и большим диапазоном определяемых концентраций. Большое распространение получил рентгенорадиометрический метод анализа минерального сырья, в котором в качестве источника излучения используются радиоактивные изотопы—тулий-170, стронций-90 и др. [1]. Однако этот метод, так же как и большинство других, не свободен от влияния мешающих элементов на точность определения анализируемого элемента. Существует целый ряд способов устранения влияния мешающих элементов [2, 3]. Несмотря на ряд достоинств, ни один из этих способов не является универсальным. Существующие графические способы построения номограмм и палеток очень трудоемки, предъявляют строгие требования к стабильности измерительной аппаратуры, требуют большого количества дифференцированных эталонов для построения градуировочных кривых и не учитывают ошибки, обусловленные эффектом избирательного возбуждения анализируемого элемента излучением сопутствующего элемента.

С целью устранения указанных недостатков нами разработан более универсальный способ учета вещественного состава проб при рентгенорадиометрическом анализе элементного состава вещества.

Способ основан на измерении интенсивности характеристического излучения анализируемого элемента и определении среднего атомного номера по обратному бета-рассеянию от исследуемой пробы, что позволяет сравнительно просто рассчитать для каждого отдельного случая поправочный коэффициент « δ », учитывающий влияние вещественного состава пробы на правильность определения анализируемого элемента.

Преимущество предлагаемого способа заключается в возможности учета эффекта избирательного возбуждения анализируемого элемента излучением мешающих элементов, независимости результатов анализа от небольших нарушений в стабильности измерительной аппаратуры, возможности построения постоянного графика или таблицы нахождения поправочного коэффициента « δ » для всех последующих определений анализируемого элемента, простоте, достаточной правильности, высокой точности и экспрессности анализов. Для вычисления поправочного коэффициента « δ » вначале готовятся эталоны, не содержащие мешающие элементы, с различными концентрациями анализируемого элемента и наполнителя. таким образом, чтобы приведенный массовый коэффициент \bar{P}_m для всех эталонов оставался постоянным. На основе

этих эталонов, используя γ -канал прибора «Феррит», строится градуировочная кривая зависимости интенсивности характеристического излучения (J_γ) от истинной концентрации ($C_{ист}$) анализируемого элемента $J_\gamma = f(C_{ист})$. Затем готовятся модельные пробы с различным содержанием анализируемого и мешающего элемента, но с таким условием, чтобы приведенный массовый коэффициент серии модельных проб, содержащих разное количество анализируемого элемента и одно и то же количество мешающего элемента, сохранялся бы постоянным. Таким образом получаем несколько серий модельных проб, каждая из которых имеет постоянный массовый коэффициент. Для каждой концентрации анализируемого элемента измеряют интенсивность характеристического излучения J_γ и, пользуясь графиком зависимости $J_\gamma = f(C_{ист})$, построенным с помощью эталонов, не содержащих мешающие элементы, находят измеряемую концентрацию анализируемого элемента в модельных пробах $C_{изм}$, при различных содержаниях мешающих элементов. На основании полученных данных для каждой серии модельных проб с $\bar{\mu}_m = Const$ находят поправочный коэффициент $\delta = \frac{C_{ист}}{C_{изм}}$.

Используя β — канал для всех серий модельных проб, в том числе и эталонов, не содержащих мешающие элементы, определяется зависимость интенсивности обратного бета-рассеяния от среднего атомного номера пробы $J_\beta = f(\bar{Z})$. Средний атомный номер \bar{Z} представляет собой сумму порядковых номеров элементов, входящих в анализируемую пробу, с учетом пропорциональности их весовой доли в пробе

$$\bar{Z} = \sum_1^n Z_n \cdot g_n,$$

где Z — порядковый номер элемента,
 g — весовая доля элемента в пробе.

На основании полученных значений \bar{Z} и $C_{изм}$ строится график $\bar{Z} = f(C_{изм})$, представляющий собой семейство прямых, характеризующихся постоянным значением приведенного массового ($\bar{\mu}_m$) и поправочного (δ) коэффициентов (рис. 1).

С помощью этого графика определяется поправочный коэффициент « δ » исследуемого образца и истинное содержание анализируемого в нем элемента по формуле $C_{ист} = \delta \cdot C_{изм}$.

Определение ведется следующим образом. Исследуемая проба (х) анализируется в насыщенных слоях методом внешнего стандарта. Изменяется интенсивность характеристического излучения J_γ -и по градуировочной кривой $J_\gamma = f(C_{ист})$ определяется концентрация C_x ($C_{изм}$). С помощью обратного бета-рассеяния от исследуемой пробы на градуировочной кривой $J_\beta = f(\bar{Z})$ находят средний атомный номер исследуемой пробы \bar{Z}_x . Используя график, изображенный на рис. 1, по измеренным значениям \bar{Z}_x и C_x получают точку В. Соединяя точку А с точкой В и продолжая прямую до пересечения с осью « δ », получают значение поправочного коэффициента « δ_x »

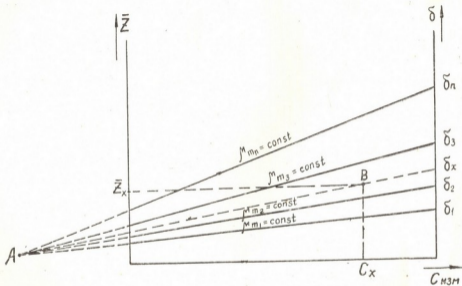


Рис. 1. График для нахождения поправочного коэффициента (k)



для данной пробы. Истинное значение концентрации анализируемого элемента в пробе рассчитывается по формуле $C_{ист} = \sigma_x \cdot C_x$.

При серийных анализах однотипных руд какого-либо месторождения в течение длительного времени вместо рассмотренного графика может быть использована таблица, составленная по предварительно рассчитанным для узких пределов концентраций анализируемого элемента, поправочных коэффициентов. Предлагаемый способ является более универсальным и обеспечивает более строгий учет влияния вещественного состава при анализе геологических образцов и технологических продуктов, что повышает точность при сохранении простоты и экспрессности этого анализа.

Указанный способ учета влияния вещественного состава проб на результаты анализа был использован при рентгенорадиометрическом определении свинца и цинка в свинцово-цинковых рудах и продуктах обогащения Квайсинского месторождения (Юго-Осетинская АССР) и стронция в целестиновых рудах и продуктах обогащения месторождения Нагорного Дагестана (Дагестанская АССР). Некоторые результаты сравнительных данных рентгенорадиометрического и химического анализов проб указанных месторождений приведены в таблице 1.

Таблица 1
Результаты рентгенорадиометрического (рр) определения свинца, цинка и стронция в рудах и концентратах

Номер пробы	С о д е р ж а н и е, %					
	свинца		цинка		стронция	
	по данным рр метода	по данным хим. анализа	по данным рр метода	по данным хим. анализа	по данным рр метода	по данным хим. анализа
К о н ц е н т р а т						
1	61,5	60,6	49,0	48,9	45,4	44,5
2	47,6	48,6	48,5	48,9	43,0	42,0
3	65,1	14,5	46,0	45,6	35,2	35,8
4	45,0	46,0	47,5	48,9	43,8	44,6
5	56,6	57,2	44,5	44,9	31,1	30,5
6	54,3	53,7	50,4	50,0	38,2	37,3
7	59,3	58,7	45,8	45,3	37,0	36,0
8	43,0	42,0	51,6	51,2	45,4	43,8
9	58,2	58,6	48,6	47,6	34,6	35,1
10	52,3	50,9	48,9	48,7	29,9	30,6
Р у д а						
11	1,00	0,92	4,29	4,59	0,90	1,10
12	1,10	1,20	3,99	4,06	4,50	4,30
13	1,10	1,11	4,70	4,86	10,90	10,60
14	1,09	0,97	4,52	4,40	6,30	6,90
15	1,04	1,00	4,00	4,12	1,40	1,20
16	0,90	0,85	4,64	4,79	1,40	1,60
17	1,00	1,08	3,88	4,06	4,00	4,30
18	0,84	0,77	4,80	4,19	5,20	5,50

Правильность разработанного способа при рентгенорадиометрическом определении указанных элементов оценивалась путем математической обработки результатов анализа [5]. Рассчитывалась статистическая

кая погрешность— S_d для определенных диапазонов концентраций анализируемых элементов. Значимость статистической погрешности t_p оценивалась путем сравнения с данными таблицы t_T для двухстороннего критерия значимости при 95% доверительной вероятности. При $t_p > t_T$ статистическая погрешность значима, а при $t_p < t_T$ — незначима.

Расчет S_d и t_p показал:

1. Для свинца
 - а) в руде— $S_d=0,078$; $t_p=0,72$; $t_T=2,37$
 - б) в концентрате— $S_d=0,87$; $t_p=0,68$; $t_T=2,26$
2. Для цинка
 - а) в руде— $S_d=0,145$; $t_p=1,74$; $t_T=2,37$
 - б) в концентрате— $S_d=0,51$; $t_p=0,02$; $t_T=2,26$
3. Для стронция
 - а) в руде — $S_d=0,33$; $t_p=0,94$; $t_T=2,37$
 - б) в концентрате— $S_d=0,895$; $t_p=1,2$; $t_T=2,26$

Полученные данные сравнивались с результатами анализа тех же проб, выполненных с применением других существующих способов учета влияния вещественного состава проб, в частности, с предложенным М. А. Слуцкиным и К. Ш. Ходжаевым [6] способом анализа, предусматривающим построение градуировочной палетки. Несмотря на ряд достоинств, этот способ, в отличие от нашего, более трудоемок, требует большого количества дифференцированных эталонов и не учитывает ошибок, обусловленных эффектом избирательного возбуждения анализируемого элемента излучением сопутствующего элемента. Рассчитанная на основании этих результатов значимость статистической погрешности составила для руды $t_p=2,05$, а для концентрата $t_p=2,36$, при определении стронция в целестиновых рудах. Эти значения погрешности в два раза выше, чем полученные нами для тех же проб, и для высоких концентраций стронция превышают допустимые погрешности при анализе рядовых проб III категории.

Воспроизводимость рентгенорадиометрического метода определялась на примере стронция. Расхождения между первичными и повторными определениями в относительных процентах (D_p) были рассчитаны для различных диапазонов концентраций стронция в пересчете на SrO и поставлены с допустимыми расхождениями для тех же интервалов концентраций при анализе рядовых проб III категории. Эти данные приведены в таблице 2.

Таблица 2
Воспроизводимость рентгенорадиометрического определения стронция

Диапазоны концентраций SrO, %	Полученные расхождения D_p , %	Допустимые расхождения D_g , % [7]
0,2—0,5	9,1	44
0,5—0,99	7,3	36
1—1,99	9,1	28
2—4,99	10,0	23
5—9,99	6,0	18
10—19,99	4,7	14
20—30	2,1	—
30—46	1,7	—

Примечание: в каждом диапазоне концентраций анализировалось 15 проб.



Как видно из таблицы 2, разработанный способ характеризуетс^{ся} высокой точностью и может быть использован при выполнении массовых анализов. Внедрение этого способа в практику работ Кавказского института минерального сырья позволило значительно сократить количество трудоемких химических анализов и существенно повысить производительность труда (один аналитик может выполнить в течение рабочего дня 40—50 анализов).

Кавказский институт минерального сырья

Поступило 6.VI.1974

ბ. თურქაძე, ო. მდივნისვილი

მინერალურ ნედლეულის რენტგენორადიომეტრული მეთოდით ანალიზის დროს ნიმუშის ნივთიერი შემადგენლობის გავლენით გამოწვეული ცდომილების გათვალისწინების ახალი ხერხი

რ ე ზ ი უ მ ე

შემუშავებულია მინერალური ნედლეულის რენტგენორადიომეტრული მეთოდით ანალიზის დროს ნიმუშის ნივთიერი შედგენილობის გავლენით გამოწვეული ცდომილების გათვალისწინების ახალი ხერხი. ეს ხერხი დამყარებულია განსასაზღვრელი ელემენტის დამახასიათებელი გამოსხივების ინტენსივობის გაზომვაზე და საანალიზო ნიმუშის საშუალო ატომური ნომრის განსაზღვრაზე უკუგანბნეული β-გამოსხივების დახმარებით.

შემუშავებული ხერხი საშუალებას გვაძლევს ვიპოვოთ ნიმუშის ნივთიერი შედგენილობის გავლენით გამოწვეული ანალიზის ცდომილების შემასწორებელა კოეფიციენტი ყველა ცალკეული შემთხვევისათვის, ამ ხერხის უპირატესობა სხვა არსებულ ხერხებთან შედარებით იმაში მდგომარეობს, რომ ერთი მხრივ შესაძლებელია ავსავთ შემასწორებელი კოეფიციენტების საპოვნი მუდმივი გრაფიკი ყველა შემდგომი განსაზღვრებისათვის და მეორე მხრივ ამ გრაფიკის გამოყენებით შეიძლება შევადგინოთ მუდმივი ცხრილი, რომლის საშუალებითაც უფრო სწრაფად ხდება შემასწორებელი კოეფიციენტების პოვნა.

აღნიშნული ხერხის გამოყენებით ჩატარებული რენტგენორადიომეტრული ანალიზების სიმარტივე და მაღალი წარმადობა უფლებას გვაძლევს ჩავთვალოთ ეს მეთოდი უფრო უნივერსალურად. შემუშავებული ხერხი შემოწმებულია ტყვიის, თუთიისა და სტრონციუმის მასიური განსაზღვრისას ტყვიათუთიის და ცელესტინის მადნეში და მათი გამდიდრების პროდუქტებში.

G. G. TURKADZE, O. M. MDIVNISHVILI

A NEW WAY OF TAKING INTO ACCOUNT THE EFFECT OF SUBSTANCE COMPOSITION OF SAMPLES AT ROENTGENORADIOMETRIC ANALYSIS OF MINERAL RAW MATERIALS

Summary

A new way of taking into account the effect of substance composition of samples on the accuracy of roentgenoradiometric analysis has been worked out. It is based on measurements of the intensity of characteristic

emission of the analysed element and on determination of the mean atomic number by the back beta—scattering from the studied sample. Such an approach permits to calculate for each separate case a correction coefficient, taking into account the effect of substance composition of samples on the correctness of the analysis. The advantage of the suggested method is a possibility of taking into account the effect of selective excitation of the analysed element by radiation of interfering elements, a possibility of plotting a constant graph of finding the correction coefficient for all the following determinations of the analysed element, simplicity and expressivity of analyses that permits to consider the worked out method to be most universal one. The method was verified at mass analyses of lead-zinc and celestite ores and of the products of their enrichment.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Якубович А. Л., Зайцев Е. И., Пржиялговский С. М. Ядернофизические методы анализа минерального сырья. Атомиздат, М., 1969.
2. Лосев Н. Ф. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. Изд. «Наука», М., 1969.
3. Плотников Р. И., Пшеничный Г. А. Флуоресцентный рентгенорадиометрический анализ. Атомиздат, М., 1973.
4. Müller R. Anal. Chem. 29, 6, 969, 1957.
5. Налимов В. В. Применение математической статистики при анализе вещества. ФизматГИЗ, М., 1960.
6. Слуцкий М. А., Ходжаев К. Ш. Способ рентгенорадиометрического анализа элементного состава вещества. Арт. св. СССР кл. G 01 п 23/02, № 296987.
7. Методы лабораторного контроля качества аналитических работ. Министерство Геологии СССР. Научный Совет по аналитическим методам, М., 1973.

УДК 546.78

Ф. И. БРОУЧЕК, М. В. МИРИАНАШВИЛИ

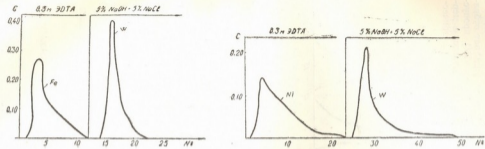
ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ ВОЛЬФРАМА (VI) ОТ НЕКОТОРЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ЭДТА-ФОРМЕ АНИОНА АВ-16

Определению вольфрама (VI) существующими методами мешают многочисленные элементы — железо (III), хром (III), ванадий (IV), марганец (II) и др. [1—3]. С целью разработки хроматографического метода отделения вольфрама (VI) от мешающих его определению элементов нами изучалось поведение этого элемента на ЭДТА-формах анионитов АН-2Фг, АВ-16 и АВ-17 [4—6]. Полученные при этом результаты позволили сделать заключение о возможности применения ЭДТА-форм анионитов АВ-16 и АВ-17 в качестве сорбентов для хроматографического отделения миллиграммовых количеств вольфрама (VI) от некоторых мешающих его определению элементов.

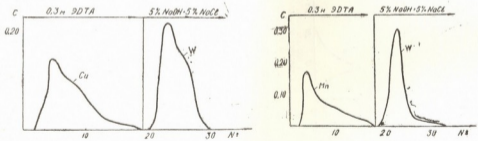
Полученные результаты, а также имеющиеся в нашем распоряжении данные работ [7—10], выполненных на кафедре аналитической химии ГПИ им. В. И. Ленина, позволили разработать описанные ниже хроматографические методы отделения вольфрама (VI) от железа (III), марганца (II), ванадия (IV), никеля, меди (II) и хрома (III) с использованием ЭДТА-формы анионита АВ-16.

Отделение вольфрама (VI) от хрома (III), железа (III), марганца (II), меди (II) или никеля. Анализируемый раствор (25—50 мл), содержащий по ≤ 1 мг вольфрама (VI) и одного из перечисленных выше отделяемых элементов, подкисляется до pH 2 соляной кислотой и со скоростью фильтрации 1 мл/мин пропускается через колонку с ЭДТА-формой анионита АВ-16 (высота слоя сорбента 9 см, диаметр 1,6 см). Фильтр, содержащий часть хрома (III), собирается в мерную колбу на 200 мл. Затем через колонку (в случае содержания в анализируемом растворе трехвалентного хрома) со скоростью фильтрации 1 мл/мин пропускаются 100 мл 0,3 н раствора комплекса III (ЭДТА). Полученный элюат присоединяется к фильтрату в колбе, доводится дистиллированной водой до метки и подвергается анализу на хром (III).

При анализе смесей вольфрам (VI) — железо (III), вольфрам (VI) — марганец (II), вольфрам (VI) — медь (II) или вольфрам (VI) — никель указанный выше фильтрат на стадии сорбции отбрасывается. Затем элюирование железа (III), марганца (II), меди (II) или никеля из колонки производится соответственно 150, 180, 200 или 250 миллилитрами 0,3 н раствора ЭДТА (скорость фильтрации 5 мл/мин). Полученные при этом элюаты собираются в отдельные мерные колбы и анализируются на соответствующие элементы фотометрическими методами. Последующее элюирование вольфрама (VI) во всех указанных выше случаях производится путем пропускания через колонку 150 миллилитров смеси 5% NaOH + 5% NaCl (скорость фильтрации 10 мл/мин). Элюат собирается в мерную колбу на 200 мл, разбавляется



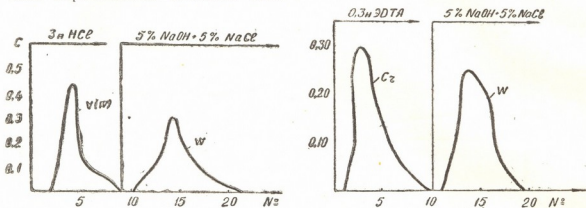
Րիս. 1. Отделение вольфрама (VI) от железа (III) и никеля на ЭДТА—форме аннионита АВ—16



Րիս. 2. Отделение вольфрама (VI) от марганца (II) и меди (II) на ЭДТА—форме аннионита АВ—16

დისტილირებული წყლით და მითითებულია ანალიზირებული ვოლფრამ (VI) ფოტომეტრიკული როდიანიდული მეთოდით [11].

შეიკვეთა ვოლფრამი (VI) ვანადიის (IV) მიწიდან. მთლიანი (25—50 მლ), რომელიც ვოლფრამი (VI) და ვანადიის (IV) რაოდენობით ≤ 1 მგ, აკონსტიტუციონირებულია მარილიანი მჟავით pH 2-მდე და სიჩქარით 1 მლ/წთ გადის კოლონკის მიხედვით მითითებული ზომების ედტა-ფორმის ანიონით AV-16. მიღებულია ამ ფილტრატის დასაშვანი. შემდეგ კოლონკის დასაშვანი ვანადიის (IV) მიწიდან 100 მლ 3-ე და მარილიანი მჟავის ხსნარის. ელუატი იგროვება მუქი კოლონკის 100 მლ და ანალიზირებულია ვანადიის (IV) ფოტომეტრიკული მეთოდით [12].



რის. 3. შეიკვეთა ვოლფრამი (VI) ქრომი (III) და ვანადიის (IV) ედტა-ფორმის ანიონით AV-16

შემდეგ კოლონკის სიჩქარით 10 მლ/წთ გადის 150 მლ 5% NaOH + 5% NaCl მთლიანი. ელუატი იგროვება მუქი კოლონკის 200 მლ, აკონსტიტუციონირებულია დისტილირებული წყლით და მითითებულია ანალიზირებული ვოლფრამი (VI) ფოტომეტრიკული როდიანიდული მეთოდით [11].

შეიკვეთა ვოლფრამი (VI) მიწიდან ანალიზის მთლიანი მთლიანი (რის. 1—3). ამ ანალიზის მიწიდან ელუატი იგროვება ფრაქციებით 10 მლ, რომელიც ანალიზირებულია მითითებული მეთოდით.

შეიკვეთა ვოლფრამი (VI) მიწიდან ანალიზის მთლიანი მთლიანი (რის. 1—3) მიწიდან ელუატი იგროვება ფრაქციებით 10 მლ, რომელიც ანალიზირებულია მითითებული მეთოდით.

გურიის პოლიტექნიკური ინსტიტუტი
იმ. ვ. ი. ლენინის

მიღებულია 12.VI.1974

დ. ბოლშაკოვი, ა. მიხეილისძე

ვოლფრამის (VI) ქრომატოგრაფიული დაცილებების მეთოდით ედტა-ფორმის ანიონით AV-16-ის ედტა-ფორმის

რეზიუმე

შეიკვეთა ვოლფრამი (VI) მიწიდან ანალიზის მთლიანი მთლიანი (რის. 1—3) მიწიდან ელუატი იგროვება ფრაქციებით 10 მლ, რომელიც ანალიზირებულია მითითებული მეთოდით.

სააღსორბციო სვეტის მაჩვენებლები იყო: სორბენტის ფენის სისქე — 90 მმ, სვეტის დიამეტრი — 16 მმ, მოცულობა — 18 მლ.

შემუშავებული მეთოდების საიმედოა შემოწმებულია ხელოვნურ ნარევებზე.

F. I. BROUCHEK, M. V. MIRIANASHVILI

CHROMATOGRAPHIC SEPARATION OF TUNGSTEN (VI) FROM SOME ELEMENTS ON EDTA-ANIONITE FORM AB-16

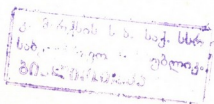
Summary

88688
Comparison of the results obtained at studies of sorption behaviour of tungsten (VI) from weakly acid solutions (pH 2) on anionites AN-2Фг, AB-16 and AB-17, modified by anions of ethylene diamine tetraacetic acid (EDTA) with earlier established regularities of sorption behaviour of iron (III), chromium (III), manganese (II), copper (II), vanadium (IV) and nickel permitted to work out, described in this paper, method of chromatographic separation of tungsten from the above listed elements on EDTA-form of anionite AB-16 (the column diameter is 1.6 cm, the height of sorbent layer is 9 cm).

Verification of the worked out methods on the model mixtures shows the expediency of their application at the analysis of objects containing tungsten (VI) and the above mentioned elements.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Полуэктова Е. Н., Назаренко В. А. Журнал аналитич. химии, т. 19, вып. 7, 856 (1964).
2. Eckert G. Z. Anal. Chem., 163, 161 (1958)
3. Полуэктова Е. Н. Журнал аналитич. химии, т. 21, вып. 2, 187 (1966).
4. Деметрашвили Р. А., Догონაძე ჯ. დ., საგანელიძე ა. მ., მირიანაშვილი მ. ვ., მაცარაშვილი თ. გ., ბროუჩეკ ფ. ი. Аннот. докладов XVI научно-техн. конф. проф.-препод. состава вузов Закавказских республик. Тб., 12, 1971.
5. Мирианашвили М. В., Саганелидзе А. М. Материалы докладов IV республиканской научно-техн. конференции молодых ученых. Тб., 173, 1973.
6. Броучек Ф. И., Орлова О. В., Мирианашвили М. В., Саганелидзе А. М. Труды ГПИ им. В. И. Ленина. Химия и хим. технология, № 3 (167), 1974.
7. Броучек Ф. И., Беришвили ჯ. ა., გოციриძე შ. პ., თოხაძე ჯ. ვ., Орлова О. В. Сб. «Ионный обмен и хроматография», часть II, 152, Воронеж, 1971.
8. Броучек Ф. И., Беришвили ჯ. ა., Труды ГПИ им. В. И. Ленина, № 1(149), 40, 1972.
9. Броучек Ф. И., გოციриძე შ. პ., კოჩიაშვილი ე. ა. Сообщения АН ГССР, т. 65, № 3, 593 (1972).
10. Броучек Ф. И., Деметрашვილი რ. ა. Труды ГПИ им. В. И. Ленина. Химия и хим. технология, № 2 (167) (1974).
11. Бусев А. И., Типцова В. М., Иванов Н. М. Практическое руководство по аналитической химии редких элементов. Изд. «Химия», 1966.
12. Шарло Г. Методы аналитической химии. Изд. «Химия», 1969.



УДК 577.17.049:664.8

И. Ф. ГРИБОВСКАЯ, А. В. ҚАРЯКИН, Н. А. УГУЛАВА, Н. Г. ЛЕБЕЛЬ

СПЕКТРОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ПРЯМОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ПЛОДОВО-ЯГОДНЫХ СОКАХ, НАСТОЙ- КАХ И ЭКСТРАКТАХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ РАСТЕНИЙ

Изучение природных растительных источников микроэлементов представляет значительный интерес для фармакологии, клинической медицины и диетотерапии. Микроэлементы могут быть использованы для целенаправленной регуляции обмена веществ в организме человека при различных заболеваниях. Особого внимания заслуживают лекарственные растительные препараты и натуральные плодово-ягодные соки с высоким содержанием биологически активных веществ и микроэлементов. Определение микроэлементов в этих объектах может быть произведено химическими [1] и физическими методами [2]. Метод эмиссионного спектрального анализа в настоящее время является общепризнанным вследствие того, что дает возможность вести одновременно определение большого числа химических элементов в малом количестве материала. Однако этот метод недостаточно экспрессен из-за необходимости предварительной подготовки проб, являющейся к тому же в ряде случаев существенным источником потерь и загрязнений [3].

Вследствие этого мы обратили внимание на развивающийся в последнее время метод анализа сухих остатков разбавленных растворов на торцах электродов [4]. Этот метод был модифицирован и разработан И. Ф. Грибовской и А. В. Карякиным применительно к анализу растворов, содержащих органические вещества. Большая чувствительность метода, простота выполнения, экспрессность и отсутствие потерь определяемых элементов привели к тому, что этот метод начали применять для анализа различных биологических растворов — вин, коньяков, почвенных вытяжек [5, 6].

Предлагаемый нами метод анализа плодово-ягодных соков и жидких лекарственных растительных препаратов в связи с особенностями объектов исследования несколько видоизменен по сравнению с вышеупомянутым методом, который дает положительный результат только для разбавленных растворов (с содержанием сухих веществ не более 10%). В предлагаемом методе густые натуральные соки и концентрированные спиртовые экстракты растений анализировали после их разбавления до содержания сухих веществ не более 10% слабыми спиртовыми растворами (бидистиллированная вода + этиловый спирт-ректификат, 2:1).

Далее разбавленные растворы анализировали по методу [5, 6]: на торец нижнего угольного электрода (рис. 1) наносят 1 каплю 1% раствора полистирола в бензоле для предотвращения проникновения анализируемого раствора в поры электрода. После высушивания капли под инфракрасной лампой на образовавшуюся пленку наносят кап-

лю буферного раствора — 1% раствор NaCl или 1% раствор $In_2(SO_4)_3$. После высушивания буферного раствора на торец электрода с помощью градуированной пипетки наносят 0,02 мл исследуемой пробы или эталона. После подсушивания пробы с помощью инфракрасной лампы на поверхность торца наносят еще одну каплю 1% раствора полистирола в бензоле для предотвращения разбрызгивания пробы при зажигании дуги.

Головные эталоны готовят в виде разбавленных солянокислых растворов солей металлов, которые затем разбавляют 30% этиловым спиртом-ректификатом. Серию рабочих эталонов готовят путем последовательного разбавления головного эталона 30% этиловым спиртом-ректификатом.

Фотографирование спектров производится на спектрографе ИСП-28. Дуга переменного тока (220 в), генератор ДГ-1, диафрагма-5, меж-электродный промежуток — 4 мм, шель спектрографа — 20 мкм, сила тока 8—10 А, экспозиция от 40 до 50 сек. Фотопластинки спектрографические, тип I с чувствительностью 5 ед. ГОСТ. Проявитель Д-19. Аналитические линии и пределы обнаружения: Cu — 327,39 нм (0,1 мкг/мл), Mo — 317,0 нм (0,1 — 0,5 мкг/мл), Al — 309,27 нм (1 мкг/мл), Co — 345,3 нм (0,5—1 мкг/мл), Ni — 341,4 нм (0,5 — 1 мкг/мл), Fe — 302,0 нм (0,5—1 мкг/мл) Mg — 280,27 нм (0,5—1 мкг/мл), Mg — 278,29 нм (1 мкг/мл). Среднее квадратичное отклонение S_n единичного определения составляет в зависимости от

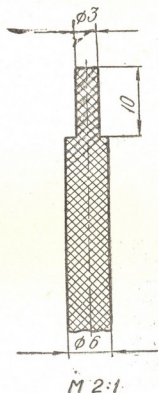


Рис. 1. Схема нижнего угольного электрода

Таблица 1

Результаты спектрографического определения химических элементов в плодово-ягодных натуральных соках, коньяке и настойке лекарственного растения, мкг на 100 мл

Образцы	Определяемые элементы									
	Cu	Fe	Mn	Zn	N	Mo	Al	Si	Mg	Co
Ежевичный сок	30	1450	580	120	47	5,2	155	1170	2800	35
Кизилловый сок	20	2300	67	100	27	8,9	112	1280	7700	2,0
Яблочный сок, «Кехура»	11	4300	17	300	12	0,5	42	3000	10000	1,2
Яблочный сок, «Ренет канадский»	42	29000	74	40	21	0,4	47	2900	21000	1,4
Коньяк 3-х звездный грузинский	120	159	не опр.	76	48	не обн.	87	135	164	не обн.
Звездчатка, мокрица, Stellaria med a (L)	15	16000	не опр.	не опр.	270	0,7	13000	10500	10000	не опр.

Примечание: не обн. — элемент не обнаружен;
не опр. — элемент не определялся.

определяемого элемента и его концентрации 7—15%. Как уже указывалось, предлагаемый метод дает надежные результаты только в случае анализа объекта с содержанием сухих веществ не более 10%. При определении элементов в концентрированных объектах с более высоким содержанием сухих веществ последние разбавляются.

Результаты анализов некоторых образцов плодово-ягодных соков, настоев и экстрактов лекарственных растений приведены в таблице 1.

Грузинский научно-исследовательский институт пищевой промышленности

Поступило 14.XI.1974

О. ბრიბოვსკაია, ა. კარიაკინი, ნ. უგულავა, ნ. ლებელი

**ხილ-კენკროვანთა წვენებში, სამკურნალო მცენარეების ნაწენსა და
მახარბებებში მიკროელემენტების პირდაპირი განსაზღვრის
სპექტროგრაფიული მეთოდი**

რ ე ზ ი უ მ ე

ადამიანის ორგანიზმში ნივთიერებათა ცვლის მიზანდასახული რეგულირებისათვის განსაკუთრებული მნიშვნელობა ენიჭება ბიოლოგიურად აქტიური ნივთიერებებისა და მიკროელემენტების მაღალი შემცველობის მქონე მცენარეულ სამკურნალო პრეპარატებსა და ნატურალურ ხილ-კენკროვანთა წვენებს. მათში მიკროელემენტების განსაზღვრა ხდება ემისიური სპექტრალური ანალიზის მეთოდით. ეს მეთოდი შესაძლებლობას იძლევა მცირე რაოდენობის მასალაში ერთდროულად განისაზღვროს ქიმიური ელემენტების დიდი რიცხვი, მაგრამ იგი არასაკმარისად ექსპრესულია ნიმუშის წინასწარი მომზადების აუცილებლობის გამო.

მშრალი ნარჩენების ანალიზის მეთოდის მოდიფიცირების საფუძველზე დამუშავებულია ორგანული ნივთიერებების შემცველი განზავებული ხსნარების ანალიზის ხერხი. მეთოდიკა შემდეგში მდგომარეობს: ქვედა ნახშირის ელექტროდში წინასწარი დამუშავების შემდეგ ათავსებენ 0,02 მლ საკვლევ ნიმუშს ან ეტალონს. ნიმუშის გაშრობის შემდეგ წარმოებს სპექტრების ფოტოგრაფირება სპექტროგრაფ ИСП—28-ზე.

მეთოდი გამოიყენება ხილ-კენკროვანთა განზავებულ წვენებსა და მცენარეთა ექსტრაქტებში წინასწარი კონცენტრირების გარეშე მიკროელემენტების (Cu, Mo, Co, Mn, Ni, Fe, Al, Mg) ექსპრესულად განსაზღვრისათვის.

I. F. GRIBOVSKAYA, A. V. KARIKIN, N. A. UGULAVA, N. G. LEBEL

**SPECTROGRAPHIC METHOD OF DIRECT DETERMINATIONS
OF TRACERS IN FRUIT-BERRY JUICES, NASTOYKAS
AND EXTRACTS OF HERBS**

Summary

Tracers can be used for purposeful regulation of metabolism in the human organism at different diseases. A special attention must be paid to herb preparations and natural fruit-berry juices with high content of biologically active substances and tracers.

Determination of tracers in these objects can be made by different methods. At present the method of emission spectral analysis is universally recognized, since it gives a possibility of simultaneous determination of a great number of chemical elements in a small amount of the material. However, this method is not sufficiently fast because of preliminary preparation of samples.

We have modified the developed recently method of the analysis of dry residues of diluted solutions on electrode ends. The method has been worked out in conformity with the analysis of solutions containing organic substances.

The method of analysis carrying out is the following: 0.02 ml (after preliminary treatment) of the studied sample or standard are put on the end of the lower carbon electrode. After sample is dried, the photos of spectra are taken with the use of a spectrograph ИСП-28.

The suggested method gives reliable results only in the case of the analysis of weak solutions.

Thus, an express method of spectrographic determination of Cu, Mo, Co, Mn, Ni, Fe, Al, Mg in fruit-berry juices and herb extracts without a preliminary increase of concentration has been worked out.

ЎҚИБИЛИШЛАР — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Родин Л. Е., Ремезов Н. П., Базилевич Н. И. Методические указания к изучению динамики биологического круговорота в фитоценозе. Изд. «Наука», Л., 1968.
2. Боровик-Романова Т. Ф., Грибовская И. Ф., Фарафанов М. М. Спектральное определение микроэлементов в растениях и почвах. Изд. «Наука», М., (1973).
3. Грибовская И. Ф. Научные доклады высшей школы. Биологические науки, I, 137—144 (1968)
4. Зильберштейн Х. И., Семов М. П., Никитин О. Н., Фраткин З. Г. Спектральный анализ чистых веществ. Изд. «Химия», Л., 351—358, 1971.
5. Грибовская И. Ф., Карякин А. В., Лебель Н. Г., Солодова Е. К. Тезисы докладов II Всесоюзного симпозиума по методам определения микроэлементов в природных объектах, Самарканд, 189—190 (1973).
6. Грибовская И. Ф., Карякин А. В., Абакаров З. А., Измайлова М. М. Реферативный сборник. Винодельческая промышленность, выпуск 6. ЦИНТЭПищепром, 15—17 (1974)

УДК 543.3+543.33+543.38

Л. Н. ИНЦКИРВЕЛИ, Г. М. ВАРШАЛ, И. В. КОЛОСОВ

О СОСТОЯНИИ ЖЕЛЕЗА В РЕЧНЫХ ВОДАХ

Одним из важнейших аспектов гидрохимии является изучение состояния микрокомпонентов в поверхностных водах с тем, чтобы объяснить их поведение и механизм миграции в биосфере.

Поверхностные воды — сложнейшие многокомпонентные системы, они отличаются большим разнообразием рН и содержанием различных растворенных неорганических и органических макро- и микрокомпонентов. В настоящее время в водах найдено до 70 элементов, в том числе и легко гидролизующиеся элементы Fe (III), Ru (IV), РЗЭ и др.

Содержание растворенных органических веществ в поверхностных водах, как правило, на 3—4 порядка превышает содержание неорганических микрокомпонентов, причем среди этих веществ преобладают вещества, близкие по химической природе к классу оксикислот и способные к образованию прочных комплексных соединений с ионами многих металлов.

В целом состояние элементов в водах определяется конкурирующими процессами гидролиза и комплексообразования с растворенными органическими веществами (РОВ) природных вод.

В настоящей работе на основании изучения процессов гидролиза и комплексообразования с РОВ обсуждаются возможные формы миграции железа (II) и (III) в поверхностных водах.

Существующие в растворе гидролитические моно- и полиядерные формы железа (II) и (III) в широком диапазоне его концентраций ($1 \cdot 10^{-6}$ ÷ $1 \cdot 10^{-4}$ М) и значений рН (1 ÷ 10) изучали методами ионного обмена и ультрафильтрации.

В экспериментах использовали изотоп $^{59}\text{Fe}^*$ в виде $\text{Fe}^*(\text{ClO}_4)_3$, катионит марки Dowex 50 W4 (200/400 меш) в Na^+ — форме. Опыты по сорбции проводили в статических условиях при $t=18^\circ\text{C}$ и $\mu=0,1$ (NaClO_4).

Методом ультрафильтрации показано, что растворимость Fe (III) в отсутствие комплексообразующих веществ при рН 5 равна $4 \cdot 10^{-7}\text{M}$. Методом ионного обмена в равновесном растворе выявлены основные гидролитические моно- и полиядерные формы ионов железа. Их состав и устойчивость рассчитаны из данных катионообменного равновесия методом Фронеуса, модифицированным для присутствующих в растворе полиядерных форм [1]. Существует семь главных гидролитических форм для ионов Fe(III): $[\text{FeO}^-]^{2+}$, $[\text{Fe}_2\text{O}^-]^{5+}$, $[\text{Fe}(\text{O}^-)]_2^+$, $[\text{Fe}_3(\text{OH})_2]^{7+}$, $[\text{Fe}(\text{OH})_3]^{10}$, $[\text{Fe}_2(\text{O}^-)]_3^{12+}$ и три — для ионов Fe(II): $[\text{FeOH}]^+$, $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^{10}$, $[\text{Fe}(\text{OH})_3]^-$. Вычислены значения констант устойчивости всех этих соединений и по этим данным построены диаграммы состояния железа в системах Fe(III) — OH^- (рис. 1) и Fe (II) — OH^- .

Анализ приведенных диаграмм дает нам право утверждать, что гидролитические формы Fe (III) появляются в растворе уже при $\text{pH} \approx 2$, а Fe (II) при $\text{pH} = 6,5-7$. Таким образом, при pH , характерном для речных вод, в отсутствие комплексообразующих веществ железо (II) и (III) может существовать в водах в виде довольно прочных гидролитических моно- и полиядерных форм. Причем соотношение моноядерных и полиядерных форм существенно зависит от общей концентрации Fe (II) и Fe (III) в природных водах.

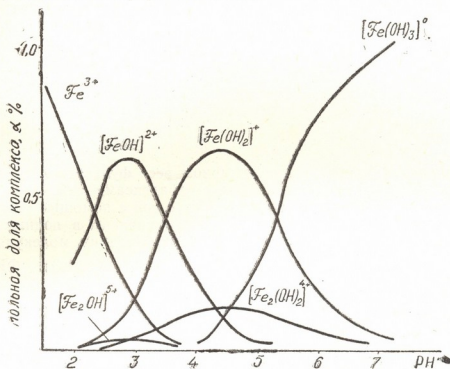


Рис. 1. Диаграмма состояния железа в системе $\text{Fe}(\text{III})-\text{OH}^-$. $C_{\text{Fe}} = 6,9 \cdot 10^{-6}$ м

Взаимодействие ионов железа (II) и (III) с РОВ с использованием изотопа $^{59}\text{F}^*$ в виде $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ изучали методами растворимости, фильтрации через сефадексы ионного обмена в статических условиях и хроматографии на сульфокатионитной ионообменной бумаге при $\mu = 0,1$ (NaClO_4) и $t = 18^\circ\text{C}$.

В качестве источника природного лиганда была выбрана высокоцветная вода (350°) истока р. Москвы с соотношением главных классов органических веществ, в целом характерном для поверхностных вод бассейна Верхней Волги.

Среди РОВ главным являются ФК, составляющие, как правило, 60—80% от общего содержания РОВ речных вод [2].

Безолиные препараты ФК для экспериментов выделены из воды истока р. Москвы методом адсорбционной хроматографии на активированном угле БАУ после ультрафильтрации пробы и концентрации вымораживанием в 15—24 раза.



Содержание основных классов растворенных органических веществ в воде истока р. Москвы

Фракция органических веществ	По перманганатной окисляемости	
	окисл. мгО ₂ /л	отн. содерж. %
Гуминовые кислоты	1,02	1,8
б/ц фракция—аминокислоты, карбоновые кислоты, оксикислоты и др.	2,39	4,3
Фенолы, углеводы, полисахариды	13,05	23,3
Фульвокислоты (ФК)	19,40	34,6
Исходная вода истока р. Москвы	56,0	—

Необходимые данные о молекулярном весе фульвокислот получены методом фильтрации через колонки с сефадексами G-25 и G-75, калиброванными по значениям молекулярных весов с помощью стандартных веществ. Было выявлено, что ФК ассоциированы в водных растворах и эта ассоциация зависит от раствора. Средний молекулярный вес мономера ФК $\bar{M}_w=280$, а молекулярный вес ассоциата ФК при pH=5 $\bar{M}_w=2200$.

Многоосновный, полифункциональный характер лиганда установлен методами потенциометрического титрования, ИК-спектроскопии и химическими методами, которые показали, что способность к комплексообразованию с ионами металлов обусловлена присутствием в молекуле ФК карбоксильных групп и фенольных гидроксильных. Ввиду сложности и трудоемкости выделения беззольных препаратов ФК во всех случаях были применены микроварианты перечисленных выше физико-химических методов.

К раствору FeCl₃ с концентрацией Fe(III) = 2·10⁻⁴ М, меченного радиоизотопом ⁵⁹Fe*, при pH=5 и μ=0,1 (NaClO₄) добавляли раствор ФК в таких количествах, что их концентрация в конечном объеме (3 мл) изменялась от 0 до 2,30·10⁻⁴ М, и после установления в системе равновесия фильтровали через ультрафильтр «Синпор» № 6 с размерами пор ~ 400 нм. Радиометрическим методом определяли количество железа в осадке на фильтре и в фильтрате. Соответствующие данные приведены в таблице 2.

В присутствии ФК растворимость Fe(III) увеличивается с увеличением концентрации ФК, по крайней мере на 3 порядка за счет образования растворимых комплексных соединений с ФК. Предельное значение растворимости достигнуто при молярном соотношении Fe:ФК = 1:0,5 в расчете на ассоциат, и 1:4 в расчете на мономер ФК.

После отделения осадка ультрафильтрацией аликвотную часть (2 мл) равновесного раствора, содержащего растворенные комплексные соединения железа с ФК, наносили на колонку с сефадексом G-25, градуированную по величинам молекулярных весов с помощью стандартных веществ (декстраны и полиэтиленгликоли) и промывали 0,1 н

Зависимость растворимости железа (III) от концентрации фульвокислот в растворе

Концентрация Fe (III)	Концентрация ФК			Исходное молярное соотношение Fe:ФК		Найдено в растворе Fe	
	мкг/мл	М, по полимеру	М, по мономеру	по полимеру	по мономеру	%	М
2 · 10 ⁻⁴	0	0	0	1:0,0	1:0,0	0,18	3,6 · 10 ⁻⁷
"	6,7	3,01 · 10 ⁻⁶	2,4 · 10 ⁻⁵	1:0,01	1:0,12	0,59	1,2 · 10 ⁻⁶
"	16,7	7,6 · 10 ⁻⁶	6,0 · 10 ⁻⁵	1:0,04	1:0,30	5,60	1,1 · 10 ⁻⁵
"	33,3	1,5 · 10 ⁻⁵	1,2 · 10 ⁻⁴	1:0,08	1:0,58	14,10	2,8 · 10 ⁻⁵
"	66,7	3,0 · 10 ⁻⁵	2,4 · 10 ⁻⁴	1:0,15	1:1,19	29,54	5,9 · 10 ⁻⁵
"	133,3	6,1 · 10 ⁻⁵	4,8 · 10 ⁻⁴	1:0,30	2:2,38	68,00	1,4 · 10 ⁻⁴
"	166,7	7,6 · 10 ⁻⁵	6,0 · 10 ⁻⁴	1:0,38	1:2,98	68,00	1,4 · 10 ⁻⁴
"	200,0	9,1 · 10 ⁻⁵	7,1 · 10 ⁻⁴	1:0,45	1:3,57	93,31	1,9 · 10 ⁻⁴
"	400,0	1,8 · 10 ⁻⁴	1,4 · 10 ⁻³	1:0,88	1:7,15	94,64	1,9 · 10 ⁻⁴
"	500,0	2,3 · 10 ⁻⁴	1,8 · 10 ⁻³	1:1,15	1:8,95	95,04	1,9 · 10 ⁻⁴

Таблица 3

Результаты спектрофотометрического определения железа в пробах поверхностных вод

Проба	Цветность, град. платино-кобальтовой шкалы	Окисляемость, мг O ₂ /л	Общ. Fe, мг/л	
			прямое определение	определение после разрушения органических веществ
Исток р. Волги	136	73,6	0,065	0,666
Озеро Селигер	5	14,4	не обн.	0,013
р. Блезна	225	86,4	0,130	0,682
г. Осташков, гор. плес	27	48,0	не обн.	0,257
Оз. Стерж	43	44,0	не обн.	0,048
Оз. Вселуг	33	51,5	не обн.	0,120
Оз. Пено	35	53,5	не обн.	0,020
р. Волга, выше оз. Волго	45	43,5	не обн.	0,098
Оз. Волго	33	54,0	не обн.	0,385
р. Волга, ниже о. Волго	35	50,0	не обн.	0,070
р. Волга после г. Калинина	28	45,0	—	0,134
Иваньковское водохранилище выше г. Конаково	40	51,0	0,065	0,130
Иваньковское водохранилище ниже г. Конаково	43	48,4	0,100	0,304
Оз. Великое	84	69,6	0,080	0,134
р. Сось, проба № 1	220	85,0	не обн.	0,341
р. Сось, проба № 2	148	76,4	не обн.	0,346

раствором NaClO₄ с pH=5,0. Во фракциях элюата объемом 5 мл определяли содержание железа радиометрическим методом, а также измеряли оптическую плотность раствора при λ=420 нм. Соответственно

щие выходные кривые представлены на рис. 2. Во всех случаях главная доля присутствующего в растворе железа вымывается в области элюирования веществ с молекулярным весом выше 1000, что однозначно доказывает комплексообразование железа с высокомолекулярными ассоциатами ФК. С увеличением концентрации ФК в системе, абсолютное содержание высокомолекулярных комплексных форм растет.

Приведенные данные показывают, что железо (III) при $\text{pH}=5$ может находиться в растворе практически только в форме комплексных соединений с растворенными органическими веществами вод.

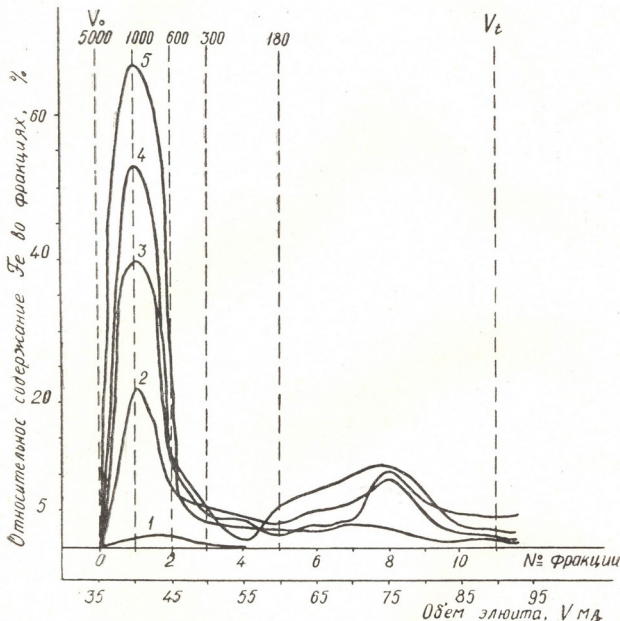


Рис. 2. Выходные кривые комплексных соединений Fe(III) , меченого радиоизотопом ^{59}Fe , на колонке с сефадекса G—25. Параметры колонки: $h=46$ см, $\varnothing=1.5$ см; загрузка на сухой гель 18 г, внешний объем геля $V_0=35$ мл, общий объем— $V_t=90$ мл. Исходная концентрация ФК в системе равна соответственно: 1.—0; 2.—16.7; 3.—66.7; 4.—166.7; 5.—500,0 мкг/мл

Это обстоятельство совершенно необходимо учитывать при количественном определении железа в поверхностных водах. Как можно видеть из таблицы 3, только полное разрушение органических веществ методом мокрого сжигания обеспечивает возможность количественного определения валового содержания растворенных форм железа.

С другой стороны, именно присутствие органических веществ в поверхностных водах увеличивает содержание растворенных форм железа (III) и (II) и, следовательно, его миграционную способность в водах и почвах.

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского АН СССР.
Закавказский научно-исследовательский гидрометеорологический институт

Поступило 12.II.1975

ლ. ინჯკირაშვილი, ვ. ვარშალი, ი. კოლოსოვი

რკინის კომპლექსების შესახებ მდინარის წყლებში

რ ე ზ ი შ ე

შესწავლილია ორ-და სამვალენტური რკინის იონთა ჰიდროლიზი pH-ისა და რკინის იონთა კონცენტრაციის ფართო ინტერვალში ($\text{pH} = 2-8$; $C_{\text{Fe}} = 1 \cdot 10^{-6} \div 1 \cdot 10^{-4}$ მოლ/ლ), აგრეთვე კომპლექსური ნაერთები მდინარის წყლისათვის დამახასიათებელ ორგანულ ნაერთებთან, ფულვო-მჟავების მაგალითზე. კვლევის პროცესში გამოყენებულია მეთოდები: იონთა მიმოცვლა, ხსნადობა გელ-ფილტრაცია.

თუ სისტემაში ხსნადი ორგანული ნაერთები არა გვაქვს, მდინარის წყლისათვის დამახასიათებელი $\text{pH} = 4 \div 9$ ინტერვალში რკინის იონებს შეუძლიათ იარსებონ მხოლოდ ჭიმითურად მედეგი ჰიდროქსოკომპლექსების სახით. დადგენილია შვიდი ძირითადი ჰიდროლიზებული ფორმა სამვალენტური რკინის იონებისათვის: $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$, $[\text{Fe}_2(\text{OH})]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^{+}$, $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+}$, $[\text{Fe}_3(\text{OH})_2]^{7+}$, $[\text{Fe}(\text{OH})_3]^{0}$, $[\text{Fe}_2(\text{OH})_3]^{3+}$ და სამი-ორვალენტური რკინის იონებისათვის: $[\text{Fe}(\text{OH})]^{+}$, $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^{0}$, $[\text{Fe}(\text{OH})_3]^{-}$; ამ ფორმათა ფარდობითი კონცენტრაცია დამოკიდებულია სისტემის pH -სა და რკინის იონთა კონცენტრაციაზე.

თავის მხრივ რკინის იონთა კონცენტრაცია მდინარის წყლებში მკვეთრად იზრდება მათში ხსნადი ორგანული ნაერთების არსებობისას. ეს მოვლენა შეიძლება აიხსნას რკინის მტკიცე ხსნადი კომპლექსური ნაერთების წარმოქმნით გახსნილ ორგანულ ნივთიერებებთან, რომელთაგან ძირითადს წარმოადგენს ფულვო-მჟავა. აღმოჩენილია და შესწავლილია ფულვო-მჟავასათვის დამახასიათებელი ასოციაციის მოვლენა. დადგენილია, რომ რკინის იონების რეაქცია ფულვო-მჟავასთან მიმდინარეობს ასოცირებულ მოლეკულებთან, ან მათი ნაწილობრივი დაშლით. ურთიერთქმედების ხასიათი დამოკიდებულია რკინის იონთა და ფულვო-მჟავას ფარდობით კონცენტრაციაზე ხსნარში. წარმოქმნილი კომპლექსური ნაერთები ძირითადად ორი ტიპისაა — მოლეკულის შე-

დგენილობაში შედის ერთი ან ორი ფულვო-მეავა (განისაზღვრება მისი ცენტრაციით).

ამრიგად, მდინარის წყლების ხსნადი ორგანული ნაერთები ასრულებენ ძირითად როლს რკინის იონთა მიგრაციაში.

L. N. INTSKIRVELI, G. M. VARSHAL, I. V. KOLOSOV

ON STATE OF IRON IN RIVER WATERS

Summary

Processes of hydrolysis of iron ions (II) and iron (III) were studied in model experiments by the methods of ion exchange on gums, of solubility and filtration through sefadexes in a wide range of pH (2—8) and iron concentrations (10^{-6} — 10^{-4} m) as well as processes of complex formation of ions of iron (III) with fulvic acids isolated from highly overgrown river waters were studied by the method of adsorption chromatography on activated carbon BAV.

It is shown that with pH of river waters from 4 to 9, in the absence of complex forming substances, iron (II) and (III) may exist in water in the form of rather stable hydrolytic mono- and polynuclear forms. There were found seven main hydrolytic forms for ions of Fe (III): $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}_2(\text{OH})^{5+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}_3(\text{OH})_2^{7+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_3^{3+}$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$, and three for ions of Fe(II): $\text{Fe}(\text{OH})^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^0$, $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$.

In the presence of dissolved organic substances iron content in surface water is sharply increased due to formation of soluble stable complex compounds of iron (III) with fulvic acids and hence its migration ability in waters and soils is increased.

Peculiarities of interaction of ions of iron (III) with associates of fulvic acids are determined as well as the composition of formed complex compounds. Iron ions react with associates of fulvic acids with a partial destruction of associates or without it depending on the ratio of concentrations of iron (III) and fulvic acids in the solution. Two types of complexes of the composition $\text{Fe}:\text{FA}^* = 1:1$ or $1:2$ are formed in the equilibrium mixture where FA^* is the associate of fulvic acids.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Колосов И. В., Инцкирвели Л. Н., Варшал Г. М. ЖНХ, 2 (1975).
2. Варшал Г. М., Велюханова Г. К., Сироткина И. С., Ярцева Р. Д. Гидрохимические материалы, т. LIX, 143—151 (1973).

УДК 543.062

Е. Д. ОЗИАШВИЛИ, К. Е. ЭСАКИЯ, И. А. АХАЛКАЛАКЕЛОВА,
М. В. МАЙСУРАДЗЕ

МЕТОД УСКОРЕННОГО АНАЛИЗА БОРИДОВ НЕКОТОРЫХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Бориды редких металлов относятся к веществам, обладающим большой твердостью, тугоплавкостью, химической стойкостью, что позволяет рассматривать их в качестве перспективного материала для различных областей техники.

Целью наших исследований являлась разработка ускоренного метода анализа боридов Ti, Zr, Hf и Eu, содержащих примеси углерода.

Предварительные опыты показали, что в случае загрязнения боридов указанных элементов углеродом они не растворяются полностью в кислотах или смесях кислот.

Классический метод переведения боридов в раствор, заключающийся в сплавлении со смесью нитрата и карбоната щелочного металла [1, 2], оказался мало пригодным для наших целей ввиду того, что наличие углерода в пробах приводит к быстрому износу платиновых тиглей.

При сплавлении проб с избытком перекиси натрия или едкого натра в железных или никелевых тиглях [3, 4] в раствор кроме боридов переходит также материал тигля (железо или никель), отделение которого усложняет ход анализа.

Метод спекания боридов со смесью углекислого бария или натрия и окисью кальция [5] также не совсем удобен, так как спекание проводится при высокой температуре (900°C) и, кроме того, необходимость кипячения раствора после выщелачивания плава для удаления углекислого газа в течение одного часа увеличивает продолжительность анализа.

При сплавлении боридов с бисульфатами щелочных металлов [6] часто получаются заниженные (на 1,5—2%) результаты по бору вследствие разбрызгивания проб во время сплавления.

Для переведения боридов Ti, Zr, Hf и Eu в раствор нами предложено сплавление с персульфатом калия. Этот метод имеет ряд преимуществ перед другими, так как прост и не требует применения специальной и дорогостоящей посуды для растворения. Кроме того, основные компоненты определяются из одной навески, одновременно можно анализировать несколько проб, что особенно важно при проведении массовых анализов.

Поскольку определению борной кислоты наиболее распространенным методом алкалометрического титрования мешает присутствие многих элементов, в том числе Ti, Eu, Hf, Zr, то необходимо предварительное отделение бора, что достигается или осаждением мешающих катионов [1—6] или добавлением комплексообразующих реагентов для их маскирования [7—8]. Основным недостатком метода осажде-

ния является опасность соосаждения борной кислоты с осадком гидроксидов, что отрицательно влияет на точность определения. Кроме того, метод осаждения сравнительно длителен и не может быть рекомендован для массовых анализов. Что касается второго метода, то, к сожалению, число веществ, которые эффективно маскируют мешающие элементы, пока невелико. Как указано в работе [9], добавление комплексообразующих реагентов к анализируемому раствору, вследствие их сильного буферного действия, усложняет ход анализа при алкалометрическом определении борной кислоты. Это подтверждается и нашими опытами.

Для отделения бора от титана, циркония, гафния и европия применяется ионообменная хроматография, имеющая ряд преимуществ перед другими методами отделения.

По данным [10], для отделения миллиграммовых количеств борной кислоты от TiO^{2+} лучшим сорбентом является катионит КУ-2.

С целью выяснения возможности отделения Ti, Hf, Eu, Zr от бора была исследована сорбция и десорбция указанных катионов на катионитах КУ-1, КУ-2×20, КУ-2×8, КРС-12 в H^+ -форме при различных условиях (рН раствора, концентрация катионов, присутствие H_2O_2 , высота слоя катионита и др.). Опыты показали, что при равных условиях сорбция титана на катионитах КУ-2×8 и КУ-2×20 зависит только от рН растворов, а сорбционная способность катионита КРС-12 увеличивается в присутствии перекиси водорода. Титан, гафний и цирконий максимально сорбируются из 0,5 н растворов, а европий — из 2,5 н растворов серной кислоты.

На рис. 1 и 2 представлена зависимость сорбции Ti и Eu от концентрации серной кислоты в растворе.

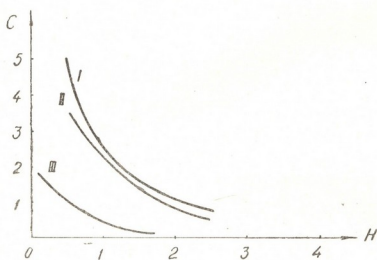


Рис. 1 Зависимость сорбции Ti на катионитах в H^+ -формах от нормальности раствора по серной кислоте. С—концентрация Ti, сорбированного на 8г ионита; H—нормальность раствора по серной кислоте; I—КУ-2×8, II—КРС-12, III—КУ-1

Результаты наших опытов показывают, что исследуемые катиониты по эффективности сорбции указанных катионов можно расположить в следующем порядке: КУ-1 < КРС-12 < КУ-2×8=КУ-2×20.

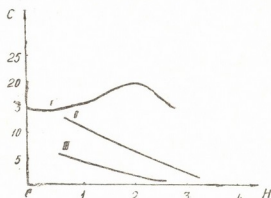
Десорбция проводилась соляной кислотой различной концентрации. Другие кислоты не изучались, так как присутствие их в больших количествах усложняет дальнейший ход анализа — комплексометрическое определение этих элементов. Оптимальной концентрацией

элюента для десорбции титана и циркония является 1н, для гафния и европия — 5—6н — раствор соляной кислоты.

В работах [1—6] титан, цирконий и гафний определяются весовым методом с применением органических осадителей. Недостатком этого метода является длительность анализа (продолжительность одного определения 18 часов). Для сокращения времени анализа нами применен комплексонометрический метод определения Hf, Ti, Zr и Eu, и отработаны условия определения их в боридах.

Условия комплексонометрического определения гафния в присутствии индикатора ксиленолового оранжевого (К. О.), описанные в литературе, разноречивы [11, 12]. Опыты, проведенные нами, показали, что удовлетворительные результаты получаются при титровании гафния в кипящем растворе 0,2н серной кислоты. Для упрощения анализа нами были использованы индикаторы ПАН и глицинтимоловый синий для косвенного комплексонометрического титрования гафния, и разработана методика его определения.

Рис. 2. Зависимость сорбции Eu на катионитах в H-формах от нормальности раствора по серной кислоте. С — концентрация Eu, сорбированного на 42 г ионитах; н — нормальность раствора по серной кислоте; I—КУ—2×20, II—КРС—12, III—КУ—1



Ход анализа: навеска боридов в количестве 50 мг сплавляется в кварцевом тигле с 50—60 кратным количеством персульфата калия в муфельной печи при 700°C в течение 1,5 часов. Плав выщелачивается дистиллированной водой и к раствору добавляется концентрированная серная кислота ($d=1,83$) в количестве 5; 5; 2мл (к боридам титана, циркония и гафния соответственно).

Раствор доводится до метки в мерной колбе емкостью 200 мл.

Из приготовленного исходного раствора для определения бора берется аликвотная часть в 50 мл и разбавляется до 100 мл в случае боридов титана и циркония, а в случае боридов европия к раствору добавляется 5—6 капель 5% раствора серной кислоты. Полученный раствор пропускается через предварительно подготовленную колонку с катионитом КУ-2×20 в H⁺-форме (высота слоя 25 см, диаметр 15 мм) со скоростью 2 мл/мин. Колонка промывается 50 мл дистиллированной воды. Промывные воды присоединяются к фильтрату и в полученном растворе определяется бор известным методом — титрованием 0,1 н раствором едкого натра в присутствии маннита и фенолфталеина как индикатора [13].

Для определения Eu берется аликвотная часть исходного раствора в количестве 25 мл, доводится водой до 100 мл, добавляется щепотка индикатора эриохрома черного Т, 5 мл буферного раствора (pH=10) и 10 мл 0,01 н раствора комплексона III. Полученный раствор перемешивается и титруется 0,01 н раствором хлористого цинка до получения сиреневой окраски.

Для определения гафния с применением К. О. берется 25 мл из исходного раствора, прибавляется 25 мл дистиллированной воды и индикатор К. О. Раствор нагревается до кипения и титруется 0,01 н раствором комплексона III до желтой окраски, устойчивой при кипячении.

Для определения гафния с применением индикатора глицинтимолового синего берется аликвотная часть исходного раствора в 25 мл, нагревается до кипения, к горячему раствору прибавляется 10 мл 0,01 н раствора комплексона III, 25 мл дистиллированной воды. Раствор охлаждается до комнатной температуры, к нему прибавляют 10 капель 0,1% спиртового раствора индикатора, гидроксида аммония (1:10) по каплям до изменения цвета от желтого до серого, и титруют 0,01 н раствором сернистой меди до получения сиреневой окраски.

Определение гафния с применением индикатора ПАН производится аналогично определению с глицинтимоловым синим, с тем отличием, что перед титрованием 0,01 н раствором сернистой меди устанавливается pH=6,5 с помощью гидроксида аммония (1:4), добавляется 0,1% спиртовый раствор индикатора ПАН и титруется до изменения окраски из желтой до слабозимой.

1 мл 0,01 н раствора комплексона III соответствует 0,00076 г европия и 0,00089 г гафния.

Для определения титана берется 20 мл исходного раствора, добавляется 5 мл 1н раствора серной кислоты, 1 мл пергидроля, 6 мл 0,1 н раствора комплексона III и разбавляется до 100 мл дистиллированной водой. Через 10 минут добавляют 6 капель 0,5% раствора К. О. и титруют 0,1 н раствором азотнокислого висмута до перехода желтой окраски в оранжевую.

Для определения циркония из исходного раствора берется аликвотная часть в 50 мл, добавляются 4,5 мл 1н раствора серной кислоты, 8 мл 0,1 н раствора комплексона III, затем раствор разбавляется до 150 мл и далее определение циркония происходит аналогично определению титана.

1 мл 0,1 н раствора комплексона III соответствует 0,0046 г циркония и 0,0024 г титана.

Время, необходимое для анализа пробы каждого бориды, 4—4,5 часа.

Результаты определения бора в указанных бориды по разработанной нами методике представлены в таблице 1. Как видно из данных таблицы, среднее стандартное отклонение определения бора для $n=5$ равно 0,25.

Таблица 1
Определение бора в бориды титана, циркония, европия и гафния после их катионообменного отделения

Определение бора в $T B_2$		Определение бора в $Zr B_2$		Определение бора в $Eu B_2$		Определение бора в $Hf B_2$	
среднее \bar{x} , в %	стандартное отклонение	среднее \bar{x} , в %	стандартное отклонение	среднее \bar{x} , в %	стандартное отклонение	среднее \bar{x} , в %	стандартное отклонение
30,32	0,25	24,47	0,30	29,40	0,17	9,02	0,13
26,26	0,17	27,63	0,15	29,50	0,13	8,67	0,12
26,15	0,10	29,50	0,15	30,25	0,30	9,74	0,15
26,36	0,12	24,47	0,15	29,18	0,15	9,77	0,20
29,96	0,08	21,20	0,35	28,73	0,15	10,19	0,25
28,00	0,14	24,56	0,30	30,31	0,25	12,60	0,30

В таблице 2 приведены результаты определения титана, циркония и европия комплексометрическим методом с применением индикаторов ксиленолового оранжевого (К. О.) и эриохрома черного Т. Средние стандартные отклонения определения титана, циркония и европия для $n=5$ равны соответственно 0,30; 0,24; 0,29.

Таблица 2

Определение Ti, Zr, Eu в бордах комплексометрическим методом

Результаты определения титана		Результаты определения циркония		Результаты определения европия	
среднее \bar{x} , в %	стандартное отклонение	среднее \bar{x} , в %	стандартное отклонение	среднее \bar{x} , в %	стандартное отклонение
68,55	0,22	77,44	0,23	67,66	0,29
61,20	0,23	77,13	0,35	67,31	0,59
67,50	0,20	79,48	0,24	65,33	0,13
64,45	0,30	76,92	0,17	64,68	0,20
64,42	0,31			65,35	0,24

Сравнительные результаты определения гафния с ксиленоловым оранжевым и с индикаторами ПАН и глицинтимоловым синим приведены в таблице 3. Как видно из данных таблицы, воспроизводимость результатов при использовании различных индикаторов примерно одинакова.

Таблица 3

Сравнительные результаты комплексометрического определения гафния в бордах гафния с применением различных индикаторов

Примененные индикаторы					
ксиленоловый оранжевый		ПАН		глицинтимоловый синий	
среднее \bar{x} , в %	стандартное отклонение	среднее \bar{x} , в %	стандартное отклонение	среднее \bar{x} , в %	стандартное отклонение
78,44	0,26	78,78	0,28	79,11	0,23
78,15	0,25	78,45	0,28	78,77	0,20
79,01	0,24	79,24	0,26	79,57	0,24

Однако необходимость титрования при кипячении, связанная с применением К. О., приводит к некоторому увеличению продолжительности анализа. По нашему мнению, при массовом анализе предпочтительнее применять индикаторы ПАН — 1-(2-пиридил-азо)-нафтол-2 и глицинтимоловый синий.

Институт стабильных изотопов
г. Тбилиси

Поступило 17.II.1975

მ. ოზიანვილი, კ. მსაბინა, ი. ახალკალაქელიძე, მ. მანისურაძე

ზოგადიეროტი პარამაგვალი ლითონის გორიდის ანალიზის დაჩქარებული მეთოდი

რ ე ზ ი უ მ ე

გარდამავალი და იშვიათმიწა ელემენტების ბორიდების ანალიზის საკითხში მოპოვებული გარკვეული მიღწევების მიუხედავად, მათი ანალიზის დაჩქარებული მეთოდის დამუშავება დღეისათვის კვლავ რჩება აქტუალურ საკითხად.

გამორკვეულია ტიტანის, ცირკონიუმის, ჰაფონიუმისა და ევროპიუმის შირბადის შემცველი ბორიდების ხსნადობა სხვადასხვა არეში და აღნიშნული ბორიდების ხსნად მდგომარეობაში გადასაყვანად მოწოდებულია შეღობა კალიუმის პერსულფატთან მაღალ ტემპერატურაზე (700°).

ბორის განსაზღვრის დროს შემცირებისა და სიზუსტის გაზრდის მიზნით, ბორისაგან Ti; Zr; Eu და Hf დასაცილებლად შესწავლილია მათი სორბცია კათიონიტების KY—1; KY—2×20, KY—2×8 და KPC—12 H—ფორმაზე სხვადასხვა პირობებში. ნაჩვენებია KY—2 ტიპის კათიონიტის უპირატესობა სხვა კათიონიტებთან შედარებით და შემუშავებულია ბორის მყავასაგან Ti, Zr, Eu და Hf-ის დაცილების ოპტიმალური პირობები.

სააღსორბციო სვეტის ზომები შემდეგია: სორბენტის ფენის სიმაღლე 25 სმ, დიამეტრი 1,5 სმ, გაფილტვრის სიჩქარე 2 მლ/წ. კათიონების მოცილების შემდეგ ბორი ისაზღვრება ალკალიმეტრულად მანიტის თანაობისას. განსაზღვრის სიზუსტე შეადგენს 2,5%. Ti და Zr განსაზღვრავად შერჩეულია უკუტიტრაციის მეთოდი Bi(NO₃)₃-ით ქსილენოლის ორანჟის თანაობისას. Eu-ის შემცველ ხსნარს ემატება კომპლექსონ III-ის ჭარბი რაოდენობა. ტუტე, გარემოს (pH=10) შექმნის შემდეგ ჭარბი კომპლექსონი III იტიტრება ZnCl₂-ის ხსნარით ერიოქრომ შავის თანაობისას. ნაჩვენებია, რომ ქსილენოლის ორანჟის თანაობისას Hf-ის კომპლექსონომეტრული გატიტრის ოპტიმალური პირობებია: გატიტრვა მდუღარე H₂SO₄-ის 0,2 ნ ხსნარში.

ანალიზის მსვლელობის გამარტივების მიზნით მოწოდებულია Hf-ის კომპლექსონომეტრული განსაზღვრისათვის კიდევ ორი ინდიკატორი „პან“ და გლიცინიმოლის ლურჯი და შემუშავებულია Hf-ის უკუტიტრაციის მეთოდიც. CuSO₄ 0,01 ნ ხსნარით pH=6,5 დროს. Hf-ის განსაზღვრის სიზუსტე სამივე ინდიკატორის გამოყენების შემთხვევაში ერთნაირია და 0,2% უდრის.

თითოეული ბორიდის ანალიზის ხანგრძლივობა აღწევს 4—4,5 საათს.

E. D. OZIASHVILI, K. E. ESAKIA, I. A. AKHALKALAKELOVA,
M. V. MAISURADZE

THE ACCELERATED METHOD OF ANALYSIS OF TRANSITIONAL METAL BORIDES

Summary

In spite of certain successes reached in the analysis of transitional and rare earth element borides, working out of an accelerated method of analysis for these substances remains an actual problem.

In this work interactions of borides of Ti, Zr, Hf, Eu with different solvents were studied and a new method for transition of the mentioned borides into dissolved state by alloying with potassium persulphate at the temperature of 700° was worked out. To increase the accuracy and to shorten time for boron determination, for its separation from cations entering the composition of borides, sorption of Ti, Zr, Hf, Eu was studied on cationites KY—1, KY-2×20, KY-2×8 and KPC—12 in the H—form under different conditions. It is shown that cationite KY-2 is most preferential in



comparison with the others and optimum conditions ($\lambda = 250 \text{ nm}$, $d = 15.5 \text{ mm}$, filtration rate 2 ml/min) for boric acid separation from Ti, Eu, Zr, Hf were determined. After cation separations boron is determined by titration with alkali in the presence of mannite. Reproduction is 0.05—0.2%.

To determine Ti, Zr back complexometric titration with $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ in the presence of the indicator xylenol orange was chosen from all available complexometric methods. An excessive amount of complexon III is added to the solution containing Eu, $\text{pH} = 10$ is created and the excess of complexon III is titrated by the solution of ZnCl_2 in the presence of the indicator-eriochrome black T.

Reproduction of determinations of Ti, Zr and Eu is 0.20—0.25%.

It is shown that for complexometric determination of hafnium with complexon III in the presence of the indicator xylenol orange, titration in the boiling solution of 0.2N H_2SO_4 was optimum one. To simplify the analysis two indicators are suggested PAN and glyciotimole blue and the method of back complexometric titration with 0.01N solution of CuSO_4 at $\text{pH} = 6.5$ is worked out. Reproduction of hafnium determination with the use of all three indicators is approximately the same and is 0.2%.

To analyse borides a sample of 0.05g is taken which after being alloyed and dissolved is diluted with water to 200 ml. Different components are determined from aliquots in the amount of 50 ml.

Time required for the analysis of samples of each boride is 4—4.5 h.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Blumental H. *Powd Metal. Bull.* 6,48 (1951)
2. Blumental H. *Powd Metal. Bull.* 6,80 (1951)
3. Кугай Л. Н. Информационное письмо Института металло-керамики и специальных сплавов АН УССР, вып. 59 (1957).
4. Кугай Л. Н. Информационное письмо Института металло-керамики и специальных сплавов АН УССР, вып. 61 (1958).
5. Кугай Л. Н., Назарчук Г. И. *Заводская лаборатория*, 37, 9, 1053, (1971).
6. Blumental H. *Analyt. Chem.* 23,992 (1951)
7. Tereshko J. W. *Analyt. Chem.*, 35, 8,157. (1963)
8. Негина В. Р., Козырева Э. А., Балашкина А. В., Чикищева А. С. *Заводская лаборатория*, 34, 3, 278 (1968).
9. Эристави Д. И., Броучек Ф. И., *Аналитические методы определения бора*. Изд. «Мецниереба», Тб., 1965, 43.
10. Эристави Д. И., Броучек Ф. И. *Сообщения АН ГССР*, 305, 565 (1963).
11. Цуття Йохе, Бунсэки Кагаку, *Japan Analyst* 1962, II, 11, 1176—1180, РЖХ 21Г83 (1963).
12. Корнилова В. И., Назарчук Г. И. *ЖАХ*, 12, 1866 (1966).
13. Васильева М. Г., Лалыкина В. М., Махарашвили Н. А., Соколова А. Л., Сойфер В. М., Цкирия Н. Г. *Анализ бора и его неорганических соединений*. Атомиздат, М., 1965, 9.

УДК 541.64

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. А. ВАСНЕВ, М. Г. КЕШЕЛАВА, В. В. КОРШАК,
 С. В. ВИНОГРАДОВА, Н. Г. БЕКАУРИ, Ц. А. ГОГУАДЗЕ

ОТНОСИТЕЛЬНАЯ РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ХЛОРАНГИДРИДОВ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В УСЛОВИЯХ АКЦЕПТОРНО-КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИЭТЕРИФИКАЦИИ

В настоящее время почти отсутствуют количественные данные о реакционной способности дигалоидангидридов дикарбоновых кислот, используемых для получения полимеров неравновесной поликонденсацией.

Учитывая научное и практическое значение таких данных, нами определена относительная реакционная способность ряда дихлорангидридов дикарбоновых кислот. Были применены два способа такой оценки. С одной стороны для дихлорангидридов находили константы γ , характеризующие их ацилирующую способность. С другой стороны, активность дихлорангидридов дикарбоновых кислот оценивали по данным ЯКР³⁵ — Cl.

Константа γ каждого из выбранных хлорангидридов была определена из сравнения его реакционной способности с реакционной способностью хлористого бензоила (стандартный хлорангидрид) по отношению к фенолу в условиях акцепторно-каталитической этерификации, осуществляемой в дихлорэтаноле при 25°. Конкурирующее ацилирование проводили в две стадии.

На первой стадии фенол реагировал со смесью двух хлорангидридов в присутствии триэтиламина. На второй стадии, после того как фенол полностью вступал в реакцию, в систему вводили диэтиламин, который связывал непрореагировавшие хлорангидридные группы. Количество полученных таким образом продуктов реакции, фенолбензоата и диэтилбензамида определяли методом газожидкостной хроматографии.

Общая схема проведения конкурирующего ацилирования может быть представлена следующим образом:

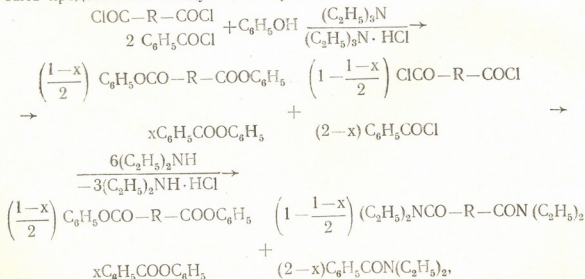


Таблица 1

Относительная реакционная способность дихлорангидридов дикарбоновых кислот в условиях акцепторно-каталитической поликонденсации в присутствии триэтилмина

Дихлорангидрид дикарбоновой кислоты	Относительная активность, $\gamma = K_{XA}^{XA} / K_{BX}^{BX}$	Частота ЯКР ²⁸ -Cl, мгц
<chem>ClOC(CH2)4COCl</chem>	13,2	—
<chem>ClOC-C6H4-SO2-C6H4-COCl</chem>	7,7	—
<chem>ClOC-C10H6-COCl</chem>	7,1	—
<chem>ClOC-C6H4-COCl</chem>	4,6	31,134
<chem>ClOC-C6H4-CO-C6H4-CCl3</chem>	4,6	30,762
<chem>ClOC-C6H4-COCl</chem>	4,4	30,258; 31,092
<chem>ClOC-C6H4-C(CF3)2-C6H4-COCl</chem>	3,3	—
<chem>ClOC-C6H4-C6H4-COCl</chem>	2,0	29,680; 29,900
<chem>ClOC-C6H4-O-C6H4-COCl</chem>	1,5	29,870
<chem>ClOC-C6H4-C(CH3)2-C6H4-COCl</chem>	1,2	—
<chem>C6H5COCl</chem>	(1,0)	29,918
<chem>ClOC-C6H4-C6H4-COCl</chem>	0,89	29,885
<chem>ClOC-C6H2Cl4-COCl</chem>	0,076	31,524; 31,608

где x — число молей фенола, вступившего в реакцию с хлористым бензоилом; R — см. табл. 1.

Расчет константы γ проводили по уравнению, аналогичному уравнению Беста-Штрайхмана [1].

$$\gamma = \frac{k^{xA}}{k^{bX}} = \frac{\lg[b]/[b_0]}{\lg[a]/[a_0]}$$

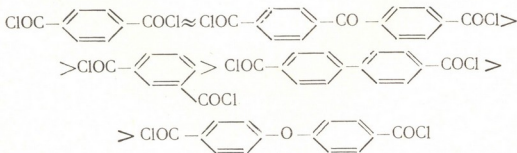
где k^{xA} и k^{bX} — константы скорости реакции конкурирующего ацилирования соответственно сравниваемого хлорангирида и хлористого бензоила с фенолом в присутствии триэтиламина, a_0 и a — начальные и конечные концентрации стандартного хлорангирида (моль/л); b_0 и b — начальные и конечные концентрации, сравниваемого дихлорангирида (моль/л).

Полученные данные приведены в табл. 1.

По второму способу активность дихлорангиридов оценивали по данным ЯКР³⁵ — Cl. Из данных литературы известно, что изменение частоты ЯКР³⁵ — Cl хлорангиридов карбоновых кислот зависит от индукционных свойств заместителей [2].

Нами методом ЯКР³⁵ — Cl были определены частоты атома хлора в группе — COCl для некоторых дихлорангиридов ароматических дикарбоновых кислот*. Найденные частоты, приведенные в табл. 1, дают возможность заключить, что в условиях акцепторно-каталитической этерификации реакционная способность исследуемых хлорангиридов возрастает с увеличением частоты ЯКР³⁵ — Cl — COCl группы. Однако для некоторых приведенных в таблице хлорангиридов подобная зависимость между γ и ЯКР³⁵ — Cl нарушается. К таким соединениям относятся, например, дихлорангириды тетрахлортерефталевой и терефталевой кислот. В этом случае частота атома хлора группы — COCl дихлорангирида тетрахлортерефталевой кислоты больше, чем у хлорангирида терефталевой кислоты, тогда как в условиях акцепторно-каталитической этерификации активность хлорангирида терефталевой кислоты приблизительно в 60 раз больше активности хлорангирида тетрахлортерефталевой кислоты. Это, по-видимому, обусловлено действием стерического эффекта орто-заместителей в молекуле хлорангирида тетрахлортерефталевой кислоты. Вышеприведенное показывает, что метод ЯКР³⁵ — Cl для оценки активности целесообразно использовать лишь для хлорангиридов, не имеющих заместителей в орто-положении к группам — COCl.

В соответствии с данными ЯКР³⁵ — Cl и результатами конкурирующего ацилирования дихлорангириды можно расположить в следующий ряд по убыванию активности:



Представлялось интересным установить влияние относительных реакционных способностей хлорангиридов дикарбоновых кислот на

* Работа выполнена совместно с группой ЯКР ИНЭОС АН СССР.

некоторые закономерности акцепторно-каталитической полиэтерификации, в частности, установить зависимость величины молекулярного веса и выхода полимеров от строения исходных соединений и температуры проведения реакции.

В качестве исходных соединений нами были выбраны четыре хлорангидрида дикарбоновых кислот, которые отличались своей реакционной способностью (табл. 2).

Таблица 2

Результаты акцепторно—каталитической поликонденсации бис—(4-окси-3-хлорфенил)—2,2-пропана (дихлордиана) с дихлорангидридами дикарбоновых кислот в присутствии триэтиламина в дихлорэтано

	Дихлорангидриды дикарбоновых кислот	г	Оптимальная температура, °С (концентрация дихлордиана, 0,2 моль/л)		Выход полиарилата, %	η _{sp} ²⁵ в тетрагидрофуране (0,5% раств., 25°)	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$ (светорас-сеяние в хлороформе)
			30	—10			
а	<chem>ClOC-C6H4-COCl</chem>	4,6	30 —10	98 97	4,48 4,08	221000/520 167000/390	
б	<chem>ClOC-C6H3(COCl)-COCl</chem>	4,4	30 —10	98 98	1,60 1,30	169000/400 11500/270	
в	<chem>ClOC-C6H4-C6H4-COCl</chem>	2,0	30 —10	95 96	0,92 0,95	20000/40 30000/50	
г	<chem>ClOC-C6H4-O-C6H4-COCl</chem>	1,5	30 —10	92 91	0,84 0,99	29000/50	

Поликонденсацию указанных хлорангидридов и бис-(4-окси-3-хлорфенил)-2,2-пропана (дихлордиана) проводили в дихлорэтано в присутствии триэтиламина в температурном интервале от —40° до +80°.

Полученные результаты приведены на рис. 1 и в табл. 2. Из них видно, что зависимость молекулярного веса полиарилатов на основе хлорангидридов различных дикарбоновых кислот от температуры реакции носит полиэкстремальный характер. Следует отметить, что ранее такой характер зависимости молекулярного веса полимеров от температуры реакции был обнаружен для полиарилатов из хлорангидрида терефталевой кислоты и различных бисфенолов [3, 4]. Полученные нами результаты указывают на то, что увеличение реакционной способности хлорангидридов приводит к увеличению молекулярного веса полиарилатов (табл. 2).

Строение хлорангидридов дикарбоновых кислот и температура поликонденсации (в выбранном интервале) практически не влияют на выход полимеров.

Все использованные соединения были получены и очищены по описанным методикам; их константы соответствовали данным литературы [5—7].

Конкурирующее ацилирование проводили в термостатируемой ячейке при $25 \pm 0,10^\circ\text{C}$. К раствору хлористого бензоила и исследуемого дихлорангидрида дикарбоновой кислоты в 5 мл дихлорэтана при перемешивании быстро добавляли 5 мл раствора фенола и триэтиламина в дихлорэтано. Начальные концентрации фенола, дихлорангидрида и триэтиламина — 0,4 моль/л, хлористого бензоила — 0,8 моль/л. Через 1 час в реакционную смесь добавляли 3 мл (0,029 моля) диэтиламина и перемешивание продолжали еще 15 минут. Затем реакционную смесь разбавляли н-гексаном (общий объем — 25 мл) и анализировали на хроматографе «Цвет-4». Условия анализа: газ-носитель — гелий, колонка — 1 м, насадка — 20% апиезона «L» на тефлоне, температура 210°C . По хроматограмме находили отношение высоты пика

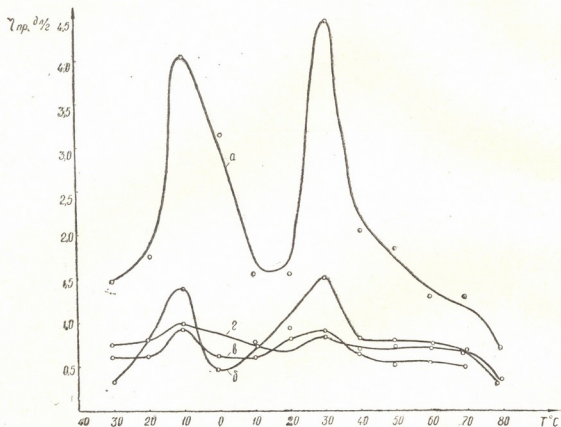


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости полиарилатов ($\eta_{\text{пр}}^{25}$) от температуры поликонденсации (T). Обозначения кривых соответствуют обозначениям дихлорангидридов в таблице 2

фенилбензоата (фб) к высоте пика диэтилбензамида (дэба) и по калибровочной кривой «фб/дэба — конверсия фенола в фенилбензоат, (%)» находили количество фенола, вступившего в реакцию с хлористым бензоилом. Суммарная конверсия хлористого бензола в реакции с фенолом и диэтиламином близка к 100%. Каждый опыт проводили 2—3 раза, воспроизводимость результатов 23% абс.

Спектры ЯКР³⁵—С1 для дихлорангидридов были сняты на импульсном спектрометре ЯКР ИС-2 при 77°K .

Поликонденсацию на основе дихлорангидридов дикарбоновых кислот и бис-(4-окси-3-хлорфенил)-2,2-пропана (дихлордиана) проводили в дихлорэтано в присутствии триэтиламина при следующей последовательности введения мономеров в реакцию: бисфенол, триэтиламин, ди-

ხლორანგიდრი. Концентрация дихлорангирида и бисфенола — 0,2 моль/л; триэтиламина — 0,4 моль/л. Продолжительность реакции 1 час.

На основании изложенного выше материала можно заключить, что неравновесной поликонденсацией дихлорангидридов дикарбоновых кислот и дихлордиана были получены полиэфиры различного молекулярного веса. Установлена зависимость величины молекулярного веса и выхода полимеров от строения исходных соединений и температуры проведения реакции. Установлено влияние относительных активностей хлорангидридов дикарбоновых кислот на некоторые закономерности акцепторно-каталитической этерификации. Методом конкурирующего акцепторно-каталитического ацилирования и ЯКР-спектрометрии определены относительные активности некоторых хлорангидридов дикарбоновых кислот.

Найдено, что увеличение активности хлорангидридов приводит к росту молекулярного веса полиарилатов, получаемых акцепторно-каталитической полиэтерификацией.

Институт элементоорганических соединений АН СССР.
Грузинский политехнический институт им. В. И. Ленина.

Поступило 5.VII.1974

ვ. ვასნევი, ვ. კეშელავა, ვ. კორშაკი, ს. ვინოგრადოვა, ნ. ბეკაური, ტ. გოგუაძე
დიკარბონმჟავების ქლორანჰიდრიდების ფარდობითი რეაქციის უნარიანობა
აკცეპტორულ-კატალიზური პოლიეთერიფიკაციის პირობებში

რ ე ზ ი მ ე

ფენოლის კონკურირებადი აცილირების მეთოდით, დიკარბომჟავების ქლორანჰიდრიდებითა და ქლორიანი ბენზოილით (რეაგენტების ფუნქციონალური ჯგუფების თანაფარდობა 1: 2: 2 მოლი) დიქლორეთანში 25° ტემპერატურაზე ტრიეთილამინის თანაობისას, განსაზღვრულია 12 ქლორანჰიდრიდის ფარდობითი აქტივობა. მიღებული შედეგები შედარებულია ЯКР³⁵-Cl სისწირებთან, რომლებიც ნაპოვნია ზოგიერთი ქლორანჰიდრიდებისათვის.

გაკეთებულია დასკვნა, რომ ЯКР³⁵-Cl მეთოდის გამოყენება მიზანშეწონილია ისეთი ქლორანჰიდრიდების ფარდობით აქტივობათა განსაზღვრისათვის, რომლებსაც COCl ჯგუფების მიმართ ორთო-მდგომარეობაში ჩამნაცვლებლები არ გააჩნიათ. ტერე—და იზოფტალის მჟავების ქლორანჰიდრიდებისა და 4,4' დიფენილის და 4,4' დიფენილოქსიდისა და დიკარბომჟავებისა და ბის (4-ოქსი-3 ქლორფენილ)-2,2-პროპანის დიქლორეთანში ტრიეთილამინის თანაობისას აქცეპტორულ-კატალიზური პოლიეთერიფიკაციის მაგალითზე ნაჩვენებია, რომ დიკარბომჟავების ქლორანჰიდრიდების ფარდობითი აქტივობის გაზრდა იწვევს პოლიარილატების მოლეკულური წონის გაზრდას.

V. A. VASNEV, M. G. KESHELAVA, V. V. KORSHAK,
S. V. VINOGRADOVA, N. K. BEKAURI, Ts. A. GOGUADZE

RELATIVE REACTION ABILITY OF CHLORANHYDRIDES OF DICARBONIC ACIDS UNDER CONDITIONS OF ACCEPTOR-CATALYTIC POLYESTERIFICATION

Summary

Relative activities of 12 chloranhydrides were determined by the method of competing acetylation of phenol by chloranhydride of dicarbo-

acid and benzoyl chloride (the ratio of the functional groups of reagents was 1:2:2 mole) in the presence of triethylamine in dichloroethane at 25°C. The obtained results are compared with frequencies of $\text{NCR}^{35}\text{-Cl}$, found for some chloranhydrides. A conclusion is made that the method $\text{NCR}^{35}\text{-Cl}$ is expedient to use for estimations of activities of chloranhydrides which have no substituents in the ortho-position with respect to COCl groups. It is shown on the example of acceptor-catalytic polyesterification of chloranhydrides of tere- and isophthalic acids, 4,4'-diphenyl- and 4,4'-diphenyloxide of dicarbonic acids with bis (4-oxi-3-chlorophenyl)-2,2-propane in the presence of triethylamine in dichloroethane that an increase of activity of chloranhydrides leads to an increase of the molecular weight of polyarilates.

ՀՈՅՈՑՆԵՐԻՆ — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Штрайхман Г. А. Журнал прикладной химии, 32, 673 (1953).
2. Неймишева А. А., Семин Г. К., Бабушкина Г. А., Кнунянц И. А. ДАН СССР, 173, 585 (1967).
3. Виноградова С. В., Васнев В. А., Коршак В. В., Васильев А. В., Дубровина Л. В. Высокомолек. соед., A13, 770 (1971).
4. Коршак В. В., Васнев В. А., Виноградова С. В., Васильев А. В. Высокомолек. соед. A16, 502 (1974).
5. Серенсон У., Кемпбел Т. Препаративные методы химии полимеров. Изд. ИЛ, М., 1963.
6. Шнел Г. Химия и физика поликарбонатов. Изд. «Химия», М., 1967.
7. Коршак В. В., Виноградова С. В. Неравновесная поликонденсация, Изд. «Наука», М., 1972.

УДК 661.8.097.332

Г. О. ЧИВАДЗЕ, З. В. КОБАЛАДЗЕ, Х. И. АРЕШИДЗЕ

ГИДРИРОВАНИЕ ХЛОПКОВОГО МАСЛА В РАСТВОРАХ НА СМЕШАННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

В наших предыдущих работах [1, 2] реакцию гидрирования масел осуществляли на смешанных катализаторах при сравнительно высоких температурах 180—220°C. При этом процесс гидрирования масел сопровождался различными нежелательными побочными реакциями. С целью их устранения гидрирование жидких жиров было проведено в растворителях, что позволило снизить температуру реакции.

В связи с тем, что в последнее время большое внимание уделяется экстракции масел из сырья растворителями, определенный интерес представляет изучение реакции гидрирования хлопкового масла в растворителях.

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния малых добавок металлов (Pt, Pd, Cr), различных растворителей, отношения количества масла к количеству растворителя, а также давления водорода на активность, селективность и кинетику реакции гидрирования.

Опыты по гидрированию хлопкового масла проводили на установке проточного типа в реакторе из нержавеющей стали с внутренним диаметром 20 мм.

Катализаторы готовились обработкой гумбрина растворами солей, как это описано в работе [1].

Исследование процесса гидрогенизации хлопкового масла проводилось на катализаторах, состав которых представлен в таблице 1.

Таблица 1

Состав и свойства катализаторов

Катализатор	Содержание активной фазы катализатора	Удельная поверхность, м ² /г	Кэфф. механической прочности, кг/мм	Применяемые соли
1	Ni—6%, Cu—2%	78	2,6	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O
2	Ni—6%, Cu—2%, Cr—2%	71	2,5	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O, Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O
3	Ni—6%, Cu—2%, Pd—0,15%	76	2,6	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O, PdCl ₂
4	Pd—1%	80	2,4	PdCl ₂
5	Ni—6%, Cu—2%, Pt—0,2%	76	2,5	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O, H ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O
6	Ni—6%, Cu—2%			Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O

1—5 катализаторы, приготовленные на основе гумбрина,

6— на асканглине

Удельная поверхность катализаторов определялась хроматографическим методом по аргону [3] после восстановления.

Для гидрогенизации использовали рафинированное хлопковое масло с иодным числом 108—110 и кислотным — 0,8. Гидрирование проводили электролитическим водородом.

Для характеристики продуктов гидрогенизации определялись иодные числа, температура плавления, кислотное число, твердость по Каминскому, жирно-кислотный состав — хроматографически, а содержание транс-изомеров — на спектрометре UR-20.

Ранее было показано [4], что скорость реакции гидрирования хлопкового масла повышается с увеличением выхода избыточного водорода от 50 до 200 мл/мин, а дальнейшее его увеличение практически не влияет на скорость реакции. Поэтому в данной работе исследование проводили при постоянной скорости водорода, равной 200 мл/мин.

Гидрирование проводили в присутствии следующих растворителей: этанола, ацетона, н. гексана, циклогексана, смеси н. алканов состава C_5-C_8 и концентрата нафтенов с изопарафинами с температурой кипения 30—85°C. Смесь н. алканов получена в результате денормализации низкооктанового бензина [5], а концентрат нафтенов — обработкой тиомочевинной [6].

Для выявления наиболее активного катализатора изучали зависимость глубины насыщения хлопкового масла водородом от времени контакта с катализатором при температуре процесса 90°C, давлении водорода 2 ати и соотношении этанол:масло=1:1 (рис. 1).

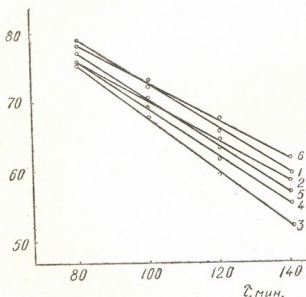


Рис. 1 Зависимость иодного числа (н. ч.) саломаса от времени контакта ($T=90^{\circ}C$, $P_{H_2}=2$ ати). Цифры 1—6 соответствуют номерам катализаторов в таблице 1

Как видно из рис. 1, катализаторы по активности близки друг другу. Наиболее активными оказались катализаторы 3 и 4.

На катализаторе 3 исследовано влияние температуры на скорость гидрирования. Скорость (К) вычислялась по [7]. Полученные результаты представлены на рис. 2.

Данные убедительно показывают, что с повышением температуры реакции гидрогенизации скорость реакции увеличивается до определенного предела, а затем незначительно снижается. Исследование зависимости скорости реакции от температуры показало, что для каждого растворителя существует определенная температура, при которой ско-

рость гидрирования достигает максимума, что, вероятно, вызвано парциальным давлением паров растворителя.

Для того, чтобы экспериментально подтвердить это предположение, были поставлены опыты в присутствии катализатора 3 в пределах температур 70—110° и при объемной скорости 0,70 час.⁻¹ с учетом парциального давления этанола (табл. 2).

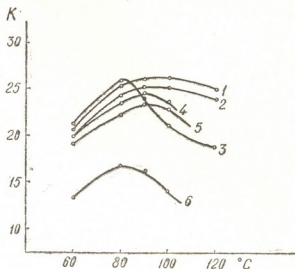


Рис. 2 Зависимость скорости гидрирования хлопкового масла от температуры на катализаторе 3. Растворители: 1. н. алканы, 2. нафтены, 3. н. гексан, 4. этанол, 5. циклогексан, 6. ацетон

Полученные результаты показывают, что с увеличением температуры иодное число саломаса уменьшается от 83,4 до 50,2, а температура плавления увеличивается от 29,6 до 42,5°.

Таблица 2

Влияние температуры на степень насыщения масла с учетом парциального давления растворителя—этанола

Температура опыта, °С	Объемная скорость смеси, час. ⁻¹	Давление водорода, ати	Иодное число саломаса	Температура плавления саломаса, °С
70	0,7	1,5	83,4	29,6
80	"	2,0	75,6	32,3
90	"	2,6	70,0	34,2
100	"	3,5	63,6	37,9
110	"	4,5	50,2	42,5

Как видно из таблицы 2, с повышением температуры гидрирования наблюдается пропорциональное уменьшение иодного числа, что дает основание предполагать, что максимум скорости гидрирования (рис. 2) связан с парциальным давлением растворителя.

Различная скорость гидрирования хлопкового масла с применением того или иного растворителя связана, по-видимому, с неодинаковой растворимостью и различной адсорбционной способностью растворителя на поверхности катализатора, что может повлиять на энергию связи реагирующих компонентов.

Изучение зависимости глубины гидрирования хлопкового масла от времени его контакта с катализатором (рис. 1) показало, что в указанных условиях наблюдается линейная зависимость иодного числа от времени контакта. Это указывает на то, что процесс насыщения масла описывается кинетическим уравнением нулевого порядка по неопредельному соединению [7].

Удельная поверхность катализаторов определялась хроматографическим методом по аргону [3] после восстановления.

Для гидрогенизации использовали рафинированное хлопковое масло с iodным числом 108—110 и кислотным — 0,8. Гидрирование проводили электролитическим водородом.

Для характеристики продуктов гидрогенизации определялись iodные числа, температура плавления, кислотное число, твердость по Каминскому, жирно-кислотный состав — хроматографически, а содержание транс-изомеров — на спектрометре UR-20.

Ранее было показано [4], что скорость реакции гидрирования хлопкового масла повышается с увеличением выхода избыточного водорода от 50 до 200 мл/мин, а дальнейшее его увеличение практически не влияет на скорость реакции. Поэтому в данной работе исследование проводили при постоянной скорости водорода, равной 200 мл/мин.

Гидрирование проводили в присутствии следующих растворителей: этанола, ацетона, н. гексана, циклогексана, смеси н. алканов состава C_5 — C_8 и концентрата нафтенов с изопарафинами с температурой кипения 30—85°C. Смесь н. алканов получена в результате денормализации низкооктанового бензина [5], а концентрат нафтенов — обработкой тиомочевинной [6].

Для выявления наиболее активного катализатора изучали зависимость глубины насыщения хлопкового масла водородом от времени контакта с катализатором при температуре процесса 90°C, давлении водорода 2 ати и соотношении этанол:масло=1:1 (рис. 1).

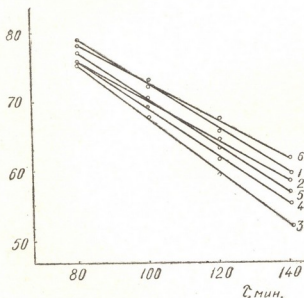


Рис. 1 Зависимость iodного числа (и. ч.) саломаса от времени контакта ($T=90^{\circ}\text{C}$, $P_{H_2}=2$ ати). Цифры 1—6 соответствуют номерам катализаторов в таблице 1

Как видно из рис. 1, катализаторы по активности близки друг другу. Наиболее активными оказались катализаторы 3 и 4.

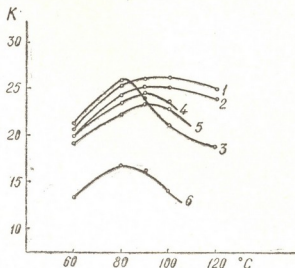
На катализаторе 3 исследовано влияние температуры на скорость гидрирования. Скорость (K) вычислялась по [7]. Полученные результаты представлены на рис. 2.

Данные убедительно показывают, что с повышением температуры реакции гидрогенизации скорость реакции увеличивается до определенного предела, а затем незначительно снижается. Исследование зависимости скорости реакции от температуры показало, что для каждого растворителя существует определенная температура, при которой ско-

рость гидрирования достигает максимума, что, вероятно, вызвано парциальным давлением паров растворителя.

Для того, чтобы экспериментально подтвердить это предположение, были поставлены опыты в присутствии катализатора 3 в пределах температур 70—110° и при объемной скорости 0,70 час⁻¹ с учетом парциального давления этанола (табл. 2).

Рис. 2 Зависимость скорости гидрирования хлопкового масла от температуры на катализаторе 3. Растворители: 1. н. алканы, 2. нафты, 3. н. гексан, 4. этанол, 5. циклогексан, 6. ацетон



Полученные результаты показывают, что с увеличением температуры иодное число саломаса уменьшается от 83,4 до 50,2, а температура плавления увеличивается от 29,6 до 42,5°.

Таблица 2

Влияние температуры на степень насыщения масла с учетом парциального давления растворителя—этанол

Температура опыта, °C	Объемная скоростьmiscеллы, час ⁻¹	Давление водорода, ати	Иодное число саломаса	Температура плавления саломаса, °C
70	0,7	1,5	83,4	29,6
80	"	2,0	75,6	32,3
90	"	2,6	70,0	34,2
100	"	3,5	63,6	37,9
110	"	4,5	50,2	42,5

Как видно из таблицы 2, с повышением температуры гидрирования наблюдается пропорциональное уменьшение иодного числа, что дает основание предполагать, что максимум скорости гидрирования (рис. 2) связан с парциальным давлением растворителя.

Различная скорость гидрирования хлопкового масла с применением того или иного растворителя связана, по-видимому, с неодинаковой растворимостью и различной адсорбционной способностью растворителя на поверхности катализатора, что может повлиять на энергию связи реагирующих компонентов.

Изучение зависимости глубины гидрирования хлопкового масла от времени его контакта с катализатором (рис. 1) показало, что в указанных условиях наблюдается линейная зависимость иодного числа от времени контакта. Это указывает на то, что процесс насыщения масла описывается кинетическим уравнением нулевого порядка по непердельному соединению [7].



Зависимость логарифма скорости реакции от обратной температуры при давлении 1 ати в интервале температур 60—90° имеет также прямолинейный характер (рис. 3). Поэтому кажущаяся энергия активации рассчитывалась графическим методом.

Кажущаяся энергия активации при гидрировании хлопкового масла в смеси н. алканов в зависимости от взятого катализатора составляет 3,2—5,0 ккал/моль.

В интервале 1—6 ати с применением в качестве растворителя смеси н. алканов исследовалось влияние давления водорода на процесс гидрирования масла (табл. 3).

Из данных таблицы 3 видно, что при одинаковых условиях проведения процесса с увеличением давления водорода до 4 ати показатель селективности повышается до 0,92. Что касается скорости реакции, то с повышением давления водорода до 6 ати глубина насыщения масла увеличивается и скорость реакции возрастает пропорционально увеличению давления водорода (рис. 4).

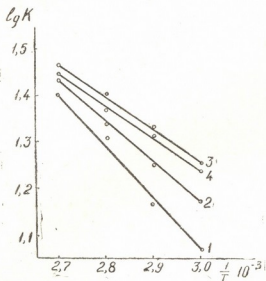


Рис. 3 Зависимость логарифма скорости реакции от обратной температуры. Цифры 1—4 соответствуют номерам катализаторов

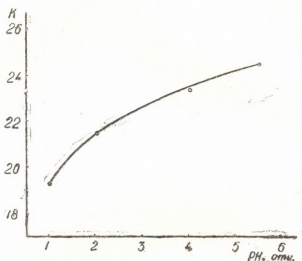


Рис. 4 Зависимость скорости гидрирования от давления водорода на катализаторе 3. V=0,75 час⁻¹, T=100°С.

Линейный ход зависимости скорости реакции с увеличением давления (рис. 4), по-видимому, указывает на первый порядок реакции по водороду. Эти данные говорят о том, что повышение давления водорода приводит к увеличению его концентрации в жидкой фазе и ускорению диффузии водорода через слой жидкости к поверхности катализатора [7].

С повышением давления водорода в саломасе уменьшается содержание транс-кислот с 31,6 до 26,6 и одновременно с этим снижается твердость саломаса от 180 до 140 (табл. 3).

Изучение зависимости глубины насыщения хлопкового масла от объемной скорости подачи мисцеллы, когда в качестве растворителя применялась смесь н. алканов, показало, что при постоянной температуре (100°) и давлении водорода (1 ати) с увеличением скорости подачи селективность процесса несколько увеличивается (табл. 3).

Изучено влияние соотношения масла и растворителя (смесь н. алканов) на скорость реакции и селективность процесса. Результаты опытов, представленные в таблице 4, показывают, что с увеличением содер-

Гидрирование хлопкового масла на катализаторе 3. Отношение
масло:растворитель (смесь н. алканов) = 1:1

Температура опыта, °С	Объемная ско- рость, час ⁻¹	Давление во- дорода ати	Иодное число	Температура плавления	Кислотное число	Твердость	Жирнокислотный состав, %			Показатель селективности	Содержание транс кислот	К
							Л	ОЛ	Н			
60	0,75	1	83,5	28,5	0,8	120	31,8	35,6	34,6	0,83	26,1	14,7
70	"	1	79,0	29,3	0,8	140	27,1	38,9	34,0	0,86	26,9	17,2
80	"	1	77,3	31,5	1,1	160	25,4	42,0	32,6	0,86	27,8	18,1
90	"	1	76,6	32,6	1,2	180	22,2	43,5	34,3	0,91	30,0	18,5
100	"	1	76,2	33,0	1,3	180	20,2	44,8	35,0	0,87	31,6	18,7
120	"	1	77,4	33,8	1,4	190	20,9	45,0	35,1	0,86	34,2	18,1
100	0,95	1	81,2	31,2	1,1	160	21,8	45,5	33,7	0,92	30,9	21,6
100	1,20	1	86,6	30,3	1,0	130	20,3	45,1	34,6	0,92	2,6	21,9
100	1,52	1	91,3	29,2	1,0	90	22,0	43,7	34,3	0,95	28,4	22,5
100	0,75	2	71,4	34,5	1,2	180	19,0	45,2	30,7	0,89	29,6	21,5
100	"	4	68,0	36,0	1,1	160	16,8	45,7	37,5	0,92	28,1	23,3
100	"	6	65,8	36,8	1,3	140	15,5	45,0	37,6	0,87	26,6	24,5

Таблица 4

Влияние содержания масла в мисцелле на степень насыщения.
Растворитель—смесь н. алканов. Катализатор 3. Объемная
скорость мисцеллы—0,65 час⁻¹, P_{H₂}=2 ати

Тем-ра опыта, °С	Концентра- ция масла в мисцелле	Иодное чис- ло саломаса	Темп-ра плавления саломаса, °С	Жирнокислотный состав, %			Селектив- ность	К
				Л	ОЛ	Н		
100	80	79,9	30,5	36,0	35,5	28,5	0,73	20,0
100	70	76,8	31,8	29,6	41,0	21,4	0,76	23,5
100	60	72,6	32,0	19,9	46,4	33,7	0,81	24,9
100	50	70,1	34,6	17,7	47,7	34,6	0,86	26,6
100	40	72,2	32,6	18,8	44,0	37,2	0,79	25,2
100	30	73,0	31,8	19,5	42,5	38,0	0,71	24,6
100	20	75,4	31,0	21,3	38,9	39,8	0,68	23,1

жания масла до 50% скорость реакции повышается, а при дальнейшем увеличении ее — снижается.

В зависимости от содержания масла в мисцелле изменяется жирно-кислотный состав. Уменьшается содержание глицеридов линолевой (Л) и увеличивается количество глицеридов олеиновой (ОЛ) кислоты. Содержание глицеридов насыщенных кислот (Н) в саломасе возрастает незначительно.

В зависимости от содержания масла в мисцелле меняется селективность процесса. Увеличение содержания масла выше 50% приводит к снижению степени селективности и достигает максимума (0,86) при соотношении масла и смеси н.алканов=1:1. Также отрицательно влияет на селективность и уменьшение концентрации масла.



Исследование показало, что наилучшим является никель-медь-палладиевый катализатор. Максимальная скорость реакции гидрирования хлопкового масла достигается, когда в качестве растворителя применяется смесь н. алканов.

На основании полученных данных разработаны оптимальные условия гидрирования хлопкового масла.

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

Поступило 18.XI.1974

ბ. ჩივაძე, ზ. კობალაძე, ძრ. არეშიძე

გაზის ზეთის ჰიდრირება გამხსნელებში შერეულ კატალიზატორებზე

რ ე ზ ი მ ე

შესწავლილია ნიკელ-სპილენძის შერეული კატალიზატორები, დაფენილი გუმბრინზე—პლადიუმის, პლატინის და ქრომის დანამატებით გამზის ზეთის ჰიდრირების რეაქციაში.

გამოკვლეულია სხვადასხვა კლასის გამხსნელისა და წყალბადის წნევის გავლენა კატალიზატორების აქტივობაზე, სელექტიურობასა და რეაქციის კინეტიკაზე.

შესწავლილი ექვსი კატალიზატორიდან ყველაზე აქტიურად არის მიჩნეული Ni—6%; Cu—2%, Pd—0. 15% და 91% გუმბრინის შემცველი კატალიზატორი.

ტემპერატურის გავლენის დამოკიდებულების შესწავლამ რეაქციის სიჩქარეზე გვიჩვენა, რომ ყოველი გამხსნელისათვის (ეთანოლი, აცეტონი, ნ. ჰექსანი, ციკლოპექსანი, ნ. ალკანების ნარევი შედგენილობით C₅—C₈ და ნაფტენების კონცენტრატი დუდილის ტემპერატურით 30—85°) არსებობს გარკვეული ტემპერატურა, რომელზედაც ჰიდრირების რეაქციის სიჩქარე აღწევს მაქსიმუმს, რაც დამოკიდებულია გამხსნელის პარციალურ წნევაზე.

აქტივაციის მოჩვენებითი ენერგია ზეთის ჰიდრირებისას ნ. ალკანების ნარევიში კატალიზატორის მიხედვით იცვლება 3,2—5,0 კკალ/მოლ ფარგლებში.

წყალბადის წნევის გაზრდით 1-დან 4 ატმ-მდე იზრდება სელექტიურობის მაჩვენებელი, ხოლო რეაქციის სიჩქარე იზრდება წყალბადის წნევის პროპორციულად, რაც აიხსნება წყალბადის კონცენტრაციის გაზრდით თხევად ფაზაში.

შესწავლილია ზეთისა და გამხსნელის შეფარდების გავლენა (ნ. ალკანების ნარევი) ჰიდრირების რეაქციის სიჩქარეზე და პროცესის სელექტიურობაზე.

ნაჩვენებია, რომ ზეთის რაოდენობის გაზრდით 50%-მდე იზრდება რეაქციის სიჩქარე. ამავე პირობებში სელექტიურობის მაჩვენებელიც აღწევს მაქსიმუმს.

G. O. CHIVADZE, Z. V. KOBALADZE, Kh. I. ARESHIDZE
**HYDROGENATION OF COTTON SEED
OIL ON MIXED CATALYSTS IN DISSOLVENTS**

Summary

In this paper the results of studies of mixed nickel—copper catalysts on gumbrine with additions of Pt, Pd and Cr in the reaction of cotton seed oil hydrogenation are given.



The effect of different dissolvents, of hydrogen pressure and the amounts of oil and dissolvent, on activity, selectivity and kinetics of hydrogenation was also studied.

Of the six studied catalysts most active was the catalyst: Ni-6%, Cu-2%, Pd-0.15% and gumbrine—91%.

Studies of the influence of temperature on the reaction rate have shown that there is a certain temperature for each dissolvent (ethanol, acetone, n. hexane, cyclohexane, mixture of n. alkanes of the composition C_5-C_8 and the concentrate of naphthenes b. t. 30—85°C) at which the rate of hydrogenation reaches its maximum, that is related with the partial pressure of the dissolvent.

Apparent energy of activation at oil hydrogenation in the mixture of n. alkanes is 3.2—5.0 kcal/mole depending on the catalyst.

Selectivity is increased with an increase of hydrogen pressure from 1 to 4 atm, while the rate of hydrogenation reaction is increased proportionally to pressure rise, that may be explained by an increase of hydrogen concentration in the liquid phase and by acceleration of its diffusion.

It is shown that with an increase of oil content up to 50% the reaction rate is increased. Under the same conditions the maximum of selectivity index is reached as well.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Арешидзе Х. И., Чивадзе Г. О., Балахишвили Л. И., Хахелидзе В. В., Чхеидзе Л. З., Кобаладзе З. В. Сообщения АН ГССР, 68, 1, 73 (1972).
2. Арешидзе Х. И., Чивадзе Г. О., Кобаладзе З. В., Сокольский Д. В., Орлов В. К. Масло-жировая промышленность, 3, 20 (1973).
3. Буянова Н. С., Гудкова Г. Б., Карнаухова А. П. Кинетика и катализ, 6, 1085 (1965).
4. Нечаев Н. А., Голодов Ф. Г., Сокольский Д. В., Аденов К. А., Чивадзе Г. О. Химия и химическая технология. Мин. высшего и среднего специального образования Каз. ССР, вып. 6, 47 (1967).
5. Арешидзе Х. И., Чивадзе Г. О. Изв. Ясского политехнического института (Румыния), 3—4, 269 (1968).
6. Арешидзе Х. И., Чивадзе Г. О. Нефтехимия, 4, 518 (1963).
7. Сокольский Д. В. Гидрирование в растворах. Алма-Ата, Изд. АН Каз. ССР, 1962.



УДК 541.64:678.674

Г. С. КОЛЕСНИКОВ, О. В. СМЕРНОВА, Ш. А. САМСОНИЯ,
В. О. АНАНИАШВИЛИ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИЭФИРОКАРБОНАТОВ НА ОСНОВЕ ФОСГЕНА, ДИМЕТИЛДИАНА И ДИХЛОРАНГИДРИДА ИЗОФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

Поликарбонаты привлекают внимание комплексом ценных свойств, поэтому их модификация, с целью улучшения некоторых из них, имеет практический интерес. В данной работе изложены результаты исследования в области синтеза полиэфирокарбонатов.

Нами изучены оптимальные условия проведения поликонденсации на границе двух несмешивающихся жидкостей — 2,2-ди-(4-окси, 3-метилфенил) пропана (диметилдиан), фосгена и дихлорангидрида изофталевой кислоты (ДХИК). Диметилдиан привлекает внимание своим строением. Наличие групп CH_3 в орто-положении к группе OH должно влиять на физико-механические свойства полученных на его основе смешанных поликарбонатов. Изучена термостабильность и стойкость к термическому окислению синтезированных полиэфиров.

Диметилдиан получали и очищали по методике [1, 2]; продукт характеризовался $T. пл. = 136-137^\circ$ (по данным литературы [2] $T. пл. = 136^\circ$), $T. пл. ДХИК 41-42^\circ$ (по данным литературы [3] $T. пл. = 42-43^\circ$). В качестве катализатора применялся свежеперегранный триэтиламин. Методика поликонденсации описана в работе [4]. Вязкость определяли в тетрахлорэтаноле при 20° для растворов с концентрацией 0,5 г/100 мл.

При изучении зависимости выхода полимера от избытка смеси дихлорангидридов в реакционной системе эти величины подсчитывали, исходя из взятого количества дифенола в исходной реакционной смеси.

Стойкость полиэфирокарбонатов к термоокислительной деструкции и термостабильность изучали после их однократного переосаждения из раствора в тетрахлорэтаноле метиловым спиртом; термоокислительную деструкцию изучали в статических условиях на приборе Шляпникова и Миллера, а термостабильность определяли методом термогравиметрии на дериватографе марки «МОМ».

Для установления оптимального количества щелочи, при котором можно получить максимальный выход полимера и полимер наиболее высокого молекулярного веса, был проведен синтез смешанных полиэфиров при различном содержании щелочи ($NaOH$) в системе для следующих мольных соотношений фосген : ДХИК = 20:80, 50:50 и 80:20.

Известно, что избыток щелочи способствует прекращению роста цепи, поэтому установление оптимального количества добавляемой щелочи представляет практический интерес.

Во всех опытах соотношение дифенола к смеси дихлорангидридов было равномолярным; концентрация дифенола 0,44 мол/л; соотношение водно-щелочной и органической фаз 1:1 (по объему 10 мл.)

Из рисунка 1 видно, что при применении щелочи в количестве, равном 140% от теоретически необходимого, удельная вязкость полимера при мольном соотношении фосген : ДХИК = 80:20 достигает максимума; при мольном соотношении 50:50 удельная вязкость возрастает при увеличении щелочи до 160%, а при мольном соотношении 20:80 — до 180%. Выходы возрастают при увеличении количества щелочи до 180%, до 140—180% и до 160—180% соответственно. Дальнейшее увеличение количества щелочи приводит к уменьшению выхода и удельной вязкости. Таким образом, с увеличением содержания фосгена в исходной смеси дихлорангидридов уменьшается оптимальное количество щелочи (рис. 2), что объясняется каталитическим влиянием аминов на ход поликонденсации [2].

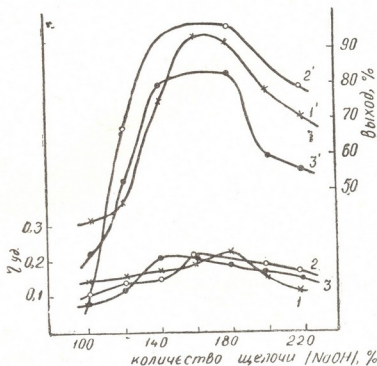


Рис. 1. Зависимость выхода и удельной вязкости полиэфирокарбоната на основе фосгена, 2,2-ди-(4-окси-3-метилфенил) пропана и дихлорангидрида изофталевой кислоты от количества щелочи (NaOH, % от теоретически необходимого). Мольное соотношение фосген : ДХИК 1—20:80, 2—50:50, 3—80:20. 1, 2 и 3—удельная вязкость переосажденного полимера, 1', 2' и 3'—выход переосажденного полимера. Опыты проводили в присутствии катализатора

Для изучения влияния соотношения между дифенолом и смесью дихлорангидридов на ход синтеза полиэфирокарбонатов для каждой серии полиэфирокарбонатов брали образцы одного определенного состава, в частности, полиэфирокарбонаты, полученные из равномолярных смесей дихлорангидридов.

Опыты проводили при постоянном объеме фаз; количество дифенола в опытах оставляли постоянным, меняли количество смеси дихлорангидридов; соответственно менялось и количество щелочи так, чтобы в реакционной системе избыток щелочи, по отношению к смеси дихлорангидридов, не изменялся. Поликонденсацию проводили при оптимальных избытках щелочи, найденных ранее для каждого полиэфирокарбоната. Объем каждой из фаз во всех случаях составлял 10 мл. В каче-

стве органического растворителя применяли четыреххлористый углерод. Растворы приготавливали с концентрацией 0,44 мол/л; едкий натр вводился в раствор в количестве 180% от теоретически необходимого. Результаты приведены в таблице 1.

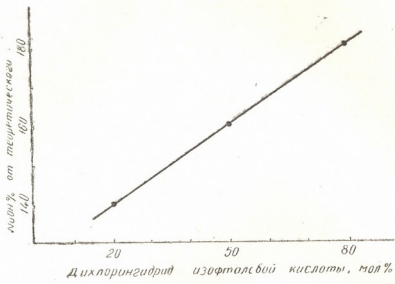


Рис. 2. Зависимость оптимального количества щелочи от содержания дихлорангидрида изофталевой кислоты в исходной смеси дихлорангидридов для полиэфиракарбоната на основе фосгена, 2,2-ди-(4-окси-3-метилфенил) пропана и ДХИК

Таблица 1

Зависимость выхода и удельной вязкости полиэфиракарбоната на основе фосгена, 2,2-ди-(4-окси-3-метилфенил) пропана и ДХИК от соотношения— смесь дихлорангидридов : дифенол*

Мольное соотношение; смесь дихлорангидридов:дифенол	В ы х о д, %		η уд. пересаженного полимера
	непересаженного	пересаженного	
0,6:1,0	87	47	0,07
0,8:1,0	86	88	0,14
1,0:1,0	100	93	0,22
1,1:1,0	100	100	0,16
1,2:1,0	100	100	0,11
1,4:1,0	100	100	0,10
1,6:1,0	100	87	0,08

* Опыты проводили в присутствии катализатора (триэтиламин, 1—3 вес. % от дифенола).

Из таблицы видно, что при равномолярном соотношении компонентов в реакционной смеси достигается наибольший выход и молекулярный вес полиэфира.

Изучена термоокислительная деструкция полиэфиракарбонатов. Термоокисление проводили при жестких условиях: температура — 300° и давление 500 мм рт. ст. Известно, что для поликарбонатов температура начала окисления при давлении кислорода 500 мм рт. ст. равна 250° [5]. Результаты испытаний показаны на рис. 3.

Как видно из рисунка 3, смешанные полиэфиры на основе диметилдиана обладают сравнительно более высокой стойкостью к окисле-

нию при повышенных температурах, чем гомополикарбонат на основе диметилдиана. Таким образом, введение полиарилатных звеньев в цепь поликарбоната на основе диметилдиана способствует повышению его стойкости к термическому воздействию кислорода. Сравнение стойкости к термоокислению модифицированных поликарбонатов, полученных на основе диметилдиана, фосгена и ДХИК (рис. 3) и на основе диметилдиана, фосгена и дихлорангидрида терефталовой кислоты (ДХТК) [2], показало, что, как и в случае полиэфиракарбонатов на основе диана [6], введение остатков ДХИК придает поликарбонату более высокую стойкость к термическому окислению, чем введение остатков ДХТК. Так как фталевые кислоты отличаются друг от друга только взаимным расположением карбоксильных групп, то, по-видимому, причина наблюдаемого явления связана со строением самих кислот.

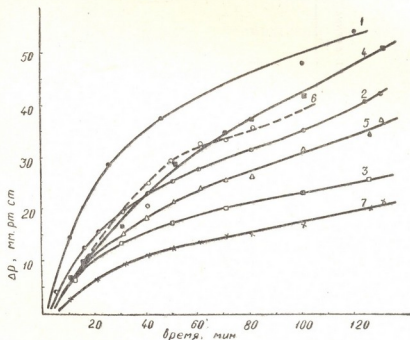


Рис. 3. Данные о термоокислительной деструкции полиэфиракарбонатов на основе 2,2-ди-(4-окси, 3-метилфенил)-пропана, фосгена и ДХИК при 300° и давлении кислорода 500 мм рт. ст. Полиэфиракарбонат, полученный при мольном соотношении фосген:ДХИК—1—100:0, 2—80:20, 3—60:40, 4—50:50, 5—40:60, 6—20—80, 7—0:100

Термостабильность поликарбонатов изучали методом термогравиметрии при скорости нагревания 300° в час. Испытания проводили на воздухе. Результаты испытаний приведены на рис. 4.

Из рис. 4 видно, что введение остатков изофталевой кислоты в цепь поликарбоната почти не влияет на термостабильность последнего. Такая же картина наблюдается и для полиэфиракарбонатов на основе диметилдиана и ДХИК (2). Причиной этого является то, что разница между термостабильностью полиарилата и поликарбоната на основе диметилдиана — невелика. Соответственно, термостабильность у синтезированных смешанных полиэфиров такого же порядка, что и у гомополимеров (рис. 4).

Интересной особенностью сополимеров на основе диметилдиана является то, что в определенном интервале температур наблюдается замедление скорости окисления (рис. 4, 5, кривые 2), что у поликарбонатов на основе диана отсутствует (рис. 5, кривая 1).

Известно [7], что термическая деструкция поликарбонатов и полиарилатов на основе диана осуществляется в результате отрыва метильных групп и разрыва сложноэфирных связей. Так как метильных групп в диметилдиане содержится больше, чем в диане, то относи-

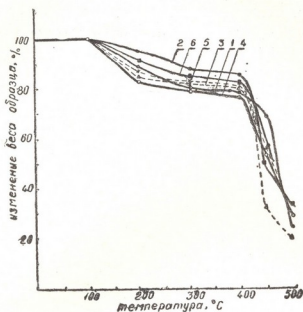


Рис. 4. Термостабильность полиэфирокарбонатов на основе диметилдиана, фосгена и ДХИК. 1—поликарбонат из диметилдиана; 2—полиарилат из диметилдиана и ДХИК; полиэфирокарбонат, полученный при мольном соотношении фосген : ДХИК = 3—80:20, 4—60:40, 5—40:60, 6—20:80

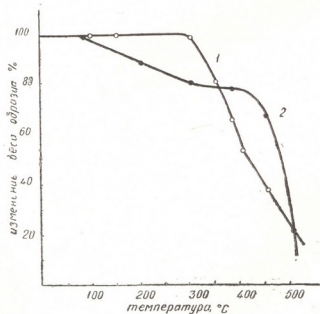
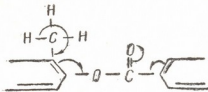


Рис. 5. Термостабильность поликарбонатов: 1—поликарбонат на основе диана, 2—поликарбонат на основе диметилдиана

тельная скорость отрыва метильных групп в поликарбонате на основе диметилдиана будет больше, следовательно, будет больше и потеря в весе в начальной стадии деструкции. В то же время, наличие CH_3 -групп в орто-положении к сложноэфирным группам в полимере, по-видимому, способствует тому, что в определенном интервале температур в процес-

«се деструкции замедляется скорость разрыва сложноэфирных связей. Можно с достаточной степенью достоверности полагать, что метильные группы в орто-положении могут экранировать поликарбонатные группы.

Кроме того, известно [8], что термостабильность вещества меняется в зависимости от изменения силы сопряжения в молекуле. По-видимому, наличие CH_3 -групп в орто-положении к сложноэфирным группам в полимере вызывает изменение силы сопряжения по следующей схеме:



Благодаря этому, стабильность к термическому воздействию сложноэфирных групп увеличивается.

Тбилисский государственный университет

Поступило 27.1.1975

ბ. კოლესნიკოვი, ო. სვიროვა, შ. სამსონია, ვ. ანანიაშვილი

ფოსგენის, დიეთილდიაზისა და იზოფტალის მჟავას დიქლორანჰიდრიდის ბაზაზე სინთეზირებული პოლიეთერკარბონატების სინთეზის ოპტიმალური პირობები. სინთეზირებული პოლიკარბონატებისათვის შესწავლილია თერმოქანგვიით დესტრუქცია და თერმოსტაბილობა.

რ ე ზ ი მ ე

შესწავლილია 2,2-დი-(4-ოქსი, 3-მეთილფენილ) პროპანის, ფოსგენისა და იზოფტალის მჟავას დიქლორანჰიდრიდის ბაზაზე მიღებული პოლიეთერკარბონატების სინთეზის ოპტიმალური პირობები. სინთეზირებული პოლიკარბონატებისათვის შესწავლილია თერმოქანგვიით დესტრუქცია და თერმოსტაბილობა.

დიქლორანჰიდრიდების საწყისი ნარევის—ფოსგენ: იზოფტალის მჟავას დიქლორანჰიდრიდი = 80:20 ბაზაზე სინთეზირებული პოლიეთერკარბონატის ხვედრითი სიბლანტე აღწევს მაქსიმუმს, როცა ტუტე აღებულია 140%-ის რაოდენობით თეორიულად შესაძლებლიდან; დიქლორანჰიდრიდების შეფარდების დროს 50:50, მაქსიმალური ხვედრითი სიბლანტე მიიღება ტუტის 160%-ით გაზრდით, ხოლო როდესაც ფარდობა—ფოსგენ: იზოფტალის მჟავას დიქლორანჰიდრიდი = 20:80, ტუტის ოპტიმალური რაოდენობა ტოლია 180% თეორიულად შესაძლებლიდან. გამოსავალი იზრდება შესაბამისად ტუტის 180%, 140–180% და 160–180%-ით გაზრდის შემთხვევაში.

ნაჩვენებია, რომ იზოფტალის მჟავას დიქლორანჰიდრიდის რაოდენობის გაზრდა დიქლორანჰიდრიდების საწყის ნარევეში 20%-მდე მკვეთრად ზრდის შერეული პოლიეთერების მედეგობას თერმული ზემოქმედების მიმართ შესაბამის პომოპოლიმერთან შედარებით. აღნიშნული ფაქტი საშუალებას იძლევა შემოვიფარგლოთ არომატული მჟავას დიქლორანჰიდრიდის მცირე რაოდენობით, რაც თავის მხრივ ხელს უწყობს პოლიკარბონატების ძირითადი თვისებების შენარჩუნებას.

შერეული პოლიკარბონატების თერმომედეგობის შესწავლამ აჩვენა, რომ იზოფტალის მჟავას ნაშთის ჩართვა პოლიკარბონატის ჯაჭვში თითქმის არავითარ გავლენას არ ახდენს მის თერმომედეგობაზე.

G. S. KOLESNIKOV, O. V. SMIRNOVA, Sh. A. SAMSONIA,
V. O. ANANIASHVILI

STUDIES OF POLYETHERCARBONATES ON THE BASE OF
PHOSGENE, DIMETHYLDIAN AND DICHLORANHYDRIDE
OF ISOPHTHALIC ACID

Summary

Optimum conditions of polycondensation have been studied on the interphase with the use of 2, 2-di-(4-oxy, 3-methyl-phenyl) propane, phosgene and dichloranhydride of isophthalic acid. Thermal stability and resistance to thermal oxidizing destruction of synthesized polyethercarbonates have been studied.

When alkali is used in the amount equal to 140% of the theoretically required one the specific viscosity of the polymer at the molar ratio phosgene:DCIA=80:20 reaches the maximum in the initial mixture of dichloranhydrides; when the molar ratio is 50:50 at an increase of the alkali, the specific viscosity is increased to 160% and at the molar ratio 20:80 to 180%. Yields are increased at an increase of the alkali amounts to 180%, to 140—180% and to 160—180% respectively.

It is shown that the resistance to the thermal effect of copolymers in comparison with the corresponding homopolycarbonate is sharply increased already at introduction of 20% of dichloranhydride of isophthalic acid in the initial mixture of dichloranhydrides. That permits to limit oneself by small additions of dichloranhydride of isophthalic acid and thus to preserve valuable properties of polycarbonate at its modification.

Studies of thermal stability of mixed polycarbonates have shown that introduction of residues of isophthalic acid into the chain of polycarbonate almost does not affect the latter thermal stability.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Смирнова О. В., Эль Саид Али Хасан, Лосев И. П., Колесников Г. С. Высокомолекулярные соединения, 7, 3 (1965).
2. Колесников Г. С., Смирнова О. В., Самсония Ш. А., Жиренчина К. А. Высокомолекулярные соединения, 10 А, 1 (1968).
3. Reindel F., Siegel F. Ber., 56, 7 (1923).
4. Колесников Г. С., Смирнова О. В., Самсония Ш. А. Высокомолекулярные соединения, 9 А, 5 (1967).
5. Нейман М.Б., Коварская Л. М., Язвикова М. П., Сиднев А. И., Акутин М. С. Высокомолекулярные соединения, 3, 4 (1961).
6. Колесников Г. С., Смирнова О. В., Самсония Ш. А., Мохамед Саид Мухи. Высокомолекулярные соединения, 9А, 7 (1967).
7. Старение и стабилизация полимеров, М., Изд. АН СССР, 1954.
8. Лаврушин В. Ф. Доклады АН СССР, 86, 2 (1952).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.669

В. С. ГОЛУБЕВ, В. Д. ЭРИСТАВИ, Н. Г. МАХАРОБЛИШВИЛИ

О ДИНАМИКЕ ОСАДОЧНОЙ СОРБЦИИ ПО ГИДРОЛИТИЧЕСКОМУ МЕХАНИЗМУ В СТАЦИОНАРНОЙ СТАДИИ

Ранее [1] найдено решение задачи динамики осадочной сорбции, протекающей по гидролитическому механизму, в нестационарной стадии. В результате растворения осадка гидроокиси металла, образованной при понижении кислотности хроматографируемого раствора, взаимодействующего с сорбентом, происходит непрерывное концентрирование раствора на подвижном физико-химическом барьере (по рН) по данному металлу. Если образование осадка происходит из начально ненасыщенного раствора, то концентрация раствора C на подвижном барьере растет в зависимости от времени по закону:

$$C = C_0 \left(1 + \beta \frac{v}{u} t \right), \quad (1)$$

где C_0 — исходная концентрация хроматографируемого раствора; t — время; u и v — скорость движения раствора и барьера; β — константа скорости образования осадка.

Однако рост концентрации раствора на барьере не беспредельно и прекращается к моменту времени τ , когда концентрация раствора становится равной C_n . Длительность нестационарной стадии осадкообразования, как следует из (1), при $C = C_n$ равна:

$$\tau = \frac{u(C_n - C_0)}{\beta v C_0} \approx \frac{u C_n}{\beta v C_0} \quad (2)$$

(если $C_0 \ll C_n$ — концентрация насыщенного раствора);

При $t > \tau$ (в стадии осадкообразования, условно называемой нами квазистационарной) раствор становится насыщенным и позади барьера, так что растворение предварительно осажденного металла в некоторой области движущегося осадка уже не происходит.

Рассмотренная нами [1] нестационарная и охарактеризованная здесь квазистационарная стадии осадкообразования отсутствуют, если раствор на входе в хроматографическую колонку насыщен. Выпадение осадка начинается сразу при поступлении раствора в колонку, причем растворение осадка уже не происходит. Обсудим этот случай.

Динамика образования осадка гидроокиси металла в колонке характеризуется уравнением материального баланса металла в растворе:

$$\frac{\partial q}{\partial t} + \frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial x} - D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = 0 \quad (3)$$

и уравнением кинетики реакции осаждения

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \beta(C - C_n) \quad (4)$$

в уравнениях (3) и (4) x — расстояние вдоль хроматографической колонки, C и q — концентрация хроматографируемого вещества в растворе и осадке (в г на см³ колонки), u — линейная скорость потока, D — коэффициент конвективной диффузии.

Будем искать решение системы дифференциальных уравнений (3), (4) при следующих условиях.

На подвижном физико-химическом барьере, т. е. при $x=vt$ концентрация раствора постоянна:

$$c(vt, t) = C_0 \quad (4a)$$

Начальные условия:

$$C(x, 0) = C(\infty, t) = 0, \quad q(x, 0) = q(\infty, t) = 0 \quad (5)$$

Рассмотрим два случая: 1) $D=0$, 2) $D \neq 0$.

Для получения аналитических решений задачи будем считать, что при $x > vt$ $C_n = \text{const}$ ($C_n \neq f(x, t)$).

1) Подставляя (4) в (3) при $D=0$ и вводя подстановку $\bar{C} = C_n - C$, получим:

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial t} + u \frac{\partial \bar{C}}{\partial x} + \beta \bar{C} = 0 \quad (6)$$

Будем искать решение уравнения (6) в форме $\bar{C} = a\eta(\lambda)$, $\lambda = x - vt$ (a — постоянная). Подставляя $\lambda(\eta)$ в уравнение (6), имеем:

$$(u-v) \frac{d\eta}{d\lambda} + \beta\eta = 0 \quad (7)$$

или после интегрирования:

$$\bar{C} = a\eta(\lambda) = C_n - a\eta = C_n - \eta_0 \exp \left[- \frac{\beta(x-vt)}{u-v} \right], \quad (8)$$

где η_0 — постоянная интегрирования. Принимая в (8), в соответствии с (4) $x=vt$ и $C=C_0$, найдем $\eta_0 = C_n - C_0$.

Подставляя в (8) это значение η_0 , получим:

$$C = C_n - (C_n - C_0) \exp \left[- \frac{\beta(x-vt)}{u-v} \right] \quad (9)$$

Решение (9) справедливо при значениях x от vt до ut (от физико-химического барьера до фронта проникновения жидкости в колонку). При $x > ut$ $C = 0$, $q = 0$. Это выражение совпадает с условием (5). При $0 < x < vt$, как указывалось выше, $C = C_0$.

Концентрация q металла в осадке определяется путем подстановки в (4) вместо C его значения из (9) и интегрирования по t в пределах от $q=0$, $t = \frac{x}{u}$ до q, t , что дает:

$$q = (C_0 - C_n) \left(\frac{u}{v} - 1 \right) \left\{ \exp \left[- \frac{\beta(x-vt)}{u-v} \right] - \exp \left(- \frac{\beta x}{u} \right) \right\} \quad (10)$$

При $x < vt$ выпадение вещества в осадок не происходит, так как по предположению исходный раствор насыщен. Поэтому распределение концентраций q в области $0 < x < vt$ получается из (10) при подстановке туда $t = \frac{x}{v}$:

$$q = (C_0 - C_n) \left(\frac{u}{v} - 1 \right) \left[1 - \exp \left(- \frac{\beta x}{u} \right) \right] \quad (11)$$

На рис. 1 показано распределение концентрации образующегося осадка вдоль колонки для разного времени.

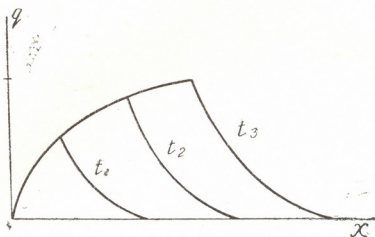


Рис. 1. Распределение концентрации гидроокиси металла в колонке для разного времени в стационарной стадии.

Из уравнений (10) и (11) следует, что максимальная концентрация металла в осадке наблюдается на барьере и растет со временем по закону:

$$q_{\max} = (C_0 - C_n) \left(\frac{u}{v} - 1 \right) \left[1 - \exp \left(- \frac{\beta vt}{u} \right) \right] \quad (12)$$

Величина q_{\max} при $t \rightarrow \infty$ достигает предельного значения $(C_0 - C_n) \left(\frac{u}{v} - 1 \right)$, зависящего от пересыщения раствора на барьере и соотношения скоростей движения раствора и барьера.

2) Решение задачи с учетом конвективной диффузии находится аналогично. Подставляя (4) в (3) и вводя подстановку $\bar{C} = C_n - C$, имеем:

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial t} + u \frac{\partial \bar{C}}{\partial x} + \beta \bar{C} - D \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial x^2} = 0 \quad (13)$$

Решение уравнения (13) ищем в форме $\bar{C} = \eta(a\lambda)$, $\lambda = x - vt$ (a — постоянная). Подставляя $\eta(a\lambda)$ в уравнение (13), получаем:

$$\frac{d^2 \bar{C}}{d\lambda^2} - m \frac{d\bar{C}}{d\lambda} - n \bar{C} = 0, \quad (14)$$

где

$$m = \frac{u - v}{D}, \quad n = \frac{\beta}{D}.$$

Решая уравнение (14) с учетом условий (4), (5), находим:

$$C = C_n + (C_0 - C_n) \exp[-r(x - vt)], \quad (15)$$

где

$$r = -\frac{m}{2} + \sqrt{\frac{m^2}{4} + n}.$$

Концентрация q металла в осадке определяется путем подстановки в (4) вместо C его значения из (15) и интегрирования по t в пределах от $t=0$, $q=0$ до q , t , что дает:

$$q = \frac{\beta(C_0 - C_n)}{rv} \{ \exp[-r(x - vt)] - \exp(-rx) \}. \quad (16)$$

При $x < vt$ отложение металла не происходит, так как по предположению исходный раствор насыщен. Поэтому распределение концентраций q в области $0 < x < vt$ получается из (16) при подстановке туда

$$t = \frac{x}{v}:$$

$$q = \frac{\beta(C_0 - C_n)}{rv} [1 - \exp(-rx)]. \quad (17)$$

Из уравнений (16) и (17) следует, что максимальная концентрация осаждаемого металла наблюдается на барьере и растет со временем по закону:

$$q_{\max} = \frac{\beta(C_0 - C_n)}{rv} \left[1 - \exp\left(-\frac{rvt}{u}\right) \right] \quad (18)$$

3. გოლუბაძე, ვ. ერისთავი, ნ. მახარაძე-ლიპინი

სტაციონარულ სტადიაში ჰიდროლიზური მექანიზმით დალექვითი სორბციის
დინამიკის შესახებ

რ ე ზ ი შ ე

მეტალთა უმრავლესობის დალექვითი სორბცია ანიონიტებზე მიმდინარეობს ჰიდროლიზური მექანიზმით, როდესაც pH-ის გაზრდისას ქრომატოგრაფირებულ ხსნარში წარმოიქმნება მეტალის ჰიდროქანგის ნალექი, რომელიც მაგრდება ანიონიტზე. დროის განმავლობაში ნალექის წინა ზონა გადაინაცვლებს ხსნარის დინების მიმართულებით, წყალბადიონებთან ერთად, რომლებიც მოძრავი ფიზიკურ-ქიმიური ბარიერის როლს ასრულებს. ბარიერის წინ ხდება მეტალის დალექვა.

ნალექის წარმოქმნის დინამიკა ხსნარიდან, რომელიც ქრომატოგრაფირებულ სვეტში შესვლისას გავრეხულია მეტალით, ხასიათდება მეტალის მატერიალური ბალანსისა და pH-ის მიხედვით მოძრავი ბარიერის წინა არეში მისი დალექვის კინეტიკის დიფერენციალურ განტოლებათა სისტემით.

მიღებულია თეორიული განტოლებები, რომლებიც ახასიათებენ სვეტში გახსნილ და დალექილ მეტალის განაწილებას ჰიდროდინამიკური დისპერსიის გარეშე და მისი მხედველობაში მიღებით. დასაქეტი მეტალის მაქსიმალური კონცენტრაცია პროპორციულია ბარიერზე ხსნარის ზენაჯერობისა და ნაკადის სიჩქარის ფარდობისა ბარიერის გადაადგილების სიჩქარესთან.

ON DYNAMICS OF PRECIPITATION SORPTION BY
HYDROLYTIC MECHANISM IN STATIONARY STAGE

Summary

Precipitation sorption of a number of metals proceeds by hydrolytic mechanism on anionites when at an increase of pH precipitate of metal hydroxide attaching to a sorbent is formed in the chromatographed solution. In time the front zone of precipitate is shifted towards the direction of the solution together with the front of hydrogen ions, which plays the role of a mobile physico-chemical barrier. Precipitation of the metal takes place in front of the barrier.

Dynamics of precipitate formation from the solution, which is saturated with respect of the metal at the entrance to the chromatographic column, is characterized by a set of differential equations of the material balance of the kinetics of its precipitation in the region in front of the mobile barrier over pH.

Theoretical equations characterizing the distribution of the dissolved and precipitated metal in the column were obtained both neglecting hydrodynamical dispersion and taking it into account. Maximum concentration of precipitated metal is proportional to supersaturation of the solution at the barrier and to the ratio of the flow velocity to that of the barrier motion.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Голубев В. С., Эристави В. Д., Махароблишвили Н. Г. Сообщения АН СССР, т. 80, 1, 109—112 (1975).

ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 541.128

Р. В. ШЕКЛАШВИЛИ, Л. И. ГВАСАЛИЯ

КИНЕТИКА ПРОЦЕССА КОНВЕРСИИ ОКИСИ УГЛЕРОДА ВОДЯНЫМ ПАРОМ НА ПОЛИКОМПОНЕНТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Для установления оптимальных параметров процесса конверсии окиси углерода водяным паром



большое значение имеет изучение кинетики процесса. Вопросу изучения кинетики данного процесса на различных катализаторах при атмосферном и повышенных давлениях посвящены работы [1—6], в которых установлены основные кинетические закономерности процесса.

Результаты этих исследований значительно отличаются друг от друга и их обобщение хотя бы для нескольких типов катализаторов затруднено. Следует отметить, что большинство исследований проведено на средне- и высокотемпературных катализаторах. Так как за последнее время большое внимание уделяется разработке и внедрению низкотемпературных катализаторов, изучение кинетики процесса конверсии СО на низкотемпературном поликомпонентном катализаторе (ПКК) имеет важное значение.

Исследование кинетики процесса конверсии СО на низкотемпературном поликомпонентном катализаторе проведено на проточной установке, работающей при атмосферном давлении. Выбор проточного метода обусловлен его простотой и надежностью.

Скорость реакции рассчитывалась по формуле:

$$\omega = - \frac{dc}{d\tau} = \frac{[\text{CO}_0] \alpha \cdot T \cdot R_{\text{под}} \cdot 760}{\mu \cdot 273 \cdot 3600 \cdot P \cdot V} \text{ см}^3/\text{см}^3 \text{ кат. сек.} \quad (2)$$

где $[\text{CO}_0]$ — концентрация СО в исходном газе, в долях единицы; α — степень превращения, в долях единицы; $R_{\text{под}}$ — скорость подачи сухого газа, $\text{см}^3/\text{час}$; V — объем катализатора, см^3 ; T — температура реакционной зоны, $^{\circ}\text{K}$; P — атмосферное давление, мм рт. ст.; μ — доля свободного объема катализатора, равная 0,5.

Согласно рекомендации Борескова [5], скорость реакции конверсии СО можно описать уравнением:

$$- \frac{dc}{d\tau} = K_1[\text{CO}]^m[\text{H}_2\text{O}]^n[\text{H}_2]^q[\text{CO}_2]^r - K_2[\text{CO}]^m_1[\text{H}_2\text{O}]^n_1[\text{H}_2]^q_1[\text{CO}_2]^r_1, \quad (3)$$

где K_1 и K_2 — константы скорости прямой и обратной реакции, m , n , q , r , — порядок реакции по отдельным компонентам. $[\text{CO}]$, $[\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{H}_2]$, $[\text{CO}_2]$ — текущие концентрации компонентов. После преобразования уравнения (3) следует:

$$- \frac{dc}{d\tau} = K_1[\text{CO}_0]^z(1-\alpha)^n(a-\alpha)^q(b+\alpha)^q(d+\alpha)^r M(\alpha), \quad (4)$$

где α — степень превращения; $[CO_0]$ — начальная концентрация окиси углерода; a, b, d , — отношения начальных концентраций H_2O, H_2 и CO_2 к начальной концентрации окиси углерода; z — суммарный порядок реакции, $z=m+n+q+r$;
 $M(\alpha)$ — множитель, учитывающий обратную реакцию

$$M(\alpha) = \left[1 - K_p \frac{(b+\alpha)(d+\alpha)}{(1-\alpha)(a-\alpha)} \right]. \quad (5)$$

Исследование проведено при температуре 250°C. Размер зерен катализатора 2—3 мм.

Порядок реакции по какому-либо компоненту определяется на основании опытов, в которых изменяется концентрация данного компонента при неизменных концентрациях остальных компонентов [7]. Тогда при одинаковых степенях превращения справедливо равенство:

$$\frac{\omega_1}{\omega_2} = \left(\frac{C_1}{C_2} \right)^n, \quad (6)$$

где ω_1 и ω_2 — скорости реакции, C_1 и C_2 концентрации исследуемого компонента.

Логарифмируя уравнение (6), можно определить порядок реакции по данному компоненту:

$$n = \frac{\lg \omega_1 - \lg \omega_2}{\lg C_1 - \lg C_2} \quad (7)$$

Так как при указанном методе измеряется непосредственно скорость реакции, то, зная ее величину при различных начальных концентрациях CO, H_2O, H_2, CO_2 , можно определить порядок реакции по отдельным компонентам m, n, q, z , а также суммарный порядок реакции z .

Данные о зависимости скорости реакции от степени превращения при различных начальных концентрациях компонентов приведены в таблице 1 и на рисунках 1 и 2. При этом каждое значение является средним из 5—6 определений.

Почти во всех работах указано, что порядок реакции по водяному пару равняется нулю. Это можно объяснить тем, что в процессе конвер-

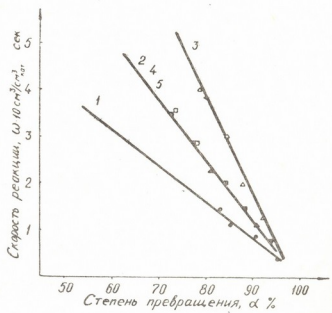


Рис. 1. Зависимость скорости реакции от степени превращения: 1. 6,4% $CO, 43,6\% N_2, 50\% H_2O$. 2. 12% $CO, 38\% N_2, 50\% H_2O$. 3. 20% $CO, 30\% N_2, 10\% H_2O$. 4. 12% $CO, 15\% H_2, 24\% N_2, 50\% H_2O$. 5. 12% $CO, 29\% H_2, 9\% N_2, 50\% H_2O$

версии CO парциальное давление водяного пара на много превышает стехеометрически нужное количество. Поэтому влияние водяного па-

Зависимость скорости реакции от степени превращения при 250°C

Объемная скорость W час ⁻¹	Степень превращения $\alpha\%$	Скорость реакции ω см ³ /см ³ кат. сек	Константа скорости K_1 сек ⁻¹	Объемная скорость W час ⁻¹	Степень превращения $\alpha\%$	Скорость реакции ω см ³ /см ³ кат. сек	Константа скорости K_1 сек ⁻¹
С м е с ь :				С м е с ь :			
6,4% CO; 43,6% N ₂ ; 50% H ₂ O				12% CO; 38% N ₂ ; 50% H ₂ O			
400	95,06	0,0432	2,6093	400	93,51	0,0740	2,4707
700	91,03	0,0919	2,8004	700	90,21	0,1146	2,4695
1060	85,37	0,1120	2,0380	1060	84,82	0,1793	2,4611
1400	82,72	0,1461	2,2037	1400	80,92	0,2318	2,4432
С м е с ь :				С м е с ь :			
20% CO; 30% N ₂ ; 50% H ₂ O				25,6% CO; 5% CO ₂ ; 19,4% H ₂ ; 50% H ₂ O			
400	92,19	0,1219	2,3730	400	88,35	0,1979	2,4669
700	87,60	0,1920	2,297	700	81,45	0,3158	2,3773
1060	83,72	0,2949	2,5437	1060	75,62	0,4488	2,5061
1400	78,25	0,3901	2,5301	1400	70,23	0,5510	2,4215
С м е с ь :				С м е с ь :			
24% CO; 9,5% CO ₂ ; 16,5% H ₂ ; 50% H ₂ O				12% CO; 15% H ₂ ; 24% N ₂ ; 50% H ₂ O			
425	85,92	0,1924	2,1931	630	87,90	0,1462	2,4254
840	77,45	0,3445	2,4080	980	84,22	0,2073	2,5050
1220	70,73	0,4341	2,3505	1480	78,23	0,2909	2,4288
1680	65,30	0,5890	2,4979	1960	73,50	0,3624	2,4407
С м е с ь :							
12% CO; 23% H ₂ ; 9% N ₂ ; 50% H ₂ O							
660	88,05	0,1447	2,3715				
980	84,06	0,2022	2,4639				
1880	77,65	0,2862	2,3624				
1960	73,15	0,3571	2,3810				

ра на скорость реакции нами не изучено и порядок реакции по H₂O приняли равным нулю.

Начальная концентрация окиси углерода изменялась от 6,4 до 20% и оказалось, что порядок реакции по окиси углерода $m=1$.

Начальная концентрация водорода изменялась от 15 до 30% и скорость реакции при одинаковых начальных концентрациях CO и степенях превращения не изменялась. Следовательно, порядок реакции по водороду $q=0$.

Начальная концентрация углекислоты изменялась от 5,6 до 20% и порядок реакции по CO₂ для газовых смесей с содержанием CO₂ до 15% оказался равным — 0,5 (рис. 2, кривые 1,2), т. е. углекислота тормозит процесс. При увеличении концентрации CO₂ выше 15% тормозящее действие CO₂ увеличивается (рис. 2, кривая 3), и соответственно изменяется порядок реакции.

Так как в промышленных газовых смесях, применяемых для производства водорода, содержание CO₂ не превышает 10—12% в перес-

чете на влажный газ, можно довольствоваться полученным значением порядка реакции по CO_2 .

Таким образом, суммарный порядок реакции $z=0,5$ и уравнение кинетики процесса конверсии окиси углерода водяным паром будет иметь вид:

$$-\frac{dc}{d\tau} = K_1[\text{CO}][\text{CO}_2]^{-0.5} M(\alpha) \quad (8)$$

Переходя к начальной концентрации CO и степени превращения, получаем:

$$-\frac{dc}{d\tau} = K_1[\text{CO}_0]^{0.5}(1-\alpha) \cdot (d+\alpha)^{-0.5} M(\alpha) \quad (9)$$

В таблице (1) приведены также значения константы скорости реакции для экспериментальных данных, рассчитанных по формуле (9). Они сохраняют удовлетворительное постоянство ($K=2,4230 \pm 15\%$).

Изучено влияние температуры на тормозящее действие углекислоты в пределах температур $200-300^\circ\text{C}$. Результаты исследований приведены на рисунке 3.

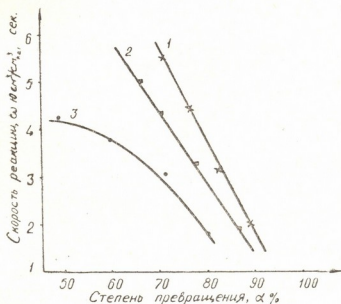


Рис. 2. Зависимость скорости реакции от степени превращения: 1. 23,6% CO , 5% CO_2 , 19,4% H_2 , 50% H_2O .
2. 24% CO , 9,5% CO_2 , 16,5% H_2 , 50% H_2O . 3. 24,5% CO , 19,3% CO_2 , 6,2% H_2 , 50% H_2O

Из рисунка 3 видно, что наличие углекислоты в исходном газе тем больше уменьшает скорость реакции, чем больше ее содержание при прочих равных условиях. Влияние температуры на тормозящее действие углекислоты в исследуемом интервале температур не отмечается (кривые 2 и 3, рис. 3).

Исследована также зависимость скорости реакции от температуры, которая определяется изменением константы скорости и выражается уравнением Аррениуса. Определены скорость и константа скорости реакции для интервала температур $200-300^\circ\text{C}$ по формулам (2—9), значения которых приведены в таблице 2.

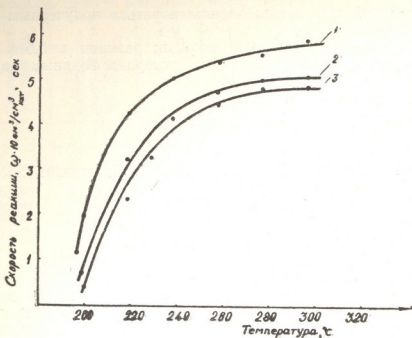


Рис. 3. Зависимость скорости реакции от температуры:
1. 12% CO, 88% (3H₂+N₂), 2. 12% CO, 10% CO₂, 78%
(3H₂+N₂), 3. 12% CO, 20% CO₂ 68% (3H₂+N₂)

Таблица 2
Зависимость скорости реакции от температуры [(состав смеси:
6% CO, 50% H₂O, 11%N, 33% H₂)

Температура, °K	Степень превращения, %	Скорость реакции, см ³ /см ³ кат. сек	Константа скорости, сек ⁻¹
473	43,9	0,0218	0,0746
493	82,1	0,0425	0,6202
513	90,08	0,0482	1,3050
533	94,03	0,0520	2,4056
553	93,00	0,0561	2,1100
573	90,00	0,0529	1,4290

Методом наименьших квадратов [8] была вычислена кажущаяся энергия активации, которая равняется 17,6 ккал/моль. Зависимость константы скорости реакции от температуры на означенном катализаторе выражается уравнением:

$$K_1 = 4,12 \cdot 10^7 \exp\left(-\frac{17600}{RT}\right).$$

Грузинский политехнический институт
им. В. И. Ленина.

Поступило 13.VI.1974

რ. შუმლაშვილი, ლ. გვასალია

წალის ორთქლით ნახშირბადის კონვერსიის პროცესის კინეტიკა
მრავალკომპონენტური კატალიზატორის

რეზიუმე

შესწავლილია დაბალტემპერატურულ მრავალკომპონენტურ კატალიზატორზე წყლის ორთქლით ნახშირბადის კონვერსიის პროცესის კინეტიკა და დადგენილია რეაქციის რიგი მორეაგირე კომპონენტების მიმართ. ჩატარებული

ცდების საფუძველზე დადგენილია, რომ რეაქცია ნახშირორჟანგის მიმართ პირველი რიგისაა, წყალბადის მიმართ ნულოვანი რიგისა, ხოლო ნახშირორჟანგის შემცველობა საწყის აირში ამუხრუჭებს პროცესს. ამასთან, რაც მეტია ნახშირორჟანგის შემცველობა საწყის აირში, მით ნაკლებია რეაქციის სიჩქარე.

გამოყვანილია ნახშირორჟანგის კონვერსიის პროცესის კინეტიკის განტოლება და მითითებულია პროცესის აღწერისათვის მისი გამოყენების შესაძლებლობა.

შესწავლილია აგრეთვე რეაქციის სიჩქარის დამოკიდებულება ტემპერატურისაგან გამოთვლილია პროცესის აქტივაციის ენერგია და მიღებულია რეაქციის სიჩქარის მუდმივას ტემპერატურისაგან დამოკიდებულების ემპირიული განტოლება.

R. V. SHEKLASHVILI, L. I. GVASALIA

KINETICS OF THE PROCESS OF CARBON MONOXIDE CONVERSION BY WATER VAPOURS ON A POLYCOMPONENT CATALYST

Summary

Kinetics of the process of carbon monoxide conversion by water vapours on low temperature polycomponent catalyst was studied.

The order of the reaction with respect to reacting components has been established. It is found on the basis of the experiments that the reaction, with respect to carbon monoxide goes by the first order, while with respect to hydrogen it goes by the zero order, carbon dioxide slows down the process. The greater the amount of carbon dioxide is the slower is the reaction rate.

The equation of the kinetics of the process of carbon monoxide conversion is derived and its fitness for the process description.

The dependence of the reaction rate on temperature was also studied the apparent activation energy of the process is calculated and an empirical equation of the dependence of the constant of the reaction rate on temperature is derived.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Атрощенко В. И., Иванова Л. Н., Гернет Д. В., Известия ВУЗ-ов. Химия и химическая технология, VII, I, (1964).
2. Кириллов И. П., Труды Ивановского хим. техн. ин-та, 5, 46, (1956).
3. Атрощенко В. И., Лобойко А. Я., Известия ВУЗ-ов. Химия и химическая технология, XIV, 6, (1971).
4. Ивановский Ф. П., Брауде Г. Е., Семенова Т. А., Труды гос. ин-та азотной пром., 8, 76, (1957).
5. Боресков Г. К., Катализ в производстве серной кислоты, Госхимиздат, 1952.
6. Атрощенко В. И., Бибр В. А., Укр. хим. журнал, 28, 63 (1961).
7. Захаревский М. С., Кинетика и катализ. Изд. Ленинградского университета, 1963.
8. Батунер Л. М., Позин М. Е., Математические методы в химической технике. Изд. «Химия», 1971.

УДК 669.15-194

Ф. Н. ТАВАДЗЕ, С. Н. МАНДЖГАЛАДЗЕ, Л. Ф. ТАВАДЗЕ, Д. Д. ЭБАНОИДЗЕ,
Д. Р. РАМАЗАШВИЛИ, Л. А. АХВЛЕДИАНИ

НЕКОТОРЫЕ ПРИНЦИПЫ РАЗРАБОТКИ КОРРОЗИОННО-СТОЙКИХ СТАЛЕЙ

По комплексу свойств стали являются наиболее распространенными, эффективными и надежными конструкционными материалами. При создании коррозионностойких сталей в качестве легирующих элементов в настоящее время используют Cr, Ni, Mo, Mn, Cu, Si, N и др. Для стабилизации углерода, с целью подавления склонности к межкристаллитной коррозии, применяют Ti и Nb. Такие элементы, как V, W, Co, Ta, Zr, Be, В для повышения коррозионной стойкости стали используют сравнительно редко.

При создании новых сталей следует учитывать положение, занимаемое легирующим элементом в периодической системе Менделеева. Это позволяет предопределить химическое взаимодействие атомов, легирующих элементов с железом и между собой, их влияние на соотношение видов межатомной связи и т. п. Сопоставляя атомный номер элемента со степенью его влияния на свойства железа, можно на основании изучения сравнительно малого числа экспериментальных сплавов прогнозировать влияние и других элементов [1].

Разработка новых композиций легированных сталей осложняется влиянием элементов на некоторые физико-химические свойства сплава. При создании коррозионностойких сталей эта задача осложняется поскольку коррозия является сложным, трудно моделирующимся многостадийным электрохимическим процессом.

Фактически обеспечение коррозионной стойкости сводится к получению сплава с устойчивым пассивным состоянием. Этого можно добиться в основном следующими способами: 1. торможением анодного процесса; 2. торможением катодного процесса; 3. повышением термодинамической стабильности сплава.

Влияние легирующих элементов на пассивацию стали показано на рис. 1. Добавка в сплав легко пассивирующегося элемента является надежным средством торможения анодного процесса. В работе [2] показана возможность улучшения стойкости сплавов повышением эффективности катодного процесса за счет легирования платиной, палладием и др.

Как известно, стали подвержены многим специфическим видам коррозии: питтингообразованию, растрескиванию, контактной, щелевой, межкристаллитной и др. Поэтому при выборе легирующих элементов, повышающих коррозионную стойкость железа, решается задача устранения одного из видов коррозии. Имеются данные о снижении склонности стали к питтингообразованию легированием ванадием, рением, кремнием и молибденом [3]. Проявление специфических видов коррозии зависит также и от структурных несовершенств различных видов: наличия неметаллических включений, вакансий, дислокаций, выделений на границах зерен и др.

На коррозионные свойства сталей значительное влияние оказывает и технология их выплавки, особенно метод раскисления. В настоящее время показано, что свойства стали можно улучшить применением комплексных раскислителей, например, разработанным в Институте металлургии (ИМЕТ) АН ГССР сплавами КМК, КМКБ, КМХК и др., которые, значительно повышая вязкость конструкционных сталей, оказывают благоприятное влияние и на коррозионную стойкость. Применение синтетических шлаков и электрошлаков переплава резко улучшает механические свойства сплавов. Так, электрошлаковый переплав низолегированных сталей ДИ 46 и ДИ 47 повысил на 30% порог критического напряжения при коррозионном растрескивании в среде влажного H_2S .

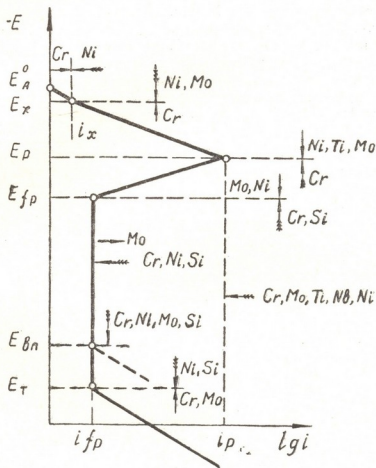


Рис. 1. Влияние легирующих элементов на характерные точки анодной поляризационной кривой железа и сталей в растворах серной кислоты (стрелки указывают на благоприятное \Rightarrow и неблагоприятное \rightarrow влияние).

Большое значение при выборе легирующих элементов имеет также учет их дефицитности и стоимости. Поэтому, обладая комплексом необходимых свойств, стали должны быть и экономнолегированными. Здесь большое значение имеет возможность замены никеля марганцем и азотом, а хрома и никеля — кремнием, титаном и др.

Разработка новых марок коррозионностойких сталей является весьма трудоемким, длительным и многоэтапным процессом. Опыт нашей работы показал, что первым этапом при создании сталей является выплавка большого числа сплавов для проведения лабораторных отборочных испытаний, выявляющих оптимальные составы. Основным условием при выборе легирующих элементов является их способность

обеспечить структуру сталей аустенитного, аустенитно-ферритного, ферритного или других классов. На этом этапе весьма эффективно применение метода математического планирования эксперимента.

Вторым этапом является выплавка отобранных составов и изучение их технологических, физико-механических и коррозионных свойств в лабораторных и натуральных условиях. На основании полученных данных уточняются окончательные составы сталей.

Третий этап предусматривает промышленные испытания конструкций, изготовленных из рекомендуемых сталей. Завершающим этапом является внедрение новых марок сталей в конкретную область.

По этому принципу в ИМЕТ АН ГССР разрабатываются низколегированные и высоколегированные стали различных классов. В настоящее время разработаны следующие группы конструкционных сталей для различных по степени агрессивности сред: I — низколегированные стали (применяемые с ингибиторами) для промыслов газоконденсатных месторождений; II — высоколегированные безникелевые марганцевые и хромомарганцевые стали для сред средней агрессивности (атмосфера, криогенная техника, морская вода, пищевая промышленность и др.); III — высоколегированные хромоникелевые кислотостойкие стали.

Некоторые разработки завершались созданием конкретных сталей. Так, например, первую группу представляют трубные стали ДИ 46 и ДИ 47 (ТУ-14-3-215-73), заменяющие сталь APS10M4, выплавляемую во Франции.

Ко второй группе относится хромомарганцевая сталь X15AG15 (ДИ 13) (ГОСТ 5632—72). Хромомарганцевая сталь ДИ-13 взамен стали X18H10T применяется в качестве конструкционного материала для изготовления стиральных машин, холодильников и оборудования цехов, производящих итаконовую кислоту, сульфат аммония, пищевые продукты и др. [5]. Для повышения коррозионной стойкости этой стали в морской воде экспериментально установлена целесообразность дополнительного легирования основы Cu, Mo, Si (медно-молибденный кремнезем) [6].

Третью группу можно представить сталью 00X18H20C3M3ДЗБ (ЭП 667) (ТУ/ЧМЗ 14—134—10—72).

В качестве примера рассмотрим пути исследований по созданию некоторых сталей. Сталь ДИ 46 и ДИ 47 создавались для насосно-компрессорных труб сероводородсодержащих газоконденсатных скважин, где основным видом коррозии является сульфидное растрескивание. Для создания сталей, несклонных к этому виду разрушения, исследовались различные по составу и структуре стали. После проведения коррозионных и электрохимических испытаний, были выявлены составы, наиболее удовлетворяющие техническим требованиям.

Положительное влияние хрома на токи саморастворения стали можно проследить на рис. 2. Влияние температуры отпуска на защитные свойства сульфидных пленок сталей с различным содержанием хрома иллюстрируется кривыми на рис. 3. Окончательный выбор состава и режима термической обработки сталей был сделан после исследования их склонности к водородному охрупчиванию (рис. 4). По комплексу механических, коррозионных и технологических свойств стали ДИ 46 и ДИ 47 на много превышают стали марок 45 и 36Г2С и, как указывалось выше, являются эффективными заменителями стали APS10M4, являющейся до настоящего времени единственным конструкционным материалом для данной отрасли промышленности.

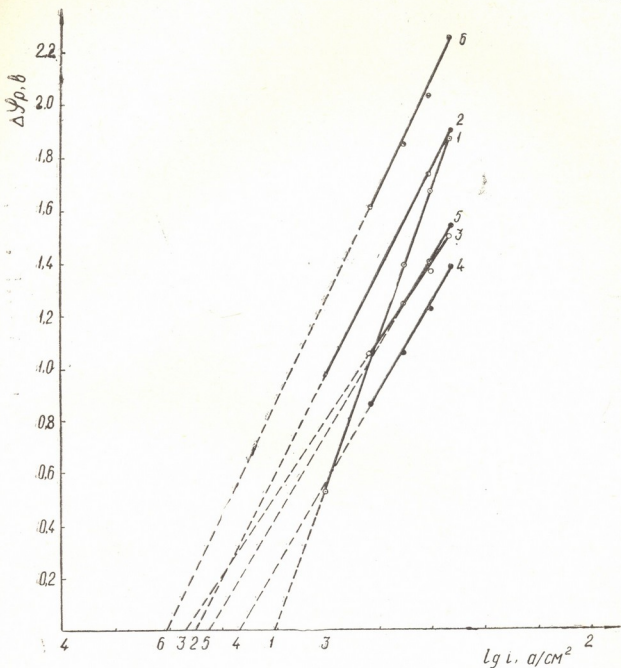


Рис. 2. Влияние состава нормализованных сталей на токи саморастворения в сероводородном электролите: 1—2%Cr+0,4% (Ti+Al); 2—(ДИ46)—3%Cr+0,4% (Ti+Al); 3—(ДИ 47)—4%Cr+0,4% (Ti+Al); 4—2%Cr; 5—3%Cr; 6—4% Cr

Для работы в горячих (до 80°) растворах серной кислоты наиболее широкое применение находят высоколегированные стали, содержащие 23% Cr, 28% Ni, 3% Mo и 3% Cu (ЭИ 943). Анализ данных современной литературы позволил обосновать выбор состава устойчивой аустенитной основы X18H20 и целесообразность ее дополнительного легирования Si в комплексе с Mo и Cu. На основе систематического исследования влияния Si, Mo и Cu на структуру, физические и коррозионные свойства основы разработан оптимальный состав и технология выплавки аустенитной деформируемой стали 00X18H20C3M3Д3Б (ЭП 667), стойкой в горячих растворах серной кислоты. Положительное влияние легирующих элементов на коррозионную стойкость основы показано на рис. 5.

При выплавке кремнистых сталей наиболее важным является подбор раскислителей, установление порядка ведения плавки и раскисления. При исследовании различных вариантов выплавки установлено, что сплавы, в которые Si вводился после полного раскисления Al, окончательное раскисление производилось силикокальцием или комплексным раскислителем КМК, обладают повышенной деформируемостью и меньшей загрязненностью неметаллическими включениями. Такой ход плавки, вероятно, обеспечивает также наименьшую загрязненность монокисью кремния [9].

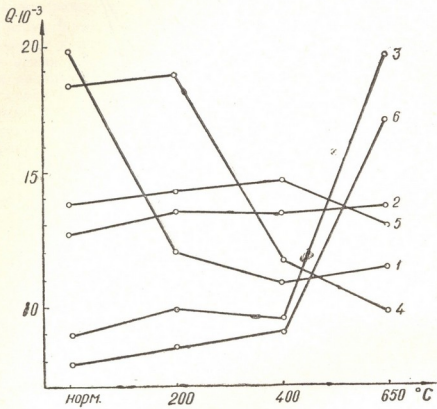


Рис. 3. Влияние режимов термической обработки на защитные свойства сульфидных пленок сталей: 1—2%Cr+0,4% (Ti+Al); 2—(ДИ 46)—3%Cr+0,4% (Ti+Al); 3—(ДИ 47)—4%Cr+0,4% (Ti+Al); 4—2%Cr; 5—3%Cr; 6—4%Cr

Сталь ЭП 667 хорошо сваривается электродами ОЗЛ 17. После закалки с 1080—1100° и дополнительного отпуска в интервале температур 700—800° (1 час) сталь не подвергается межкристаллитной коррозии (ГОСТ 632-58). В закаленном состоянии она не проявляет склонности к коррозионному растрескиванию в растворе 25% NaCl+0,5% K₂Cr₂O₇ при 216° и давлении 16 атмосфер после 350 часов испытаний, а в 3,5% растворе NaCl при температуре 40°С с переменным погружением — после 700 часов испытаний, тогда как образцы стали Х20Н20В растрескиваются уже через 5 часов [8].

На примере стали ЭП 667 впервые установлено уменьшение склонности к питтингообразованию при совместном легировании Si, Mo и Cu (рис. 6). При этом питтинги образуются в местах сульфидных включений. Меньшая склонность к питтингообразованию в стали с 1% Si

объяснена ее большей чистотой. Новая сталь обладает высокой коррозионной стойкостью в горячих растворах H_2SO_4 , технологических средах цехов получения гидроксиламинсульфата, нафтенных кислот, лакокрасок, лекарственных препаратов и др. Она лучше обрабатывается резанием и шлифованием, чем сталь ОХ18Н20 и намного лучше, чем

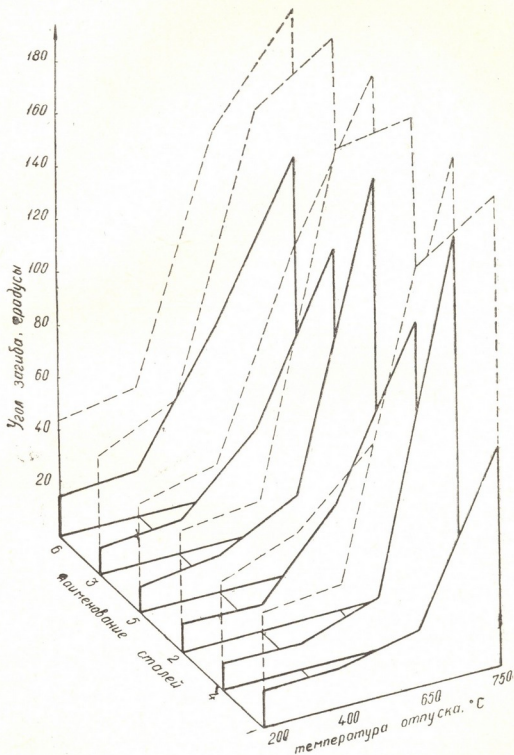


Рис. 4. Влияние состава и режимов термической обработки на пластичность сталей до (пунктирная линия) и после (сплошная линия) катодного наводороживания: 1—2%Cr + 0,4% (Ti+Al); 2—(ДИ 46)—3%Cr+0,4% (Ti+Al); 3—(ДИ 47)—4%Cr +0,4% (Ti+Al); 4—2%Cr; 5—3%Cr; 6—4%Cr

ЭИ 943. Наличие хороших литейных свойств определило получение из нее литых фасонных изделий и труб.

На примере создания стали ЭП 667 показана возможность одновременного снижения расхода таких дефицитных металлов, как Ni (на 8%) и Cr (на 5%) и получения конструкционного материала с лучшим комплексом свойств за счет введения 3% Si.

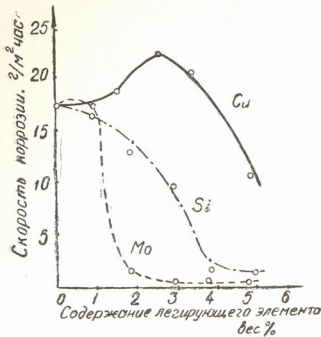


Рис. 5. Влияние содержания легирующих элементов на коррозионную стойкость стали OOX18H20 в 30% серной кислоте при 85°C

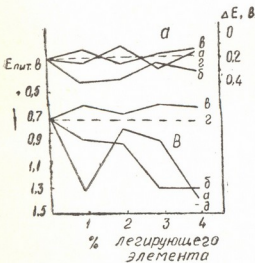


Рис. 6. Влияние содержания легирующих элементов в стали OOX18H20 на скорость роста питтингов (ΔE) (а) и потенциал питтингообразования (E питт.) (Б): а) % кремния; б) % молибдена; в) % меди; г) сталь OOX18H20; д) сталь ЭП 667

Одной из актуальных задач на ближайшие годы является разработка нового класса коррозионностойких сталей, содержащих не более 6—15% легирующих элементов и предназначенных для эксплуатации без ингибиторов в средах низкой и средней агрессивности взамен высоколегированных сталей или сталей, применение которых возможно лишь с дополнительной защитой. Это станет возможным после установления степени влияния на коррозионную стойкость и технологические свойства железа содержания легирующих элементов, примесей, не-

металлических включений, дефектов структуры и правильного выбора режимов термической обработки. Такой подход даст возможность разработать способ математического расчета новых композиций сталей с заранее заданными свойствами.

Институт металлургии АН ГССР

Поступило 28.VI.1974

ფ. თავაძე, ს. მანჯგალაძე, ლ. თავაძე, დ. მბანოიძე, დ. რამაზაშვილი ლ. ახვლედიანი

კოროზიამდები ფოლადების შემუშავების ზოგიერთი პრინციპი

რ ე ზ ი მ ე

მოცემულია კოროზიამდები ფოლადების შემუშავების ზოგიერთი მიმართულება და მათი შექმნის საფეხურები. დადგენილი პრინციპების გამოყენების საფუძველზე შექმნილია საკონსტრუქციო ფოლადების შემდეგი ჯგუფები:

1. სულფიდური დასკდომის მიმართ მედეგი დაბალლეგირებული ფოლადები, განკუთვნილია გაზკონდენსატის ქაბურღილების სატუმბო-საკომპრესორო მილებისათვის;

2. მაღალლეგირებული ქრომმანგანუმიანი ფოლადები საშუალო აგრესიულობის მქონე არეებისათვის (ატმოსფერო, კრიოგენული ტექნიკა, ზღვის წყალი, კვების მრეწველობა და სხვ.);

3. მაღალლეგირებული ქრომიკელიანი მყავაგამძლე ფოლადები. განხილულია ფოლადების ДИ 46, ДИ 47 და ЭП 667 შექმნის პროცესი.

დასახულია ახალი მარკის ეკონომიურად ლეგირებული კოროზიამდები ფოლადების შექმნის გზები.

F. N. TAVADZE, S. N. MANJGALADZE, L. F. TAVADZE, D. D. EBANOIDZE,
D. R. RAMAZASHVILI, L. A. AKHVLEDIANI

SOME PRINCIPLES OF WORKING OUT CORROSION-RESISTANT STEELS

Summary

Some directions of working out corrosion-resistant steels are given. The stages of creation of new construction materials are considered. According to the principles given in the paper, at the Institute of Metallurgy of the Academy of Sciences of the Georgian SSR the following groups of construction steels have been worked out: I—low doped for the use in gascondensate deposits, used with inhibitors; II—highly doped chromemanganese steels for media of middle aggressivity (atmosphere, cryogenic engineering, sea water, food industry etc.); III—highly doped chromenickel acid resistant steels.

As an example the process of creation of steels ДИ 46, ДИ 47 and ЭП 667 is considered.

The ways of creation of new economically doped corrosion resistant steels are indicated.

1. Тавадзе Ф. Н., Манджгаладзе С. Н. Коррозионная стойкость титановых сплавов. Изд. Металлургия, М., 1969.
2. Томашов Н. Д. Итоги науки. Коррозия и защита металлов, т. 1, 9, М., 1971.
3. Маркова О. Н. Автореферат диссертации. М., 1970.
4. Тавадзе Ф. Н., Эбаноидзе Д. Д., Оклея Л. Н., Дашниани Т. С., Ратишвили М. А., Рамазашвили Д. Р. Труды ИМЕТ АН ГССР, Тб., 256, 1970.
5. Тавадзе Ф. Н., Ханларова А. Г., Мамедов М. И., Цкитишвили М. Д., Алиев А. Г. Труды ИМЕТ АН ГССР, Тб., 279, 1970.
6. Тавадзе Ф. Н., Маджгаладзе С. Н., Тавадзе Л. Ф., Ахвледиани Л. А. Тезисы докладов Всесоюзного совещания по коррозии и защите металлов в морских условиях. 71, Баку, 1972.
7. Тавадзе Л. Ф., Тавадзе Ф. Н., Манджгаладзе С. Н., Рамазашвили Д. Р. Защита металлов, 5, 610, 1967.
8. Тавадзе Л. Ф., Тавадзе Ф. Н., Грикуров Г. Н., Манджгаладзе С. Н. Вопросы металловедения и коррозии металлов. Изд. Мецниереба, Тб., 3, 1972.
9. Баранов С. М. Сб. Металловедение и термическая обработка. Машгиз, 92, 1961.

УДК 621.793.4:541.133

Г. Г. ГУГУНИШВИЛИ, В. Н. ПАДИУРАШВИЛИ, Д. Е. КАРЧАВА

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СУСПЕНЗИЙ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ТОНКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ В СИЛЬНОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

В результате распыления в сильном электрическом поле медных и никелевых суспензий определенных составов и их последующего спекания с покрываемыми материалами возможно получение высококачественных тонких медных и никелевых пористых покрытий, которые могут быть успешно применены в различных отраслях промышленности.

Необходимо отметить, что физико-химические свойства металлических суспензий, закономерности распыления и нанесения этих суспензий на покрываемые материалы в электрическом поле пока еще мало изучены.

Для приготовления исследуемых суспензий нами применялись порошки никеля и меди с размерами частиц меньше 60 мкм, нитраты никеля ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) и меди ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$) марки «ЧДА» и этиловый спирт («гидролизный»), содержащий 90% C_2H_5OH .

Медную суспензию готовили суспендированием медного порошка в дисперсионной среде, представляющей собой раствор нитрата меди в этиловом спирте. Аналогично готовилась и никелевая суспензия.

Применение одноименных солей металлических порошков необходимо, как для осуществления первоначальной (до спекания) адгезии нанесенного слоя с основой, так и для обеспечения снижения температуры спекания и придания этому слою определенной пористости путем подбора составов суспензии и режимов термообработки.

Однако эффективное распыление и нанесение металлических суспензий в сильных электрических полях возможно при оптимальных величинах таких основных параметров распыляемых суспензий, как диэлектрическая проницаемость, удельное объемное электросопротивление, вязкость и pH.

Известно, что в настоящее время сильные электрические поля широко применяются для электроокрашивания изделий. Для лакокрасочных материалов рекомендуется поддерживать значение диэлектрической проницаемости от 6 до 10, удельное объемное электросопротивление — $10^4 \div 10^6$ Ом·см, вязкость в пределах 12—18 сек (по ВЗ-4), а оптимальное значение pH определяется с учетом индивидуальных характеристик основного материала и связывается с адгезионной способностью распыляемого материала и антикоррозионными свойствами покрытия.

Целью проведенных нами исследований являлось изучение физико-химических свойств индивидуальных (как медных, так и никелевых) суспензий в широком интервале их составов, а также установление оптимальных значений параметров распыляемых в электрическом поле металлических суспензий, значительно отличающихся по своей природе от лакокрасочных материалов.

Определение значений рН исследуемых суспензий производили с помощью рН-метра типа рН-340 при непрерывном перемешивании суспензии в процессе измерения. Погрешность измерений не превышала 0,05 единиц рН. Для определения величин удельного объемного электросопротивления металлических суспензий был использован осциллографический метод измерения омического падения напряжения с применением прибора сдвинутых импульсов типа Г5—7А, позволяющего производить быстрые измерения с погрешностью не более 5%. Величина диэлектрической проницаемости металлических суспензий определялась высокочастотным измерителем индуктивностей и емкостей типа Е12-1А, с помощью которого измеряли ёмкость специально скон-

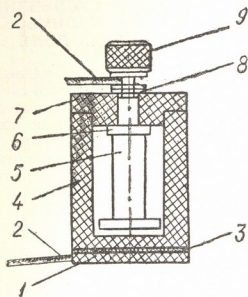


Рис. 1. Специальная ячейка для измерения диэлектрической проницаемости токопроводящих суспензий. 1—нижний измерительный электрод; 2—контактные провода; 3—связующий слой; 4—корпус ячейки; 5—верхний измерительный электрод; 6—фиксатор; 7—крышка корпуса; 8—прижим; 9—клемма

струированной измерительной ячейки (рис. 1). Значение диэлектрической проницаемости исследуемого состава суспензии рассчитывали по формуле:

$$\epsilon_x = 1 + \frac{C_x - C_B}{C_0}, \quad (1)$$

где C_B — ёмкость измерительной ячейки с воздушным заполнением, в пФ;

C_0 — постоянная измерительной ячейки, учитывающая рассеивание и краевую ёмкость электродов, в пФ;

C_x — электрическая ёмкость системы с исследуемой суспензией, в пФ.

Для калибровки измерительной ячейки в качестве эталонной жидкости применяли бензол, а также толуол. Величину постоянной рассчитывали по формуле:

$$C_0 = \frac{C_K - C_B}{\epsilon_K - 1}, \quad (2)$$

где C_K — ёмкость системы при заполнении измерительной ячейки калибровочной жидкостью, а ϵ_K — диэлектрическая проницаемость калибровочной жидкости.

Погрешность при определении величины диэлектрической проницаемости медных и никелевых суспензий не превышала 5%.

На основании вышеизложенных методик по исследованию основных физико-химических свойств металлических суспензий экспериментально были получены зависимости, свидетельствующие о сложном характере процессов, наблюдаемых в исследованных четырехкомпонентных системах.

Полученные нами результаты показывают (рис. 2, 3, кривые 1), что с ростом содержания соответствующих солей в системе происходит уменьшение рН, в то время как при постоянной концентрации соли в суспензии изменение содержания металлического порошка практически не влияет на величину рН системы (рис. 2, кривые 2—6 и рис. 3, кривые 2—8).

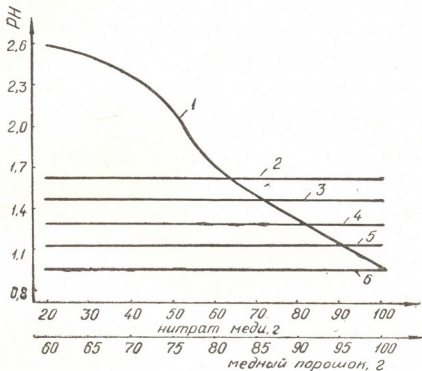


Рис. 2. Влияние количества нитрата меди и порошка меди на величину рН медных суспензий. (1—порошок меди 100 г; спирт этиловый 84 г; 2—нитрат меди 60 г; спирт этиловый 84 г; 3—нитрат меди 70 г; спирт этиловый 84 г; 4—нитрат меди 80 г; спирт этиловый 84 г; 5—нитрат меди 90 г; спирт этиловый 84 г; 6—нитрат меди 100 г; спирт этиловый 84 г)

Увеличение содержания соли в суспензии вызывает уменьшение удельного объемного электросопротивления как медной (рис. 4, кривая 13), так и никелевой (рис. 5, кривая 17) суспензий (при постоянном содержании порошка) и одновременно увеличение вязкости и удельного веса (рис. 4, кривые 1,7; рис. 5, кривые 1,9). Как показывают кривые рис. 4 и 5, увеличение содержания металлического порошка вызывает монотонное увеличение величин удельного объемного электросопротивления, удельного веса и вязкости системы.

На рис. 6 и 7 видно, что изменение величин диэлектрической проницаемости медных и никелевых суспензий имеет более сложный характер, который, в первую очередь, связывается с изменением содержания соли в суспензии, ибо изменение содержания порошка вызывает лишь незначительное изменение величины ϵ . Здесь же следует отметить, что в высокодисперсных системах, содержащих электролиты, а

также другие вещества с хорошей электропроводностью, измерение величины диэлектрической проницаемости представляет определенные трудности, а анализ физико-химических явлений реально осуществляющихся в подобных системах, является весьма затруднительным.

Однако полученные нами экспериментальные результаты указывают на существование определенной взаимосвязи между величинами диэлектрической проницаемости и удельного объемного электросопротивления. Эта связь согласовывается с установленным характером связи этих величин [1, 2].

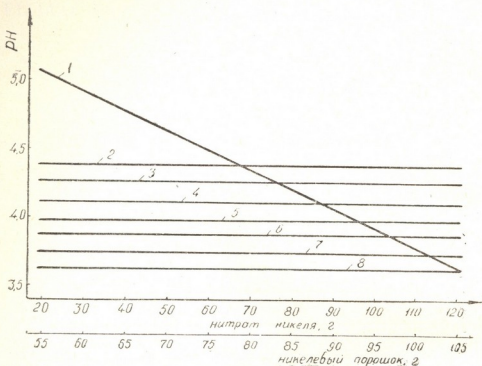


Рис. 3. Влияние количества нитрата никеля и порошка никеля на величину рН никелевых суспензий. (1—порошок никеля 100 г; спирт этиловый 84 г; 2—нитрат никеля 60 г; спирт этиловый 84 г; 3—нитрат никеля 70 г; спирт этиловый 84 г; 4—нитрат никеля 80 г; спирт этиловый 84 г; 5—нитрат никеля 90 г; спирт этиловый 84 г; 6—нитрат никеля 100 г; спирт этиловый 84 г; 7—нитрат никеля 110 г; спирт этиловый 84 г; 8—нитрат никеля 120 г; спирт этиловый 84 г)

Во всех случаях изменения составов суспензий с уменьшением величин удельного объемного электросопротивления наблюдается увеличение значений диэлектрической проницаемости, а уменьшение удельного объемного электросопротивления происходит с ростом содержания солей в суспензии. Упомянутое противоположное действие уменьшения рН, с одной стороны, образования продуктов гидролиза и сольволиза, уменьшения подвижности отдельных ионов и образования ассоциатов — с другой, влияя на объемное электросопротивление, в то же время ответственно за сложную природу изменения диэлектрической проницаемости суспензий (рис. 6, 7). С ростом содержания соли, естественно, будут усиливаться процессы сольволиза и гидролиза, приводящие к увеличению активности водородных ионов, т. е. уменьшению рН системы. Следовательно, с ростом концентрации соли должно наблюдаться увеличение электропроводности системы, т. е. уменьшение электросопротивления, как это имеет место в нашем случае, так как водородные ионы имеют очень большую подвижность. С другой стороны возрастание содержания соли в суспензии также увеличивает

содержание малодиссоциированных продуктов сольволиза (типа соответствующих оснований и основных солей), уменьшает подвижность отдельных ионов, а также способствует образованию менее подвижных ионных ассоциатов, и, кроме того, уменьшает содержание свободных молекул воды в системе. Действие всех этих трех факторов приводит к уменьшению электропроводности суспензии. Поэтому с ростом содержания солей наблюдается уменьшение электросопротивления исследуемых суспензий (рис. 4, кривая 13 и рис. 5 кривая 17). Правильность нашей интерпретации характера изменения электросопротивления с изменением концентрации соли подтверждается и характером изменения pH исследуемых систем (рис. 2 и 3).

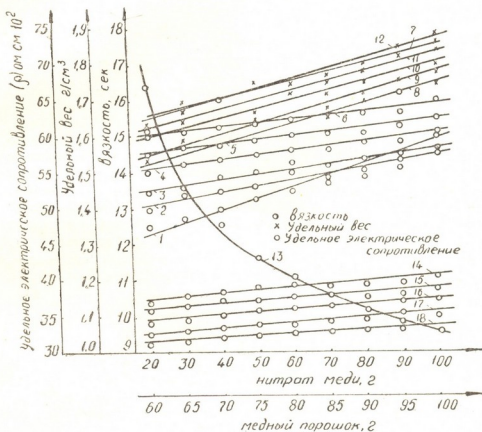


Рис. 4. Влияние количества нитрата меди и порошка меди на вязкость (1—6), удельный вес (7—12) и удельное электрическое сопротивление (13—18) медных суспензий. (1, 4, 13—порошок меди—100 г; спирт этиловый—84 г; 2, 8, 14—нитрат меди—60 г; спирт этиловый—84 г; 3, 9, 15—нитрат меди—70 г; спирт этиловый—84 г; 4, 10, 16—нитрат меди—80 г; спирт этиловый—84 г; 5, 11, 17—нитрат меди—90 г; спирт этиловый—84 г; 6, 12, 18—нитрат меди—100 г; спирт этиловый—84 г

Таким образом, с ростом содержания соли в суспензии начинают действовать факторы противоположной природы (с одной стороны, водородные ионы, вызывающие увеличение электропроводности, а с другой стороны, три вышеперечисленных фактора, уменьшающих электропроводность), которые и ответственны за сложную природу изменения величин диэлектрической проницаемости суспензий (рис. 6 и

7). Тенденция к насыщению в интервале концентраций солей 200—800 г/л указывает на то обстоятельство, что влияние этих трех факторов (уменьшающих величину электропроводности) на диэлектрическую проницаемость является более существенным для ϵ , чем для электропроводности. Это явление имеет место в результате одновременного

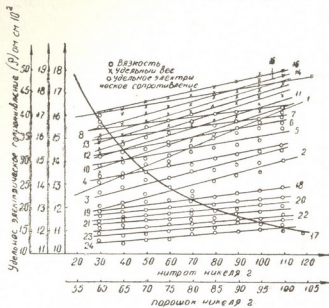


Рис. 5. Влияние количества нитрата никеля и порошка никеля на вязкость (1—8), удельный вес (9—16) и удельное электрическое сопротивление (17—24) никелевых суспензий. (1, 9, 17—порошок никеля—100 г; спирт этиловый—84 г; 2, 10, 18—нитрат никеля—60 г; спирт этиловый—84 г; 3, 11, 19—нитрат никеля—70 г; спирт этиловый—84 г; 4, 12, 20—нитрат никеля—80 г; спирт этиловый—84 г; 5, 13, 21—нитрат никеля—90 г; спирт этиловый—84 г; 6, 14, 22—нитрат никеля—100 г; спирт этиловый—84 г; 7, 15, 23—нитрат никеля—110 г; спирт этиловый—84 г; 8, 16, 24—нитрат никеля—120 г; спирт этиловый—84 г)

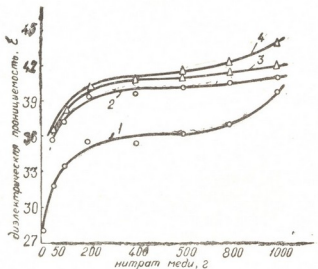


Рис. 6. Влияние количества нитрата меди и медного порошка на величину диэлектрической проницаемости медной суспензии. (1— $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 40$ г этилового спирта; 2— $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 8.0$ г этилового спирта + 600 г порошка меди; 3— $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{N}_2\text{O} + 840$ г этилового спирта + 800 г порошка меди; 4— $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 840$ г этилового спирта + 1000 г медного порошка)

действия трех факторов, уменьшающих электропроводность, но увеличивающих степень дискретности суспензий и увеличивающих концентрацию частиц с минимальным значением ϵ (ассоциаты и малодиссоциированные продукты сольволиза). Следовательно, влияние водородных ионов на рассмотренные нами процессы и воздействие адсорбции этих ионов на характер изменения основных параметров суспензии можно считать одним из более существенных факторов, определяющих природу и механизм происходящих в исследуемых суспензиях явлений.

Анализ влияния количества металлического порошка на свойства суспензий также представляет определенный интерес. С ростом содержания металлического порошка, увеличивающего дискретность системы, происходит увеличение электросопротивления, в связи с чем должно наблюдаться уменьшение величин диэлектрической проницаемости. Однако в реальных условиях, имея ввиду наши эксперименты, имеет место незначительное увеличения (рис. 6) и флуктуация (рис. 7) ее значений. Это явление можно связать с адсорбцией водородных ионов частицами высокодисперсного порошка в азотной кислоте, образовавшейся в результате гидролиза (медь и никель способны адсорбировать водородные ионы [3]).

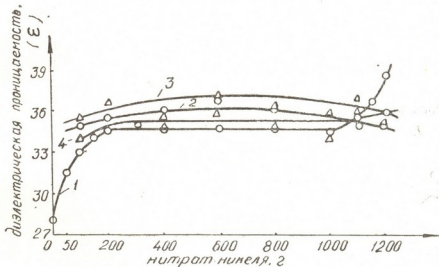


Рис. 7. Влияние количества нитрата никеля и никелевого порошка на величину диэлектрической проницаемости никелевой суспензии. (1— $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 840$ г—этилового спирта; 2— $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 840$ г этилового спирта+600 г порошка никеля; 3— $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 840$ г—этилового спирта +800 г порошка никеля; 4— $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 840$ г—этилового спирта+1000 г порошка никеля)

В результате осуществления этих процессов будет увеличиваться диэлектрическая проницаемость суспензий. Таким образом, можно объяснить наблюдавшееся увеличение и флуктуации значений диэлектрической проницаемости.

С учетом того обстоятельства, что применяемые порошки характеризуются наличием достаточно развитой поверхности, естественно, что адсорбционные явления будут играть существенную роль. Так, отдельные частицы металла, адсорбировавшие своей активной поверхностью ионы водорода, будут иметь избыточный заряд, а наличие заряда у этих частиц облегчит перенос распыляемого материала к покрываемой поверхности. Именно поэтому оптимальное значение pH су-

пензий находится в интервале 1,0—3,6, т. е. соответствует составам с максимальной активностью водородных ионов.

Изменение механических характеристик суспензий (удельный вес, вязкость) с изменением их состава имеет линейный характер и не требует особого объяснения.

Как показали проведенные нами опыты, в электрическом поле лучше распыляются с образованием покрытий требуемого качества и со значительной первоначальной адгезией медные и никелевые суспензии при содержании металлического порошка в интервале 1000—2000 г/л и концентрации соли около 1000 г/л. Таким составам изученных нами металлических суспензий соответствуют значения pH от 1,0 до 3,6, удельного объемного электросопротивления от 1500 до 3300 Ом-см, диэлектрической проницаемости от 30 до 45, удельного веса от 1,7 до 1,8 г/см³ и вязкости от 14 до 16 сек. (по ВЗ-4).

Проведенное исследование физико-химических свойств медных и никелевых суспензий позволило судить о происходящих в металлических суспензиях явлениях и определить оптимальные характеристики и составы суспензий для их распыления в электрическом поле с целью получения качественных пористых металлических покрытий.

Научно-исследовательский институт
электронно-ионной технологии
г. Тбилиси.

Поступило 18.X.1974

ბ. ლულუნიანი, ვ. ფადიურაშვილი, ჯ. ძარჩავა

ლითონურ სუსპენზიათა თვისებების გამოკვლევა თხელი ლითონური დანაშარების მისაღებად ქლიარ ელექტრულ ველში

რ ე ზ ი მ ე

შესწავლილია სპილენძისა და ნიკელის სუსპენზიათა ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები. სუსპენზიები ფხვნილთან ერთად შეიცავს ეთილის სპირტს, წყალსა და ლითონის თანამოსახელე მარილს სათანადო ნიტრატის სახით.

დადგენილია სუსპენზიათა შემცველობისაგან pH-ის, ხვედრითი მოცულობითი ელექტროწინალობის, დიელექტრიკული განსჭვლადობის, სიბლანტისა და ხვედრითი წონის ცვლილების ხასიათი.

გარკვეულია ზემოჩამოთვლილი ცვლადი სიდიდეების ურთიერთკავშირის ხასიათი. სუსპენზიათა შედგენილობის ცვლილებით გამოწვეული სიბლანტისა და ხვედრითი წონის ცვლილება წრფივი კანონით ხდება. მაშინ, როდესაც pH-ის და განსაკუთრებით, ხვედრითი მოცულობითი ელექტროწინალობის და დიელექტრიკული განსჭვლადობის ცვლილებას უფრო რთული ხასიათი აქვს.

ნაჩვენებია, რომ ლითონთა სუსპენზიებში მიმდინარე პროცესებში არსებით როლს ასრულებს სისტემაში მარილის არსებობა. გარკვეულია წყალბადიონთა ადსორბციის როლი და მისი ზეგავლენა სპილენძისა და ნიკელის სუსპენზიათა ხვედრითი მოცულობითი ელექტროწინალობისა და დიელექტრიკული განსჭვლადობის ცვლილების ხასიათზე. სპილენძისა და ნიკელის სუსპენზიათა ფიზიკურ-ქიმიურ თვისებათა შესწავლის შედეგები შეთანადებულია ელექტრულ ველში სათანადო სუსპენზიათა გაფრქვევით ლითონურ საფენებზე თხელი ფორიანი სპილენძისა და ნიკელის დანაშარების მიღების შედეგებთან (დანაშართა შემდგომი აღდგენითი შეცხოების პირობებში). ელექტროგაფრქვევის პროცესების ოპტიმიზაციის მიზნით დადგენილია საკვლევ სუსპენზიათა ძირითადი მახასიათებლების ოპტიმალური მნიშვნელობანი.

G. G. GUGUNISHVILI, V. N. PADIURASHVILI, D. E. KARCHAVA

STUDIES OF THE PROPERTIES OF METALLIC SUSPENSIONS,
APPLAUD FOR PUTTING THIN POROUS METALLIC COATINGS
IN THE STRONG ELECTRIC FIELDS

Summary

Physico-chemical properties of copper and nickel suspensions, containing in addition to metallic powders ethanol, water and corresponding to the metallic powder salts with the same name in the form of nitrate were studied.

The character of pH changes, specific volume electrical resistance, dielectric permeability, viscosity and specific weight of copper and nickel suspensions was determined with the change of their compositions.

The character of interrelations of the above-listed quantities was established. Changes of viscosity and of the specific weight of suspensions, caused by a change of their character, is of a linear character, while change of pH and, in particular, of the value of specific volume electrical resistance and of dielectric permeability is of a more complicated character.

It is shown that in processes taking place in metallic systems, the presence of salts in a system is important. The role of adsorption of hydrogen atoms and its effect on the character of changes of the specific electrical resistance and dielectric permeability are elucidated for copper and nickel suspensions. The comparison of the results of studies of physico-chemical properties of copper and nickel suspensions with the results of putting thin copper and nickel coatings on metallic substratum by spraying of the corresponding suspensions in the electric field (with the following recovering caking of the coating) has been made. The optimal values of the main characteristics of the studied suspension is made with the aim of optimization of the processes of electro-spraying.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Сб. Точные электрические измерения (под ред. Я. Н. Колли), Изд. «ИЛ», М., 1959.
2. Казарновский Д. М., Тареев Б. М. Испытания электроизоляционных материалов, Изд. «Энергия», Л., 1969.
3. Armstrong D., Hampson H. A., Latham R. G. J. *Electroanal. Chem.*, 23, 361, 1969.

УДК 66.046.8:553.43

Т. Н. ЗАШИХИНА, К. К. БЕЛОГЛАЗОВ, П. В. ГОГОРИШВИЛИ,
Т. П. ГЕЛЕЙШВИЛИ, С. С. НАБОЙЧЕНКО

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ИОНОВ МЕДИ ВОДОРОДОМ ИЗ РАСТВОРА АВТОКЛАВНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ МЕДНОГО КОНЦЕНТРАТА МАДНЕУЛЬСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Известно много способов получения медных порошков — это электролиз, автоклавное осаждение из растворов газами-восстановителями, распыление расплавленного металла, грануляция, измельчение металла в вихревых мельницах и др. Все вышеперечисленные способы (за исключением автоклавного восстановления) имеют один общий существенный недостаток: исходным материалом для производства порошков является дорогая катодная медь, что исключает возможность снижения себестоимости продукции даже при интенсификации этих процессов. Высокая стоимость электролитических медных порошков обуславливает применение их в промышленности только для изготовления особо ответственных изделий и сдерживает массовое производство медного проката.

Применение гидрометаллургических процессов для переработки рудного сырья с использованием способа восстановления меди водородом в автоклаве позволяет получить металлическую медь высокой чистоты, непосредственно из растворов ее солей, минуя при этом дорогостоящие технологические стадии производства черновой и катодной меди.

Явные преимущества способа получения автоклавного медного порошка из растворов и производства из них проката привели за рубежом к реализации этой технологии в промышленном масштабе [1], взамен существующего способа электролиза меди, который отличается большой длительностью, замораживанием оборотных средств в незавершенном производстве (черновая медь, аноды, скрап, шламы, катодные основы), большой трудоемкостью и вредными условиями труда.

Примером осуществления технологии производства автоклавного медного порошка и изделий из него по аммиачной схеме может служить действующий завод на о. Минданао (Филиппины), который перерабатывает 75 тыс. т./год медно-цинкового сульфидного концентрата, выдавая 13 тыс. т./год медной продукции в виде ленты, труб и проволоки [2].

На основании проведенных в Гинцветмете исследований [3] разработана технологическая схема комплексной автоклавной переработки уральского медно-цинкового флотационного промпродукта, предусматривающая производство медного порошка путем его восстановления водородом из аммиачных растворов.

Медно-баритополиметаллическое месторождение (Болнисский район ГССР) и действующий на его базе горнообогатительный комбинат (ГОК) создают благоприятные предпосылки для развития цветной металлургии в Грузинской ССР.

Поиски прогрессивной, более экономичной технологии переработки медного концентрата, основного продукта упомянутого комбината, привели к использованию наиболее интенсивных гидрометаллургических процессов и, в первую очередь, автоклавных [4, 5].

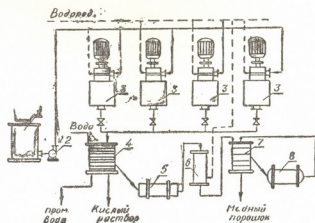
Ранее проведенные полупромышленные испытания на автоклавной установке Маднеульского ГОК-а с применением в качестве окислителя сжатого воздуха, подтвердили высокие технологические показатели процесса автоклавного выщелачивания медного концентрата с получением раствора сульфата меди. Извлечение меди из этого раствора в виде порошка и производство из него проката методами порошковой металлургии является логическим завершением выбранной гидрометаллургической схемы [5].

В настоящей работе представлены результаты исследований процесса восстановления меди водородом из растворов автоклавного выщелачивания медного (халькопиритного) концентрата.

Опыты проводились на установке (рис. 1), состоящей из четырех 25-литровых титановых автоклавов с перемешивающими устройствами. Для осаждения меди из раствора ее сульфата использовали электролитический водород из баллонов. Для предотвращения зарастания внутренних стенок автоклава медным порошком в раствор перед осаждением вводился полиакриламид (ПАА) в количествах 0,3—0,5 г/л.

Исходный раствор из сборника (1) закачивался в автоклав (3) плунжерно-диафрагменным насосом (2), после чего автоклав продувался азотом. Затем при перемешивании раствор нагревали до режимной температуры, отбиралась проба исходного раствора, остаточный азот сбрасывался, и в автоклав подавался водород. Время осаждения меди отсчитывалось с момента подачи водорода. Во время опыта отбирались пробы раствора и определялось содержание в них остаточной меди и серной кислоты.

Рис. 1. Схема производства автоклавного медного порошка методом восстановления водородом. 1—сборник раствора; 2—насос; 3—автоклав; 4—фильтр; 5—сушилка; 6—печь; 7—вибросито; 8—шаровая мельница



Пульпа медного порошка из автоклава разгружалась на друк-фильтр (4), фильтрат поступал в сборник отработанного раствора, а медный порошок на фильтре промывался горячей (50—60°) водой до отсутствия в промывной воде сульфат-ионов. Отмытый порошок сушился в сушильном шкафу (5) при $t = 100 \pm 8^\circ$, а затем восстанавливался в печи (6) при $t = 400^\circ\text{C}$ в течение 1—2 часов в атмосфере водорода. После разгрузки порошок просеивался через сито 100 мкм (7) и упаковывался. Класс + 100 мкм доизмельчался в шаровой мельнице (8) и возвращался на просев.

Испытанию подвергались растворы автоклавного выщелачивания медного концентрата, которые содержали в среднем 40—50 г/л меди, 2—3 г/л железа и 2—18 г/л серной кислоты.

В ходе исследований изучалось влияние на степень осаждения меди таких технологических факторов, как температура, парциальное давление водорода, исходная кислотность раствора, присутствие в растворе различных сульфатов и продолжительность опыта.

Влияние парциального давления водорода было исследовано в интервале давлений P_{H_2} — 24—33 ати при температуре 150°. Экспериментальные данные, представленные на графике (рис. 2), показывают четкую пропорциональную зависимость глубины и скорости осаждения меди от парциального давления водорода. Максимальное извлечение меди из раствора = 98,84% достигнуто при P_{H_2} — 33 ати, t —150°, продолжительности 20 мин.

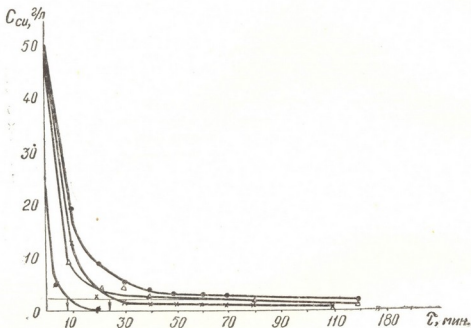


Рис. 2. Влияние парциального давления водорода на кинетику осаждения меди. $C_{H_2SO_4}$ — 5 г/л; 1. P_{H_2} — 24 ати; 2. P_{H_2} — 26 ати; 3. P_{H_2} — 28 ати; 4. P_{H_2} — 33 ати

Остаточная концентрация меди в растворе составляла 0,41 г/л, серной кислоты — 76,7 г/л. Учитывая жесткие коррозионные условия процесса, по-видимому, целесообразно интенсифицировать процесс именованным повышением парциального давления водорода.

Влияние исходного содержания серной кислоты в растворе сульфата меди на кинетику ее осаждения изучалось в интервале концентраций H_2SO_4 — 2—18 г/л. Результаты, представленные на рис. 3, показывают, что с увеличением концентрации серной кислоты в исходном растворе, скорость осаждения меди резко падает и уже при ее концентрации 18 г/л степень извлечения меди составляет лишь 65—70%. Для осуществления процесса осаждения меди в оптимальном режиме и одновременно с целью смягчения коррозионных условий в автоклаве раствор, поступающий на восстановление меди, должен содержать не более 3—5 г/л серной кислоты.

Влияние температуры на кинетику процесса было исследовано в интервале температур 140—160°.

Как показывают данные, представленные на рис. 4, наилучшие показатели были достигнуты при давлениях водорода 30 и 27 ати и температуре 160°. Извлечение меди в этих опытах составляло 98,98% и 99,81% при продолжительности процесса 30 и 40 мин соответственно. При этом осаждение меди шло практически до конца (C_{Cu} —0,47 г/л и 0,08 г/л соответственно).

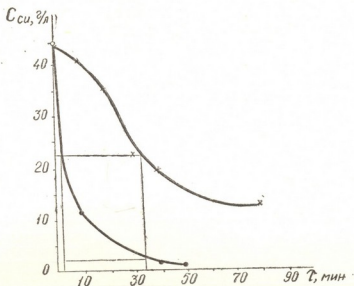


Рис. 3—Влияние концентрации серной кислоты в исходном растворе на кинетику осаждения меди
1. $C_{H_2SO_4}$ —18 г/л; 2. $C_{H_2SO_4}$ —2 г/л

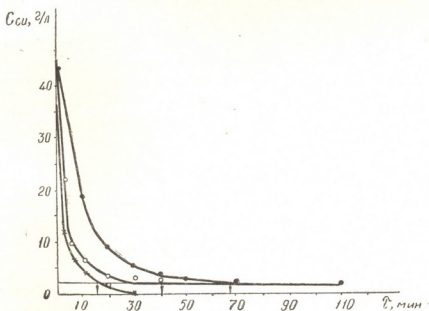


Рис. 4—Влияние температуры на кинетику осаждения меди при P_{H_2} —30 ати; 1—140°C, 2—150°C, 3—160°C

Однако, учитывая общую технологическую схему процесса, нет необходимости в таком глубоком осаждении меди в автоклаве и требуемая степень извлечения медного порошка — 96%, как показывают полученные данные, может быть достигнута во всем интервале температур (140—160°). Поэтому для смягчения коррозионных условий в

автоклаве и снижения общих параметров процесса, вероятно, целесообразно вести процесс при $t = 140-150^\circ$.

Влияние присутствия в растворе различных солей на кинетику процесса и качество медного порошка изучалось на растворах сульфатов меди и марганца, меди и аммония. Опыты проводились при следующих параметрах: $P = 25$ атм, $t = 140^\circ$, ПАА — 0,4 г/л. Результаты, представленные в табл. 1, показывают, что наличие сульфата марганца в растворе сульфата меди повышает скорость и полноту осаждения меди. Наиболее заметно это влияние при концентрации марганца до 40 г/л, при увеличении концентрации положительная роль сульфата марганца ослабевает. При содержании 40 г/л марганца скорость процесса и полнота осаждения превышают эти показатели при обработке раствора без добавок солей, соответственно, на 7—10% и на 5—6% (абсолютные) и практически идентичны показателям опытов с введением сульфата аммония (100 г/л) вместо марганца.

Таблица 1

Кинетические показатели опытов по осаждению меди

Наименование исходного раствора	Продолжительность опытов, мин.				Средняя скорость процесса, г/л мин.
	5	10	20	30	
1. Раствор с добавкой $MnSO_4$					
а) $Mn-20$ г/л	30,2	19,4	10,3	6,0	1,5
б) $Mn-40$ г/л	27,1	1,5	7,0	4,1	1,6
в) $Mn-60$ г/л	25,2	14,4	6,1	4,0	1,62
2. Раствор с добавкой $(NH_4)_2SO_4-100$ г/л	22,5	15,1	7,4	4,3	1,58
3. Раствор без добавок солей	25,7	18,4	11,4	9,0	1,4

Из разных партий автоклавного медного порошка, полученного при различных условиях, были отобраны пробы для определения их химического состава и физико-технологических свойств. Спектральным анализом установлено наличие в порошке следующих примесей (%): $Pb < 0,0005$; $Ni = 0,001$; $Mn = 0,003$; $Zn = 0,003$; $Mg = 0,0005$; $Fe = 0,005$; Bi, As, Sn, Sb — не обнаружены. Таким образом, полученный медный порошок представляет собой металл высокой чистоты, удовлетворяющий ГОСТ-у на медь марки М-1 и медные порошки марок ПМ, ПМС-1 и ПМС-2. Причем по всем примесям, кроме железа и кислорода, автоклавные медные порошки значительно чище, чем требуется по ГОСТ-у.

Автоклавная технология обеспечивает получение полидисперсных медных порошков и позволяет широко варьировать их гранулометрический состав, величину удельной поверхности и, как следствие, все технологические характеристики. Микроскопические исследования показали, что порошки представлены частицами неправильной формы, близкой к равноосной, их минимальный размер составляет 5 мкм.

Исследования физико-технологических свойств, проведенные в Институте проблем материаловедения АН УССР, показали, что автоклавные медные порошки обладают хорошей формуемостью в широком диапазоне плотности проката, а механические свойства последнего соответствуют требованиям ГОСТ-а 1173-49.

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

Поступило 19.XII.1974

სპილენძის იონების აღდგენა წყალბადით, მაღნეულის სპილენძის კონცენტრატის ავტოკლავური გამოტვინებით მიღებული ხსნარებიდან

რეზიუმე

მაღნეულის სამთო-გამამდიდრებელი კომბინატის ნახევრად-საქარხნო და-ნადგარზე დამუშავებულია სპილენძის კონცენტრატის ავტოკლავური გადამუშავების შედეგად მიღებული ხსნარებიდან სპილენძის წყალბადით აღდგენის ტექნოლოგიური პროცესი.

დადგენილია ამ პროცესის ოპტიმალური ტექნოლოგიური პარამეტრები. მიღებული ავტოკლავური სპილენძის ფხვნილი წარმოადგენს მაღალი სისუფთავის მქონე პროდუქტს და აკმაყოფილებს ელექტროლიზური მეთოდით მიღებულ სპილენძის ფხვნილებზე არსებული სახელმწიფო სტანდარტების მოთხოვნებს. აღნიშნული ფხვნილები ხასიათდებიან კარგი ფიზიკურ-ტექნოლოგიური თვისებებით, რაც მათგან მაღალი ხარისხის ნაგლინის მიღების საშუალებას იძლევა.

T. N. ZASHIKHINA, K. K. BELOGLAZOV, P. V. GOGORISHVILI,
T. P. GELEISHVILI, S. S. NABOICHENKO

REDUCTION OF COPPER IONS BY HYDROGEN FROM SOLUTION OF AUTOCLAVE LEACHING OF COPPER CONCENTRATE OF MADNEULI DEPOSIT

Summary

At a semi-industrial plant of Madneuli mining concentrating mill the technology of copper precipitation by hydrogen from solutions of autoclave leaching of copper concentrate has been worked out.

As a result of carried out studies optimum technological parameters of the process of copper precipitation from copper sulphate by hydrogen have been determined. The obtained autoclave copper powder is a metal of high purity satisfying the corresponding standards for electrolytic copper powders.

Studies of physico-technological properties have shown that autoclave copper powders have a good moulding in a wide range of rolling density and the mechanical properties of the latter correspond to the requirements of the corresponding standard.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Федорченко И. М., Андриевский Р. А. Основы порошковой металлургии, Изд. АН УССР, Киев, 1963.
2. T. W. Starrat. I. of metals 13, 3, 221—222, 1961.
3. Соболев С. И. Автоклавные процессы в цветной металлургии, Цветметинформация, М., 1966.
4. Куперман Г. М., Гогоришвили П. В., Заркуа Н. П., Гонглиашвили А. Н. Сообщения АН ГССР, XXV, 5 (1960).
5. Гогоришвили П. В., Гелейшвили Т. П., Куперман Г. М. Техн. информация Груз. НИИ информации, № 6, 1971.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 577.154.31

Г. И. КВЕСИТАДЗЕ, З. В. ТОХАДЗЕ, М. Ш. ДВАЛИ, Ц. С. БРЕГВАДЗЕ

ИММОБИЛИЗАЦИЯ ГЛЮКОАМИЛАЗЫ НА СИЛИКАГЕЛЕ ГЛЮТАРАЛЬДЕГИДНЫМ СПОСОБОМ

Наиболее целесообразными формами практического применения ферментов являются иммобилизованные формы, в частности, ковалентно-связанные, которые позволяют многократно и в течение долгого времени использовать иммобилизованные на разных носителях ферменты без существенной потери активности [1—3].

Исключительная значимость фермента глюкоамилазы (К. Ф. 3, 2. 1. 3-L-1,4 глюкан глюкогидролаза), полностью гидролизующей крахмал и подобные поли- и олигосахариды с α -1,4 и α -1,6 глюкозидными связями до Д-глюкозы, способствовала развитию исследований иммобилизации этого фермента на разных носителях [4, 5]. Нами ранее были получены нерастворимые формы глюкоамилазы на силикохроме и пористом стекле [6].

Целью настоящей работы явилось выяснение возможности ковалентного связывания глюкоамилазы на силикагеле при помощи глютарового альдегида.

В работе применяли препараты глюкоамилазы, полученные после осаждения этиловым спиртом из фильтратов глубинных культур плесневых грибов рода *Asp. niger* 475 и *Asp. awamori* 100 (мутант).

В качестве носителя использовали силикагель марки КСК. Силикагель предварительно активировали нагреванием при 600° в течение 8 часов, а затем обрабатывали 10% раствором γ -аминопропилтриэтоксилана в абсолютном толуоле при кипячении в течение 32 часов в соответствии с методикой [7]. После этого силикагель с введенными аминогруппами отфильтровывали, тщательно промывали толуолом и ацетоном и высушивали при комнатной температуре. Ковалентное присоединение фермента глюкоамилазы проводили при помощи глютарового альдегида [8]. К 2,0 г аминосилкагеля добавляли 25 мл 1% водного раствора глютарового альдегида и перемешивали 30 минут. Затем реакционную смесь отфильтровывали на стеклянном пористом фильтре № 3 и промывали 5—7 раз водой (до 100 мл). К суспензии активированного силикагеля в 12—15 мл 0,05М фосфатного буфера (рН 8,0) добавляли 15—20 мг ферментного препарата (по белку). Реакционную смесь перемешивали при 0°C в течение 2—3 часов. После этого ковалентно-связанный фермент промывали на стеклянном пористом фильтре № 3 один раз 0,5М раствором NaCl с целью удаления адсорбированных на силикагеле белков и 5—7 раз водой.

Активность глюкоамилазы определяли по методу Дальквиста [9], а белок по Лоури [10].

По нашим данным [11], молекула глюкоамилазы содержит 7 остатков ϵ — аминокислот лизина и N — концевую аминокислоту фер-

мента валин. Исходя из этого, мы попытались посредством глютарового альдегида ковалентно привязать аминогруппы фермента к аминогруппам носителя. В результате такой обработки глюкоамилазы были получены препараты с активностью для *Asp. niger* — 115 ед/г и для *Asp. awamory* 102 ед/г.

Таблица 1

Активность нерастворимой глюкоамилазы при различных значениях pH

pH	3,5	4,7	5,5	6,0	7,0	8,0	8,5
Активность препарата, ед/г	108	114	131	133	128	23	8,0

При установлении действия оптимальной величины pH нерастворимого фермента оказалось, что оптимум pH сдвинут от слабокислого значения у растворимого фермента (4.7) в нейтральную сторону (6,0).

Институт биохимии растений АН ГССР

Поступило 28.V.1975

ბ. კვესიტაძე, ზ. თოჭაძე, მ. დვალი, ზ. ბრეგვაძე

გლუკოამილაზის იმობილიზაცია სილიკაგელზე გლუტარის ალდეჰიდის საშუალებით

რ ე ზ ი უ მ ე

გლუტარის ალდეჰიდის საშუალებით სილიკაგელზე მიღებულია გლუკოამილაზის უხსნადი ფორმა. დადგენილია უხსნადი გლუკოამილაზის მოქმედების pH-ის ოპტიმუმი. ნაჩვენებია, რომ ამ ფერმენტის უხსნად ფორმას გააჩნია pH-ის მოქმედების უფრო ფართო დიაპაზონი, ვიდრე გლუკოამილაზის ხსნად ფორმას. უხსნადი ფერმენტის მოქმედების pH-ის ოპტიმუმი გადაწეულია სუსტი მჟავა არედან ნეიტრალურისაკენ (4,7-დან 6,0-მდე).

პრეპარატის ერთი თვის განმავლობაში შენახვისა და სპეციფიკური რეაქციის ოცჯერადი გამეორების შემდეგ იმობილიზებული გლუკოამილაზის აქტივობა არ შეცვლილა.

G. I. KVESITADZE, Z. V. TOGHADZE, M. S. DVALI, Z. R. BREGVADZE

IMMOBILIZATION OF GLUCOAMYLASE ON SILICAGEL BY GLUTARALDEHYDE METHOD

Summary

Insoluble form of glucoamylase on silicagel has been obtained by glutaraldehyde method. pH-optimum of incubation environment of insoluble glucoamilase and thermostability were determined. It was shown that insoluble form of the enzyme had a wider range of action than soluble glucoamylase and pH-optimum of insoluble enzyme shifted from pH 4.7 to pH

6.0. In the presence of a powder form of the insoluble enzyme and in a water suspension form during a month and as a result of twice fold repetitions of specific reaction, the activity of immobilized glucoamylase did not change.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Патент США, 3783101, 1974.
2. Braun G., Selegny E., Avrameas S., Thomas D. *Biochem. et Biophys. Acta*, 185, 260, 1969.
3. Weetal H. H., *Science*, 166, 615, 1969.
4. Менялова И. И., Нахапетян Л. А., Козлов Л. В., Антонов В. К., Жданов С. Н., Каромальди Е. В. Тезисы докладов I Всесоюзного симпозиума по получению и применению иммобилизованных ферментов, Таллин, 37, 1947.
5. Robinson P. J., Dunnill P., Lilly M. D. *Biochem. et Biophys. Acta*, 242, 659, 1972.
6. Квеситадзе Г. И., Тохадзе З. В., Двали М. Ш., Брегвадзе Ц. С., Фрайкина Т. Я. *Известия АН ГССР, серия биологическая*, 2, 154—159, 1975.
7. Dixon J. E., Stoizenbach F. E., Berenson F. A., Kaplan N. O. *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, 52, 905, 1973.
8. Marsch D. R., Lee Y. Y., Tsac G. T. *Biotechnol. Bioeng.* 153, 483, 1973.
9. Dahlgvist A., *Biochem. J.* 109, 80, 1961.
10. Lowry O., Rosebrongh N., A. Farr, R. Randell J. *Biol. Chem.* 193 26, 1951.
11. Дурмишидзе С. В., Квеситадзе Г. И., Коконашвили Г. Н. *ДАН СССР*, 217, 2, 470, 1974.

УДК 543.544

Т. Г. АНДРОНИКАШВИЛИ, Т. А. ЧУМБУРИДЗЕ, Г. В. ЦИЦИШВИЛИ

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСИ КИСЛОРОД-АЗОТ НА КАТИОНМОДИФИЦИРОВАННЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ МОРДЕНИТАХ

В последние годы появились сообщения, касающиеся хроматографического разделения бинарной смеси кислород-азот на синтетических и природных морденитах [1, 2]. При этом во многих случаях было установлено более полное разделение, чем на цеолитах типа X [2].

При этом, как показано в ряде работ, разделение указанной смеси в значительной степени может быть улучшено катионной модификацией цеолитов [3—7].

Нами были изучены разделительные свойства катионообменных форм синтетических морденитов в отношении бинарной смеси кислород-азот.

Исходной формой служил натриевый синтетический морденит производства Горьковского опытного завода (NaM— 202-41), который модифицировался ионным обменом из водных растворов соответствующих солей Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} и Cd^{2+} . Использование метода многократной обработки исходной натриевой формы морденита удалось добиться глубокого замещения катионов натрия вышеуказанными катионами.

Из всех полученных образцов без применения связующего были приготовлены гранулы зернением 0,5—1 мм, которые после соответствующей термической активации при 450° в течение 1—2 часов загрузались в хроматографическую колонку.

Исследования проводились на хроматографе «Carlo Erba» модель GV. Длина колонки — 50 см, вн. диаметр — 5 мм. Детектор работал по принципу измерения теплопроводности. Скорость газа-носителя (гелия) — 100 мл/мин. Температура колонки — 20° . После загрузки в колонку образцы морденитов активировались в трех температурных режимах: 300, 400 и 450° C. Продолжительность активации — один час.

Определение удельных удерживаемых объемов азота показало, что эти величины на мордените, обогащенном катионами щелочноземельных металлов, в значительной степени увеличены по сравнению с исходной натриевой формой морденита.

Это увеличение сказывается на образцах, подвергнутых глубокой термической активации (400 и 450°). Для катионообменных форм, активированных при температуре 300° , величины удельных удерживаемых объемов азота практически идентичны с величинами, полученными для исходной формы морденита. Наиболее высокие величины удерживаемых объемов азота характерны для образцов с высоким содержанием катионов кальция и стронция, что полностью совпадает с ре-

зультатами, полученными для идентичных катионообменных форм цеолитов типа X.

Из таблицы 1 следует, что величины удельных удерживаемых объемов как азота, так и кислорода на мордените выше, чем на цеолитах типа X. Это, по-видимому, обязано влиянию структуры морденита. Такое большое влияние режима термической активации на величины удерживаемых объемов азота в случае морденитов с двухвалентными катионами, по-видимому, в основном, связано с большой гидратационной энергией Ca^{2+} и Sr^{2+} . Эти катионы способны терять воду только при высоких температурных режимах дегидратации. Величины удерживаемых объемов кислорода в меньшей степени зависят от катионной модификации морденита.

Таблица 1

Величины удельных удерживаемых объемов (V_g) кислорода и азота

Цеолиты	NaM		CaM			SrM			BaM	CdM		NaX		CaX	SrX
	Т-ра активации														
Компо- ненты	300	450	300	400	450	300	400	450	450	300	450	300	450	450	450
O_2	3,8	3,8	2,7	3,5	4,7	3,4	5,9	6,7	6,7	3,1	3,7	2,3	2,8	2,6	3,8
N_2	13,2	13,8	8,8	23,6	45,2	15,8	45,3	62,8	27,4	8,4	11,3	6,6	8,5	13,7	23,8

Таблица 2

Коэффициент селективности (K_c) бинарной смеси O_2 — N_2

Образцы	NaM		CaM			SrM			BaM	CdM		NaX		CaX	SrX
	Температура активации														
Температура активации	300	450	300	400	450	300	400	450	450	300	450	300	450	450	450
K_c	0,55	0,57	0,43	0,74	0,81	0,65	0,77	0,84	0,61	0,46	0,51	0,48	0,50	0,73	0,68

Расчет коэффициентов селективности (K_c) также показал, что наилучшее разделение этой бинарной смеси имеет место на морденитах, обогащенных катионами стронция и кальция, при этом более полное, чем на соответствующих катионообменных формах цеолитов типа X (табл. 2). Для этих катионообменных модификаций увеличение температуры активации цеолитов способствует возрастанию K_c бинарной смеси.

На рис. 1 приведена хроматограмма разделения воздуха на NaM (режим активации 450°) и на SrM (режим активации соответственно 300 , 400 и 450°). Полученные результаты свидетельствуют о том, что введение двухвалентного катиона в морденит и глубина термической активации способствуют более четкому разделению вышеуказанной смеси. Бинарная смесь кислород-азот может быть разделена на катионообменных формах морденита (Ca^{2+} , Sr^{2+}) при нагреве хроматографической колонки в диапазоне 20 — 100° .

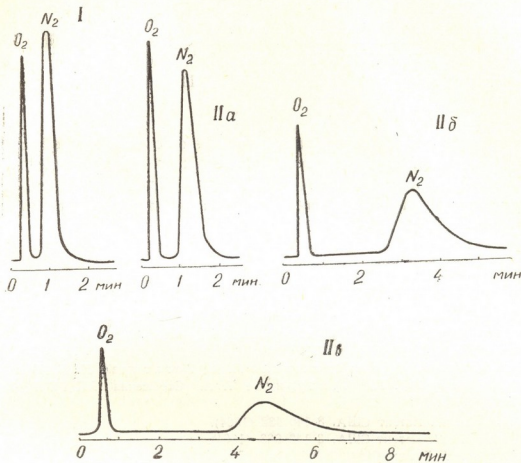


Рис. 1. Хроматограммы разделения смеси кислород—азот на образцах морденита: I—NaM (режим активации— 450°C) и II—SrM (режим активации: а—300, б—400, в—450°C). Температура колонки—20°C, скорость газа-носителя—100 мл/мин.

Из полученных данных следует, что своеобразие структуры морденита, а также природа катиона, несмотря на низкую катионную за-селенность элементарной ячейки цеолита, оказывают значительное влия-ние на характер разделения бинарной смеси кислород-азот.

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

Поступило 9.VI.1974

თ. ანდრონიკაშვილი, თ. ზუგუშვილი, ზ. ციციშვილი

სახვამთავრობის ნაშრომის კრომატოგრაფიული დაყოფა კათიონმოვითვისიკაპულ
სინთეზურ მორდენიტებზე

რ ე ჟ ი მ ე

აირადანორბციული ქრომატოგრაფიული მეთოდის გამოყენებით გამოკე-
ლეულია Na^+ , Ca^{++} , Sr^{++} , Ba^{++} და Cd^{++} -ის კათიონების მაღალი შემცვე-
ლობის სინთეზური მორდენიტები. ნაჩვენებია, რომ O_2 — N_2 -ის ბინარული სის-
ტემის ყველაზე კარგი დაყოფა მიიღება 400—450°C-ზე გააქტივებულ Ca-ისა და
Sr-ის მორდენიტებზე.

CHROMATOGRAPHIC SEPARATION OF THE MIXTURE OXYGEN-NITROGEN ON CATION MODIFIED SYNTHETIC MORDENITES

Summary

Method of gaseous chromatography was used to study synthetic mordenites with high contents of cations Na^+ , Ca^{++} , Sr^{++} , Ba^{++} and Cd^{++} .

It is shown that the best separation of the binary system C_2-N_2 is reached with calcium- and strontium containing mordenites activated at 400—450°C.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. K. Torii, M. Asaka, H. Yamazaki, *Kogyo Kagaku Zasshi*, 72,661 (1969).
2. Цицишвили Г. В., Чумбуридзе Т.А., Андроникашвили Т. Г. Сообщения АН ГССР, 80, 2, 369 (1975).
3. Цицишвили Г. В., Лаперашвили Л. Я., Гогитидзе Н. М., Андроникашвили Т. Г., Чумбуридзе Т. А. Сообщения АН ГССР, 78, 2, 361 (1975).
4. McKee D. W. Патент США, 3 140 932 (1964).
5. McKee D. W. Патент США, 3 140 933 (1964).
6. Berlin N. H. Патент США, 3 313 091 (1967).
7. Habgood H.W. *Chem. Eng. Progr. Symp. Ser.*, 63,45 (1967).

УДК 543.31+543.38

Н. В. БОКУЧАВА, Г. Г. ДЖИНЧАРАДЗЕ, Л. В. БОКУЧАВА

ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕЛОИДОВ АХТАЛЬСКОГО И КУМИССКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Лечебные грязи — пелоиды различаются по физическим свойствам и химическому составу, что обусловлено разными условиями их генезиса. Однако близость некоторых свойств и, в первую очередь, тепловых (теплоемкость, теплопроводность, теплоудерживающая способность) позволяет объединить пелоиды различного происхождения в одну группу гидроминеральных ресурсов, характеризующуюся одинаковым бальнеологическим действием.

Пелоиды двух месторождений Грузии — Ахтальского (сопочная грязь) и Кумисского (иловая грязь) широко используются в лечебных целях и, соответственно, являются объектом исследования специалистов различных профилей, в том числе и химиков.

Несмотря на довольно большую историю работ по химическому исследованию пелоидов вышеназванных месторождений, из которых последние по времени проведены под руководством Д. И. Эристави [1, 2], систематического и всестороннего изучения грузинских пелоидов до сих пор не проводилось. Данное сообщение отражает часть той работы, которая ведется в этом направлении.

Для характеристики химической природы грязей нами исследовался состав обеих фаз, составляющих равновесную систему, — жидкой (вода и растворенные в ней соли) и твердой (кристаллический скелет и коллоидный комплекс). Особое внимание было уделено содержанию органических веществ. Полученные результаты приведены в таблицах 1—4.

Данные таблицы 1 свидетельствуют о том, что грязевые растворы грязей Ахталы и Кумиси в значительной мере различаются как по величине минерализации, так и по ионно-солевому составу. Если в первой доминирующими ионами являются Cl^- и Na^+ , то в жидкой фазе грязи месторождения Кумиси ведущим анионом является SO_4^{2-} -ион, а среди катионов значительную роль играют щелочноземельные элементы.

Таким образом, здесь четко отражается различие в условиях формирования пелоидов. Действительно, жидкая фаза Кумисской грязи — продукт рапы, которой перекрыта грязь в озере. В последние годы было проведено искусственное опреснение воды озера, в результате чего минерализация воды значительно уменьшилась, что в свою очередь отразилось и на грязевом растворе. Это подтверждается сравнением соответствующих данных [2] и наших: минерализация, соответственно, равна 56,7 г/л и 5,5 г/л. Интересно, что состав грязевого раствора не изменился — в обоих случаях сульфатный натриево-магниевый.

Таблица 1

Результаты химического анализа грязевого раствора пелоидов

Компоненты	М е с т о р о ж д е н и е					
	К у м и с и			А х т а л а		
	г/л	мг-экв/л	экв %	г/л	мг-экв/л	экв %
Na ⁺ +K ⁺	0,9715	42,24	51,3	5,8050	252,39	95,6
Mg ⁺⁺	0,2612	21,50	25,7	0,0679	5,58	2,1
Ca ⁺⁺	0,3700	18,50	23,0	0,1210	6,05	2,3
Fe ⁺⁺	0,0004	0,01	—	0,0008	0,03	—
Σ	1,6031	82,25	100,0	5,9947	264,05	100,0
Cl	0,3550	10,00	12,1	7,4536	219,00	82,9
SO ₄ ⁻²	3,2760	68,25	83,1	0,0025	0,05	—
HCO ₃ ⁻	0,2440	4,00	4,8	2,7450	4,00	17,1
Σ	3,8750	82,25	100,0	10,2011	264,05	100,0
H ₂ SiO ₄	0,0344			0,0460		
M	5,5125			16,2418		
Формула хим. состава	M 5,5 $\frac{SO_4^{83} Cl 12}{(Na+K) 51 M 26 Ca 23}$ pH 7,6			M 16,2 $\frac{Cl 83 HCO_3^{17}}{(Na+K) 96 Ca 2}$ pH 7,4		

Если же сравнить подобные данные для Ахталской грязи, то можно увидеть, что состав грязевого раствора в течение ряда лет практически не изменился, что свидетельствует о стабильности процессов формирования и хранения пелоидов месторождения Ахтала.

Сравнение результатов химического анализа солянокислых вытяжек двух грязей (табл. 2) вполне однозначно отражает различие в химическом составе твердой фазы этих пелоидов, что и естественно, учитывая опять-таки их генезис. Явной зависимости между составами грязевого раствора и солянокислой вытяжкой одной и той же грязи по тем компонентам, которые определены в обоих объектах (SO₃, Mg, Ca, Si), не наблюдается.

Относительное содержание органических веществ и, вероятно, их роль в химических и биологических процессах в пелоидах значительно выше, чем в минеральных водах. Если количество органического углерода в среднем в минеральных водах Грузии составляет 40 мг/л, то в пелоидах оно достигает 8000 мг/1000 г грязи (табл. 3). Общее количество органического углерода в Кумиси и Ахтала одного порядка и не выражает какой-либо принципиальной разницы по этому признаку между грязями разного происхождения. По сравнению с минеральными водами гораздо выше и содержание в пелоидах органического азота (в среднем, соответственно, 0,175 мг/л и 500 мг/1000 г).

Таблица 2

Результаты химического анализа солянокислой вытяжки пелоидов (в граммах на 100 г грязи)

Месторождение	Вес остова	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	MnO	P ₂ O ₅
Кумиси	2,6440	0,20	0,52	0,23	1,61	0,33	0,27	0,026	0,24
Ахтала	4,4832	0,43	0,18	2,36	2,30	0,15	0,06	0,041	0,81

В отношении содержания органических веществ в грязевых растворах наши результаты отличаются от данных [2].

Если по [2] органические вещества обнаружены лишь в Кумиси, то по нашим данным они содержатся в грязевых растворах и Кумиси и Ахтала (табл. 3), хотя количество их не очень велико: примерно того же порядка, что и в некоторых минеральных водах Грузии [3]. Действительно, трудно было ожидать, что при значительном содержании органического вещества непосредственно в грязи грязевые растворы не содержали хотя бы часть его.

Интересно, что показатель $C_{орг}/N_{орг}$, в определенной мере характеризующий состав органического вещества, в минеральных водах, грязевых растворах и грязях почти одинаков.

Таблица 3

Характеристика органического вещества грязевых растворов и грязи

Месторождение	Грязевый раствор			Грязь		
	$C_{орг}$, мг/л	$N_{орг}$, мг/л	C/N	$C_{орг}$, мг/100 г	$N_{орг}$, мг/100 г	C/N
Кумиси	60,0	1,58	38,0	1035,0	60,0	17,2
Ахтала	66,0	2,76	24,0	848,0	35,0	24,2

Для качественной характеристики органических веществ в грязевых растворах и грязях был использован метод капиллярно-люминесцентного анализа. Как из жидкой фазы, так и из цельной грязи с помощью различных экстрагентов на хроматографическую бумагу выделялись группы органических веществ, которые после улетучивания экстрагентов идентифицировались по люминесценции в ультрафиолетовом свете. Относительное содержание различных групп соединений выражается в процентах по отношению ко всей люминесцирующей части органических веществ. Из таблицы 4 можно заметить, что общее количество люминесцирующих органических веществ примерно одинаково в грязевых растворах обеих грязей и совершенно различно в самих грязях: в Ахтальской грязи его в 7 раз больше, чем в Кумиси. Здесь интересно сравнение качественного состава люминесцирующих органических веществ как самих исследуемых грязей, так и каждой грязи и ей соответствующих грязевых растворов. Некоторые группы органических веществ, как нейтральные и кислые смолы, обнаружены в обеих грязях, хотя и в разных относительных количествах, причем различие более четко в грязях, а не в грязевых растворах. В то же время в грязи месторождения Ахтала идентифицированы такие группы, как легкий гумус и гумусовые вещества, обладающие светло-коричневым и коричневым цветами люминесценции, которых нет в грязи Кумиси, и, наоборот, в Кумисской грязи найден тяжелый гумус, отсутствующий в грязи Ахтала.

В грязевом растворе и в грязи Кумиси относительная доля каждой из обнаруженных групп примерно равна, тогда как в соответствующих компонентах месторождения Ахтала имеется значительная разница, отражающая, по-видимому, определенную специфику дифференцирования органических веществ между грязевым раствором и самой грязью. Одна из групп, например, гумусовые вещества, будучи в грязи, отсутствуют

Таблица 4

Результаты капиллярно-люминесцентного анализа органического вещества в грязевых растворах и грязи

Месторождение	Грязевый раствор*						Грязь*					
	Σ h, мм	нейтральные смолы	кислые смолы	тяжелый гумус	легкий гумус	гумусовые в-ва	Σ h, мм	нейтральные смолы	кислые смолы	тяжелый гумус	легкий гумус	гумусовые в-ва
Кумиси	11	36,4	36,3	27,3	не обн.	не обн.	116	39,0	22,4	39,6	не обн.	не обн.
Ахтала	15	46,6	26,7	не обн.	26,7	не обн.	840	77,5	2,0	не обн.	9,0	11,5

*) В процентах по отношению ко всей люминесцирующей части органических веществ.

в грязевом растворе. Надо думать, что примененный в работе капиллярно-люминесцентный метод не исчерпал своих возможностей в отношении выяснения природы органических веществ в пелоидах.

Грузинский политехнический институт
им. В. И. Ленина

Поступило 23.IX.1974

ლ. ბოკუჩავა, ბ. ჯინუარამი, ნ. ბოკუჩავა

ახტალისა და კუმისის საბადოების კალოიდების ქიმიური შესწავლა

რეზიუმე

ახტალისა და კუმისის სამკურნალო ტალახები—პელოიდები სხვადასხვა წარმოშობისაა. მათი ქიმიური შესწავლა ჩატარდა ტალახის ხსნარსა და უშუალოდ ტალახში ან მარილმჟავა გამონაწერში ძირითადი შემდგენელი კომპონენტების განსაზღვრით. განსაკუთრებული ყურადღება მიექცა ორგანული ნივთიერების დახასიათებას კვლევის სხვადასხვა მეთოდების გამოყენებით.

აღმოჩნდა, რომ ახტალისა და კუმისის ტალახების ქიმიური შედგენილობა ხასიათდება თვითოეულის განსხვავებულ გენეზისთან დაკავშირებული ნიშნებით.

დადგენილია ახტალისა და კუმისის ტალახის ხსნარებისა და მათი მყარი ფაზის სხვადასხვა შედგენილობა. გარდა ამისა შემჩნეულია კუმისის ტალახის ხსნარის მინერალიზაციის სიდიდის ცვლილება დროში, რაც დაკავშირებულია ტალახის ფორმირების პირობებთან.

ორგანული ნივთიერების შემცველობის რაოდენობრივი მაჩვენებლები ტალახის ხსნარებში ახლოს არის საქართველოს მინერალური წყლების შესაბამის მაჩვენებლებთან, ხოლო თვით ტალახებში მათი მახასიათებლები გაცილებით უფრო მაღალი სიდიდისაა. ამავე დროს ფარდობა $C_{ორგ} / N_{ორგ}$, რომელიც ახასიათებს ორგანული ნივთიერებების შედგენილობას, მინერალურ წყლებში, ტალახის ხსნარებსა და ტალახებში თითქმის ერთნაირია.

ანალიზის კაპილარულ-ლუმინესცენტურმა მეთოდმა გვიჩვენა მკაფიო განსხვავება კუმისისა და ახტალის ტალახების ორგანული ნივთიერებების ლუმინესცენტური ნაწილის შედგენილობაში.

CHEMICAL STUDIES OF PELOIDS OF AKHTALA
AND KUMISI DEPOSITS

Summary

Medicinal muds—peloids of Akhtala and Kumisi deposits belong to muds of different genesis. Their comparative chemical studies involved determination of the main ion-salt composition of mud solutions and salt—acid extracts. Special attention was paid to determination of organic substances in mud solutions and undiluted mud in the form C_{org}/N_{org} and qualitative characteristic of luminescent part of the organic substance by means of capillaro-luminescent method. The obtained data of determinations, some of them were made for the first time, show that the chemical nature of both deposits has clearly various features, related to different conditions of their formation and storage. An increase of the value of mineralization of the mud solution of Kumisi mud in time was noticed and, on the contrary, stability of Akhtala mud. The analysis of the solid phases of both types (salt—acid extract) showed a considerable difference in their compositions.

Content of organic substances in mud solutions is close to the corresponding data for mineral waters of Georgia, while in undiluted mud it is many times higher. It is worth mentioning that the index C_{org}/N_{org} , characterizing the composition of the organic substance in mineral waters, mud solutions and muds, is almost the same. The distinct features of different chemical nature of luminescent part of organic substances in the muds of Akhtala and Kumisi were obtained by means of capillaro—luminescent method. Heavy humus, which is absent in Akhtala mud, is found in Kumisi mud, and, on the contrary, light humus and humus substances are absent in Kumisi mud. The same groups of organic substances, which were found in the both muds, are contained in them in different relative amounts.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Эристави Д. И., Чилингарашвили Т. И., Померанцева Н. Я. Труды Грузинского политехнического института, 5, (46), 54 (1956).
2. Чилингарашвили Т. И. Труды Грузинского политехнического института, 2, (50), 114 (1957).
3. Эристави Д. И., Бокучава Л. В. Органические вещества в минеральных водах Грузии, Тб., изд. «Сабчота Сакартвело», 1968.

ХРОНИКА

СИМПОЗИУМ ПО ВОПРОСАМ ИССЛЕДОВАНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ КЛИНОПТИЛОЛИТА

Симпозиум был создан Академией наук Грузинской ССР (Грузинская секция Научного Совета по адсорбентам ООТХ АН СССР) и Научным Советом по адсорбентам ООТХ АН СССР и проведен в г. Тбилиси 2—4 декабря 1974 г.

В работе Симпозиума участвовало 35 представителей 23 организаций из Москвы, Ленинграда, Киева, Минска, Баку, Владивостока, Казани, Куйбышева, Перьми, Харькова, Сумгаита, Рустави, Днепропетровска, Симферополя.

Активное участие в работе Симпозиума приняли грузинские химики, технологи и геологи (75 человек от 14 организаций). Участники Симпозиума представляли АН СССР, АН Грузинской ССР, АН Азербайджанской ССР, вузы страны, НИИ, заводы, Геологические управления, тресты, Госкомитет по науке и технике при СМ Грузинской ССР.

В работе Симпозиума, который, в основном, был химико-технологического профиля, большое участие приняли геологи.

На Симпозиуме было заслушано 36 докладов и сообщений, касающихся характеристики микропористых адсорбентов и результатов, полученных научно-исследовательскими организациями и промышленными предприятиями по исследованию и применению природных цеолитов — клиноптилолитов, широко распространенных в нашей стране (Закавказье, Украина, Средняя Азия, Дальний Восток). По всем докладам была проведена оживленная дискуссия, в которой приняло участие свыше 30 человек.

Симпозиум открылся докладом акад. М. М. Дубинина, изложившего новые результаты в изучении структуры микропористых адсорбентов. Весьма важным фактором для оценки клиноптилолита как микропористого сорбента является его достаточно высокая характеристическая энергия. Эта особенность позволяет клиноптилолиту успешно конкурировать с другими микропористыми адсорбентами — молекулярными ситами.

Сравнение свойств и распространенности клиноптилолита и других природных сорбентов показало, что усилия советских геологов и исследователей должны быть сосредоточены на поисках и изучении и других природных сорбентов (морденит, эрионит, шабазит), которые по многим данным должны быть достаточно представлены в СССР.

Ряд докладов был посвящен характеристике клиноптилолитовых месторождений СССР, геологическим условиям залегания цеолитизированных пород Грузии, методам изучения клиноптилолитовых туфов.

Значительный раздел Симпозиума касался результатов изучения физико-химических свойств клиноптилолитов (сорбционных, спектральных, структурных, хроматографических и др.), их поведения в агрессивных средах (химического модифицирования), превращения в другие минералы и др.

Часть докладов симпозиума была посвящена вопросам исследования динамической сорбционной активности клиноптилолита по парам воды, двуокиси углерода и др. веществ, применению клиноптилолита в процессах осушки различных газовых и жидких систем, природного газа, возвратных продуктов в производстве бутыл-каучука, ксилальной фракции, рабочей среды замкнутых объемов в холодильной

промышленности, очистки отходящих газов цветной металлургии от двуокиси серы, извлечения кислых газов NO_2 , Cl_2 , NOCl и SO_2 , в качестве адсорбционных насосов в криогенной технике, для модифицирования и структурирования резин и др.

Результаты физико-химических и технологических исследований клиноптилолитов свидетельствуют о том, что клиноптилолиты месторождений Грузии, Азербайджана, Закарпатья, Сахалина являются стойкими и термостабильными микропористыми твердыми телами, с достаточно хорошо выраженными сорбционными свойствами по парам воды, двуокиси углерода, двуокиси серы, двуокиси селена, молекулярного азота и др., что свидетельствует о большой перспективности их практического применения. Показано, что путем химического модифицирования клиноптилолитов могут быть получены молекулярные сита с новыми свойствами и отдельные минералы, в частности, морденит.

Симпозиум принял решение одобрить и развить работы в области изучения новых месторождений природных цеолитов, исследования их свойств и применения в народном хозяйстве.

О ПРОВЕДЕНИИ IV ВСЕСОЮЗНОЙ ШКОЛЫ ПО СОВРЕМЕННОЙ ТЕОРИИ И ПРАКТИКЕ ЭЛЕКТРОЛИЗА РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕЙ

8—17 сентября 1975 г. в пос. Бакуриани была проведена IV Всесоюзная школа по современной теории и практике электролиза расплавленных солей, на которой были обсуждены новейшие аспекты физической химии ионных расплавов.

Организаторами школы-семинара являлись Научный Совет Академии Наук СССР по проблеме «Физическая химия ионных расплавов и твердых электролитов», Институт неорганической химии и электрохимии АН ГССР, Институт общей и неорганической химии АН УССР, Грузинский политехнический институт им. В. И. Ленина.

Участниками школы-семинара были представители научно-исследовательских институтов Академии наук СССР и Союзных республик, вузов и организаций, координируемых Научным советом по вышеназванной проблеме (80 человек прибыли из 20 городов Советского Союза).

Школу-семинар вступительным словом открыл Председатель Научного Совета физической химии ионных расплавов и твердых электролитов академик АН УССР Ю. К. Делимарский. От имени Академии наук ГССР с приветственным словом выступил академик АН ГССР Р. И. Агладзе.

Академик АН УССР Ю. К. Делимарский в своем обобщающем докладе обрисовал перспективы и пути развития различных отраслей электрохимии расплавов.

Были заслушаны девять 4- и 6-часовых лекций по наиболее актуальным проблемам и методам исследования:

Чл.-корр. АН УССР А. В. Городыский — «Электрохимические методы изучения комплексов». Проф.-докт. А. Г. Морачевский — Термодинамика и кинетика процессов сплавообразования на жидких катодах». Проф.-докт. Р. Р. Догондзе — «Современная квантово-химическая теория переноса заряда». Проф.-докт. С. В. Волков — «Некоторые современные аспекты термодинамики расплавленных солей». Проф.-докт. О. Г. Зарубицкий — «Рафинирование тяжелых металлов в расплавленных солях». Проф.-докт. В. И. Шаповал — «Современные представления о кинетике и методах изучения электродных процессов в расплавленных солях». Проф.-докт. А. А. Великанов — «Ионно-электронная проводимость халькогенидных расплавов и их электролитическое разложение». Канд. техн. наук В. Ю. Миндин — «Применение математических методов и вычислительной техники в электрохимических исследованиях». Канд. хим. наук В. Н. Любимов — «Метод противоточной электромиграции ионов в расплавленных солях».

Для слушателей семинара были организованы производственные экскурсии. В свободные от занятий дни участники школы познакомились с достопримечательностями Боржомского ущелья и южной Грузии.

При закрытии школы ее участники отметили плодотворность проведенных занятий и выразили благодарность грузинским коллегам за хорошую организацию работ.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ ЗА 1975 ГОД

- Авалиани А. Ш., см. № 1, 71
 Агладзе Р. И., см. № 1, 96
 Ананишвили В. О., см. № 4, 354
 Андрианов К. А., см. № 1, 59
 Андроникашвили Т. Г., см. № 2, 161;
 № 4, 399
 Аникина Т. Б., см. № 1, 76
 Арешидзе Х. И., см. № 1, 44; № 4, 347
 Ахалкалакелова И. А., см. № 4, 333
 Ахвледиани Л. А., см. № 4, 372
 Банах О. С., см. № 2, 161
 Барнабишвили Д. Н., см. № 3, 228
 Башура Г. С., см. № 2, 185
 Бекаури Н. Г., см. № 1, 59; № 4, 340
 Беленький Б. Г., см. № 1, 76
 Белоглазов К. К., см. № 4, 390
 Беридзе Л. А., см. № 3, 235
 Бигвава Н. К., см. № 3, 249
 Броучек Ф. И., см. № 1, 34; № 3, 215;
 № 4, 318
 Бокучава Н. В., см. № 4, 403
 Бокучава Н. В., см. № 4, 403
 Бокучава Л. В., см. № 4, 403
 Брегвадзе Ц. С., см. № 4, 396
 Бучукури Н. Я., см. № 2; 192; № 3, 279
 Бучукури Я. Г., см. № 2, 192; № 3, 279
 Варшал Г. М., см. № 4, 326
 Васнев В. А., см. № 4, 340
 Вачнадзе В. Ю., см. № 1, 28
 Векуа Н. Н., см. № 2, 119
 Виноградова С. В., см. № 1; 59; № 4,
 340
 Габададзе Т. Г., см. № 1, 83
 Габриадзе Н. Г., см. № 3, 222
 Габриадзе Т. Ш., см. № 1, 66
 Гаджиев М. К., см. № 2, 138
 Ганкина Э. С., см. № 1, 76
 Гаприндашвили В. Н., см. № 1, 91;
 № 2, 119; № 2, 174; № 3, 294
 Гвасалия Л. И., см. № 3, 27; № 4, 366
 Гвердцители Д. Д., см. № 1, 39
 Гвердцители И. М., см. № 1, 51
 Гвинианидзе М. Д., см. № 3, 289
 Гелашвили Н. С., см. № 3, 235
 Гелейшвили Т. П., см. № 4, 390
 Герман Э. Д., см. № 3, 259
 Герман Э. Д., см. № 3, 259
 Гещадзе М. П., см. № 2, 132
 Гогорншвили П. В., см. № 1, 7; № 2,
 119; № 3, 294, № 4, 390
 Гогодзе Н. И., см. № 3, 228
 Гогоуадзе Ц. А., см. № 1, 59; № 4, 340
 Голубев В. С., см. № 4, 361
 Горелашвили Н. П., см. № 1, 51
 Городынский А. В., см. № 3, 259
 Гофман Н. Г., см. № 1, 96
 Грибовская И. Ф., см. № 4, 322
 Гудушаури Ц. Н., см. № 1, 34
 Гургенидзе Г. Т., см. № 3, 222
 Гусакова С. Д., см. № 2, 146
 Давиташвили Е. Г., см. № 2, 126
 Далакишвили Ц. М., см. № 2, 146; № 3,
 297
 Двали В. Г., см. № 3, 259
 Джакели Э. З., см. № 2, 142
 Джоашвили О. А., см. № 1, 91
 Джапаридзе К. Г., см. № 2, 167
 Джинчарадзе Г. Г., см. № 4, 403
 Джмухадзе В. А., см. № 3, 297
 Джохадзе Г. М., см. № 1, 23
 Дзамукашвили А. А., см. № 2, 132
 Доксупуло Т. П., см. № 1, 51
 Дубровина Л. В., см. № 2, 152
 Дучидзе Н. В., см. № 2, 185
 Егоров А. С., см. № 1, 12
 Задикашвили Л. З., см. № 1, 96
 Зашихина Т. Н., см. № 4, 390
 Инцкирвели Л. Н., см. № 4, 326
 Какабадзе Н. В., см. № 3, 222
 Каркарашвили М. В., см. № 1, 7
 Карякин А. В., см. № 4, 322
 Кахнишвили Т. С., см. № 1, 76
 Кварацхелия Р. К., см. № 1, 66
 Квеситадзе Г. И., см. № 4, 396
 Кекуа М. Г., см. № 3, 249
 Кекуа К. С., см. № 3, 249
 Кемертелидзе Э. П., см. № 2, 146
 Кешелова М. Г., см. № 4, 340
 Кинкладзе К. А., № 3, 289
 Кипиани Г. Н., см. № 2, 199
 Кобаладзе З. В., см. № 4, 347
 Коган В. А., см. № 1, 12

- Кокочашвили В. И., см. № 2, 199
 Колесников Г. С., см. № 4, 354
 Колосов И. В., см. № 4, 326
 Комская М. С., см. № 3, 289
 Коридзе Э. И., см. № 3, 243
 Коршак В. В., см. № 1, 59; № 4, 340
 Крупенникова А. Ю., см. № 3, 243
 Кутателадзе К. С., см. № 3, 253
 Лабадзе К. З., см. № 2, 180
 Лагидзе Д. Р., см. № 2, 157
 Лагидзе Р. М., см. № 2, 157
 Ландия Н. А., см. № 1, 16
 Лебель Н. Г., см. № 4, 322
 Майсурадзе М. Б., см. № 4, 333
 Майсурадзе Н. А., см. № 2, 152
 Макарова Л. И., см. № 1, 59
 Манджгаладзе С. Н., см. № 4, 372
 Махарадзе Л. В., см. № 3, 265
 Махароблишвили Н. Г., см. № 4, 361
 Мачаладзе Т. Е., № 1, 16
 Мдвишвили О. М. см. № 3, 265; № 4,
 311
 Меликадзе Л. Д., см. № 1, 39; № 2, 132
 Микадзе О. И., см. № 1, 102
 Милюков Е. М., см. № 3, 259
 Миндин В. Ю., см. № 1, 71; № 2, 199
 Мирнанаშвили М. В., см. № 4, 318
 Митина Л. М., см. № 1, 59
 Михайлицин Ф. С., см. № 2, 174
 Модебадзе М. Е., см. № 2, 126
 Муджири К. С., см. № 2, 142
 Мchedlishvili M. J., см. № 3, 279
 Набойченко С. С., см. № 4, 390
 Надирадзе Д. Г., см. № 1, 91
 Найгас П. Э., см. № 3, 289
 Наскидашвили Ц. И., см. № 1, 44
 Ногайдела А. И., см. № 1, 91
 Ознашвили Е. Д., см. № 4, 333
 Осипов О. А., см. № 1, 12
 Павленишвили И. Я., см. № 2, 167
 Панкратов В. А., см. № 1, 59
 Папава Г. Ш., см. № 2, 152; № 3, 235
 Пацурия М. М., см. № 1, 59
 Пирцхалава Н. И., см. № 1, 12
 Рамазашвили Д. Р., см. № 4, 372
 Роква И. Н., см. № 3, 289
 Саганелидзе А. М., см. № 3, 215
 Садунишвили О. С., см. № 1, 96
 Самсония Ш. А., см. № 4, 354
 Саруханишвили А. В., см. № 3, 253
 Сафиулина З. Р., см. № 2, 185
 Сепиашвили Л. М., см. № 2, 180
 Сирадзе Р. В., см. № 1, 23
 Смирнова О. В., сом. № 4, 354
 Суладзе И. Ш., см. № 1, 83
 Схиртладзе Н. Н., см. № 2, 132
 Тавадзе Ф. Н., см. № 1, 102, № 4, 372
 Тавадзе Л. Ф., см. № 4, 372
 Талаквადзе Л. Я., см. № 2, 157
 Тохадзе З. В., см. № 4, 396
 Туркадзе Г. Г., см. № 4, 311
 Угулава Л. А., см. № 1, 12
 Угулава Н. А., см. № 4, 322
 Харчиладзе И. В., см. № 2, 199
 Хитаришвили М. Л., см. № 3, 297
 Хуцишвили Э. В., см. № 3, 249
 Цагарейшвили Г. В., см. № 2, 185
 Цвенишвили В. Ш., см. № 2, 174
 Цискаришвили П. Д., см. № 3, 235
 Цицишвили Г. В., см. № 2, 161; № 3,
 243; № 4, 399
 Цкалобадзе Л. А., см. № 2, 174
 Цулукидзе Л. А., см. № 2, 157; № 3,
 297
 Чагелишвили Р. Д., № 3, 294
 Чагунава В. Т., см. № 3, 279
 Чачанидзе Г. Д., см. № 1, 16
 Чеишвили Т. Ш., см. № 3, 253
 Чивадзе Г. О., см. № 3, 228; № 4, 377;
 № 1, 44
 Чумбуридзе Т. А., см. № 4, 399
 Шейнкер Р. Н., см. № 2, 142
 Шелня Н. Г., см. № 2, 126
 Шулая Л. Н., см. № 1, 71
 Эристави В. Д., см. № 4, 361
 Эсакья К. Е., см. № 4, 333

СОДЕРЖАНИЕ ЗА 1975 г.

№ 1

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

П. В. Гогоршвили, М. В. Каркарашвили. Синтез и изучение биологически активного тригидразинкарбоферроата гидразония	7
Л. А. Угулава, Н. И. Пирцхалава, Н. В. Коган, А. С. Егоров, О. А. Осипов. Теплоты взаимодействия $NbCl_5$ с ароматическими аминами	12
Н. А. Ландия, Т. Е. Мачаладзе, Г. Д. Чачанидзе. Термогравиметрическое исследование реакции образования лиггит-цинковых ферритов	16
Р. В. Сирадзе, Г. М. Джохадзе. Электрохимическое получение арсенатов натрия	23
В. Ю. Вачнадзе. Хроматографический метод количественного определения алкалоидов некоторых видов рода <i>Vipca</i>	28
Ц. Н. Гудушаури, Ф. И. Броучек. Хроматографическое отделение ниобия от железа на фтор-форме анионита АВ-16	34

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. Д. Меликадзе, Д. Д. Гвердцители. Исследование некоторых сернистых соединений нефти	39
Х. И. Арешидзе, Г. О. Чивадзе, Ц. И. Наскидзашвили. Исследование синтетических цеолитов марганцевой формы типа X, Y и эрионита в реакции окислительного аммонолиза олефинов состава C_3-C_4	44
И. М. Гвердцители, Н. П. Горелашвили, Т. П. Доксопуло. Действие 1,4-бис-(диметилсилил)бензола на третичные ацетиленовые карбонилы	51
К. А. Андрианов, В. А. Панкратов, М. М. Пацурья, Л. И. Макарова, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Н. Г. Бекаури, Ц. А. Гогуадзе, Л. М. Митина. Синтез и исследование полицианатов на основе бис-(2-цианатофеноксиметил)-тетраметилдисилоксана	59

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Р. К. Кварацхелия, Т. Ш. Габриадзе. Электрохимическое поведение нитрат- и нитрит-ионов на цинковом катоде в смесях вода—диметилформамид и вода—этанол	66
А. Ш. Авалиани, В. Ю. Миндин, Л. Н. Шуляя. Исследование условий электролиза в системе $Cu-Al-Ba/BaCl_2, KCl/C_2(C)$	71
А. И. Ногаидели, Б. Г. Бельенький, Э. С. Ганкина, Т. С. Кахниашвили, Т. Б. Анкина. Влияние ионного состава поверхности силикагеля на разделение веществ при тонкослойной хроматографии	76

ТЕХНОЛОГИЯ

Т. Г. Габададзе, И. Ш. Суладзе. Рентгенографическое и электронно-микроскопическое исследование продуктов обжига камня алунитового назначения цемента	83
Б. Н. Гаприндашвили, О. А. Джаошвили, Д. Г. Надирадзе. Исследование и оптимизация процесса восстановления целестинового концентрата	91
Р. И. Агладзе, Н. Т. Гофман, Л. З. Задикашвили, О. С. Садунишвили. О катодном осаждении марганца из растворов, содержащих поверхностно-активные вещества	96
Ф. Н. Тавадзе, О. И. Микадзе. Влияние РЗМ на некоторые физико-химические свойства хрома	102

ХРОНИКА

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. Н. Векуа, П. В. Гогоршвили, В. Н. Гаприндашвили. Синтез и изучение комплексных соединений щелочноземельных металлов с дигидразидглутаровой кислотой	119
Е. Г. Давиташвили, М. Е. Модебадзе, Н. Г. Шелия. О комплексных оксалатах эрбия	126

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. Д. Меликадзе, Н. Н. Схиртладзе, А. А. Дзамукашвили, М. П. Гецадзе. Синтез 1-моноарилпроизводных адамантана	132
М. К. Гаджиев. Превращение первичного, вторичного, третичного бутантиолов и изобутантиола в присутствии природного алюмосиликата	138
Э. З. Жакели, К. С. Муджири, Р. Н. Шейкнер. 16-карбоксигербавин из барвинка травянистого, произрастающего в Грузии	142
Ц. М. Далакишвили, С. Д. Гусакова, Э. П. Кемертелидзе. Исследование омыляемой части масла <i>Helleborus abchasicus</i> A. Br.	146
Г. Ш. Папава, Н. А. Майсурадзе, Л. В. Дубровина. Исследование гидродинамических свойств полиарилатов с норборнаровой группировкой в цепи	152
Д. Р. Лагидзе, Л. Я. Талаквандзе, Л. А. Цулукидзе, Р. М. Лагидзе. Синтез некоторых новых жирноароматических аналогов мелатонина	157

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Т. Г. Андроникашвили, О. С. Банах, Г. В. Цицишвили. Хроматографические свойства цеолитов типа У с высоким содержанием катионов щелочных металлов	161
К. Г. Джапаридзе, И. Я. Павленишвили. ИК-спектры и некоторые вопросы строения молекулы окрашенной формы спирохромонов	167
В. Ш. Цвеннашвили, Л. А. Цкалобадзе, В. Н. Гаприндашвили, Ф. С. Михайлици. Полярографическое исследование сульфопроизводных бенз-2-1,3-тиадиазола	174
В. И. Кокочашвили, К. З. Лабадзе, Л. М. Сепиашвили. К вопросу о природе самовоспламенения смесей хлора с пропиленом	180

ТЕХНОЛОГИЯ

Г. В. Цагарейшвили, Н. В. Дучидзе, З. Р. Сафиулина, Г. С. Башура. Исследования стабилизации суспензий производных 5-нитрофурана	185
Н. Я. Бучукури, Я. Г. Бучукури. Процесс сероочистки горючих газов марганцевыми рудами	192
В. Ю. Миндин, Г. Н. Кипиани, И. В. Харчиладзе. Влияние соотношения сопротивлений выпрямителя и электролизера на точность автоматического измерения обратной э.д.с. с помощью запоминающего конденсатора	199

ХРОНИКА	204
---------	-----

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ф. И. Броучек, А. М. Саганелидзе. Хроматографическое отделение молибдена (VI) от рения (VII) и некоторых сопутствующих элементов на ЭДТА — формах аннионитов	215
--	-----

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. Т. Гургенидзе, Н. Г. Габриадзе, Н. В. Какабадзе. Окислительно-восстановительные полимеры на основе лигнина	222
Г. О. Чивадзе, Д. Н. Барнабишвили, Н. И. Гогодзе. Влияние некоторых факторов на свойства катализатора в реакции гидрирования бензола	228

- Г. Ш. Папава, Л. А. Беридзе, Н. С. Гелашвили, П. Д. Цискаришвили. Сложные карбоновые полиэфиры на основе 2,2-бис(4-оксифенил) адамантана и его фенилзамещенных производных 235

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Г. В. Цицишвили, А. Ю. Крупенникова, З. И. Коридзе. Кислотоустойчивость природного и предварительного обработанного клиноптилолита 243
- Э. В. Хуцишвили, М. Г. Кекуа, Н. К. Бигвава, К. С. Кекуа. Свойства кремния, легированного лантаном 249
- К. С. Кутателадзе, А. В. Саруханишвили, Т. Ш. Чеишвили, Е. М. Милюков. Природа поверхностных явлений на марганецсодержащих стеклах 253
- Э. Д. Герман, А. В. Городыский, В. Г. Двали. Учет квантовых эффектов в реакциях переноса электрона между комплексными соединениями 259
- О. М. Мдивнишвили, Л. В. Махарадзе. Кинетика ионного обмена и термическая стабильность обменных центров в натриевых, кальциевых и декатионированных формах цеолитов различного состава 265

ТЕХНОЛОГИЯ

- Л. И. Гвасалия, Л. Д. Эрадзе. Активность медно-марганцево-хромового катализатора в зависимости от состава и условия приготовления 272
- Я. Г. Бучукури, В. Т. Чагунава, М. И. Мchedlishvili, Н. Я. Бучукури. К вопросу выбора марганцевых руд для очистки горючих газов от сернистых соединений 279
- И. Н. Роква, М. С. Комская, К. А. Кинкладзе, М. Д. Гвинианидзе, П. Э. Найгас. Установление оптимальных структурно-механических свойств бескаолиновых шликеров 289

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

- В. Н. Гаприндашвили, Р. П. Гогоршвили, Р. Д. Чагелишвили. Извлечение остаточной меди из железистых отходов автоклавной переработки халькопиритного концентрата Маднеули 294
- Ц. М. Далакишвили, Л. А. Цулукидзе, В. А. Джмухадзе, М. Л. Хитаршвили. Стерины семян Гледичии Обыкновенной 297

- ХРОНИКА 302

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. Дарсавелидзе

Сдано в набор 29.X.1975; подписано к печати 25.XII.1975; формат
бумаги 70×108 1/16; бумага № 1; печатных л. 9.8; уч-изд. л. 8,4
УЭ 11904; тираж 1000 экз.; заказ 3624

цена 70 коп.

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

საქ. სსრ. მეცნ. აკად. სტამბა, თბილისი, 380060, კუტუზოვის ქ. № 19
Типография АН Груз. ССР, Тбилиси, 380060, ул. Кутузова, 19

б 36/15



Цена 70 коп.

Индекс 76203