

CHEMICAL SERIES

784-f  
1980

ISSN—0132—6074  
აქადემიის  
გაზეთები

საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის ძაცნე

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

ქიმიკა

სერია  
СЕРИЯ

ХИМИЧЕСКАЯ

1980 N 4

თბილისი  
ТБИЛИСИ  
TBILISI

8780  
TOM  
VOL.

6



# ქიმიის სერია СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ტომი 6, № 4  
Том

ქურნალი დაარსდა 1975 წელს  
Журнал основан в 1975 году

გამომცემლობა „მეცნიერება“ თბილისი 1980  
ИЗДАТЕЛЬСТВО „МЕЦНИЕРЕБА“ ТБИЛИСИ

სარედაქციო კოლეგია

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

პასუხისმგებელი მდივანი ვ. შუბლაძე

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Р. И. Агладзе, А. Ш. Авалиани, Т. Г. Андроникашвили (зам. ре-  
дактора), Х. И. Арешидзе, Ф. И. Броучек (ученый секретарь), К. Г. Джа-  
паридзе (зам. редактора), Э. П. Кемертелидзе, К. С. Кутателадзе, Н. А.  
Ландия, Л. Д. Меликадзе, Н. И. Пирцхалава, Ф. Н. Тавадзе, Г. В. Ци-  
цишвили (редактор), П. Д. Цискаришвили.

Ответственный секретарь В. В. Шубладзе

EDITORIAL BOARD

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

Executive Secretary V. V. Shubladze

ჟურნალი გამოდის 3 თვეში ერთხელ  
Журнал выходит раз в 3 месяца

## ს ა რ ჩ ე ვ ი

### არამრბანული და ანალიზური ძიშია

- ანჯაფარიძე დ., ჯიშკარიანი გ., აკიმოვი ვ., ბუსევი ა. თიბი-  
რაზოლონის ზოგიერთი წარმოებულების გამოყენება ანალიზურ ქიმიში . . . . . 299
- აბაშიძე ქ. თუთიის მიკრორაოდენობის ფოტომეტრული განსაზღვრა . . . . . 307

### ორბანული ძიშია

- ფხვიძე თ. კავასიის შავი ზღვის სანაპირზე მოზარდი იუქების სტეროიდული სა-  
პოგენინები. . . . . 312

### ფიზიკური ძიშია

- ციციშვილი გ., მერაბიშვილი მ., ბარნაბიშვილი დ., დოლიძე ლ.  
არალის საბადოს ბენტონიტური თიხის აღსორბციული და ქრომატოგრაფიული  
დახასიათება . . . . . 320
- კოგანი ვ., მაქარაძე თ. ბორსილიკატური მინების ელექტროგამტარობის კონ-  
ცენტრაციული დამოკიდებულება და სტრუქტურული თავისებურებანი . . . . . 329
- ანდრონიკაშვილი თ., სხირტლაძე ნ., ლაფერაშვილი ლ., კვერ-  
ნაძე თ. ვულკანური წილებისაგან მიღებული მყარი სარჩულეები . . . . . 336
- პაველიაშვილი ვ. ხსნარების სინთეზური და ბუნებრივი ცეოლითებით გაშრობის  
საწყისი სტადიის პროცესის გამოკვლევა . . . . . 340

### ტიქნოლოგია

- ბენაშვილი ე., ჩარკვიანი თ., ბაიდოშვილი ო. ნედლი კოქსიშიური  
ბენზოლის აღსორბციული გაწმენდა ბუნებრივი და მოდიფიცირებული კლინო-  
პტილოლითების საშუალებით . . . . . 345
- კაბზინაძე ე., დარჩიანი გ., ჰოფმანი ნ., აგლაძე რ. დანამატების  
თანაობისას მანგანუმის, თუთიისა და ნიკელის ამაღვამების პოტენციალთა შესახებ  
. . . . . 355
- ქიქელიაშვილი ე. ზოგიერთი რედოქს-ელექტროდის ელექტროკატალიზური აქ-  
ტივობის დამოკიდებულება ღვინომასალაებში მათი ყოფნის ხანგრძლივობაზე და  
ტემპერატურაზე . . . . . 361

### მოკლე წერილები

- კიკნაძე ნ., მინდინი ვ., აგლაძე რ. სპილენძმემცველი სულფიდური მად-  
ნების ჰიდრო-მეტალურგიული გადამუშავების ახალი მეთოდი . . . . . 365
- სიღამონიძე შ., ციციშვილი გ., მირსკი ი., გვილაჯა მ. სილიციუ-  
მის ზემაღალი შემცველობის ცეოლითებზე ნახშირორჟანგის, ამიაკისა და  
ნ-ბუთილამინის აღსორბციის შესწავლა ი. წ.-სპექტროსკოპიით . . . . . 368
- ავალიანი ა., ჯმუხაძე ზ., ჯიქიძე ი., ჯიღარაძე ნ. ძველი ხელნაწერის  
მელნის გამოკვლევა და მქაეიანობის ნეიტრალიზაცია . . . . . 371
- გოგორიშვილი რ., ჩაგელიშვილი რ. ოქროსა და ვერცხლის ამოწობა  
მადნეულის სპილენძის კონცენტრატის ავტოკლაური გადამუშავების რკინის  
კეცებიდან . . . . . 375
- ბეშქენაძე ი. რკინის ეთილენდიამინიანი შერეული კომპლექსნაერთები ბენზოილ-  
ჰიდრაზინთან, სალიცილჰიდრაზინთან და ჰისტიდინთან . . . . . 378

### ძრონიბა



## СОДЕРЖАНИЕ

### НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Анджапаридзе Д. И., Джишкариани Г. И., Акимов В. К., Бусев А. И. Применение некоторых производных тиопиразолона в аналитической химии	295
Абашидзе К. А. Фотометрическое определение микроколичеств цинка	302

### ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Пхедзе Т. А. Стероидные сапогенины южк, произрастающих на Черноморском побережье Кавказа	309
--	-----

### ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Цицишвили Г. В., Мерабишвили М. С., Барнабишвили Д. Н., Долидзе Л. Ш. Адсорбционная и хроматографическая характеристика бентонитовой глины из Арала	314
Коган В. Е., Мачарадзе Т. Г. Концентрационная зависимость электропроводности и структурные особенности боросиликатных стекол	322
Андроникашвили Т. Г., Схиртладзе Н. И., Лаперашвили Л. Я., Квернадзе Т. К. Твердый носитель на основе вулканического шлака	332
Павлишвили В. М. Исследование начальной стадии процесса осушки жидкостей синтетическими и природными цеолитами	337

### ТЕХНОЛОГИЯ

Бенашвили Е. М., Чарквиани Т. Н., Бандошвили О. С. Адсорбционная очистка сырого коксохимического бензола при помощи природного и модифицированного клиноптилолитов	342
Кабзинадзе Э. В., Дарчиани Г. И., Гофман Н. Т., Агладзе Р. И. О потенциалах амальгам марганца, цинка и никеля в присутствии добавок	348
Жижилашвили Э. Г. Зависимость электрокаталитической активности некоторых редокс-электродов от температуры и длительности их пребывания в виноматериалах	358

### КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Кикнадзе Н. П., Миндин В. Ю., Агладзе Р. И. Новый гидрометаллургический метод переработки медьсодержащих сульфидных концентратов	363
Сидамонидзе Ш. И., Цицишвили Г. В., Мирский Я. В., Гвилава М. Н. ИК-спектроскопическое изучение адсорбции двуокси углерода, аммиака и н-бутиламина на сверхвысококремнистом цеолите	367
Авалиани А. Ш., Джмухадзе З. Д., Джикидзе И. Е., Джигаури Н. В. Исследование состава чернил и нейтрализация кислотности старинных рукописей	370
Гогоршвили Р. П., Чагелишвили Р. Д. Извлечение золота и серебра из железистых кеков автоклавной переработки медного концентрата Маднеули	373
Бешкенадзе И. А. Этилендиаминовые смешанные комплексные соединения железа с бензоилгидразином, салицилгидразином и гистидином	377

### ХРОНИКА

### АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

## CONTENTS

### INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

Anjaparidze D. I., Djishcariani G. I., Akimov V. K., Busev A. I. Application of some derivatives of thiopyrazolone in the analytical chemistry . . . . .	300
Abashidze K. A. Photometric determination of zinc traces . . . . .	307

### ORGANIC CHEMISTRY

Pkheidze T. A. Steroid saponogens <i>Yuccas</i> , growing on the Black Sea coast in Caucasus . . . . .	312
--	-----

### PHYSICAL CHEMISTRY

Tsitsishvili G. V., Merabishvili M. S., Barnabishvili D. N., Dolidze L. Sh. Adsorption and chromatographic characteristic of bentonite clay from Arali . . . . .	320
Kogan V. E., Macharadze T. G. Concentration dependence of electric conductivity and structural peculiarities of borosilicate glasses . . . . .	330
Andronikashvili T. G., Skhyrtladze N. I., Laperashvili L. Ya., Kvernadze T. K. Solid support on the basis of volcanic slag . . . . .	336
Pavliashvili V. M. Studies of the initial stage of liquid drying by synthetic and natural zeolites . . . . .	340

### TECHNOLOGY

Benashvili E. M., Charkviani T. N., Baidoshvili O. S. Adsorption purification of raw coke chemical benzene using natural and modified clinoptilolites . . . . .	34
Kabzinadze E., Darchiani G., Hoffmann N., Agladze R. The potentials of manganese-, zinc- and nickel amalgames in presence of additions . . . . .	356
Zhizhishvili E. G. The dependance of electrocatalyst activity of some redox-electrodes upon temperature and duration of their existence in wine-materials . . . . .	362

### SHORT COMMUNICATIONS

Kiknadze N. P., Mindin V. Yu., Agladze R. I. A new hydro-metallurgical technique for reprocessing of copper containing sulphide concentrates . . . . .	366
Sidakmonidze Sh. I., Tsitsishvili G. V., Mirskiy Ya. V., Gvilava M. N. IR-spectroscopic studies of carbon dioxide, ammonia and <i>n</i> -butyl amine adsorbed on super high silicious zeolite . . . . .	369
Avaliani A. Sh., Jmukhadze Z. D., Jikidze I. E., Jighauri N. V. Investigation and acid neutralization of the manuscript ink . . . . .	372
Gogorishvili R. P., Chagelishvili R. D. Extraction of gold and silver from ferriferous cakes of autoclave processing of Madneuli copper concentrate . . . . .	375
Beshkenadze I. A. Ethylenediamine mixed complex compounds of iron with benzoylhydrazine, salicylhydrazine and histidine . . . . .	379

### CHRONICLE

## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.772

Д. И. АНДЖАПАРИДЗЕ, Г. И. ДЖИШКАРИАНИ, В. К. АКИМОВ,  
 А. И. БУСЕВ

### ПРИМЕНЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТИОПИРАЗОЛОНА В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В последние годы систематически изучаются как аналитические реагенты серусодержащие аналоги производных пиразолона-тиопириин (Т) (1-фенил-2,3-диметилтиопиразолон-5), дитиопирилметан (ДТМ) и пропилдитиопирилметан (ПДТМ). Эти реагенты образуют в кислых и слабокислых растворах со многими металлами соединения



Такие соединения тиопириин дает с цинком, кадмием, ртутью, свинцом, серебром, медью, кобальтом, селеном, таллием, висмутом, оловом, рутением, палладием, осмием и платиной. В кристаллическом состоянии выделены:

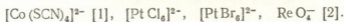
Me(T)<sub>2</sub>X<sub>2</sub> (Me — Zn, Cd, Hg, Co); Me(T)<sub>2</sub>X (Me — Cu, Ag); Me(T)<sub>3</sub>X (Me — Cu, Ag); Me(T)X<sub>2</sub> (Me — Pb, Hg); Me(T)<sub>4</sub>X<sub>2</sub> (Me — Zn, Cd, Hg, Co, Pb), X — Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, J<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> [1];  
 Pd(T)<sub>4</sub>X<sub>2</sub>, Pt(T)<sub>2</sub>X<sub>2</sub> (X — Cl<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) [2],  
 OsO<sub>2</sub>(T)<sub>2</sub>(SCN)<sub>2</sub> [3].

Изучено комплексообразование дитиопирилметана и пропилдитиопирилметана с мышьяком, сурьмой, оловом, золотом, молибденом, теллуром, таллием, рением, висмутом, рутением, палладием, осмием, платиной. В кристаллическом состоянии выделены соединения дитиопирилметана с мышьяком [4] и сурьмой [5]



В настоящее время различными физико-химическими методами изучается строение комплексных соединений металлов с тиопроизводными пиразолона.

Тиопиразолоны способны образовывать в кислых средах и соединения типа (RH)<sub>(n-m)</sub>[Me<sup>m</sup>X<sub>n</sub>], где [Me<sup>m</sup>X<sub>n</sub>]<sup>-(n-m)</sup> — металл комплексный анион, а (RH)<sup>+</sup> — катион соответствующего производного тиопиразолона. В кристаллическом состоянии выделены соединения катиона тиопирииния с



ს. შიშკარიანი, გ. ი. ბუსევიძე, ვ. კ. აკიმოვი, დ. ი. ანდჯაპარიძე



По сравнению с производными пиразолона, для которых отчетливо выражено образование в слабокислых или нейтральных средах соединений  $[\text{Me}(\text{R})_m\text{X}_n]$ , а в кислых  $(\text{RH})_{(n-m)}[\text{Me}^m\text{X}_n]$  [6], для производных тиопиразолона характерно образование как в нейтральных, так и в кислых средах соединений  $\text{Me}(\text{R})_m\text{X}_n$ . Образование соединений того или иного состава связано с соотношением прочности связей  $\text{R}-\text{H}$  и  $\text{Me}-\text{S}$ . Относительно связи  $\text{R}-\text{H}$  известно, что тиопирин проявляет более слабые основные свойства, чем антипирин [2, 7].

Соединения с производными тиопиразолона обладают ценными аналитическими свойствами: в ряде случаев интенсивно окрашены, малорастворимы в воде, хорошо экстрагируются некоторыми органическими растворителями. Эти свойства используются для разработки гравиметрических, фотометрических, экстракционно-фотометрических и экстракционных методов определения и разделения элементов. Результаты исследований обсуждались на Всесоюзных конференциях и совещаниях (Пермь, 1974 г.; Киев, 1976 г.; Рига, 1976 г.; Новосибирск, 1976 г.; Минск, 1979 г.), на семинарах Московского Дома научно-технической пропаганды им. Ф. Э. Дзержинского\*.

**Синтез реагентов** [3, 7, 8—12]. Во всех случаях исходными соединениями при получении производных тиопиразолона были соответствующие производные пиразолона. Индивидуальные характеристики реагентов, полученных по опубликованным методикам синтеза, критически рассмотрены в работе [13]. К сожалению, некоторые авторы [9, 10, 12] приводят противоречивые данные по температуре плавления реагентов.

**Фотометрические методы.** Предложены фотометрические методы определения селена, рутения, палладия, осмия и платины тиопирином; золота, таллия, олова, мышьяка, сурьмы, висмута и теллура — дитиопирилметаном. Растворимость реагентов в воде и растворах кислот резко уменьшается при переходе от тиопирина дитиопирил- и пропилдитиопирилметану. Поэтому, при прочих равных условиях (чувствительность,  $\lambda_{\text{макс}}$ , среда), выбор реагента определяется его растворимостью в воде и кислотах. В табл. I приведены спектрофотометрические характеристики комплексов с тиопирином и дитиопирилметаном и результаты, позволяющие оценить возможности предложенных методов.

Элементы, имеющие переменную валентность, восстанавливаются производными тиопиразолона до более низкой степени окисления. Это было установлено для мышьяка (V) [4], сурьмы (V) [5], осмия (VIII) [3], селена (IV) [13], железа (III) [14], олова (IV) [15], меди (II) [1]; тиопирин окисляется даже раствором йода [16]. Однако на восстановительные свойства реагентов не всегда обращалось должное внима-

\* Сб.МДНТП: «Новые методы контроля материалов на остаточные элементы и микропримеси», 1975, с. 65; «Атомно-абсорбционный анализ промышленных материалов и сырья», 1976, с. 101; «Методы определения неметаллических и других вредных примесей в промышленных материалах», 1977, с. 83; «Повышение эффективности и качества контроля химического состава материалов», 1978, с. 88, 93, 111; «Новые методы инструментального анализа материалов», 1979, с. 152, 158.

## Спектрофотометрические характеристики комплексов с тиопирином и дитиопиририметаном

Определяемый элемент	Реагент	$\lambda_{\text{макс}}$ , нм ( $\epsilon$ )	Определяемое кол-во, мкг/мл	Элементы, не мешающие определению. Объекты анализа	Литература
1	2	3	4	5	6
Se	T	300 (7,9·10 <sup>3</sup> )	1—10	Mn(II), Gr(III), Fe(II), Sn(IV), Co, Ni, Zn, Cd, Al,	13
Ru	T	700 (5,5·10 <sup>3</sup> )	0—20	Rh, Pd, Ir, Pt, Au, Ag, Re, Hg, Cd, Zn, Pb, Ni, Co, Mn(II),	24
Pd	T	330 (3,65—3,70)·10 <sup>4</sup>	0—3,0	Cu, Fe, Cr, Bi, Te, V, As, Sb, Mo, W	25, 26
Pd	DTM*	500 (9,66·10 <sup>3</sup> )	0,2—8,0	Mn(II), Co, Ni, Zn, Cd, Pb, Al, Cr(II), Ga, Ti, As, Se, Ge, Mo, W, Re, Ag, Au, Rh, и в присутствии лимонной кислоты	18, 27
Os	T	735 (8,6·10 <sup>3</sup> )	1,0—20,0	Cu, Bi, Sb, Sn, Te Ni, Ti, Be, V, Mn, Al, Mo, Zr, P3Э, Co, Cr, In, Te, Bi, Sb, Fe(II) сплавы на железной основе, электролиты	3
Pt	T	335 (1,36·10 <sup>4</sup> )	0,8—14,0	Ru(1:20), Rh(1:6), Pd(1:6), Pt(1:1), Fe(II)(1:6), Hg(1:7), Cr(III)(1:60), Co, Mn(II) Zn, Mg, Cd, Al, Ga, Ti, Ni	26
**)	DTM	370 (3,5·10 <sup>4</sup> )	0,08—8,0	Zn, Al, Cd, Mn(II) Ga, Co, Ni, Ti, Pb, Zn, Ni, Fe(II), Be, Al, Cd, Ru, Os, In, Co, U, Cr(III), Cl <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , F <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , I <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> и небольшие количества Cu, As, Hg, Sn, Mo, W, Fe(II), Se, Te, Sb, Ti, Pd, G, Bi	10, 18
Au	DTM	375 (1,9·10 <sup>4</sup> )	0,5—15,0	Полиметаллические руды, горные породы Zn, Al, Ni, Cr(III), Cl <sup>-</sup> Br <sup>-</sup> и небольшие количества Cd, Mo, Ca	28
Tl	DTM	370 (11,3·10 <sup>3</sup> )	0,5—10,0	Mg, Al, Zr, Ti, Mn, Cu	15
As	DTM	330 (2,64·10 <sup>4</sup> )	0,3—3,5	Титановые и магниевые сплавы Ni, Al, Mn(II), Cd, Fe(II), Zn, Ti, Ga, Ag и небольшие количества In, Fe(III), Cu(II)	4
***)	DTM	330 (2,98·10 <sup>4</sup> )	0,2—4,0	Алюминиевые сплавы Co, Ni, Cd, Al, Ti, Ta, Nb, As и небольшие количества Hg, Pb, Sn, Pd, Ag, технологические растворы	29
Sb	DTM	535 (1,26·10 <sup>4</sup> )	0,2—5,0	Pb, Zn, Ni, Co, Al, Cd, Ag, Be, As, Hg, Sn, Fe(II) Cu, V, Cl <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> F <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , I <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , и небольшие количества Au, Mo, W, Sb, Se	17, 18
Bi	DTM	535 (1,26·10 <sup>4</sup> )	0,2—5,0	Полиметаллические руды, концентраты. Сложнолегированные титановые и алюминиевые сплавы	

\*) в другой работе тех же авторов [27]  $\lambda_{\text{макс}}$  360 нм ( $\epsilon=8,2\cdot 10^4$ ) и  $\lambda_{\text{макс}}$  400 нм ( $\epsilon=4,9\cdot 10^4$ ).

\*\*\*) в работе [18] ошибочно отмечено, что осмий и платина не образуют с ДТМ окрашенных соединений.

\*\*\*\*) взаимодействие сурьмы (V и III) с ДТМ детально изучено ранее другими исследователями [5].

1	2	3	4	5	6
Te	ДТМ	360 (5.2·10 <sup>4</sup> )	0,01—2,0	и 50-кратные количества As, V, Nb Пиритные огарки	30

ние, при изучении комплексообразования Au (III), Mo (VI), Te (IV) и др. Продукты окисления реагентов бесцветны.

В присутствии некоторых анионов ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{CCl}_3\text{COO}^-$ ) комплексные соединения элементов с производными тиопиразолона хорошо экстрагируются хлороформом, дихлорэтаном, н-бутанолом, изоамиловым спиртом или смесью этих растворителей с образованием окрашенных экстрактов. На этой основе разработаны экстракционно-спектрофотометрические методы определения 0,001—0,01% висмута в алюминиевых сплавах [17], 0,0007—0,2% висмута в полиметаллических сульфидных рудах и горных породах [9, 18] с использованием дитиопирилметана; экстракционно-спектрофотометрический метод определения 1,5—30 мкг/мл Os с использованием тиопирина [3] и 0,001—0,1 мкг/мл Te с использованием пропилдитиопирилметана [19]. Экстракционно-фотометрические методы более селективны, чем прямые фотометрические методы.

**Гравиметрические методы.** Некоторые комплексы металлов  $\text{Me}(\text{R})_m\text{X}_n$  с производными тиопиразолона мало растворимы в воде и используются для гравиметрического определения. Разработан гравиметрический метод определения палладия осаждением и взвешиванием  $\text{Pd}(\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S})_4 (\text{SCN})_2$  [20].

**Экстракция.** Выше уже отмечалось, что в присутствии подходящих анионов комплексные соединения с производными тиопиразолона хорошо экстрагируются некоторыми органическими растворителями. Комплексы Ag (II), Pb (II), Cu (I), Zn, Co (II), Cd, Hg (II), Bi (III) с тиопирином  $\text{Me}(\text{T})_m\text{X}_n (\text{X}=\text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{SCN}^-, \text{ClO}_4^-, \text{NO}_3^-, \text{CH}_3\text{COO}^-)$  хорошо экстрагируются хлороформом [21]. Не экстрагируются Ni, Mn (II), Fe (III), Cr (III), Al, Mg, Ca, Sr, Ba. Это использовалось для разработки экстракционно-комплексометрического метода определения (в смесях) кобальта и никеля; кадмия и кобальта; меди и железа; меди, кобальта и марганца; меди, цинка и алюминия [21]. Изучена экстракция платиновых металлов и установлено, что хорошо экстрагируются хлороформом и дихлорэтаном палладий в виде тиопириин- или пропилдитиопирилметан-роданидного или трихлорацетатного комплекса; платина — в виде тиопириин-роданидного комплекса [22].

Остальные платиновые металлы экстрагируются незначительно.

**Другие применения.** Тиопирин образует прочные комплексы с Hg (II), Tl (I), Cu (I) более прочные, чем комплексы этих металлов

с этилендиаминтетрауксусной кислотой. Это использовалось для их маскирования при комплексометрическом определении тория, ванадия, циркония, никеля, свинца, кобальта, кадмия, алюминия, кальция или магния [23]. Тиопирин количественно окисляется растворами йода и предложен для стандартизации растворов йода [16]. Тиопирин предложен также как восстановитель железа (III) при его определении [1, 10] феноantroлиновым методом [14].

Таким образом, тиопроизводные представляют ценные аналитические реагенты и заслуживают дальнейшего изучения.

Научно-исследовательский институт органических полупродуктов и красителей, г. Москва.

Тбилисский Государственный университет, Институт металлургии АН ГССР

Поступило 30.VI.1979

დ. ანჯაფარაძე, ბ. ჯიშკარიანი, ვ. აპიშვილი, ა. ბუსმევი

თიოპირაზოლონის ზოგირითი წარმოებულების გამოყენება ანალიზურ ქიმიაში

### რეზიუმე

ჩატარებულია ანალიზურ ქიმიაში თიოპირაზოლონის წარმოებულების გამოყენების ლიტერატურული მიმოხილვა.

პირაზოლონის გოგირდშემცველმა ანალოგებმა — თიოპირინმა, დითიოპირილმეთანმა და პროპილდითიოპირილმეთანმა უკანასკნელი წლების მანძილზე ფართო გამოყენება. ჰპოვა ანალიზურ ქიმიაში. ეს რეაგენტები მყავა და სუსტმყავა ხსნარებში ლითონთა უმრავლესობასთან წარმოქმნიან ნაერთებს  $Me^{n+} + mR + nX^- \rightleftharpoons Me(R)_mX_n$ . ამ ნაერთებს გააჩნიათ მნიშვნელოვანი ანალიზური თვისებები და გამოიყენებიან ელემენტთა განსაზღვრისა და დაცილების მეთოდების შესამუშავებლად.

მოწოდებულია სელენის, რუთენიუმის, პალადიუმის, ოსმიუმის, პლატინის, თიოპირინით, ხოლო ოქროს, თალიუმის, კალას, დარიშხანას, ანთიმონის, ბისმუტისა და ტელურის დითიოპირილმეთანით ფოტომეტრული განსაზღვრის მეთოდები.

ცალკეული ანიონის ( $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $SCN^-$ ,  $ClO_3^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $CH_3COO^-$ ) თანაობისას თიოპირაზოლონთან წარმოქმნილი ზოგიერთი ელემენტის კომპლექსურ ნაერთი კარგად ექსტრაპირდება ქლოროფორმით, დიქლორეთანით, ნ — ბუთანოლით, იზოამილის სპირტით ან გამხსნელების ნარევით და წარმოქმნის შეფერილ ექსტრაქტებს. ამის საფუძველზე შემუშავებულია ბისმუტის ექსტრაქტულ-ფოტომეტრული განსაზღვრის მეთოდი ალუმინის შენადნობებში, პოლიმეტალურ და სულფიდურ მადნებში და მთის ქანებში, აგრეთვე ოსმიუმისა და ტელურის განსაზღვრის მეთოდი თიოპირაზოლონის წარმოებულებით.

ლითონთა ზოგიერთი კომპლექსი  $Me(R)_mX_n$  თიოპირაზოლონის წარმოებულთან ძნელადხსნადია წყალში და გამოიყენება გრავიმეტრიული განსაზღვრებისათვის. პირაზოლონის თიოწარმოებულები ანალიზურ ქიმიაში სხვა გამოყენებასაც პოულობენ.



APPLICATION OF SOME DERIVATIVES OF THIOPYRAZOLONE IN  
 THE ANALYTICAL CHEMISTRY

## Summary

Recently sulphur containing analogues of pyrazolone derivatives, namely, thiopyrine (T), dithiopyril methane (DTM) and propyldithiopyril methane (PDTM) found wide application in the analytical chemistry. These reagents form, in acidic and weakly acidic solutions, compounds with many metals namely  $Me^{n+} + mR + nX^- \rightleftharpoons Me(R)_mX_n$ . These compounds have valuable analytical properties and are used for the development of new methods of element determination and separation.

A photometric technique is proposed for determination of selenium, ruthenium, palladium, osmium and platinum by thiopyrine; gold, thallium, tin arsenic, antimony, bismuth and tellurium by dithiopyril methane.

In the presence of some anions ( $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $SCN^-$ ,  $ClO_3^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $CH_3COO^-$ ), complex compounds of the elements with thiopyrazolone derivatives are well extracted by chloroform, dichlorethane, n-butanol, isoamyl alcohol or by a mixture of these solvents with formation of coloured extracts. On this basis extraction photometrical techniques for determination of bismuth in aluminium alloys, in polymetal sulphide ores and rocks were developed using Os and Te thio derivatives of pyrazolone.

Some complexes of metals  $Me(R)_mX_n$  with derivatives of thiopyrazolone are little soluble in water and are used for the gravimetric determination. Thiopyrazolone derivatives find other applications in the analytical chemistry as well.

The present paper is a review of the literature on applications of thiopyrazolone derivatives in the analytical chemistry.

## ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Такака Томоо. *J. Pharm. Soc., Japan*, **92**, 1252 (1972).
2. Акимов В. К., Зайцев В. Е., Емельянова И. А., Клиот Л. Я. Я., Бусев А. И. *Ж. неорган. химии*, **21**, 3288 (1976).
3. Акимов В. К., Бусев А. И., Клиот Л. Я. *Ж. аналит. химии*, **32**, 1004 (1977).
4. Акимов В. К., Ефремова Л. В., Рудзит Г. П. *Ж. аналит. химии*, **33**, 934 (1978).
5. Рудзит Г. П., Ефремова Л. В., Акимов В. К., Липените И. В. *Изв. АН Латв. ССР, сер. химии*, **6**, 659 (1977).
6. Акимов В. К., Бусев А. И. *Ж. аналит. химии*, **26**, 136 (1971).
7. Такака Томоо. *J. Pharm. Soc., Japan*, **91** 311 1971.
8. Michaelis A. *Liel. Ann.*, **320**, 1 (1902).
9. Долгорев А. В., Лысак Я. Г., Лукьянов А. П. *Заводск. лаб.*, **40**, 247 (1974).
10. Долгорев А. В., Лысак Я. Г. *Ж. аналит. химии*, **29**, 1766 (1974).
11. Абрадушкин Ю. С., Акимов В. К., Анджaparидзе Д. И., Бусев А. И. *Сообщ. АН ГССР*, **79**, 97, 1975.





12. Долгорев А. В., Лысак Я. Г., Зибарова Ю. Ф. В сб.: Применение производных пиразолона в аналитической химии, Пермь, с. 8. 1977.
13. Тапака Томоо и др. Japan Analyst, 20, 291 (1971).
14. Тапака Томоо. Japan Analyst, 20, 357 (1971).
15. Акимов В. К., Тенякова Л. А., Антоненко Л. В. Заводск. лаб., 44, 1047 (1968).
16. Тапака Томоо. Analyst, 20, 359 (1971).
17. Тенякова Л. А., Королева А. И., Акимов В. К. Технология легких сплавов. Бюллетень, ВИЛСа, № 5, 35 (1977).
18. Долгорев А. В., Лысак Я. Г., Зибарева Ю. Ф. В кн.: Новые методы контроля материалов на остаточные элементы и микропримеси, М., МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 65 (1975).
19. Долгорев А. В., Зибарова Ю. Ф. В кн.: Новые методы инструментального анализа материалов, М., МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 152 (1979).
20. Кодуа К. В., Акимов В. К., Рудзит Г. П. Тезисы докладов XI Совещания по химии, технологии и анализу благородных металлов, Ленинград (1979).
21. Тапака Томоо. J. Pharm. Soc., Japan, 92, 1435 (1972).
22. Акимов В. К., Кодуа К. В., Рудзит Г. П. Изв. АН Латв. ССР, сер. химии, 2, 188 (1978).
23. Тапака Томоо. J. Pharm. Soc., Japan, 93, 252 (1973).
24. Тапака Томоо. Japan Analyst, 26, 597 (1977).
25. Тапака Томоо. Japan Analyst, 27, 148 (1978).
26. Акимов В. К., Бусев А. И., Кодуа К. В. Ж. аналит. химии, 33, 2407 (1978).
27. Долгорев А. В. Заводск. лаборатория, 44, 146 (1978).
28. Акимов В. К., Zasogina E. V., Busev A. J. Naming P. Z. Chem., 17, 186 (1977).
29. Долгорев А. В., Лысак Я. Г., Борцова О. П. В кн.: Новые методы инструментального анализа материалов, М., МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 158 (1979).
30. Долгорев А. В., Бусев А. И., Зибарова Ю. Ф. Заводск. лаб. 44, 1182 (1978).

---

УДК 543.7

კ. ა. აბაშიძე

### ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ЦИНКА

Комплексные анионы образуют с катионами основных красителей малорастворимые в воде ассоциаты. Малая растворимость продукта реакции приводит к выделению мельчайших кристаллов, цвет которых отличается от цвета раствора красителя. К числу твердофазных цветных реакций относится реакция на цинк [1, 2] — в кислой среде комплексный анион  $Zn(SCN)_4^{2-}$  взаимодействует с метиловым фиолетовым (МФ), образуя фиолетовый или синефиолетовый осадок.

На основании приведенной цветной реакции был разработан фотометрический метод определения цинка с МФ в конденсате паров воды [3]. В работе [3] не изучено влияние концентрации реагирующих веществ на протекание реакции  $Zn(SCN)_4^{2-}$  с МФ; не исследована зависимость оптической плотности ассоциата  $Zn(SCN)_4^{2-}$  с МФ и МФ от оптических характеристик светофильтров.

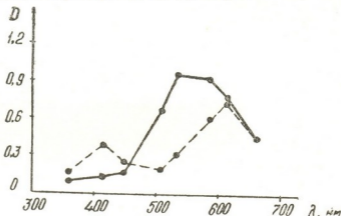


Рис. 1. Зависимость оптической плотности ассоциата  $Zn(SCN)_4^{2-}$  с КФ (—) и КФ (---) от оптической характеристики светофильтров \*  $[Zn^{2+}] = 1,8 \cdot 10^{-5}$  моль/л;  $[КФ] = 8,42 \cdot 10^{-5}$  М;  $[KSCN] = 0,04$  М;  $[HCl] = 0,1$  н;  $l = 3$  мм

В настоящей работе найдены оптимальные условия реакции цинка с кристаллическим фиолетовым (КФ) в присутствии роданид-иона. На основании полученных данных разработаны фотометрические методики определения цинка в кислотах, растворе аммиака и солях марганца, свинца и кадмия.

Для выбора оптимального светофильтра оптические плотности ассоциата  $Zn(SCN)_4^{2-}$  с катионом КФ и КФ определялись относительно воды при разных светофильтрах на фотокалориметре ФЭК-Н-57. По полученным данным выбирался светофильтр, при котором различие в оптических плотностях между ассоциатом  $Zn(SCN)_4^{2-}$  с КФ и КФ было

\* Приведенные длины волны соответствуют максимальному коэффициенту светопропускания светофильтров.

наибольшим. Оптимальным светофильтром оказался светофильтр № 5 с максимумом светопропускания при  $\lambda=536$  нм (рис. 1).

Найдена оптимальная кислотность для исследуемой реакции. Из полученных результатов видно, что различие в оптических плотностях ассоциата и КФ достигает максимального значения при 0,100—0,075 и HCl (рис. 2). Фиолетовая окраска раствора КФ при повышении кислотности в связи с протонизацией меняет окраску на синюю, зеленую и желтую. А в указанном интервале оптимальной кислотности КФ имеет голубовато-зеленый цвет. При кислотности 0,125—0,150 и HCl различие в оптических плотностях ассоциата и КФ уменьшается, а сверх указанной разрушает образующийся ассоциат, что вызывает появление зеленой окраски раствора.

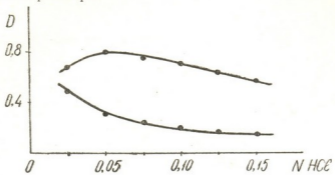


Рис. 2. Зависимость оптической плотности ассоциата  $Zn(SCN)_4^{2-}$  с КФ и КФ от кислотности.  $[Zn^{2+}] = 1,8 \cdot 10^{-5}$  г-ион/л;  $[КФ] = 6,3 \cdot 10^{-5} M$ ;  $[KSCN] = 0,04 M$ ;  $l = 3$  мм; светофильтр № 5

При найденных оптимальных значениях кислотности и длине волны проводили исследуемую реакцию при разных концентрациях КФ.

Из полученных результатов следует (рис. 3), что различие в оптических плотностях ассоциата и КФ с ростом концентрации последнего увеличивается и достигает максимального значения при  $[КФ] = 8,4 \cdot 10^{-5} M$ .

С увеличением концентрации роданид-ионов в растворе при кислотности 0,100—0,075 и HCl различие в оптических плотностях ассоциата и КФ увеличивается и достигает максимального значения при  $[KSCN] = 0,04 M$  (рис. 4).

Как известно [4—6], ассоциативные и агрегационные процессы в растворах КФ во многом обуславливают его реакционную способность.

Наши исследования показали, что уменьшение кислотности, увеличение концентрации КФ и роданид-ионов по сравнению с оптимальными со-

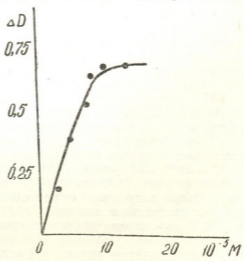


Рис. 3. Зависимость оптической плотности ассоциата  $Zn(SCN)_4^{2-}$  с КФ от концентрации КФ.  $[Zn^{2+}] = 1,8 \cdot 10^{-5}$  г-ион/л;  $[KSCN] = 0,04 M$ ;  $[HCl] = 0,1$  н;  $l = 3$  мм; светофильтр № 5

провождается не только укрупнением агрегатов, но и образованием

новых (что видно и визуально), а неупорядоченность агрегационного процесса значительно ухудшает воспроизводимость данных. В ходе исследований было замечено, что интенсивность окраски раствора КФ в присутствии кислот (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) с течением времени значительно снижается. За 5 минут при кислотности 0,1 и оптическая плотность уменьшалась на 15—25%.

Окраска растворов, связанная с образованием ассоциата Zn(SCN)<sub>4</sub><sup>2-</sup> с катионом КФ в твердом состоянии, неустойчива.

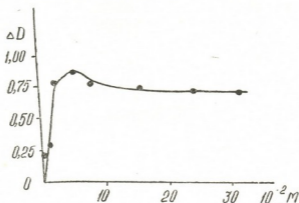


Рис. 4. Зависимость оптической плотности ассоциата Zn(SCN)<sub>4</sub><sup>2-</sup> с КФ от концентрации KSCN. [Zn<sup>2+</sup>]=1,8·10<sup>-5</sup> г-ион/л; [КФ]=6,3·10<sup>-5</sup>М; [HCl]=0,1 н; l=3 мм; светофильтр № 5

Поэтому, учитывая неустойчивость окраски ассоциата и реакционную способность кислот по отношению к КФ, его следует добавлять к каждому анализируемому раствору перед фотометрированием. В работе [3] МФ добавляется до прибавления роданид-иона.

По данным [2], производя восстановление железа в двухвалентную форму, а меди — до элементарного состояния и применяя маскировку прочих элементов винной кислотой, действием КФ можно обнаружить цинк практически в присутствии любых элементов. Для восстановления предложено использовать пластинку из металлического свинца, а в работе [7] — пластинку из металлического алюминия.

По нашим экспериментальным данным результаты определения цинка с КФ значительно завышаются от использования для восстановления как металлического свинца, так и металлического алюминия.

Нами установлено, что определению цинка не мешают щелочноземельные металлы, 2000-кратные количества Na<sup>+</sup> и K<sup>+</sup>, 400-кратные NH<sub>4</sub><sup>+</sup> и Pb<sup>2+</sup>, 250-кратные Al<sup>3+</sup>. Из анионов не мешают SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, винная кислота, 1600-кратные количества Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> и I<sup>-</sup>. В анализируемом объеме допустимо содержание меди до 0,5 мкг, а железа до 2,5 мкг (мешающее влияние Fe (III) заключается в образовании Fe(SCN)<sub>3</sub> — окрашенного в красный цвет соединения).

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИНКА В КИСЛОТАХ И РАСТВОРЕ АММИАКА

В кварцевый стакан помещают 1,5—2,5 мл анализируемой кислоты или 2,5—5,0 мл раствора аммиака и выдерживают на песочной бане до полного испарения жидкости. Остаток в стакане растворяют в 15 мл бидистиллята и переносят в мерную колбу емкостью 25 мл. Затем добавляют 5 мл 0,5 н раствора HCl, 1,5 мл 20% раствора винной кислоты, 1 мл 10% раствора KSCN и 2 мл 0,06% раствора КФ, встряхивая содержимое колбы после прибавления каждого реактива.

Добавляют воду до метки, перемешивают, окрашенный в синий или фиолетовый цвет раствор сразу переливают в кювету с рабочей длиной 3 мм и измеряют оптическую плотность на ФЭК-Н-57 со светофильтром № 5. В качестве раствора сравнения используют воду. Содержание цинка находят по калибровочному графику (рис. 5).

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИНКА В СОЛЯХ МАРГАНЦА, СВИНЦА И КАДМИЯ

Навеску соли (0,075—0,150 г) растворяют в 15 мл бидистиллята и далее поступают в соответствии с описанной выше методикой.

Для проведения холостого опыта поступают так, как и при определении цинка в анализируемом образце. Результаты холостого опыта вычитают из результатов определения в анализируемом растворе.

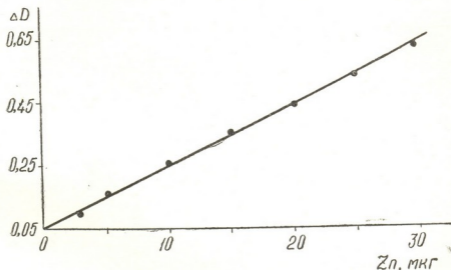


Рис. 5. Калибровочный график для определения цинка.  $[КФ]=8,42 \cdot 10^{-5}$  М;  $[KSCN] = 0,04$  М;  $[HCl]=0,1$  н;  $l=3$  мм; светофильтр № 5

Количество цинка находят по калибровочному графику. Для построения калибровочного графика в мерные колбы емкостью 25 мл вносят соответственно 0,0; 0,25; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 и 3,0 мл стандартного раствора (10 мкг/мл Zn). Объем раствора в колбах доводят до 25 мл добавлением соответствующего количества бидистиллята. Далее поступают так, как и при определении цинка в анализируемом образце. По полученным данным строят калибровочный график, соответствующий содержанию цинка 2,5—30,0 мкг в 25 мл (рис. 5). Из калибровочного графика следует, что между концентрацией цинка и оптической плотностью наблюдается линейная зависимость в изученном интервале концентраций.

#### РЕАКТИВЫ

1. Кислота соляная (очищенная перегонкой) — 0,5 н раствор;
2. Роданид калия — 10% раствор;
3. Кислота винная — 20% раствор;
4. Кристаллический фиолетовый. В мерную колбу емкостью

100 мл вносят 0,06 г КФ, вводят 10 мл этилового спирта, перемешивают, доводят до метки бидистиллятом и фильтруют.

5. Стандартный раствор. 0,1 г металлического цинка растворяют в 3,5 мл разбавленной (1:5)  $H_2SO_4$  при слабом нагревании. Раствор переносят в мерную колбу емкостью 100 мл и доводят водой до метки. 1 мл раствора содержит 1000 мкг Zn. 1 мл стандартного раствора в день выполнения анализа помещают в мерную колбу емкостью 100 мл и доводят бидистиллятом до метки. В 1 мл раствора содержится 10 мкг Zn.

Таблица 1

Определение цинка в некоторых реактивах

Анализируемый реактив (объем, навеска)	Добавлено цинка, мкг	Найдено цинка*, мкг	Ошибка, %
HCl (1,5 мл)	—	9,50	—
	0,50	10,30	+3,0
	0,25	9,60	-1,5
$H_2SO_4$ (1,5 мл)	—	16,00	—
	1,00	16,75	-1,5
	0,50	16,80	+1,8
$HNO_3$ (1,5 мл)	—	8,50	—
	1,00	9,15	-3,5
	0,05	9,25	+2,7
$NH_4OH$ (5,0 мл)	—	11,00	—
	1,00	12,30	+2,5
	0,25	10,90	-3,1
$MnSO_4$ (0,135 г)	—	11,50	—
	1,00	12,25	-2,0
	0,25	11,75	0
$Pb(NO_3)_2$ (0,065 г)	—	7,50	—
	1,00	8,80	+3,5
	0,50	7,80	-2,5
$CdCO_3$ (0,100 г)	—	20,00	—
	1,00	21,30	+1,4
	0,50	20,90	+1,9

Все растворы хранили в полиэтиленовой посуде, а раствор КФ — в колбе из кварцевого стекла. Раствор КФ использовали в течение недели со дня приготовления. При длительном хранении в растворе КФ образуются устойчивые агрегаты, в результате чего оптическая плотность фотометрируемого раствора возрастает, а это может быть причиной ухудшения чувствительности и воспроизводимости результатов.

Воспроизводимость метода характеризуется стандартным отклонением [8] 0,1—0,3.

Необходимым условием точности результатов определения цинка является мытье посуды перегазированной HCl (1:1), затем хорошо промытую водопроводной водой посуду ополаскивают бидистиллятом\*\*.

\* Среднее из трех определений.

\*\* Применение дистиллированной воды, полученной перегонкой в металлической установке, для мытья посуды должно быть полностью исключено, поскольку она в значительной мере загрязнена цинком.



Проверка описанных методик произведена на образцах различных реактивов методом добавок. Результаты анализов приведены в таблице 1.

Высокая чувствительность реакции, доступность реагентов и быстрота выполнения определений позволяют рекомендовать данные методики для определения цинка.

НИИ садоводства, виноградарства  
и виноделия ГССР

Поступило 24.III.1977

ჭ. აბაშიძე

თუთიის მიკრორაოდენობის ფოტომეტრული განსაზღვრა

რ ე ზ ი ე მ ე

შესწავლილია როდანიდ-იონის თანაობისას კრისტალურ იისფერთან თუთიის რეაქციის მსვლელობაზე მჟავიანობისა და მორეაგირე ნივთიერებათა კონცენტრაციის გავლენა. გამოკვლეულია  $Zn(SCN)_4^{2-}$  კრისტალურ იისფერთან ასოციატისა და რეაგენტის ოპტიკურ სიმკვრივეთა დამოკიდებულება მუქფილტრების ოპტიკური თვისებებისაგან. დადგენილია ოპტიმალური პირობები:  $[HCl]=0,10-0,08$  ნ; შუქფილტრი № 5 [კრისტ. იისფ.] =  $8,2 \cdot 10^{-5} M$ ;  $[KSCN]=0,04 M$ ;

შესწავლილია როდანიდ-იონების თანაობისას თუთიის კრისტალურ იისფერთან რეაქციაზე გარეშე იონების გავლენა. მიღებული მონაცემების საფუძველზე შემუშავებულია თუთიის მიკრორაოდენობის განსაზღვრის ფოტომეტრული მეთოდიკა. მეთოდიკა გამოყენებულია თუთიის განსაზღვრისათვის მჟავებში, ამონიაკის წყალხსნარში და მანგანუმის, ტყვიისა და კადმიუმის მარილებში.

მეთოდიკა საშუალებას იძლევა თუთია განსაზღვროს  $0,002$  მკგ/მლ მგრძნობიარობით; მეთოდის სტანდარტული გადახრაა  $0,1-0,3$ .

K. A. ABASHIDZE

PHOTOMETRIC DETERMINATION OF ZINC TRACES

Summary

The effect of acidity and reagent concentrations on the reaction between zinc and crystalline violet (CV) in the presence of a rhodanide ion was investigated. The dependences of the optical density of the associate  $Zn(SCN)_4^{2-}$  on CV and CV on optical characteristics of light filters were studied. The following optimal conditions were found:  $[HCl]=0.10-0.08$  N; light filter № 5;  $[CV]=8.2 \cdot 10^{-5} M$ ;  $[KSCN]=0.04 M$



The influence of foreign ions on the reaction between zinc and  $Cy^{IV}$  in the presence of rhodanide ions was studied.

The photometric method for zinc trace determination was developed on the basis of the obtained data. The method was applied to determine zinc amounts in acids, ammonia and salts of manganese, lead and cadmium. This method permits to determine amounts of zinc with the accuracy 0.002  $\mu\text{g/ml}$ . The standard deviation for the method is 0.1—0.3.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА -- REFERENCES

1. Кузнецов В. И. Успехи химии, т. XVIII, вып. 1, 75 (1949).
  2. Кузнецов В. И. Ж. аналит. химии, т. II, вып. 6, 373 (1947).
  3. Кочнева Е. Т. Зав. лаб., т. XVI, вып. 10, 1170, (1950).
  4. Ломоносов С. А. Ж. аналит. химии, т. XXVIII, вып. 9, 1645 (1973).
  5. Ломоносов С. А., Попов Э. И., Сорокини Г. Х. и др. Ж. аналит. химии, т. XXVIII, вып. 9, 1653 (1973).
  6. Ломоносов С. А., Сорокин Г. Х., Попов Э. И. и др. Ж. аналит. химии, т. XXVIII, вып. 10, 1877 (1973).
  7. Попов М. А., Зав. лаб. т. XIII, вып. 4, 416 (1947).
  8. Fennell T. R. F. W., West T. S. Pure und Appl. Chem. 218, 439 (1969). Ж. аналит. химии, т. XXVI, вып. 5, 1021, (1971).
-





ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.918

Т. А. ПХЕИДЗЕ

СТЕРОИДНЫЕ САПОГЕНИНЫ ЮКК, ПРОИЗРАСТАЮЩИХ  
НА ЧЕРНОМОРСКОМ ПОБЕРЕЖЬЕ КАВКАЗА

Род *Yucca* сем. *Agavaceae* является источником стероидных сапогенинов — главных растительных полупродуктов в синтезе гормонов [1].

Из интродуцированных в нашей стране юкк [2] исследованы: *Y. filamentosa* L., *Y. recurvifolia* Salisb., *Y. gloriosa* L. [3—5]. Последняя оказалась перспективным промышленным растением для получения тигогенина. Работы Института фармакохимии АН ГССР и Всесоюзного научно-исследовательского химико-фармацевтического института им. С. Орджоникидзе (ВНИХФИ) показали, что тигогенин из листьев юкки славной является новым удобным сырьем для синтеза стероидных гормонов [6, 7]. Мы продолжили изучение других видов юкк с целью выявления интересных с этой точки зрения растений. Образцы юкк нам предоставили зав. отделом опытного поля лекарственных растений А. М. Джорбенадзе и ст. научн. сотр. Института фармакохимии Г. С. Татишвили. Наши исследования показали, что юкки, произрастающие на Черноморском побережье Кавказа, отличаются по качественному и количественному содержанию сапогенинов, но характерным для всех видов юкк является наличие тигогенина в той или иной степени. Значительное его содержание, кроме юкки славной (1,0%) [5], было установлено лишь в юкке алоелистной — *Y. aloifolia* L. (0,62%). В *Y. brevifolia* Engelm основным является смилагенин; в *Y. glauca* Nutt. доминирующими оказались юккагенин и каммогенин; в *Y. rigida* Engelm—юккагенин; в *Y. treculeana* Carr. установлен изомер тигогенина—неотигогенин; в *Y. elephantipes* Rgl. и *Y. stricta* Sims—тигогенин.

Получение сапогенинов из листьев юкк проводили двумя способами: гидролизом сапонинов непосредственно в растительном материале [8] или после извлечения сапонинов из растения [9].

По первому способу — воздушносухие измельченные листья предварительно экстрагировали хлороформом, после чего гидролизовали 4н  $H_2SO_4$  или 4н  $HCl$  в присутствии 5% бутанола в продолжение 3-х часов. Остаток непрогидролизованного растительного материала нейтрализовали 5% раствором соды, высушивали и сапогенины экстрагировали петролейным эфиром.

По второму способу — воздушносухие измельченные листья после экстракции хлороформом обрабатывали 80% этанолом или метанолом. Спирт отгоняли и водную жидкость гидролизовали 4н  $H_2SO_4$  или 4н  $HCl$  в 50% этаноле в присутствии бензола или ксилола (1:1) в течение 3-х часов. Органический растворитель с сапогенинами отделяли, оставшуюся жидкость вновь обрабатывали бензолом или ксилолом, экстракт промывали водой и растворитель отгоняли.

Для разделения суммы сапогенинов применяли адсорбционную колоночную хроматографию на окиси алюминия (по Брокману II), в соотношениях 1:10, 1:15, 1:20; 1:30. Колонку промывали последовательно петролейным эфиром, п. э. — бензолом, бензолом, бензол-хлороформом, хлороформом, метанолом.

Идентичность стероидных сапогенинов и их ацетилпроизводных устанавливали по т. пл., удельному вращению, хроматографическому анализу с достоверными образцами и ИК-спектрам\*.

ТСХ проводили на пластинках силифол цв — 254 в системе растворителей I-бензол-эфир (7:3) или II-хлороформ-этанол (25:1). Для обнаружения сапогенинов применяли реактив Мэтью [10].

Для ацетилирования к 0,01 г сапогенина прибавляли 2—3 мл уксусного ангидрида и смесь кипятили 10—15 минут при 137°. Затем разбавляли 10-кратным количеством ледяной воды, осадок отделяли, промывали и высушивали в вакуум-пистолете.

**Сапогенины *Y. aloifolia*.** 300,0 г сырья гидролизovali по способу I. Получали сумму технических сапогенинов в количестве 3,57 г. После перекристаллизации из метанола выделяли кристаллическое вещество 1,87 г (0,62%), которое ТСХ проявляется на уровне достоверного тигогенина. Т. пл. 199—201°;  $[\alpha]_D^{20}$  -69,39° (C 1,00; хлороформ); смешанная проба депрессии т. пл. не дает, т. пл. ацетата 195°  $[\alpha]_D^{20}$  -70° (C 1,00; хлороформ). ИК-спектр ацетата вещества идентичен таковому достоверного ацетата тигогенина [11]. Маточный раствор, оставшийся после перекристаллизации тигогенина, сгущали, получали сумму сапогенинов в количестве 0,25 г, которую разделяли на колонке с окисью алюминия (1:20).

В петролейно-эфирных элюатах выделялись кристаллы сапогенина (3 мг) с т. пл. 176—178°, которые ТСХ проявляются на уровне достоверного образца смиллагенина. Его принадлежность к смиллагенину подтверждается ИК-спектральным анализом. В последующих фракциях получили вещество (0,15 г), имеющее на ТСХ подвижность, аналогичную тигогенину; под конец из колонки элюировали кристаллы более полярного сапогенина с т. пл. 245—248°, т. пл. ацетата 224—226°. По хроматографической подвижности и данным ИК-спектрального анализа вещество соответствует гекогенину.

**Сапогенины *Y. brevifolia*.** 45 г листьев гидролизovali по способу II. Полученную сумму технических сапогенинов в количестве 0,5 г разделяли на колонке с окисью алюминия (1:30). Из петролейно-эфирно-бензольных фракций (1:1) выделяли 0,1 г вещества, по значению  $R_f$  соответствующего смиллагенину с т. пл. 183—186°, ацетилпроизводного — 146—148°. ИК-спектральным анализом установлено, что сапогенин имеет смесь изомера, поскольку интенсивности полос поглощения 900  $\text{cm}^{-1}$  и 920  $\text{cm}^{-1}$  оказались приближенными [11]. Из бензольных фракций изолировали второе индивидуальное вещество в количестве 0,05 г с т. пл. 198—200°, отождествленное как тигогенин.

В бензол-хлороформных фракциях ТСХ анализом доказано наличие гитогенина, который выделить в индивидуальном виде не удалось из-за его незначительного количества.

**Сапогенины *Y. glauca*.** 368 г сырья гидролизovali по способу I. Остаток гидролизата экстрагировали последовательно петролейным эфиром и хлороформом. Из петролейно-эфирного извлечения получили 2,3 г суммы сапогенинов, а из хлороформного — 4,92 г.

\* ИК-спектры сняты к. х. и. Д. Кереселидзе на спектрофотометре UR-20 в вазелиновом масле.

Колоночной хроматографией с последующей очисткой выделенных сапогенинов получили незначительное количество тигогенина и два полярных сапогенина по 0,16 г. Менее полярный сапогенин имеет т. пл. 240—241°,  $[\alpha]_D^{20} = 118^\circ$  (С 1,0, хлороформ), т. пл. диацетата 164—167°,  $[\alpha]_D^{20} = 169,98^\circ$  (С 1,0; хлороформ). При сравнении полученного ИК-спектра генин полностью идентичен с ИК-спектром юккагенина [11].

Более полярный сапогенин имеет т. пл. 243—44°,  $[\alpha]_D^{20} = 53^\circ$  (С 1,0; хлороформ), т. пл. диацета — 235—237°,  $[\alpha]_D^{20} = 107; 14^\circ$  (С 1,0; хлороформ). На основании этих данных и ИК-спектрального анализа [11] установлена идентичность выделенного генина с каммогенином.

Сапогенины *Y. elephantipes*. 117 г сырья гидролизovali по способу I. Выделили 1,0 г суммы технических сапогенинов. После обработки петролейным эфиром и двухкратной перекристаллизации из метанола получили 0,13 г вещества с т. пл. 198—199°, т. пл. ацетата 198—200°, которое отождествлено с тигогенином. Из метанольного маточного раствора колоночной хроматографией на окиси алюминия изолировали дополнительное количество тигогенина и 5 мг более полярного сапогенина, проявляющегося на уровне гекогенина. Этот генин относится к «S» ряду, так как в ИК-спектре полоса поглощения 920 см<sup>-1</sup> более интенсивна, чем 900 см<sup>-1</sup>, в ИК-спектре имеются полосы поглощения 1720 см<sup>-1</sup> и 3430 см<sup>-1</sup>, указывающие на наличие СО- и ОН-групп. По-видимому, это изомер гекогенина — сисалагенин.

Сапогенины *Y. haecida*. 85 г сырья гидролизovali по способу II. Сумму технических сапогенинов (2,2 г) разделяли на колонке с окисью алюминия. Из бензольных фракций выделили 0,13 г тигогенина с т. пл. 208—210°, т. пл. ацетата 205—210°. Из хлороформных фракций изолировали сапогенин (0,66 г) с т. пл. 265—268°, т. пл. ацетата 235—237°. На ТСХ это соединение имеет подвижность, аналогичную тигогенину. В маточном растворе, оставшемся при перекристаллизации тигогенина, обнаруживаются следы более полярного генина, выделить который не удалось.

Сапогенины *Y. rigida*. 15 г сырья гидролизovali по способу II. Получили сумму сапогенинов в количестве 0,14 г. Колоночной хроматографией во фракциях, вымытых петролейным эфиром — бензолом (1:1) и бензолом, элюируется сапогенин, по хроматографическому поведению аналогичный смиллагенину, т. пл. 173—176° и тигогенину. Из последующих фракций выделили кристаллическое вещество (7 мг) с т. пл. 248—250°, которое по своей подвижности на ТСХ и по ИК-спектру отнесено к юккагенину [11].

Сапогенины *Y. stricta*. 40 г сырья гидролизovali по способу II. Сумму сапогенинов в количестве 0,45 г хроматографировали на колонке с окисью алюминия. Кристаллические фракции в виде следов индивидуального вещества получили в петролейно-эфирных элюатах, с т. пл. 172—175°, которое хроматографическим и ИК-спектральным анализом охарактеризовано как смиллагенин. В бензольных фракциях выделили тигогенин (0,4 г) с т. пл. 195—199°.

Сапогенины *Y. treculeana*. 324 г сырья гидролизovali способом I. Получили сумму сапогенинов в количестве 2,0 г, при разделении которой на колонке с окисью алюминия выделили 0,35 г вещества с т. пл. 200—204° (ацетата 160—165°). На ТСХ проявляется на уровне достоверного образца тигогенина. Однако в ИК-спектре имеет полосу поглощения 925 > 900 см<sup>-1</sup>, что свидетельствует о наличии изомера тигогенина.

Таким образом показано, что в юкках, произрастающих на Черноморском побережье Кавказа, содержатся стероидные сапогенины. В *Y. aloifolia* — тигогенин, смиллагенин, гекогенин; в *Y. brevifolia* — сми-

лагенин, тигогенин; в *Y. glauca* — юккагенин, каммогенин, тигогенин; в *Y. elephantipes* — тигогенин, сисалагенин; в *Y. flaccida* — тигогенин; тигогенин; в *Y. rigida* — юккагенин, смиллагенин, тигогенин; в *Y. stricta* тигогенин, смиллагенин; в *Y. treculeana* — неотигогенин.

Наибольшим количеством тигогенина (0,62%) характеризуется листья *Y. aloifolia*.

Институт фармакохимии  
им. И. Г. Кутателадзе АН ГССР

Поступило 15.VI.1979

თ. შანიძე

კავკასიის შავი ზღვის სანაპიროზე მოზარდი იუკაების სტეროიდული საპოგენინები

რ ე ზ ი უ მ ე

მოცემულია იუკას რამდენიმე სახეობის სტეროიდული საპოგენინების გამოკვლევის შედეგები.

მცენარეებიდან საპოგენინების გამოსაყოფად ჰაერშრალი დაწერილმანებული ფოთლები წინასწარ მუშავდებოდა ქლოროფორმით, რის შემდეგ საპოგენინების ჰიდროლიზი ხდებოდა უშუალოდ მცენარეულ მასალაში, — ამ უკანასკნელიდან მათი გამოყოფის შემდეგ  $4N H_2SO_4$  (ან  $HCl$ -ით) 5%-იან ორგანულ გამხსნელთან.

საპოგენინების ინდივიდუალურ კომპონენტად დაყოფა ჩატარებულია სექტზე აღსორბციული ქრომატოგრაფიის მეშვეობით. საპოგენინების იდენტიფიკაცია ხდება მათი ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების შესწავლის საფუძველზე.

სხვადასხვა სახეობის იუკებიდან გამოყოფილია შემდეგი საპოგენინები: *Y. aloifolia*-დან ტიგოგენინი, სმილაგენინი, გეკოგენინი; *Y. brevifolia*-დან სმილაგენინი, ტიგოგენინი; *Y. glauca*-დან იუკაგენინი, კამოგენინი, ტიგოგენინი; *Y. elephantipes*-დან ტიგოგენინი, სისალაგენინი; *Y. flaccida*-დან ტიგოგენინი, გიტოგენინი; *Y. rigida*-დან იუკაგენინი, სმილაგენინი, ტიგოგენინი; *Y. stricta*-დან ტიგოგენინი, სმილაგენინი; *Y. treculeana*-დან ნეოტიგოგენინი.

საპოგენინების შედარებით დიდი შემცველობით გამოირჩევა *L. aloifolias*-ს ფოთლები, რომელშიც ძირითადად ტიგოგენინის რაოდენობა აღწევს 0,62%-ს.

T. A. PKHEIDZE

STEROID SAPOGENINS OF YUCCAS, GROWING ON THE BLACK SEA COAST IN CAUCASUS

Summary

One of the main sources of steroid sapogenins is the genus *Yucca* of the family *Agavaceae*. From the *Yuccas* introduced in our country *Y. filamentosa* L., *Y. recurvifolia* Salisb., *Y. gloriosa* L. were previously studied. *Y. glo-*

riosa L. was found to be a perspective commercial plant for producing tigogenin being a new semi-product in the synthesis of steroid hormones.

The data of the studies of 8 other species of *Yuccas* are given. It is found that *Y. aloifolia* contains tigogenin, smilagenin hecogenin; *Y. brevifolia* contains smilagenin, tigogenin; *Y. glauca-yuccagenin*, cammogenin, tigogenin; *Y. elephantipes*—tigogenin, sisalagenin; *Y. flaccida*—hitogenin; tigogenin; *Y. rigida*—yuccagenin, smilagenin, tigogenin, *Y. stricta*—tigogenin, smilagenin; *Y. treculeana*-neotigogenin.

The greatest amount of sapogenins was found in *Y. aloifolia*. The content of the main sapogenin — tiogenin in the leaves of this plant reaches 0,62%.

#### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Wall M. E. American Perfumer and Aromatics 63, 1960.
  2. Одишария К. Ю. Главнейшие вечнозеленые покрытосеменные растения с Черноморского побережья Кавказа, изд. АН ГССР, Сухуми (1959).
  3. Мадаева О. С. ЖОХ 551 (1958).
  4. Пхеидзе Т. А., Мадаева О. С. ЖОХ, 2067 (1960).
  5. Пхеидзе Т. А. Мадаева О. С. ХПС, 6, 355 (1968).
  6. Кемертелидзе Э. П. Пхеидзе Т. А. Хим. фарм. ж., 6, 12, 44 (1972).
  7. Меньшова Н. И., Сорокина Н. П., Гриненко Г. С., Суворов Н. Н., Гуревич Ю. Р., Кемертелидзе Э. П., Пхеидзе Т. А. Хим. фарм. ж., 7, 15 (1974).
  8. Четверикова Л. С., Мадаева О. С. Мед. пром. СССР, 8, 20 (1958.)
  9. Marker R., Wagner Ulshafen P. J. Amer. Chem. Soc., 64, 1283 (1942).
  10. Mathews. J. Biochem. et. biophys. Acta, 69, № 1, 163 (1963).
  11. Eddy C. R., Wall M. E., Scott M. K. Analyt. Chem., 266 (1953).
-



## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 553.611:541.183

Г. В. ЦИЦИШВИЛИ, М. С. МЕРАБИШВИЛИ, Д. Н. БАРНАБИШВИЛИ,  
 Л. Ш. ДОЛИДЗЕ

### АДСОРБЦИОННАЯ И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА БЕНТОНИТОВОЙ ГЛИНЫ ИЗ АРАЛИ

На территории Грузинской ССР в настоящее время известен ряд перспективных месторождений глин монтмориллонитного состава — бентонитов. Среди них наиболее крупными и в достаточной степени изученными в геологическом и технологическом отношении являются группы месторождений Гумбри Цхалтубского района и Асканы Махарадзевского района, а также в определенной мере — Ахалцихской депрессии Ахалцихе-Адигенского административных районов.

Как известно, Гумбринское и Асканское месторождения уже давно находятся в промышленной эксплуатации и на их базе действует ряд производственных предприятий, выпускающих разнообразную бентонитовую продукцию, в том числе природные (Гумбри) и активированные кислотой (Аскана) сорбенты для нефтеперерабатывающей, масложировой, химической промышленности и других целей.

Адсорбционно-структурные и хроматографические свойства глин месторождений Гумбри и Аскана были изучены нами ранее [1—6].

Перспективной базой бентонитового сырья может быть также месторождение Ахалцихской депрессии (глина из Арали), находящаяся в настоящее время в процессе геолого-технологического изучения. По имеющимся в настоящее время экспериментальным данным (табл. 1 и 2) эти бентониты представлены щелочноземельными разновидностями достаточно высокого качества. Они в природном виде обладают хорошими сорбционными свойствами и могут быть использованы для доочистки остаточного нефтяного масла и других дистиллятов, а также в некоторых других направлениях.

Таблица 1  
 Усредненный химический состав бентонитовой глины из Арали, %

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Вла- га	ППП	Сум- ма
55,10	16,40	5,07	0,26	0,66	0,18	0,06	4,10	2,20	0,30	1,00	1,40	6,50	6,70	99,93

Таблица 2  
 Обменные катионы глины из Арали, мг/экв на 100 г

Кальций	Магний	Натрий	Калий	Сумма
49,00	8,6	20,10	2,60	80,30



Как видно из табл. 2, в обменном комплексе преобладают в основном катионы кальция.

Исходя из предварительных положительных данных и перспективности указанного месторождения, нами изучены адсорбционные и хроматографические свойства этих бентонитов, как природных, так и катион-замещенных форм. В частности, были изучены стронций- и кадмийзамещенные формы глины из Арали, полученные методом ионного обмена, разработанным в ИФОХ АН ГССР [10].

Таблица 3

Удельные поверхности скелета ( $S_{ск}$ ,  $m^2/g$ ) природной и модифицированных форм бентонитов

Образец	Исходный	$S_r$ (1)	$S_r$ (2)	Cd (2)	Cd (7)
Бентонитовая глина из Арали	119	134	134	122	144

Цифры в скобках указывают кратность обработок растворами соответствующих солей.

Как видно из табл. 3, наиболее высокой удельной поверхностью

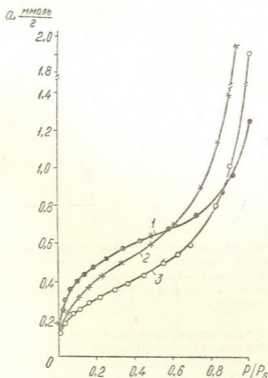


Рис. 1. Изотермы адсорбции паров бензола при  $20^\circ$  на монтмориллонитовых глинах: 1 — Арали; 2 — Гумбри; 3 — Асканглина

( $144 m^2/g$ ), по сравнению с исходным образцом, обладает Cd (7) — замещенный образец.

Для характеристики адсорбционных свойств образцов исследо-

валась адсорбция паров бензола и воды при 20° на высоковакуумной микровесовой установке. Вакуумирование образцов производилось при температуре 200° до достижения остаточного давления  $1 \cdot 10^{-5}$  тор.

На рис. 1 приведены изотермы адсорбции паров бензола на трех природных образцах монтмориллонитовых глин — Гумбри, Асканглины и Арали. Сравнение полученных данных позволяет заключить, что лучшей адсорбционной способностью по парам бензола в области  $P/P_s$  до 0,6 характеризуется глина из Арали.

По результатам адсорбционных исследований катионзамещенных форм глины из Арали можно отметить, что кадмий- и стронцийзамещенные формы проявляют более высокую адсорбционную способность по парам бензола, чем исходная глина из Арали (рис. 2). Следует отметить,

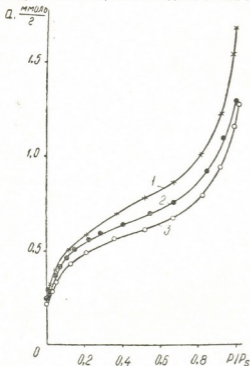


Рис. 2. Изотермы адсорбции паров бензола при 20° на исходной и катионзамещенных формах глины из Арали: 1—Cd (7) форма; 2—Sr (2) форма; 3—исходная глина

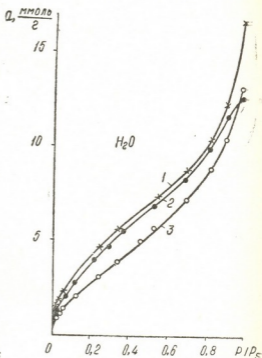


Рис. 3. Изотермы адсорбции паров воды при 20° на исходной и катионзамещенных формах глины из Арали: 1—Cd (7) форма; 2—Sr (2) форма; 3—исходная глина

что пары бензола лучше адсорбируются на кадмиевых образцах и с увеличением содержания кадмия адсорбционная способность увеличивается. Большое сродство катионов кадмия к соединениям, характеризующимся наличием  $\pi$ -связей, более наглядно будет показано далее при рассмотрении хроматографических данных.

На основании результатов по сорбции паров бензола методом БЭТ были рассчитаны удельные поверхности скелета исследуемых образцов (табл. 3).

Модифицирование глины катионами кадмия и стронция приводит к увеличению ее адсорбционной способности и по парам воды (рис. 3). Так же как и пары бензола, пары воды сравнительно лучше адсорби-



руются на кадмийсодержащих образцах, что, по-видимому, в определенной мере обусловлено высокой энергией гидратации катионов кадмия. Исследование хроматографических свойств бентонитовой глины из Арали и ее модифицированных форм проводилось на хроматографе типа «Грифин». Гранулы адсорбента (0,5—1 мм) перед загрузкой в колонку нагревались при 200° в течение 4 часов, а после загрузки подвергались термической активации при этой же температуре в потоке газа-носителя. Температура колонки изменялась в пределах 25—235°.

Таблица 4  
Удельные удерживаемые объемы ( $V_g$ ) компонентов на исследуемых образцах;  
скорость газа-носителя 50  $\frac{\text{мл}}{\text{мин}}$

Адсорбат	Температура колонки, °С	Адсорбент		
		Природная глина из Арали	Стронций-содержащий образец	Кадмий-содержащий образец
Этан	40	2,8	3,6	5,6
	60	1,6	2,0	4,3
	80	1,2	1,2	2,6
	100	0,7	0,7	1,0
Этилен	40	19,2	13,2	—
	60	9,7	7,9	—
	80	6,9	5,5	—
	100	3,9	2,7	—
Пропан	40	17,8	17,9	34,9
	60	8,3	8,7	23,4
	80	4,7	5,9	17,1
	100	2,7	3,2	6,8
Пропилен	60	52,5	23,8	—
	80	26,6	16,4	—
	100	14,3	8,6	—
	120	9,9	4,8	—
н-Бутан	40	90,7	94,7	—
	60	37,1	42,4	87,1
	80	22,9	23,8	32,4
	100	11,2	10,0	19,9
	120	8,1	6,9	9,5
н-гексан н-гептан н-октан н-нонан н-декан	235	2,2	—	5,7
		4,3	—	7,4
		10,9	—	13,3
		15,8	—	22,0
		25,2	—	34,4

В качестве модельной смеси использовалась смесь углеводородных газов  $C_1$ — $C_4$  и н-парафинов  $C_5$ — $C_{10}$ . На основании хроматографических данных были определены удельные удерживаемые объемы вышеуказанных веществ, приведенные в табл. 4.



Как видно из приведенных данных, для предельных углеводородов на стронций- и кадмийсодержащих образцах имеет место возрастание удерживаемых объемов, особенно при низких температурах нагрева хроматографической колонки, что связано с усилением эффекта дисперсионных взаимодействий между обменными катионами  $Sr^{2+}$  и  $Cd^{2+}$  (обладающими высокой поляризуемостью) и молекулами адсорбата.

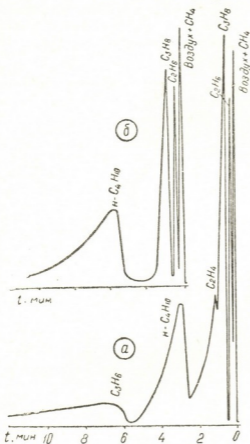


Рис. 4. Хроматограммы разделения модельных смесей углеводородных газов  $C_1-C_4$  на исходной глине из Арали (а) и стронцийсодержащем образце (б). Температура колонки  $100^\circ$ , скорость газа-носителя 50 мл/мин

Что же касается удельных удерживаемых объемов ненасыщенных углеводородных газов, то эти величины выше на природной глине из Арали, чем на стронцийсодержащей. Кадмийзамещенный образец отличается выраженной селективностью по отношению к соединениям, характеризующимся наличием  $\pi$ -связей. В частности, этилен и пропилен при хроматографировании на кадмийсодержащей глине фиксируются поверхностью адсорбента в температурном интервале  $25-140^\circ$ . Частичное элюирование указанных компонентов происходит при вводе их в колонку в больших количествах.

Аналогичные результаты были получены при исследовании хроматографических свойств серебряной формы аскангеля. Возможно и здесь фиксация ненасыщенных углеводородов вызвана образованием комплексов с ионами кадмия, и этот процесс продолжается до полного насыщения последних.

Спектральные исследования указывают на возможность образования комплексных соединений ненасыщенных углеводородов — этилена и пропилена с ионами кадмия за

счет перекрывания свободной  $5sp$  орбитали ионов кадмия с заполненной  $\pi$ -орбиталью этилена, так что молекула может вращаться вокруг этой связи. Исходя из этого, комплексы, образованные с ионами кадмия, менее устойчивы, чем с ионами серебра, в случае которых кроме вышеуказанного эффекта имеет место перекрывание  $4d$  заполненной орбитали со свободной  $\pi$ -орбиталью этилена.

При исследовании удерживающей способности кадмийзамещенной глины по отношению к водороду в качестве газа-носителя был использован азот. Водород полностью вымывается из хроматографической колонки как при низких, так и при высоких температурах.

Фиксация водорода на сереброзамещенном аскангеле нами объяснялась тем, что водород в виде протона занимает место ионов се-

ребра, а последние восстанавливаются до атомарного состояния. Вероятно, для кадмийсодержащей глины ахалцхской депрессии исследуемый температурный интервал хроматографической колонки недостаточен для протекания указанного процесса.

На основе экспериментальных данных оптимальной температурой для разделения  $C_1-C_4$  углеводородных газов на исходной глине из Арали можно считать  $100^\circ$  (рис. 4а). Резделительная способность стронциевой формы несколько ниже по сравнению с исходной. На стронцийсодержащем образце не удается разделить пары углеводородов этилен—пропан и пропилен—н-бутан (рис. 4б), тогда как на природной форме последняя пара компонентов разделяется полностью. На бентонитовой глине из Арали при температуре  $235^\circ$  полностью разделяется смесь н-парафинов  $C_6-C_{10}$ .

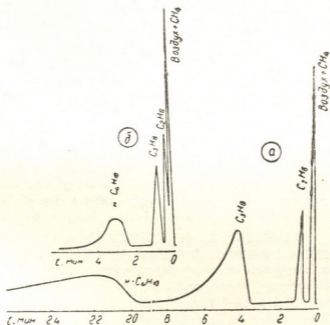


Рис. 5. Хроматограмма разделения модельных смесей углеводородных газов  $C_1-C_4$  на кадмийсодержащем образце глины из Арали. Температура колонки  $60^\circ$ —(а);  $120^\circ$ —(б); скорость газаносителя 50 мл/мин

На рис. 5 приведены хроматограммы разделения  $C_1-C_4$  насыщенных углеводородов на кадмийсодержащем образце при  $60$  и  $120^\circ$ . При этих температурах смесь данных компонентов разделяется полностью. При дальнейшем повышении температуры разделение ухудшается.



რეზიუმე

შესწავლილია არალის (საქართველოს სსრ) ბენტონიტური თიხის ახალი საბადოს ბუნებრივი და კატიონჩანაცვლებული ფორმების აღსორბციული და ქრომატოგრაფიული თვისებები.

ნაჩვენებია, რომ არალის საბადოს ბუნებრივი ნიმუში ამჟღავნებს უკეთეს აღსორბციულ თვისებებს ბენზოლისა და წყლის ორთქლის მიმართ, ვიდრე ასკანთხა და გუმბრინი.

არალის თიხის მოდიფიცირება კადმიუმისა და სტრონციუმის კატიონებით გამოსავალ ნიმუშთან შედარებით იწვევს მისი აღსორბციული უნარის ზრდას ბენზოლისა და წყლის ორთქლის მიმართ. კადმიუმის შემცველი ფორმებისათვის კადმიუმის კატიონების შემცველობის ზრდა იწვევს აღსორბციული უნარის ზრდას, ხოლო სტრონციუმის ნიმუშებისათვის დამუშავების ჭერადობის ზრდით აღსორბცია არ იცვლება.

არალის თიხის ბუნებრივი და მოდიფიცირებული ნიმუშების ქრომატოგრაფიული დახასიათებისათვის შესწავლილია მათზე  $C_1-C_4$  ნახშირწყალბადური აირების და  $C_6-C_{10}$  ნ-პარაფინების მოდელოური ნარევების დაყოფა ქრომატოგრაფიული სვეტის  $25-235^{\circ}C$  ტემპერატურულ ინტერვალში. ქრომატოგრაფიული მონაცემების საფუძველზე განსაზღვრულია აღნიშნული კომპონენტების ხვედრითი შეკავებითი მოცულობები. ნაჩვენებია, რომ ქრომატოგრაფიული დაყოფის დროს კადმიუმშემცველი ნიმუში ამჟღავნებს სპეციფიკურ თვისებებს უკერი ნახშირწყალბადების მიმართ. სახელობრ, ეთილენი და პროპილენი ფიქსირდებიან კადმიუმჩანაცვლებული ფორმებით, რაც, შესაძლებელია, გამოწვეულია კადმიუმის კატიონებთან მათი თავისებური კომპლექსების წარმოქმნით, ახალციხის თიხის ქრომატოგრაფიულ თვისებებზე გარკვეულ გავლენას ახდენს აგრეთვე სტრონციუმის კატიონები; ეს გარემოება ერთხელ კიდევ ასაბუთებს იმ მოსაზრებას, რომ აღსორბციულ — ქრომატოგრაფიულ პროცესებში აქტიურ ცენტრებს წარმოადგენენ გაცვლითი კატიონები.

G. V. TSITSISHVILI, M. S. MERABISHVILI, D. N. BARNABISHVILI, L. SH. DOLIDZE

ADSORPTION AND CHROMATOGRAPHIC CHARACTERISTIC OF BENTONITE CLAY FROM ARALI

Summary

Adsorption and chromatographic properties of bentonite clay from a new prospected deposit Arali in the Georgian SSR as well as its cation replaced forms have been studied.

It is shown that the original clay from Arali has better adsorption capacity by benzene and water vapours than askanclay and gumbrine.

Modification of clay with cadmium and strontium cations results in an increase of its adsorption capacity of benzene and water vapours in comparison with the original clay. For a cadmium sample adsorption capacity is increased with increasing content of cadmium cations, while in the case of strontium replaced form with increasing of multiplicity of treatment adsorption remains unchanged.

Separation of the model mixtures of hydrocarbon gases  $C_1-C_4$  and n-paraffins  $C_6-C_{10}$  was studied in the temperature range 25—235° of the chromatographic column to obtain the chromatographic characteristic. Specific retention volumes of the above-mentioned components were determined on the basis of the chromatographic data.

The specific properties of cadmium containing form capable of fixing molecules of unsaturated hydrocarbons at chromatographic separation were found. Ethylene and propylene are most probably fixed by cadmium cations due to a peculiar complexation. Strontium cations have certain influence on chromatographic properties of Arali clay. It confirms once more that exchange cations are active centers in adsorption-chromatographic processes.

#### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Цицишвили Г. В., Барнабишвили Д. Н. ДАН СССР, ХСН, 3 (1953).
2. Цицишвили Г. В. Труды Института химии АН ГССР, т. XII (1956) и Материалы первой объединенной секции институтов химии.
3. Цицишвили Г. В., Барнабишвили Д. Н. АН ГССР, Труды Института химии, т. XIV (1958).
4. Барнабишвили Д. Н. Труды Института химии им. П. Г. Меликишвили, XVI (1962).
5. Цицишвили Г. В., Барнабишвили Д. Н., Шуакришвили М. С. Труды Института химии им. П. Г. Меликишвили, т. XV, 57 (1961).
6. Цицишвили Г. В., Долидзе Л. Ш. Сообщ. АН ГССР, 65, 357 (1972).
7. Мерабишвили М. С., Мачабели Г. А. Сб. Природные сорбенты, М., изд. «Наука» (1967).
8. Мерабишвили М. С., Мачабели Г. А. и др. Труды КИМС, IX (II), Тбилиси (1971).
9. Стерлин Б. Я. Кауфман Т. Ш., Мерабишвили М. С. Жур. Масложировая промышленность, № 10, М. (1974).
10. Цицишвили Г. В., Авалиани К. Е., Адолашвили М. Г. Авторское свидетельство № 223784 (1958).

УДК 666.112:537.311.3

В. Е. КОГАН, Т. Г. МАЧАРАДЗЕ

## КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

В работе [1] на примере стекол состава  $x\% (\text{Na}, \text{K})_2\text{O} \cdot 13\% \text{B}_2\text{O}_3 \cdot (87-x)\% \text{SiO}_2$  (мол.%) показана применимость к сложным боросиликатным стеклам установленных ранее закономерностей полищелочного эффекта (ПЩЭ) у простых борных и силикатных стекол [2, 3], а именно проявление данного эффекта лишь при величине  $\gamma = \frac{[\text{BO}_{3/2}] + [\text{SiO}_{4/2}]}{[\text{M}^+ \text{B-O}_{4/2}]} < 6$  и  $\sum_j [\text{Me}_j^+] > (7-8) \cdot 10^{-3}$  моль/см<sup>3</sup> (в предположении о превалирующем взаимодействии окислов щелочных металлов с борным ангидридом [4]). Вышеотмеченное говорит о том, что при блокаде полярных структурных единиц (с. е.) экстремумов на зависимости электропроводности и энергии активации ожидать не следует, а нарушение блокады сопровождается проявлением ПЩЭ.

В то же время нашими исследованиями [5] показано, что у стекол серии  $x\% (\text{Na}, \text{K})_2\text{O} \cdot 20\% \text{B}_2\text{O}_3 \cdot (80-x)\% \text{SiO}_2$  (мол.%) ПЩЭ выражен крайне слабо даже при  $\sum_j [\text{Me}_j^+] \simeq (11-12) \cdot 10^{-3}$  моль/см<sup>3</sup> и  $\gamma \simeq 2,5$  (погрешность эксперимента составляла  $\pm 0,2$  порядка  $\lg \sigma_v$  с учетом изменения результатов от варки к варке) и находит свое проявление лишь при  $\sum_j [\text{Me}_2\text{O}] \simeq 17$  мол. % ( $\simeq 13,5 \cdot 10^{-3}$  моль/см<sup>3</sup>) (рис. 1). Необходимо было создать модель структуры рассматриваемых стекол, удовлетворительно объясняющую подобное аномальное проявление ПЩЭ, которое не укладывается в рамки структурной модели, предполагающей превалирующее взаимодействие окислов щелочных металлов с борным ангидридом. С этой целью необходимо было иметь данные по координационному состоянию ионов  $\text{B}^{3+}$  в стекле. С учетом того, что в работе [6] на основании исследования спектров ЯМР <sup>11</sup>B в стекле системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  предложены расчетные формулы для определения доли четырехкоординированного бора ( $N_4$ ) и трехкоординированного бора ( $N_3$ ), в том числе симметричного ( $N_{3s}$ ), со всеми мостиковыми кислородами, и асимметричного ( $N_{3A}$ ), с одним или двумя немостиковыми кислородами, в настоящем исследовании детально изучению подвергнуты стекла состава  $x\% \text{Na}_2\text{O} \cdot 20\% \text{B}_2\text{O}_3 \cdot (80-x)\% \text{SiO}_2$  (мол.%).



Стекла варились в лабораторной стекловаренной печи с силитовыми нагревателями при температурах 1450—1550°C. Варка проводилась в корундизовых тиглях из шихты, составленной из реактивов квалификации «ч. д. а.» и обогащенного кварцевого песка Новоселовского месторождения, в течение 1,5 часа с перемешиванием пропеллерной мешалкой. Время варки выбрано на основании воспроизводимости значений плотности (определялась гидростатическим взвешиванием в толуоле на

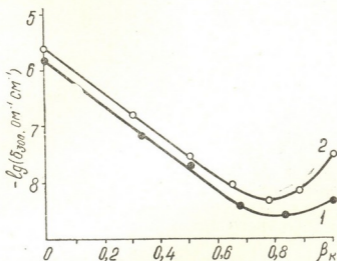


Рис. 1. Электропроводность ( $\sigma$ ), как функция у боросиликатных двущелочных стекол, 1—15  $(\text{Na}, \text{K})_2\text{O}\cdot 20 \text{B}_2\text{O}_3\cdot 65 \text{SiO}_2$ , 2—17  $(\text{Na}, \text{K})_2\text{O}\cdot 20 \text{B}_2\text{O}_3\cdot 63 \text{SiO}_2$ , мол. %

весах ВЛАО—200—1 г) и электропроводности (измерена по методике, описанной в [7]). Отформированные образцы отжигались в лабораторных муфельных печах с электрообогревом в течение 40 мин при температурах на 10—20° ниже  $t_g$ , которая определялась в режиме нагревания на кварцевом dilatометре ДКВ-4, а затем охлаждались до комнатной температуры со скоростью 3°C/мин, соответствующей скорости нагрева при dilatометрических измерениях. Качество отжига контролировалось на приборе ПКС-500.

Нами исследована концентрационная зависимость электропроводности рассматриваемых стекол, ибо таковая является экспериментально наиболее изученной и, как отмечается в [8], имеет сходный характер для всех щелочных металлов. По данным [9—11] концентрационное поведение молярной (эквивалентной) электропроводности ( $\Lambda$ ) в основном определяется величиной  $E_\sigma$ , в соответствии с чем на зависимости  $E_\sigma = f(\lg[\text{Me}^+])$  могут быть выделены две области: 1) малых концентраций щелочного иона, для которой характерно относительно небольшое изменение величины  $E_\sigma$  и 2) концентраций, при которых происходит резкое падение этой величины, обуславливающее резкое возрастание электропроводности. Как отмечается в [9, 12], резкое изменение характера зависимостей  $\lg \Lambda = f(\lg[\text{Me}^+])$  и  $E_\sigma = f(\lg[\text{Me}^+])$  происходит в момент нарушения блокады, отвечающий критическим значениям вели-



чины ионно-атомного соотношения ( $\gamma \approx 6$ ) и среднего расстояния между центрами полярных с. е. ( $\vartheta \approx 6 \text{ \AA}$ ). Все рассмотренные величины имеют следующие математические выражения:

$$[\text{Me}^+] = \frac{(\text{вес. \% Me}_2\text{O}) \cdot d}{100 (\text{Me}_2\text{O})/2}, \quad \text{моль/см}^3 \quad (1)$$

где  $d$  — плотность стекла,  $\text{г/см}^3$ ;  
 $(\text{Me}_2\text{O})$  — молекулярный вес окисла

$$\Lambda = \frac{\sigma}{[\text{Me}^+]}, \quad \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1} \quad (2)$$

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(E/2 \text{ кТ}) \quad (3)$$

$$\gamma = \frac{([\text{B}] + [\text{Si}]) - [\text{Me}^+]}{[\text{Me}^+]}, \quad (4)$$

$$\vartheta = ([\text{Me}^+] \cdot 6 \cdot 10^{23})^{-1/3} \cdot 10^8 \text{ \AA}. \quad (5)$$

Однако, как видно из таблицы 1 и рис. 2а, в нашем случае при критических значениях величин  $\gamma$  и  $\vartheta$  не наблюдается указанных скачков на зависимостях  $\lg \Lambda$  и  $E_\sigma$ . Что касается первой, то для нее характерна постоянная величина крутизны подъема как в области величин  $\gamma$  и  $\vartheta$  больше, так и меньше 6. Что же касается величины  $E_\sigma$ , то ее резкое падение наблюдается при величине  $\gamma \approx 2,2$ . Интересно отметить, что при данном значении  $\gamma$  наблюдаются максимумы на концентрационных зависимостях логарифма предэкспоненциального множителя ( $\lg \sigma_0$ ) и экспериментального значения величины модуля электропроводности ( $m\sigma_1^3$ ), значения которого для всех стекол хорошо соответствуют теоретическим значениям для стекол с ионной проводимостью ( $3,7 \pm 1$ ).

$$m\sigma_1^3 = \lg \frac{\sigma_0}{[\text{Me}^+]}. \quad (6)$$

Электролитический характер проводимости стекол экспериментально подтвержден нами по методике, описанной в [13]. С учетом этого рассчитаны значения ионной электропроводности (относительной подвижности) ионов натрия по формуле (7)

$$\lambda_{\text{Na}} = \frac{\eta_{\text{Na}} \cdot \sigma}{[\text{Na}^+]} = u \cdot F, \quad \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1} \quad (7)$$

где  $\eta_{\text{Na}}$  — числа переноса ионов натрия;

$u$  — подвижность ионов натрия;

$F$  — число Фарадея;

$[\text{Na}^+]$  — объемная концентрация ионов натрия, моль/ $\text{м}^3$ .

Как и зависимость  $\lg \Lambda = f(\lg [\text{Na}^+])$ , зависимость  $\lg \Lambda = f(\lg [\text{Na}^+])$  характеризуется постоянной крутизной подъема вне зависимости от величин  $\gamma$  и  $\vartheta$ . Таким образом, для исследуемых стекол обнаружена аномалия не только на ПЩЭ, но и на концентрационной зависимости электропроводности.

Стекла серни  $x\%Na_2O-20\%B_2O_3-(80-x)\%SiO_2$  (мол. %)

x	Состав, $10^3$ моль/см <sup>3</sup>				d, г/см <sup>3</sup>	$-\lg \gamma_{300^\circ}$	$E_a$ эВ	$\lg \eta_{30}$	$\tau$	$\tau_0$	$\theta_1$ А	$\theta_2$ А	$m_1^*$	$m_2^*$	$-\lg \lambda$	$-\lg \lambda_0$	$-\lg \lambda$	$-\lg \lambda_0$
	[Na]	[Na] <sub>2</sub>	[B]	[Si]											при 300°C		при 300°C	
5	3,49	—	13,99	26,21	2,17	7,85	1,93	0,6	10,5	—	7,8	—	3,1	—	5,39	—	8,38	—
7	5,00	—	14,30	26,08	2,22	7,45	1,79	0,4	7,1	—	6,9	—	2,7	—	5,15	—	8,15	—
9	6,58	—	14,62	25,52	2,27	6,75	1,79	1,05	5,0	—	6,3	—	3,2	—	4,57	—	7,6	—
11	8,20	1,77	14,92	25,74	2,32	6,3	1,79	1,5	4,0	22,0	5,5	9,8	3,6	4,3	4,21	3,55	7,2	6,55
13	9,94	3,54	15,30	25,62	2,38	6,15	1,79	1,8	3,1	10,6	5,5	7,7	3,8	4,3	4,15	3,70	7,15	6,7
15	11,51	5,27	15,36	24,94	2,39	5,8	1,75	1,9	2,5	6,7	5,4	6,8	3,8	4,2	3,94	3,52	6,85	6,5
17	13,33	7,10	15,54	24,47	2,42	5,6	1,58	1,4	2,0	4,6	5,0	6,2	3,3	3,6	3,72	3,45	6,7	6,45
20	15,71	9,82	15,71	23,57	2,45	5,35	1,55	1,4	1,5	3,0	4,8	5,6	3,2	3,4	3,55	3,34	6,55	6,35
25	19,93	15,37	15,95	21,92	2,49	5,00	1,47	1,5	0,9	1,5	4,4	4,8	3,2	3,3	3,30	3,19	6,3	6,2
33,3	26,58	25,30	16,03	18,66	2,50	4,45	1,29	1,2	0,3	0,4	4,0	4,1	2,8	2,8	2,86	2,85	5,9	5,85

Исходя из данных работы [6] нами рассчитано координационное состояние ионов бора в изучаемых стеклах (табл. 2).

Выбор тех или иных расчетных формул был обусловлен величинами  $K = \frac{\text{мол. \% SiO}_2}{\text{мол. \% B}_2\text{O}_3}$  и  $R = \frac{\text{моль. \% Na}_2\text{O}}{\text{мол. \% B}_2\text{O}_3}$ . При  $K < 8$ , что имеет место для всех исследованных нами стекол, применимы следующие формулы:

$$\text{при } R \leq R_{\max} \left. \begin{array}{l} N_4 = R \\ N_{3A} = 0 \end{array} \right\} \quad (8)$$

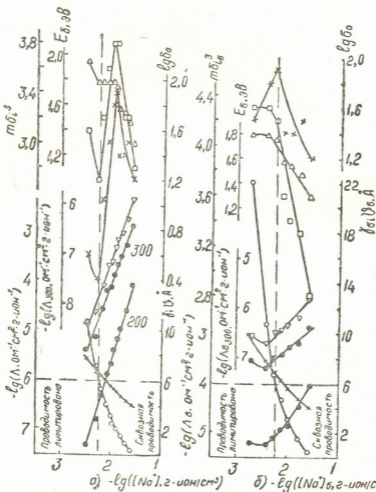


Рис. 2. Концентрационная зависимость величин  $\lg \Lambda$  ( $\bullet$ ),  $\lg \lambda$  ( $\nabla$ ),  $\lg \sigma$  ( $\times$ ),  $E_{\sigma}$  ( $\Delta$ ),  $\mu_1^*$  ( $\square$ ),  $\gamma$  ( $\circ$ ) и  $\beta$  ( $\times$ ) натриевых боросиликатных стекол состава  $x\text{Na}_2\text{O} \cdot 20\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (80-x)\text{SiO}_2$ , мол. %

$$\text{при } R > R_{\max} \left. \begin{array}{l} N_4 = N_{4\max} - \frac{0,25}{1+K} (R - R_{\max}) \\ N_{3A} = \frac{1,25}{1+K} (R - R_{\max}) \end{array} \right\} \quad (9)$$

$$R_{\max} (=N_{\max}) = \frac{1}{16} K + 0,5$$

$$N_3 + N_4 = 1; N_3 = N_{3s} + N_{3A}$$

Величина  $R_{\max}$  практически равна максимальному содержанию четырехкоординированного бора ( $N_{4\max}$ ) для серии стекол с данной конкретной величиной  $K$ .

Таблица 2

Координационное состояние ионов бора в стеклах серии  $x\%Na_2O \cdot 20\%B_2O_3 \cdot (80-x)\%SiO_2$  (мол. %)

x	K	R	$R_{\max}$ $N_{4\max}$	$N_4$	$N_3$	$N_{3s}$	$N_{3A}$
5	3,75	0,25	0,73	0,25	0,75	0,75	0
7	3,65	0,35	0,73	0,35	0,65	0,65	0
9	3,55	0,45	0,72	0,45	0,55	0,55	0
11	3,45	0,55	0,75	0,55	0,45	0,45	0
13	3,35	0,65	0,71	0,65	0,35	0,35	0
15	3,25	0,75	0,7	0,7	0,3	0,285	0,015
17	3,15	0,85	0,7	0,69	0,31	0,265	0,045
20	3,0	1,0	0,69	0,67	0,33	0,233	0,097
25	2,75	1,25	0,67	0,63	0,37	0,18	0,19
33,3	2,335	1,665	0,646	0,57	0,43	0,05	0,38

Если с учетом проведенного расчета составить модель структуры стекол, аналогичную таковой в работах [1, 13], считая, что механизм

Таблица 3

Усредненные структурно—химические единицы стекол состава  $x\%Na_2O \cdot 20\%B_2O_3 \cdot (80-x)\%SiO_2$  (мол. %)

X	Усредненные структурно—химические единицы
5	$0,05Na_2+[B_8O_{13}]^{2-} \cdot 0,75SiO_2/2$
7	$0,03Na_2+[B_8O_{13}]^{2-} \cdot 0,04Na_2+[E_4O_7]^{-2} \cdot 0,73SiO_2/2$
9	$0,01Na_2+[B_8E_1]^{2-} \cdot 0,08Na_2+[B_4O_7]^{-2} \cdot 0,71SiO_2/2$
11	$0,1725Na+[BSi_4O_{10}]^{-} \cdot 0,0475Na+[BO_2]^{-} \cdot 0,18BO_3/2$
13	$0,1675Na+[BSi_4O_{10}]^{-} \cdot 0,0925Na+[BO_2]^{-} \cdot 0,14BO_3/2$
15	$0,1485Na+[BSi_4O_{10}]^{-} \cdot 0,014Na_2+[BSi_4O_{10,6}]^{-} \cdot 0,1175Na+[BO_2]^{-} \times$ $\times 0,002Na_3+[B_2O_3]^{-} \cdot 0,114BO_3/2$
17	$0,1115Na+[BSi_4O_{10}]^{-} \cdot 0,046Na_2+[BSi_4O_{10,5}^{-3}] \cdot 0,1185Na+[BO_2]^{-} \cdot 0,006Na_3+[B_2O_3]^{-} \times$ $\times 0,106BO_3/2$
20	$0,0568Na+[BSi_4O_{10}]^{-} \cdot 0,0932Na_2+[BSi_4O_{10,6}]^{2-} \cdot 0,118Na+[BO_2]^{-} \times$ $\times 0,01293Na+[B_3O_6]^{-3} \cdot 0,0932BO_3/2$
25	$0,103Na_2+[BSi_4O_{10,6}]^{2-} \cdot 0,0345Na_3+[BSi_4O_{11}]^{-3} \cdot 0,1145Na+[BO_2]^{-} \times$ $\times 0,0253Na_3+[B_3O_6]^{3-} \cdot 0,072BO_3/2$
33,3	$0,06425Na_3+[BSi_4O_{11}]^{3-} \cdot 0,0552Na_2+[BSi_6O_{11,6}]^{-4} \cdot 0,1125Na+[BO_2]^{-} \times$ $\times 0,0507Na_3+[B_3O_6]^{3-} \cdot 0,02BO_3/2$

проводимости обусловлен с. е.  $Na^+B^-O_{4/2}$ , то при содержании  $Na_2O$  15 мол. % концентрация ионов  $Na^+$  в этих с. е. составит 10,74 моль/см<sup>3</sup>, а величина  $\eta$ , рассчитанная лишь с учетом данной величины, составит 2,8, что не может объяснить вышеотмеченные аномалии. Исходя из это-

го, нами создана модель структуры данных стекол, аналогичная предложенной в работе [6]. Предлагаемые нами усредненные структурно-химические единицы приведены в таблице 3.

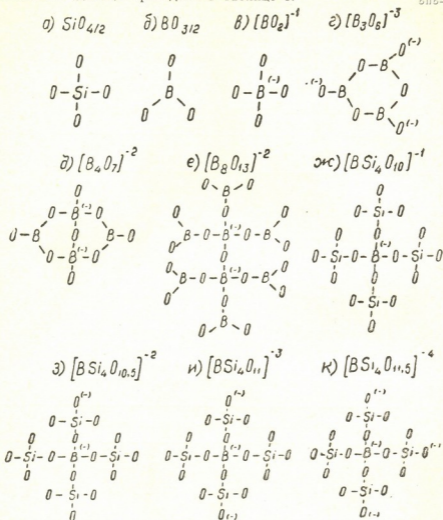
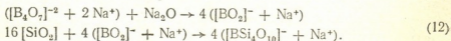
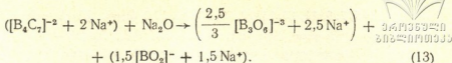


Рис. 3. Структурные единицы в натриевых боросиликатных стеклах

Использованные при составлении модели структуры с. е. приведены на рис. 3. При составлении указанной модели структуры считалось, что в стеклах с  $R \leq 0,5$  ионы  $Na^+$  преимущественно взаимодействуют с боратной сеткой стекла, а при  $R > 0,5$  увеличение содержания  $Na_2O$  приводит к образованию с. е.  $[BSi_4O_{10}]^-$  в соответствии с уравнениями (12)



После того, как все наличие с. е.  $SiO_4$  израсходовано на построение с. е.  $[BSi_4O_{10}]^-$ , добавляемые ионы  $Na^+$  пропорционально распределяются между боратной и силикатной сеткой стекла, а боратные с. е. пере-страиваются в соответствии с уравнением (13)



Исходя из термодинамических соображений, начиная с содержания  $Na_2O=11$  мол.%, нами в первом приближении оценена концентрация ионов натрия, непосредственно участвующих в переносе электричества (считалось, что ионы  $Na^+$ , находящиеся у атомов  $B^-$  в с. е., рис. 3, не принимают непосредственного участия в переносе электричества), и рассмотренные ранее величины пересчитаны лишь с учетом этой концентрации (табл. 1, величины с индексом  $\sigma$ ). Зависимость этих величин от величины  $\lg [Na^+]_{\sigma}$  имеет общеизвестный в литературе характер [8—12] (рис. 26). Полученные результаты говорят о том, что ПЩЭ в стеклах должен проявиться при содержании  $Me_2O > 15$  мол.%, что и имеет место (рис. 1). Что же касается взаимозамены  $Na_2O$  на  $K_2O$ , то, исходя из данных работ [14, 15], она будет способствовать лишь некоторому увеличению величины  $N_3$ .

Проведенное нами исследование показало, что причины отсутствия ПЩЭ у рассмотренных стекол кроются в химически микронеоднородном строении стекла, что является еще одним подтверждением верности выводов работ [7, 16, 17] об исчезновении ПЩЭ в ряде железо-содержащих стекол с ионной проводимостью, как следствие их химически микронеоднородного строения.

И, наконец, небезынтересным следует считать и тот факт, что предложенная модель структуры стекол не применима к составам, рассмотренным в работах [1, 13]. Достаточно отметить, например, что ее применение приводит к ошибочному выводу о понижении величины  $[Na^+]_{\sigma}$  по мере увеличения содержания  $Na_2O$  от 9 до 11 мол.%. Таким образом, для стекол с содержанием  $B_2O_3$  13 мол.%, в основном, остаются справедливыми структурные модели по работам [1, 13], с тем лишь уточнением, что не все ионы  $Na^+$  принимают участие в переносе электричества, а при содержании  $Me_2O > 11$  мол.%, количество  $N_4$  в данных стеклах несколько ниже, чем отмечается авторами этих работ. Необходимость применения различных структурных моделей для щелочных боросиликатных стекол по мере увеличения содержания в них  $B_2O_3$  от 13 до 20 мол.%, вероятно, можно связать с изменением при этом механизма миграции щелочных ионов.

Научно-техническое объединение  
«ГрузНИИстром»

Поступило 16.V.1979

3. კობანი, თ. შაჰარაძე

ბორსილიკატური მიწების ელექტროგამტარობის კონცენტრაციული დამოკიდებულება და სტრუქტურული თავისებურებანი

რ ე ზ ი შ ე

ჩატარებულია  $x\% Na_2O \cdot 20\% B_2O_3 \cdot (80-x)\% SiO_2$  (მოლ.%) სისტემის მიწების ელექტროგამტარობის კონცენტრაციული დამოკიდებულების კვლევა,





სადაც  $X=5, 7, 9, 11, 13, 15, 17, 20, 25$ , და  $33,3$  (მოლ. %) ეს დამოკიდებულება გაპირობებულია ერთი მხრივ  $x\%$  ( $\text{Na}, \text{K}_2\text{O} \cdot 20\% \text{B}_2\text{O}_3 \cdot (80-x) \text{SiO}_2$  (მოლ. %)) სისტემაში მრავალტუტე ეფექტის ანომალური ხასიათით (რაც ვლინდება მრავალტუტე ეფექტის მკაფიო გამოხატვაში მხოლოდ მაშინ, როცა ტუტე იონების მოცულობითი ჯამური კონცენტრაცია შეადგენს  $13.5 \cdot 10^{-3}$  მოლი/სმ<sup>3</sup>), ხოლო მეორე მხრივ  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  სისტემის მინებში ბორის კოორდინაციის გაანგარიშების შესაძლებლობით. შესწავლილი დამოკიდებულებისათვის დადგენილია ანომალური ხასიათი. შექმნილია გამოკვლევული მინების სტრუქტურის მოდელი, რის საფუძველზედაც ახსნილია ანომალია. გამოთქმულია მოსაზრება, რომ იგი გაპირობებულია მინათა ქიმიური მიკროარაერთგვაროვანი აღნაგობით. აღნიშნულია, რომ სტრუქტურის მოდელი არ ესადაგება ამ სისტემის ადრე შესწავლილ მინებს  $\text{B}_2\text{O}_3$ -ის უფრო დაბალი შემცველობისას ( $13$  მოლ. %). გამოთქმულია მოსაზრება, რომ  $13$ -დან  $20$  მოლ. %-მდე  $\text{B}_2\text{O}_3$ -ის კონცენტრაციის ცვლილებისას ტუტეშემცველ ბორსილიკატური მინებისათვის სხვადასხვა სტრუქტურული მოდელის გამოყენების აუცილებლობა გაპირობებულია ტუტე ლითონის იონების მიგრაციის მექანიზმის შეცვლით.

სამუშაოში აღწერილია საკვლევი მინების სინთეზისა და შემდგომი თერმული დამუშავების მეთოდოლოგია. მოცემულია მინათა სიმკვრივის მნიშვნელობები, მათში იონურ-ატომური ფარდობის სიდიდეები ( $\nu$ ) და პოლარულ სტრუქტურულ ერთეულთა ცენტრებს შორის საშუალო მანძილები ( $\bar{r}$ ). ჩატარებულია ნატრიუმის იონების ფარდობითი ძვრადობის გაანგარიშება მინათა გამტარებლობის ელექტროლიტური ხასიათის, ელექტროგამტარობის სიდიდისა და ტუტე ლითონთა იონების მოცულობითი კონცენტრაციის გათვალისწინებით.

V. E. KOGAN, T. G. MACHARADZE

CONCENTRATION DEPENDENCE OF ELECTRIC CONDUCTIVITY AND STRUCTURAL PECULIARITIES OF BOROSILICATE GLASSES

Summary

The paper is devoted to the studies of the concentration dependence of electric conductivity of glasses of the series  $X\% \text{Na}_2\text{O} \cdot 20\% \text{B}_2\text{O}_3 \cdot (80-X)\% \text{SiO}_2$ , where  $X=5, 7, 9, 11, 13, 15, 17, 20, 25$  and  $33,3$  (% mole). It was stimulated by the anomalous character of polyalkaline effect of glasses of the system  $X(\text{Na}, \text{K}_2\text{O} \cdot 20\% \text{B}_2\text{O}_3 \cdot (80-x) \cdot \text{SiO}_2$  expressed in the effect manifestation only at the total volume concentration of alkaline ion- of  $13,5 \cdot 10^{-3}$  mole/cm<sup>3</sup> on the one hand by the existence of the published data permitting to calculate the coordination state of boron in the glasses of the system  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  on the other one. The work also revealed the anomalous character for the studied dependence. A model of the structure of the studied glasses was constructed permitting to explain the noted anomalies which are connected with microinhomogeneous structure of the glasses. It is indicated that the proposed model of the structure cannot be used for previously studied glasses of a given system with a lower



content of  $B_2O_3$  (13 mole%). The necessity of use of different models of structure for alkaline borosilicate glasses with an increase of boron hydride content from 13 to 20 mole% is probably connected with a change of the migration mechanism of alkaline ions.

The paper describes in detail the technique for the synthesis and the subsequent thermal treatment of the studied glasses, the values of their densities, the values of ion-atom ratio ( $\gamma$ ) and the mean distance between the centres of polar structural units ( $\bar{\rho}$ ) are given. The calculations of the relative mobility of sodium ions are carried out taking into account experimentally shown electrolytic character of glass conduction, their electric conductivity and the volume concentration of alkaline ions.

#### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Мюллер Р. Л., Пронкин А. А. Химия твердого тела, Л., 134, 1965.
2. Мюллер Р. Л. Физ. тв. тела. 2, 6 (1960).
3. Пронкин А. А. Химия твердого тела, Л., 125, 1965.
4. Мюллер Р. Л. Химия твердого тела, Л., 9, 1965.
5. Коган В. Е., Мачарадзе Т. Г. Тезисы докладов III конференции молодых ученых «Проблемы технологии, структурообразования и свойств современных строительных материалов», Киев, 1980.
6. Yun Y. H., Gray P. G. Journal of Non-Crystalline Solids, 27, 363 (1978).
7. Коган В. Е. Автореферат кандидатской диссертации, Л., 1976.
8. Мюллер Р. Л. ЖТФ, 26, 12, 2614 (1956).
9. Мюллер Р. Л. ЖТФ, 25, 11, 1868 (1955).
10. Мюллер Р. Л. ЖТФ, 25, 14, 2428, (1955).
11. Мюллер Р. Л. ЖТФ, 25, 2, 246, (1955).
12. Мюллер Р. Л. Известия Томского политехнического института, 91, 353 (1956).
13. Пронкин А. А., Евстропьев К. К., Мачарадзе Т. Г. Физика и химия стекла, 5, 3, 329 (1979).
14. Давыдова О. В. Автореферат кандидатской диссертации, М., 1976.
15. Тарлаков Ю. П., Пронкин А. А., Коган В. Е., Мачарадзе Т. Г. Сб. трудов научно-технического объединения ГрузНИИИстром, выпуск XIII, 1979.
16. Коган В. Е., Верулашвили Р. Д., Кутателадзе К. С. Тезисы докладов к IV Всесоюзному симпозиуму по электрическим свойствам и строению стекла. Ереван, 86, 1977.
17. Спиридонов В. А. Автореферат кандидатской диссертации, Л., 1978.



УДК 543.544

Т. Г. АНДРОНИКАШВИЛИ, Н. И. СХИРТЛАДZE,  
 Л. Я. ЛАПЕРАШВИЛИ, Т. К. КВЕРНАДZE

### ТВЕРДЫЙ НОСИТЕЛЬ НА ОСНОВЕ ВУЛКАНИЧЕСКОГО ШЛАКА

В практике газовой хроматографии, в настоящее время главным образом используются носители, приготовленные на основе природного диатомита [1—3]. При этом следует отметить, что качество твердого носителя в значительной мере зависит от химического состава и условий генезиса диатомитов [1, 2]. Нежелательным является присутствие в твердом носителе окислов типа  $R_2O_3$ , которые в значительной мере повышают его каталитическую активность. Поэтому диатомитовые носители, в которых содержание этих окислов колеблется от 3,3 до 6% [4], проявляют в некоторой степени определенную каталитическую и адсорбционную активность.

Целью настоящей работы было исследование хроматографических свойств твердого носителя, полученного на основе вулканического шлака.

Исходным материалом для приготовления твердого носителя служили вулканические шлаки месторождения ГССР. Химический состав двух образцов этих шлаков (№ 1, № 2) приведен в таблице 1.

Таблица 1

Химический состав твердых носителей (в %)

Образец	Влага и потери при прокаливании	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O
Хромосорб W	0,3	88,9	4,0	1,6	0,2	0,2	0,6	0,6	3,6
№ 1	4,9	61,0	15,9	2,6	0,65	0,92	6,2	3,3	6,2
№ 1а	3,7	94,6	0,17	0,12	—	—	0,4	0,14	0,53
№ 2	4,9	56,96	5,67	2,67	0,84	0,69	6,7	4,8	6,74
№ 2а	2,8	96,5	0,1	—	—	—	следи	следи	0,3

Твердый носитель, полученный путем модификации вулканических шлаков, характеризовался минимальным содержанием каталитически активных окислов (табл. 1, образцы №№ 1а и 2а).

В наших экспериментах мы исследовали в качестве твердого носителя исходный материал (два образца — № 1 и № 2) и продукты их модификации (два образца — № 1а и № 2а). Природные вулканические шлаки до нанесения на них жидкой фазы были промыты дистил-



Данные по эффективности хроматографической колонки — ВЭТТ  
и число теоретических тарелок /N/

2 6 0 1 3 5 3 0 0 0

3 0 3 0 0 0 0 0 0 0 0 0

Т в е р д ы й н о с и т е л ь

Группа мо- дельной смеси	Сорбат	Т в е р д ы й н о с и т е л ь											
		Хромосорб W		Цистакром JK		№ 1		№ 1a		№ 2		№ 2a	
		ВЭТТ	N	ВЭТТ	N	ВЭТТ	N	ВЭТТ	N	ВЭТТ	N	ВЭТТ	N
A	Гексан	1,1	1394,3	5,5	271,9	2,7	555,0	1,6	937,9	32,9	45,3	1,8	799,2
	Гептан	2,2	671,6	4,2	335,2	1,6	949,1	1,5	1010,1	32,9	45,3	3,6	410,9
	Октан	1,5	937,9	3,3	449,5	2,7	560,1	1,2	1248,8	34,7	43,5	2,2	671,6
	Нонан	1,1	1394,2	3,3	449,5	2,7	198,8	1,1	1387,5	49,9	32,0	3,7	401,0
	Декал	2,2	671,6	2,7	455,0	0,1	244,2	1,7	865,8	18,3	19,2	2,7	555,0
B	Бензол	0,93	1600,9	4,2	355,2	33,6	27,7	1,3	1087,8	88,2	18,6	2,6	560,9
	Толуол	0,89	1792,2	3,3	449,6	34,8	43,3	1,1	1420,8	83,3	17,8	1,8	799,2
	Этилбензол	1,07	799,2	3,3	449,5	34,9	43,3	1,3	1087,9	68,1	22,2	2,5	583,1
	Кумол	1,37	1076,8	2,7	555,0	45,2	22,0	2,1	732,6	67,8	21,3	2,9	511,5
	Псевдокумол	2,2	671,6	2,2	671,5	45,2	22,0	1,3	1087,8	136,3	11,1	2,7	555,0
	Этилцетат	2,2	671,6	3,3	449,5	45,3	33,3	0,8	2003,6	65,2	22,3	13,1	288,5
	Дибутыловый эфир	2,7	555,0	2,7	555,0	75,0	16,7	1,3	1086,8	10,8	128,8	14,1	405,5
D	Этанол	1,6	937,9	4,2	335,2	45,3	22,2	3,1	471,8	—	—	6,7	241,2
	Пропанол	1,6	1010,1	4,2	335,2	75,0	33,3	1,8	799,2	—	—	5,1	300,0
	Пропанол—2	1,6	937,9	3,3	449,5	45,3	22,2	1,3	1087,8	—	—	6,1	244,2
	Бутанол	1,5	941,0	3,4	449,5	65,2	20,1	1,8	799,2	—	—	7,5	199,8
	Бутанол—2	1,1	1420,8	2,7	555,0	76,0	16,5	—	—	—	—	—	—

лированной водой и прокалены при температуре 950—1000°C в течение 4 часов.

Для сравнения в идентичных условиях были изучены также стандартные твердые носители как Хромосорб W и Цветохром ИК. В

Таблица 3

Критерий равномерности разделения многокомпонентной смеси ароматических углеводородов

Твердый носитель	Критерий равномерности, $\Delta$	Длина колонки, L(м)	Продолжительность анализа,
Хромосорб W	0,116	9,86	7 мин 18 сек
№ 1а	0,445	0,96	2 мин 40 сек
№ 2а	0,502	0,76	2 мин 02 сек

качестве неподвижной фазы использовался 1, 2, 3-трис(β-цианэтоксипропан, который условно относится к группе Е (группа нитрилов и нитрилоэфиров) и характеризуется максимальной рабочей температурой 180° [5]. Исследования проводились на хроматографе

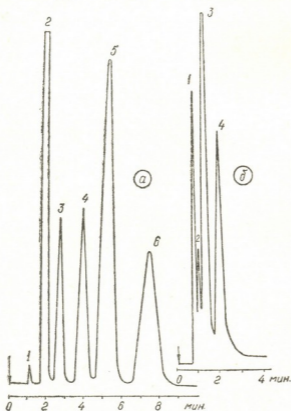


Рис. 1. Хроматограмма смеси ароматических углеводородов. а) твердый носитель—образец № 2а: 1—пентан; 2—бензол; 3—толуол; 4—этилбензол; 5—кумол; 6—псевдокумол. б) твердый носитель—Хромосорб W: 1—бензол; 2—толуол; 3—этилбензол; 4—кумол; 5—псевдокумол

ЛХМ-72 с пламенно-ионизационным детектором. Длина хроматографической колонки составляла 1,5 метра, внутренний диаметр 4 мм, расход газа-носителя (азота) — 30 мл/мин. Температура нагрева колонки 140°. Количество жидкой фазы, нанесенной на твердый носитель, составляло 10% от его веса. Модельные смеси состояли из соединений, молекулы которых характеризуются различным распределением электронной плотности и по А. В. Киселеву могут быть отнесены к группам А, В, Д [6].

Расчет эффективности хроматографических колонок по ВЭТТ и по числу теоретических тарелок [7] показал, что наиболее эффективно работают колонки, заполненные Хромосорб W и твердым носителем, приготовленными на основе вулканических шлаков (таблица 2). Использование исходных вулканических шлаков в качестве твердых носителей в большинстве случаев не дает хороших результатов.

Для определения сравнительной разделительной способности полученных нами твердых носителей был рассчитан критерий равномерности  $\bar{\Delta}$  разделения пятикомпонентной смеси ароматических углеводородов: бензол-толуол-этилбензол - кумол - псевдокумол на Хромосорбе W и твердых носителях № 1а и № 2а [7], а также определены длины колонки (L), необходимые для полного разделения исследуемой смеси, и соответствующая продолжительность анализа [7].

Данные, приведенные в таблице 3, показывают, что смесь ароматических углеводородов на колонках, заполненных твердым носителем, приготовленным на основе вулканических шлаков, может быть полностью разделена на более коротких колонках и за меньший период времени, чем в случае использования такого твердого носителя как Хромосорб W. Из рис. 1 и 2 также следует, что смеси ароматических и предельных углеводородов разделяются на твердых носителях, изготовленных на основе вулканического шлака, с большей эффективностью, чем на Хромосорбе W или Цветохроме ИК.

Таким образом, результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что твердые носители, приготовленные на основе вулканических шлаков, не только не уступают известным маркам твердых носителей, производимых промышленностью, но по некоторым физико-химическим показателям превосходят последние.

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

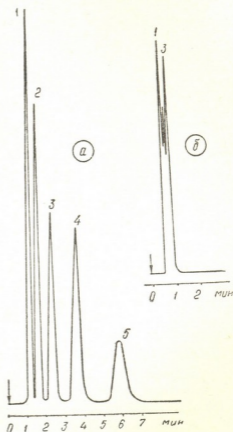


Рис. 2. Хроматограмма смеси парафинов  $C_6-C_{10}$ . а) твердый носитель—образец № 2а: 1—гексан; 2—гептан; 3—октан; 4—нонан; 5—декан, б) твердый носитель—Цветохром ИК. 1—гексан+гептан+октан; 2—нонан; 3—декан

რეზიუმე

შესწავლილია ახალი ტიპის მყარი საჩუქლები — საქართველოს ბუნებრივი მინერალური წყაროების — ველკანური წილებისა და მისი მოდიფიცირებით მიღებული ნიმუშების ქრომატოგრაფიული თვისებები. ეს საჩუქლები შედარებულია ჩვენი ქვეყნისა და საზღვარგარეთის მრეწველობის მიერ გამოყენებულ ისეთ სტანდარტულ მყარ საჩუქლებთან, როგორცაა „ცვეტოხრომი IK“ და „ხრომოსორბი W“.

უძრავ ფაზად გამოყენებულია 1, 2, 3-ტრის(β-ციანეთოქსი)-პროპანი, რომელიც დაფენილია მყარი საჩუქლის საერთო მასის 10%-ით.

ნაჩვენებია, რომ მიღებული მყარი საჩუქლები (№ 1a, № 2a) ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური მაჩვენებლით (თეორიული თევზების რიცხვი, მათი ექვივალენტური სიმაღლე და თანაბრად განაწილების კრიტერიუმი) უკეთესია, ვიდრე ჩვენს მიერ შესადარებლად აღებული მყარი საჩუქლები — „ცვეტოხრომი IK“ და „ხრომოსორბი W“.

T. G. ANDRONIKASHVILI, N. I. SKHYRTLADZE, L. YA. LAPERASHVILI,  
T. K. KVERNADZE

SOLID SUPPORT ON THE BASIS OF VOLCANIC SLAG

Summary

Chromatographic properties of qualitatively new solid supports prepared on the basis of volcanic slags found in the Georgian SSR have been studied.

Six samples were studied: natural volcanic slags from different deposits (№ 1, № 2), the products of their modification (№ 1a, № 2a) and commercially produced standard solid supports—Chromosorb W and Tsvetokhrom IK. 1, 2, 3-tris (β-cyano ethoxy) propane, put on the solid support in the amount of 10% of its mass, was used as stationary liquid. Model mixtures consisted of compounds differing by their distribution of electron density.

Calculations of HETP, number of theoretical plates and criteria of separation uniformity for hydrocarbon mixture showed that solid supports prepared on the basis of volcanic slags (№ 1a, № 2a) are better by some of their physico-chemical indices than the known solid supports Chromosorb W and Tsvetokhrom IK.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Березкин В. Г., Пахомов В. П. Сакодынский К. И. Твердые носители в газовой хроматографии, М., «Химия», 8, 1975.
2. Супина В. Насадочные колонки в газовой хроматографии. М., «Мир», 30, 1977.
3. Коцев Н. Справочник по газовой хроматографии. М., «Мир», 113, 1976.
4. Гольберт К. А., Вигдергауз М. С. Курс газовой хроматографии, М., «Химия», 331, 1974.
5. Руководство по газовой хроматографии. М., «Мир», 209, 1969.
6. Киселев А. В., Яшин Я. И. Газо-адсорбционная хроматография, М., «Наука», 18, 1967.
7. Вигдергауз М. С. Расчеты в газовой хроматографии, М., «Химия», 30, 1978.





УДК 541.183:547.212.665.582

В. М. ПАВЛИАШВИЛИ

## ИССЛЕДОВАНИЕ НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ ПРОЦЕССА ОСУШКИ ЖИДКОСТЕЙ СИНТЕТИЧЕСКИМИ И ПРИРОДНЫМИ ЦЕОЛИТАМИ

При адсорбции из жидкостей скорость процесса адсорбции меньше, чем при адсорбции из газов. Вместе с тем требования к качеству очистки жидкостей часто весьма высоки, и поэтому особое значение имеет начальная стадия динамического процесса, которая в соответствии с моделью Н. А. Шилова [1] определяет начальное распределение концентрации по длине слоя. Это распределение зависит от гидродинамических условий процесса, кинетических факторов, эффектов продольного переноса и потенциальной способности адсорбента к изменению состава потока.

Теоретическое исследование динамики адсорбции в неподвижном слое адсорбента, проведенное в [2, 3], показало, что распределение концентраций поглощаемого вещества по слою в начале процесса

( $t = \frac{x}{v}$ ) с удовлетворительной точностью описывается уравнением:

$$y = \exp\left(\frac{2}{1 + \sqrt{1 - 4D}} \varepsilon\right), \quad (1)$$

где:

$$y = \frac{C - C_n}{C_0 - C_n} \quad D = \frac{\beta_0 \cdot D^*}{v^2} \quad \varepsilon = \frac{\beta_0 x}{v}$$

- $y$  — относительная проскоковая концентрация;  
 $D^*$  — коэффициент продольного переноса, учитывающий всю совокупность факторов, вызывающих отклонения в скоростях отдельных частичек потока от его средней скорости [4];  
 $\varepsilon$  — безразмерная длина слоя;  
 $D$  — безразмерный комплекс, учитывающий влияние продольных эффектов в динамике адсорбции;  
 $C, C_0, C_n$  — соответственно текущая, входная и начальная в промежутках между зёрнами концентрации поглощаемого вещества;  
 $t$  — время;  $x$  — текущая длина слоя;  $v$  — линейная скорость потока;  
 $\beta_0$  — коэффициент массопередачи, учитывающий внешне- и внутридиффузионные сопротивления.

Формула (1) позволяет оценить влияние продольных эффектов и кинетических факторов на начальное распределение концентраций по длине слоя и определить минимальную проскоковую концентрацию за слоем сорбента длиной  $x=1$ , что является важной физико-химической и технологической характеристикой адсорбента.

Для определения вклада эффектов продольного переноса в динамику сорбции необходимо знать собственно коэффициент продольного переноса. Для оценки величины  $D^*$  были поставлены специальные опыты на системах диметилформамид-вода, толуол-вода, уксусная кислота—вода. В качестве насадки использовали стеклянные шарики диаметром  $d_3$  1, 2, 3, 4 мм. Диаметр стеклянной адсорбционной колонки 50 мм. Подачу раствора осуществляли сверху колонки. Пробы растворителя, содержащие известное количество индикатора, короткими импульсами вводили в поток жидкости на входе в слой. Концентрацию влаги на выходе из слоя определяли с помощью кулонометрического прибора «Сигнал» (ОКБА — г. Ангарск), концентрацию уксусной кислоты — методом потенциометрического титрования. По кривым распределения  $C - t$  общепринятыми методами [5, 6] рассчитывали величину  $D^*$ . В диапазоне скоростей  $1 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-3}$  м/сек с точностью  $\pm 40\%$   $D^* \approx 1,6 \cdot v \cdot d_3$ .

Для оценки величины комплекса  $D = \frac{D^* \cdot \beta_0}{v^2}$  использовали результаты работ [7—9], полагая, что  $\beta_0$  имеет максимальное значение. В таблице 1 приведены результаты расчета величины и комплексов  $K_{D_1}$  и  $K_{D_2}$  ( $K_{D_1}$  — поправочный коэффициент к  $\beta_0$ , учитывающий роль эффектов продольного переноса на начальной стадии динамики адсорбционного процесса;  $K_{D_2}$  — то же для асимптотической стадии), с помощью которых учет влияния продольных эффектов можно осуществить через эффективный коэффициент массопередачи [2]. При этом полагается, что на начальной стадии эффективный коэффициент массопередачи  $\beta_s = K_{D_1} \cdot \beta_0$ , где  $K_{D_1} = 2 / \left( \frac{1}{1 + \sqrt{1 + 4D}} \right)$ , а на асимптотической стадии процесса  $\beta_s = K_{D_2} \cdot \beta_0$ , где  $K_{D_2} = \frac{1}{1 + D}$ . Комплекс  $K_{D_2}$  соответствует оценке влияния продольных эффектов в динамике адсорбции по уравнению Тодеса и Биксона [10], а комплекс  $K_{D_1}$  введен в работе [2].

Таблица 1  
Величины  $D$ ,  $K_{D_1}$ ,  $K_{D_2}$  для типичных случаев осушки жидкостей цеолитами

$d_3 \cdot 10^{-3}$ , м	$v$ , м/час	$\beta_0$ , л/час	$D$	$K_{D_1}$	$K_{D_2}$
3,0	2,6	25	0,0462	0,92	0,959
1,00	2,52	25	0,0149	0,986	0,971
0,56	2,66	25	0,0080	0,991	0,981
3,0	2,6	1,35	0,0025	0,995	0,998
1,00	2,52	1,35	0,0008	0,991	1,000
0,56	2,66	1,35	0,0004	0,996	1,000
3,0	2,6	11,0	0,0203	0,96	0,981
1,00	2,52	11,0	0,0062	0,991	0,996
0,56	2,66	11,0	0,0035	0,991	0,992

Численные значения  $K_{D_1}$  и  $K_{D_2}$ , полученные для типичных случаев адсорбции из жидкостей, показывают, что  $K_{D_1}$  и  $K_{D_2}$  различа-

ются мало и близки к единице. Если учесть, что в реальных технологических процессах такой параметр, как скорость потока поддерживается постоянным с точностью не выше  $\pm 5\%$ , а коэффициент массообмена  $\beta_0$  определяется с еще меньшей точностью, то, очевидно, можно полагать, что  $K_{D_1} \approx K_{D_2} \approx 1$ , и в дальнейшем продольные эффекты можно не учитывать.

Так как  $K_{D_1} \approx 1$ , то приближенное уравнение (1) позволяет вычислить величину  $\beta_0$  по результатам измерения «мгновенной» проскоковой концентрации, причем  $\beta_0$  на начальной стадии процесса может быть отождествлено с внешнедиффузионным сопротивлением массообмену. Исследование начальной стадии процесса проводили на системах вода—органический растворитель — синтетический или природный цеолит. Слой регенерированного при температуре  $400^\circ\text{C}$  цеолита заливали предельно осушенным растворителем, и по истечении 10 часов измеряли концентрацию воды в жидкости и промежутках между зернами методом кулонометрического титрования. Эту концентрацию принимали за величину  $C_n^*$ , характеризующую способность слоя цеолита к изменению концентрации воды в потоке растворителя. При этом полагали, что концентрация воды в жидкостях в динамическом опыте не может быть меньше, чем  $C_n^*$ . Затем с заданной линейной скоростью через слой цеолита пропускали осушаемую жидкость с известной начальной концентрацией воды  $C_0$ . После выхода первой порции осушаемого раствора отбирали пробу и измеряли концентрацию влаги.

Таблица 2  
Значения коэффициента массопередачи при осушке жидкостей цеолитами

Растворитель	Цеолит						
	КА	NaA	NaA без связ.	Клиноптилолит АзССР (Ай-Дар)	Клиноптилолит ГССР (Дзегви)	Клиноптилолит закарпатский	Клиноптилолит ГССР (Кл. X)
Гексан	30	26	37	27	31	28	32
Циклогексан	27	32	34	27	30	27	30
Бензол	15	18	19	12	15	12	16
Толуол	12	16	10	10	13	11	14
Пропанол	10	14	16	9	13	10	13
Бутанол	12	18	20	9	14	10	13
Четыреххлористый углерод	32	38	43	28	32	26	31
Минеральное масло	23	28	27	18	20	17	19
Трансформаторное масло (сернистой очистки)	21	26	25	21	22	20	21
Синтетическое масло ХФ 22с-16	—	4,6	6	5	6	6	6

В таблице 2 приведены средние из 5—8 определений, проведенных не менее чем при трех разных высотах слоя, значения кинетического коэффициента, рассчитанного по уравнению  $\beta_0 = 2,31 \frac{v}{l} \cdot \lg y$ , где:  $l$  —

длина слоя цеолита,  $y = \frac{C - C_n^*}{C_0 - C_n^*}$  — относительная проскоковая концентрация. Как видно из полученных результатов, значение  $\beta_0$  зависят от

природы растворителя и цеолита. В этих опытах использовали адсорбенты со средним размером зерна  $d_3 = 1,5$  мм. Так как для  $d_3 = \text{const}$  при сорбции воды из одного растворителя различными цеолитами факторы, обуславливающие внешнедиффузионное сопротивление, остаются постоянными [11], то из полученных результатов можно сделать вывод о том, что на величину  $\beta_0$  некоторое влияние оказывает размер входных окон цеолита. При переходе от КА к NaA величина  $\beta_0$  несколько возрастает. Обращает на себя внимание тот факт, что на начальной стадии процесса коэффициенты массопередачи при адсорбции воды синтетическими цеолитами NaA и клиноптилолитами различаются незначительно. При этом клиноптилолиты месторождения Дзерви Грузинской ССР (участки № 7 и Хекордула) по кинетическим характеристикам несколько превосходят клиноптилолиты Закарпатского и Азербайджанского месторождений.

Достигаемая в процессе осушки минимальная концентрация воды в жидкости практически не зависит от применяемого адсорбента и во всех случаях в зависимости от растворителя составляет не более  $2 \cdot 10^{-4} - 8 \cdot 10^{-4} \% \text{ вес}$ .

Таким образом, как по кинетическим характеристикам на начальной стадии процесса, так и по достигаемой глубине осушки органических жидкостей природные цеолиты не уступают синтетическим цеолитам NaA и могут быть использованы в технологических процессах глубокой осушки.

Грузторгмонтаж

Поступило 15.III.1979

### 3. კავშირები

სსსრკის სინთეზური და ბუნებრივი ცეოლითებით გასრობის საწყისი სტადიის კინეტიკის გამოკვლევა

#### რეზიუმე

სსსრკის გასრობის საწყისი სტადიის მასის გადაცემის კოეფიციენტის სიდიდე წყლის ადსორბციის დროს NaA ტიპის სინთეზური ცეოლითებისა და სხვადასხვა ბუნებრივი საბადოების კლინოპტილოლითებისათვის უმნიშვნელოდ განსხვავდება ერთმანეთისაგან. ამასთანავე აღსანიშნავია, რომ ძეგვისა და ხეკორძულას ბუნებრივი საბადოების კლინოპტილოლითები კინეტიკური მახასიათებლებით რამდენადმე აჭარბებენ კარპატებისა და აზერბაიჯანის სსრ ბუნებრივი საბადოების კლინოპტილოლითებს.

V. M. PAVLIASHVILI

## STUDIES OF THE INITIAL STAGE OF LIQUID DRYING BY SYNTHETIC AND NATURAL ZEOLITES

### Summary

It is shown that at the initial stage of the process of liquid drying the coefficients of mass transfer when water is adsorbed by synthetic zeolites NaA and clinoptilolites from different deposits slightly differ. Clinoptilolites

from the Georgian deposits Dzegvi and Khekordzula are rather better by their kinetic characteristics than those from Transcarpathia and Azerbaijan deposits.

The minimum concentration of water in liquids achieved in the process of drying practically does not depend on the adsorbent used. Depending on solvent it is in all cases not more than  $2 \cdot 10^4$ — $8 \cdot 10^{-4}$ % wt.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Шилов Н. А., Лепинь Л. К., Вознесенский С. А. ЖРФХО, 61, 1107 (1929).
2. Колин В. Л., Багров Г. И., Мусакин Г. А., Семенов В. П. Сб. Кинетика и динамика физической адсорбции, Л., «Наука», 98, 1971.
3. Колин В. Л. Автореферат докторской диссертации, Л., ЛТИ им. Ленсовета, 1975.
4. Аэров М. Э., Тодес О. М. Гидравлические и тепловые основы аппаратов со стационарным и кипящим слоем, М., Химия, 1968.
5. Кафаров В. В. Методы кибернетики в химии и химической технологии, М., Химия, 1968.
6. Жоров Ю. М. Расчеты и исследования химических процессов нефтепереработки, М., Химия, 1973.
7. Малкин Л. Автореферат кандидатской диссертации, МХТИ им. Д. И. Менделеева, М., 1969.
8. Юзефович В. И. Автореферат кандидатской диссертации, ВНИИ НП, М., 1973.
9. Харин А. Н., Ампилогов И. Е. Сб. Хроматография, ее теория и применение, М., изд. АН СССР, 1960.
10. Тодес О. М., Биксон Я. М. ДАН СССР, 75, 727 (1950).
11. Тимофеев Д. П. Кинетика адсорбции. М., АН СССР, 1962.



## ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 547.912+665.662

Е. М. БЕНАШВИЛИ, Т. Н. ЧАРКВИАНИ, О. С. БАИДОШВИЛИ

### АДСОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА СЫРОГО КОКСОХИМИЧЕСКОГО БЕНЗОЛА ПРИ ПОМОЩИ ПРИРОДНОГО И МОДИФИЦИРОВАННОГО КЛИНОПТИЛОЛИТОВ

В работе [1] было показано, что природный клиноптилолит месторождения Дзегви (участок Хекордула ГССР) и его некоторые модифицированные формы, обогащенные магнием, кальцием, цинком и кадмием, могут быть использованы для извлечения сераорганических соединений из керосиновой фракции высокосернистой арланской нефти.

Природные цеолитсодержащие адсорбенты — морденитсодержащий туф и анальцимовые песчаники [2, 3] также проявляют достаточно высокие адсорбционные свойства в отношении сераорганических соединений, содержащихся в среднестиллятных фракциях высокосернистой нефти.

Очистка бензола от сернистых соединений, в частности, от тиофена представляет одну из важных проблем. В ряде работ [4, 5] показано, что из растворов бензол + н-гексан и тиофен + н-гептан на цеолите 13X преимущественно адсорбируются бензол и тиофен. Цеолиты NaX и CaX практически не разделяют смесь бензол-тиофен, что обусловлено природой этих систем (наличием катионов натрия и кальция и  $\pi$ -связей в молекулах бензола и тиофена).

Для отделения бензола от тиофена в работе [6] была использована возможность химического модифицирования поверхности цеолита типа X катионами никеля. Показано, что цеолит NiCaX проявляет повышенное сродство к тиофену при его весьма низком содержании (0,011%) в смеси с бензолом. Содержание общей серы в этом случае равно 0,0042%.

В работе [7] представлены некоторые физико-химические характеристики адсорбции (коэффициенты Генри и теплоты адсорбции) искусственной смеси бензола, толуола и ксилола на природных необогащенных цеолитсодержащих сорбентах с различным (50—70%-ным) содержанием клиноптилолита. Показано, что величины теплот адсорбции растут в гомологическом ряду бензола по мере увеличения числа метильных групп.

В Грузии обнаружены богатые месторождения клиноптилолитсодержащих туфов, которые отличаются высоким содержанием цеолита (89—95%). Они характеризуются высоким отношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (8,0—10,5) и встречаются в виде калиевых, натриевых и кальциевых форм [8].

Так как природные и модифицированные клиноптилолиты не исследованы в процессе обессеривания сырого коксохимического бензола и, в частности, удаления тиофена из соответствующих фракций, то в данной работе мы задались целью исследовать возможность применения природного цеолита-клиноптилолита месторождения Дзегви



(участок Хекордзула) и его модифицированных форм для обессеривания сырого коксохимического бензола и одновременного разделения смесей ароматических углеводородов.

Объектами исследования являлись фракции 75—95 и 75—150° сырого бензола из коксохимического цеха Руставского металлургического завода (РМЗ), фракция 76—130° сырого бензола из Московского коксо-газового завода (МКГЗ) и искусственная смесь бензол-тиофен (Б-Т), содержащая 0,5% тиофена (S — 0,19%).

В качестве адсорбентов использованы природный клиноптилолит из участка Хекордзула (КлХ), декатионированный клиноптилолит (ДкКлХ) и обогащенные никелем (NiДкКлХ) и кобальтом (СоДкКлХ) формы декатионированного клиноптилолита. Для сравнения исследованы также синтетические цеолиты типа А в кальциевой и никелевой формах.

Декатионирование клиноптилолита проводили обработкой природного образца 10% соляной кислотой при комнатной температуре в течение 3 часов при постоянном перемешивании. Соотношение твердой и жидкой фаз — 1:10. Обработанный клиноптилолит промывался

Таблица 1

Результаты адсорбционного обессеривания сырого коксохимического бензола и искусственной смеси

Наименование адсорбентов	Исходные смеси и продукты обессеривания	Содержание серы в исходной смеси, вес. %	Выход неадсорбированной фракции-рафинада		Содержание серы в рафинадах		Общая степень обессеривания исходной смеси, вес. %	Общий выход конечных продуктов (рафинада II), вес. %	
			I	II	I	II			
Природные КлХ	фр. 75—95° сырого коксохимического бензола (РМЗ)	0.97	96.3	96.4	0.63	0.33	66.0	92.8	
		"	95.7	96.8	0.28	0.17	82.5	92.6	
		"	96.2	96.6	0.24	0.116	88.0	92.9	
		"	95.8	96.7	0.25	0.21	78.4	92.6	
		"	94.7	94.9	0.29	0.25	74.2	89.9	
		"	95.1	95.5	0.26	0.196	79.8	90.8	
		"	"	"	"	"	"	"	"
ДкКлХ	фр. 76—130° сырого коксохимического бензола МКГЗ	0.31	96.3	96.6	0.054	0.038	87.7	93.0	
		"	94.3	95.3	0.070	0.024	92,3	89.9	
Природный КлХ	Искусственная смесь Б—Т	0.19	96.2	96.0	0.075	0.058	69.5	92.4	
		"	96.0	96.1	0.072	0.054	71.6	92.3	
		"	96.1	96.2	0.066	0.047	75.3	92.5	
		"	95.9	96.0	0.074	0.057	70.0	92,1	
		"	"	"	"	"	"	"	"
		"	95.1	95.8	0.054	0.048	74.7	91,1	
		"	94.9	95.2	0.052	0.046	75,8	90.4	
NiДкКлХ	*/фр. 75—150° сырого коксохимического бензола РМЗ	0.82	80.3	—	0.085	—	89.6	—	
		"	78.0	—	0.080	—	90.3	—	

\*) Проводили однократное разделение при соотношении сырья к адсорбенту—1:6, остальные условия те же.

многokrатно дистиллированной водой до отрицательной реакции на ионы хлора, сушили на воздухе и затем в термостате до 110°. Перед

началом адсорбционного разделения декатионированный клиноптилолит прокаливали в печи при постепенном повышении температуры до 350° и в конце сушки в вакууме при остаточном давлении 15—20 мм рт. ст. По мере надобности регенерацию адсорбентов производили путем выжига кокса в течение 3 часов при 500—550° в потоке воздуха.

Для приготовления обогащенных никелем и кобальтом форм декатионированный клиноптилолит трехкратно обрабатывали 0,5N растворами соответствующих хлоридов в течение 0,5 часа. Таким же способом был получен цеолит NiCaA. Промывку и сушку адсорбентов производили как указано выше.

Состав природного клиноптилолита месторождения Хекордзула в окисной форме в вес. %: SiO<sub>2</sub>—72,89; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—13,92; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—1,39, CaO—3,22; MgO—1,94; Na<sub>2</sub>O—5,36; K<sub>2</sub>O—1,2; SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—8,9.

Таблица 2

Индивидуальный состав исходных смесей ароматических углеводородов и продуктов их разделения на модифицированных клиноптилолитах

Исходные смеси и продукты разделения	Углеводородный состав, вес. %							*) Общее содержание серы, вес. %
	компонент до бензола	бензол	толуол	этилбензол	п-ксилол	м-ксилол	о-ксилол	
Фр. 75 95° сырого коксохимического бензола РМЗ (исходная)	4,9	83,3	11,3	—	—	—	—	0,97
Фр. № 1, не адсорбированная на ДкКлХ	—	92,0	7,9	—	—	—	—	0,17
Фр. № 1, не адсорбированная на NiДкКлХ	—	93,5	6,5	—	—	—	—	0,116
Фр. 75—150° сырого коксохимического РМЗ (исходная)	1,3	68,4	23,3	0,1	1,5	5,0	0,4	0,82
Фр. № 4, не адсорбированная на ДкКлХ	—	72,2	25,3	—	—	2,5	—	0,085
Фр. № 4, адсорбированная на ДкКлХ	1,0	54,1	35,9	1,8	1,4	5,2	0,6	0,88
Фр. № 4, не адсорбированная на NiДкКлХ	—	72,9	24,0	—	—	3,1	—	0,08
Фр. № 4, адсорбированная на NiДкКлХ	1,3	66,5	26,6	—	0,8	4,8	—	0,79
Фр. 76—130° сырого коксохимического бензола МКГЗ (исходная)	1,7	78,3	14,7	—	0,7	4,3	0,3	0,31
Фр. № 9, не адсорбированная на ДкКлХ	—	82,2	15,7	—	—	2,1	—	0,038
Фр. № 9, не адсорбированная на NiДкКлХ	—	85,6	14,4	—	—	—	—	0,024

\*) Определялось по ГОСТу 1771—48; в опытах 5—8 проводили однократное разделение при соотношении сырья к адсорбенту—1:6.

Очистку вышеуказанных фракций проводили при атмосферном давлении в установке проточного типа. Адсорбционное выделение сераорганических соединений проводили в условиях 200°, объемной скорости 0,2 час<sup>-1</sup> и соотношение сырье : адсорбент = 1:4. После отбора неадсорбированной части фракций (рафинада) до начала десорбции из слоя адсорбента под вакуумом были эвакуированы неадсорбированные углеводороды. Десорбцию производили водяным паром при повышении температуры до 350°.

Результаты экспериментов представлены в табл. 1 и 2. При выде-



лении сернистых соединений мы проводили рециркуляцию I рафинадов в тех же условиях. Полученные при этом наиболее очищенные продукты именуется в табл. 1, как рафинады II.

Из данных табл. 1 видно, что наибольшая степень обессеривания исследуемых смесей достигнута на адсорбентах NiДкКлХ и ДкКлХ при общем высоком выходе (89,9—93,0%) II рафинадов — конечных продуктов.

Так при очистке фр. 76—130° сырого бензола МКГЗ степень обессеривания равна 92,3 и 87,7% соответственно на NiДкКлХ и ДкКлХ. В случае фр. 75—95° сырого бензола РМЗ степень обессеривания несколько ниже (соответственно 88,0—82,5%). При увеличении количества адсорбентов до соотношения 1:6 в случае фр. 75—150° РМЗ уже однократное разделение позволяет получить рафинады со степенями обессеривания на NiДкКлХ — 90,3% и на ДкКлХ — 89,6%.

Синтетические цеолиты CaA и NiCaA, входные окна которых примерно соизмеримы с ДкКлХ и NiДкКлХ, показали меньшую степень обессеривания исходных смесей (74,2—79,8%).

По-видимому, адсорбция сераорганических соединений и, в частности, тиофена происходит в основном во вторичной пористой структуре клиноптилолита после кислотной обработки, а содержание катионов никеля в декатионированном клиноптилолите обуславливает несколько повышенное сродство NiДкКлХ к тиофену, как это показано в случае NiCaX [6]. Так как в работе [6] не указаны выходы бензола-рафинада, трудно судить о селективности процесса обессеривания на NiCaX ввиду одновременной адсорбции на цеолитах типа X тиофена и бензола.

В табл. 2 представлен индивидуальный углеводородный состав некоторых исходных смесей и продуктов их разделения, определенный методом газо-жидкостной хроматографии.

Продукты адсорбционного разделения анализировались на хроматографе ЛХМ-8МД, на колонке длиной 200 мм, диаметром 0,2 см, заполненной 2,25% ДМОДА (диметил-диоктадециламмоний) вермикулита, на хроматоне N—AW зернением 0,1—0,125 мм. Температура колонки 60°, испарителя 150°, детектор — по теплопроводности, газ-носитель — азот.

Из данных табл. 2 видно, что в рафинадах (неадсорбированные фракции), полученных на ДкКлХ и NiДкКлХ, в случае фракции 75—95° РМЗ содержание бензола увеличивается до 92,0 и 93,5%. При разделении широких фракций 76—130° МКГЗ и 75—150° РМЗ в рафинадах также увеличивается содержание бензола по сравнению с исходными смесями до 72,2—85,6%. В адсорбированных же фракциях значительно понижено содержание бензола (до 54,1—66,5%), несколько увеличено содержание толуола (особенно в случае ДкКлХ) и присутствуют о-, м-, п- ксилолы, тогда как в рафинадах содержится в незначительных количествах только м-ксилол (2,1—3,1%).

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

Поступило 27.VI.1979

О. ბანაშვილი, თ. ჩაჩავანი, ო. ბაიღოშვილი

ნაშრომის ავტორის ადვოკატული დახმარება უზენაესი და  
მომხმარებელი კლინოპტილოლითა და სხვა სახეობის

რეზიუმე

შესწავლილია რუსთავის მეტალურგიული ქარხნისა და მოსკოვის კოქს-  
გაზის ქარხნის ნედლი კოქსიმიური ბენზოლის სხვადასხვა ფრაქციების, აგ-



რთვე ბენზოლ-თიოფენის ხელოვნური ნარევის აღსორბციული პროცესი ბუნებრივი და მოდიფიცირებული კლინოპტილოლითების მეშვეობით.

ძვეგვის საბადოს ხეკორძულას უბნის ბუნებრივი კლინოპტილოლითიდან მომზადდა მისი დეკათონირებული ფორმა (DκKλX), ხოლო მის საფუძველზე იონმიმოცვლის მეთოდით ნიკელით და კობალტით (NiDκKλX და CoDκKλX) გამდიდრებული ფორმები. შედარებისათვის აღსორბენტად გამოყენებული იყო აგრეთვე სინთეზური ცეოლითი CaA და მისი ნიკელისა და კობალტის ფორმები.

აღსორბციული გაწმენდა მიმდინარეობდა ატმოსფერულ წნევაზე, გამტარ სისტემაში, ორთქლის ფაზაში — 200°-ზე, 0,2 სთ<sup>-1</sup> მოცულობითი სიჩქარით, ხოლო შეფარდება ნედლეულისა აღსორბენტთან შეადგენდა 1:4 და 1:6.

კვლევის შედეგად დადგენილია, რომ ყველაზე მაღალი გამაუგოგირდებელი თვისებებით ხასიათდება NiDκKλX (88,0—92,3%) და DκKλX (82,5—89,6%). მიღებული რაფინადების გამოსავალი საშუალოდ შეადგენს 89,9—93,0%.

ნაჩვენებია, აგრეთვე, რომ გაუგოგირდებასთან ერთად არააღსორბირებულ ფრაქციებში იზრდება ბენზოლის შეცულობა, ხოლო აღსორბირებულ ფრაქციებში ორთო-, მეტა- და პარა-ქსილოლების რაოდენობა.

E. M. BENASHVILI, T. N. CHARKVIANI, O. S. BAIDOSHVILI

ADSORPTION PURIFICATION OF RAW COKE CHEMICAL BENZENE USING NATURAL AND MODIFIED CLINOPTILOLITES

Summary

The process of adsorption purification of raw coke chemical benzene at the Rustavi metallurgical plant and the Moscow coke gas works, as well as of an artificial mixture of benzene-thiophene using natural and modified-clinoptilolites has been studied.

Natural clinoptilolite from the Dzegvi deposit, Khokordzula area of the Georgian SSR (KλX), decationized clinoptilolite (DκKλX) and some forms of decationized clinoptilolites enriched with nickel (NiDκKλX) and cobalt (CoDκKλX) were used as adsorbents. Synthetic zeolites of the type A in calcium and nickel forms have been also studied.

The adsorption purification was carried out at the atmospheric pressure in the installation of a flow through type in the vapour phase at 200° C, flow rate 0.2 hour<sup>-1</sup> and the ratio of raw material to adsorbent 1:4 and 1:6, respectively.

It has been shown as result of the studies that the greatest degree of desulphurization is achieved on NiDκKλX (88,0—92,3%) and DκKλX (82,5—89,6%), non-adsorbed fractions are considerably enriched with benzene. The yield of the produced refined is in the average 89,9—93,0%.

1. Бенашвили Е. М., Баидошвили О. С., Чарквиани Т. Н., Коридзе З. И. Сб. Природные цеолиты, изд. «Мецниереба», Тбилиси, 247, (1979).
  2. Бенашвили Е. М., Чарквиани Т. Н. Сообщения АН ГССР, 88, 3, 617 (1977).
  3. Бенашвили Е. М., Чарквиани Т. Н., Джорбенадзе Г. Ш. Сообщения АН ГССР, 90, № 2, 381 (1978).
  4. Жданов С. П., Киселев А. В., Павлова Л. Ф. Кинетика и катализ, 3, 451 (1962).
  5. Киселев А. В., Семенова В. Н., Эльтеков Ю. А. Кинетика и катализ, 6, 937 (1962).
  6. Салюков А. Н., Кулиш Л. Ф. и др. Цеолиты, их синтез, свойства и применение, Изд. «Наука», М.-Л., 292 (1965).
  7. Мерабишвили М. С., Сихарулидзе Н. Г., Хубулава Г. К., Болоташвили, Э. Г. Кислородная химия, 10, 44 (1972).
  8. Цицишвили Г. В., Барнабишвили Д. Н., Гогодзе Н. И. Крупенникова А. Ю., Коридзе З. И. Сообщения АН ГССР, 69, 2, 345 (1973).
-



УДК 621.357.5

Э. В. КАБЗИНАДЗЕ, Г. И. ДАРЧИАНИ, Н. Т. ГОФМАН, Р. И. АГЛАДЗЕ

## О ПОТЕНЦИАЛАХ АМАЛЬГАМ МАРГАНЦА, ЦИНКА И НИКЕЛЯ В ПРИСУТСТВИИ ДОБАВОК

При электролитическом получении марганца из растворов, содержащих микродобавки элементов VI группы (в промышленности — соединения серы), металл содержит эти элементы в нежелательных количествах. Потребность промышленности в металле с меньшим содержанием элементов VI группы заострила внимание исследователей на электролитическом получении марганца без микродобавок или на ограничении их включения в металл путем полной или частичной замены соединений элементов VI группы другими, аналогично действующими микродобавками. Последний путь требует ясного понимания механизма действия указанных микродобавок, достижение которого встречает серьезные затруднения из-за сложности экспериментального исследования катодного разряда марганца.

В настоящей работе сделана попытка рассмотреть влияние микродобавок на потенциал неполяризованного марганцевого электрода. Для возможности сопоставлений в качестве электродных материалов приняты, помимо основного металла — марганца, также цинк и никель.

Воспроизводимость и стабильность электрохимического потенциала марганца в водных слабокислых и нейтральных растворах не безупречны: потенциалопределяющая реакция не полностью обратима. По данным ряда исследований обратимость потенциала марганца и его стабильность во времени возрастает при переходе к амальгаме марганца [1—3]. Достаточно хорошая воспроизводимость потенциала амальгамы марганца позволила оценить величину стандартного потенциала марганца по потенциалу амальгамы [2]. По указанной причине были выбраны амальгамы указанных выше металлов.

При уточнении выбираемых концентраций металлов в амальгамах для рабочих электродов была учтена принадлежность их амальгам к разным группам по растворимости металлов в ртути [3], образованию химических соединений и зависимость потенциалов амальгам от концентрации металла в них.

Амальгама марганца, который образует с ртутью соединения  $MnHg$ ,  $Mn_2Hg_5$ , относится к группе амальгам, потенциал которых зависит от концентрации металла в амальгаме до достижения насыщения, после чего дальнейшее увеличение концентрации металла уже не влияет на величину потенциала [3,5—7]. Для определения отклонения измеряемой величины потенциала амальгамы от расчетной использовалось выражение, применяемое для амальгам с химическим соединением в качестве твердой фазы [3]:

$$\epsilon = \epsilon^0 - \frac{\Delta g^0}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln a_L \cdot a_{Hg}^{+2} \quad (1)$$



где  $\epsilon^0$ —стандартный потенциал металла;  $\Delta g^0$ —энтальпия образования соединения;  $a_{\text{Hg}}^{\text{y}}$ —активность насыщения—активность ртути в амальгаме, насыщенной металлом (при малой растворимости металла в ртути  $a_{\text{Hg}}^{\text{y}} = 1$ );  $y$ —моли ртути на моль металла в соединении.

Попытки применения ненасыщенной амальгамы марганца не увенчались успехом из-за быстрого изменения потенциала амальгам во времени вследствие поляризации, т. е. растворения с выделением водорода. Поэтому в качестве рабочего электрода выбрана насыщенная амальгама марганца, потенциал которой хорошо воспроизводим и стабилен в течение достаточно длительного времени. Для расчета потенциала по выражению (1) принимались стандартный потенциал металлического марганца, расчетная средняя активность марганца в растворе, энтальпия образования соединения  $\text{Mn}_2\text{Hg}_5$ , составляющая, по [2], 41 мВ. Таким образом, стандартный потенциал насыщенной амальгамы должен быть равен — 1,127В. Неизменность потенциала по [2] гарантируется в пределах насыщения ( $2 \cdot 10^{-3}$  вес. % Mn) вплоть до концентрации 0,4 вес. % Mn.

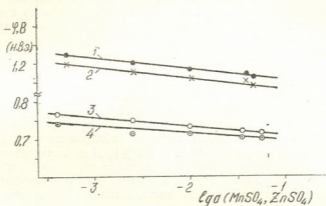


Рис. 1. Зависимость потенциалов  $\text{Mn}(\text{Hg})$  (1,2) и  $\text{Zn}(\text{Hg})$  (3,4) электродов от активности  $\text{MnSO}_4$  и  $\text{ZnSO}_4$ : 1,3—расчетные данные; 2,4—экспериментальные данные.

Результат проверки стабильности и воспроизводимости потенциала насыщенной амальгамы марганца с содержанием  $8,5 \cdot 10^{-3}$  моль Mn/литр Hg, принятой в качестве рабочей, приведен на рис. 1. Нанесенные данные являются средними из трех измерений. Воспроизводимость  $\pm 5$  мВ, так же, как и последующие данные по измерению потенциалов амальгам. Прямолинейность экспериментальной зависимости и наклон 28,5 мВ позволяют считать измеренный потенциал амальгамы марганца близким к равновесному и достаточно воспроизводимым.

Твердой фазой насыщенной амальгамы цинка является элементарный металл. В то же время растворимость цинка в ртути достаточно велика и достигает 2,2 вес. % (6,4 ат. %). Отсутствие соединения цинка с ртутью обуславливает установление неизменного потенциала уже при достижении концентрации цинка в амальгаме  $10^{-5}$  моль/л [3, 3]. Малое изменение потенциала в пределах концентрации от насыщения (6,4 ат. %) до  $10^{-5}$  моль Zn/литр Hg связывается с тем, что для цинка явления поляризации не оказывают потенциал-определяющего влияния (в отличие от марганца), что подтверждается и нашими измерениями.

ниями. Поэтому в качестве рабочего электрода применялась цинковая амальгама с концентрацией цинка  $10^{-3}$  моль/л, которая при работе показала весьма стабильный потенциал.

Для расчета потенциала амальгамы цинка применялось выражение [8]:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Me}^{z+}}}{a_{\text{Me}(\text{Hg})}} \quad (2)$$

где  $\varepsilon^0$  — стандартный потенциал металла;  $a_{\text{Me}^{z+}}$  — активность ионов металла в растворе;  $a_{\text{Me}(\text{Hg})}$  — активность металла в амальгаме, моль/л.

Измерение потенциала амальгамы цинка в растворах разной концентрации его ионов (рис. 1) позволяет считать потенциал близким к равновесному ( $b=18,5$  мВ, сравните [3]).

Третья выбранная амальгама — амальгама никеля характерна образованием соединений с очень малой энергией образования, а металл практически не растворяется в ртути ( $2 \cdot 10^{-6}$  вес. %). Из-за малой растворимости таких металлов в ртути потенциалы их амальгам в пределах точности  $\pm 0,03$  В независимы от концентрации амальгамы и концентрации ионов металла в растворе и равны потенциалам чистой ртути в тех же растворах [3], т. е. они по поведению схожи с сильно разбавленными амальгамами других металлов, что подтверждается и нашими экспериментами.

Амальгамы соответствующих металлов получались в тех же растворах, в которых измерялся потенциал, путем поляризации с пропусканием рассчитанного количества амперчасов (гальваностатически) через стационарный ртутный электрод при постоянном перемешивании. По тому же количеству амперчасов проводилось определение концентрации амальгамы, так как сравнение с методом анодного растворения показало несущественную разницу (выходы по току в слабых и нейтральных средах близки к 100%). Для элиминирования влияния электролитического осаждения металла на заданную концентрацию его ионов в растворе, объем растворов был принят большим. Поверхность раздела ртуть/раствор перемешивалась магнитной мешалкой. После выключения внешней поляризации немедленно включалась измерительная схема.

Изучению подвергались:

- потенциалы амальгамы разной концентрации соответствующих металлов в растворах своих солей;
- потенциалы амальгам соответствующих металлов в растворах своих солей, содержащих  $\text{SeO}_3^{2-}$ ,  $\text{SeO}_4^{2-}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_4^{2-}$ .

Исходные соли получались перекристаллизацией солей марки «хч» с последующим прокаливанием. Растворы готовились на бидистилляте. В качестве инертного газа применялся аргон. Значения потенциалов приводятся по н. в. э.

Результаты измерений потенциалов амальгам марганца, цинка (рис. 2) и никеля (рис. 3) в растворах солей разных концентраций с введением соответствующих добавок показали, что потенциалы амальгам марганца и цинка зависят от типа добавки. Наиболее сильное изменение потенциалов амальгам наблюдается в присутствии селенит-иона; потенциалы облагораживаются так, как это имеет место при пассивировании металлов фазовыми проводящими пленками (на пример, окислов). Эффект усиливается с разбавлением растворов по ионам марганца и цинка и становится малым при концентрации соли 1н.

О количественном влиянии селенит-иона на потенциал амальгамы никеля воспроизводимых данных получить не удалось, так как потен-

пнал амальгамы никеля в чистых растворах быстро сдвигается к по-  
тенциалу ртути (рис. 3) и тем быстрее, чем концентрированное рас-

34135330  
303:0000305

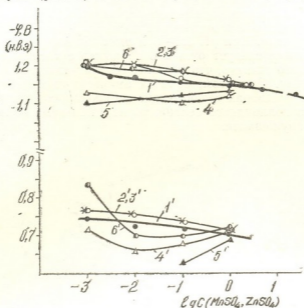


Рис. 2. Влияние добавок (г/л) на потенциалы насыщенной амальгамы марганца (1—7) и амальгамы цинка ( $10^{-3}$  моль Zn/литр Hg) (1'—7') в сернокислых растворах разных концентраций: 1, 1'—чистые растворы; 2, 2'—0,15Se (в виде  $\text{SeO}_4^{2-}$ ); 3, 3'—0,3Se ( $\text{SeO}_4^{2-}$ ); 4, 4'—0,15  $\text{Se}(\text{SeO}_3^{2-})$ ; 5, 5'—0,3 Se ( $\text{SeO}_3^{2-}$ ); 6, 6'—0,15  $\text{P}_2\text{O}_5^{4-}$ ; 7, 7'—0,3  $\text{P}_2\text{O}_5^{4-}$

вор серникоислого никеля, что может быть связано с разными pH раство-  
ров (от 3,5 до 6 в зависимости от концентрации). Однако в присут-

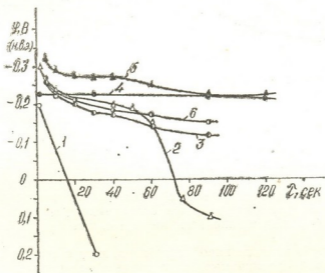


Рис. 3. Изменение потенциала Ni(Hg) электрода во времени в растворах  $\text{NiSO}_4(\text{H})$  (после отключения катодной поляризации): 1, 2, 3—1,0; 0,1; 0,01 (pH соответственно 3,5; 4,6; 6,1) 4, 5, 6—1,0; 0,1; 0,01 при введении  $\text{SeO}_3^{2-}$  (0,15 г/л по Se)

ствии селенит-иона все же наблюдается интересный эффект: потенциал амальгамы никеля в течение сравнительно длительного времени сохраняет значение, близкое к значению потенциала никеля (результат должно быть связано с замедлением одного из сопряженных процессов коррозии никеля. При pH 3,5—6 и высоком перенапряжении водорода на амальгаме следует ожидать коррозию с кислородной деполяризацией и можно считать, что наличие селенит-иона тормозит процесс ионизации никеля. При этом, если на амальгамах марганца и цинка при наличии в растворах селенит-иона наблюдалось обильное образование красного коллоидного селена, то на амальгаме никеля красный селенит не обнаруживался.

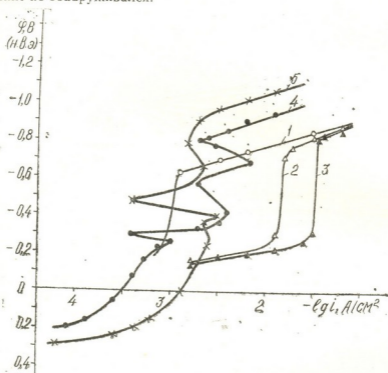


Рис. 4. Катодная поляризация платины в растворах: 1—0,99н  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0,01\text{n}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  (pH 3); 2—0,95н  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0,05\text{n}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  (pH 2,3); 3—0,9н  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0,1\text{n}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  (pH 2); 4—1н  $\text{KCl} + 0,1\text{r/l}$  Se ( $\text{SeO}_3^{2-}$ ); 5—1н  $\text{KCl} + 0,5\text{r/l}$  Se ( $\text{SeO}_3^{2-}$ ), (pH 2)

Добавка селенит-иона вызывает другой эффект — разблагораживает потенциалы амальгам марганца и цинка, причем сдвиг потенциалов тем больше, чем меньше концентрация ионов марганца и цинка. Таким образом, селенат влияет, в основном, как второй лиганд, слабый комплексобразователь, и чем большая доля от общего количества ионов марганца связана этим лигандом, тем больше сдвиг потенциала.

Аналогично влияние пирофосфат-иона, хотя в его присутствии образуются хорошо различимые белые твердые фазы пирофосфатов марганца и цинка, расположенные, как и коллоидный селен, в присутствии селенит-иона на поверхности амальгам.

В условиях измерений стационарных потенциалов материальные эффекты незначительны и определение веществ, образующихся в тех или иных условиях на поверхности амальгам — затруднительно. Поэ-

тому сделана попытка получить суждение о возможных превращениях селенит-иона при потенциалах, отвечающих потенциалам амальгам никеля, цинка и марганца ( $\sim 0,3$  В;  $\sim -0,85$  В;  $\sim -1,2$  В) по кривым поляризации. В качестве фона выбран раствор хлорида калия, в который вводились соответствующие количества селенит-иона. Исходные рН растворов приняты равными  $\sim 2$  и  $\sim 6$ . Поляризовались стационарные электроды из платины и ртути. Метод поляризации потенциодинамический, скорость развертки потенциала 40 мВ/сек.

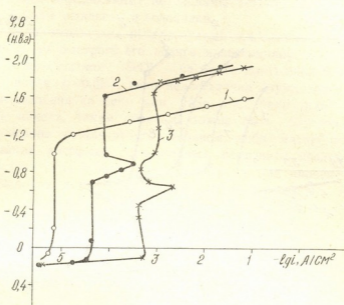


Рис. 5. Кривые катодной поляризации ртути в 1 растворах KCl с добавкой  $\text{SeO}_3^{2-}$  (2 г/л по Se): 1—0; pH 2; 2—0,1; pH 6; 3—0,1; pH 2

Некоторые данные измерений приведены на рис. 4—6. Кривые катодной поляризации стационарного платинового электрода в присутствии селенит-иона и при pH 2 всегда имеют несколько участков роста скорости процесса (рис. 4): первый участок в области потенциалов  $+0,2$  —  $+0,3$  В с предельным током, зависящим от концентрации  $\text{SeO}_3^{2-}$ . В области потенциалов  $-0,2$  до  $-0,8$  В и pH 2 кривые очень трудно воспроизводимы, как это замечается в случаях протекания электрохимических процессов на поверхности с несплошной твердой фазой. Зигзагообразные кривые содержат участки разряда гидроксония, но изменение активной поверхности обуславливает сильные изменения плотности тока. Наличие еще одного участка повышения плотности тока до обычного разряда воды трудно в этих условиях интерпретировать как признак появления нового процесса. При pH 6 резкие изменения в указанной области потенциалов мало заметны (эти кривые не нанесены). И только на ртутном электроде (рис. 5) картина приобретает большую ясность: участок резкого роста скорости при потенциалах  $+0,2$  до  $+0,3$  В сохраняется, предельные токи протекающих процессов такие же, а в области потенциалов от  $-0,2$  до 1,3 В отмечается один своеобразный пик, расположение которого зависит от pH: при pH  $\sim 2$  он возникает при более положительных потенциалах.

Полученные данные позволяют считать, что восстановление  $\text{SeO}_3^{2-}$  на стационарных электродах протекает в две стадии: первая стадия—при положительных потенциалах отвечает, по-видимому, реакции вос-

становления до элементарного селена ( $\epsilon^0_{\text{SeO}_3^{2-}/\text{Se}} = +0,7418 \text{ В}$ ). О получении уже при положительных потенциалах восстановленного вещества, но не в форме красного коллоидного селена, говорят также кривые анодной поляризации, начатые при  $+0,2 \text{ В}$  (рис. 6). При наличии в растворе  $\text{SeO}_3^{2-}$ , который при  $0,2 \text{ В}$  может восстановиться, при более положительных потенциалах отмечается четкая область окисления, причем величина токов окисления является функцией концентрации введенного  $\text{SeO}_3^{2-}$ .

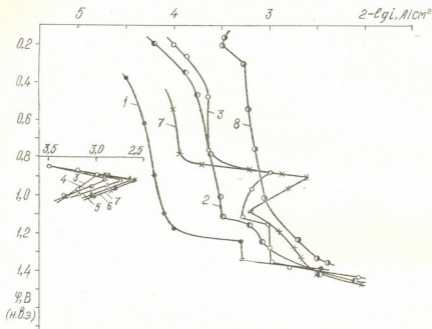


Рис. 6. Кривые анодной поляризации платинового электрода в 1*н* растворах  $\text{KCl}$  с добавкой  $\text{SeO}_3^{2-}$  (г/л по  $\text{Se}$ ): 1—0, 2—0,1; рН 6; 3, 4, 5, 6, 7—0,1; 0,3; 0,4; 0,6; 0,7; рН 2 (поляризация от  $-к+$ ); 8—0,1; рН 2 (поляризация от  $+к-$ )

Сопоставление полученных данных с литературой по восстановлению  $\text{SeO}_3^{2-}$ , в которой имеется ряд противоречий, позволяет предположить, что на стационарных электродах при всех интересующих нас потенциалах (от  $-0,3$  до  $-1,2 \text{ В}$ ) следует ожидать на электродах наличие не только  $\text{SeO}_3^{2-}$ , но и элементарного селена в виде серого кристаллического или красного аморфного (в зависимости от условий). При потенциалах отрицательнее  $-0,5 \text{ В}$  возможно восстановление до  $\text{Se}^{2-}$  или  $\text{HSe}^-$  ( $\epsilon^0_{\text{Se}^0/\text{HSe}^-} = -0,48 \text{ В}$ ;  $\epsilon^0_{\text{Se}^0/\text{Se}^{2-}} = -0,92 \text{ В}$ ), причем потенциал восстановления зависит от рН. Фиксация иона селенида может быть затруднена из-за возможной реакции диспропорционирования в присутствии  $\text{SeO}_3^{2-}$  [14] с образованием красного коллоидного селена. С образованием на поверхности иона  $\text{Se}^{2-}$ , который на ртути фиксируется легче в виде  $\text{HgSe}$ , а на платине труднее, связывается форма пиков, характерная для этого восстановления (рис. 5, 6): обратный спад плотности тока после роста ее при самом восста-



новлении, может быть связан с образованием фазы полупроводника, например, селенида ртути и уменьшением поставляемого при потенциале количества электронов.

Таким образом, сдвиг потенциалов электродов из амальгам цинка и марганца к положительным величинам в присутствии  $\text{SeO}_3^{2-}$  следует связать с образованием селенидов на поверхности электродов. При измерении определяются потенциалы селенидов или компромиссные потенциалы амальгам и селенидов.

Потенциал амальгамы никеля, устанавливающийся на самое короткое время до быстрого его сдвига к потенциалу ртути и стабилизируемый в присутствии  $\text{SeO}_3^{2-}$  на более длительное время на потенциале никеля ( $-0,3\text{В}$ ), явно недостаточно отрицателен для реакции восстановления до  $\text{Se}^{2-}$  или  $\text{HSe}^-$ . Стабилизация потенциала амальгамы никеля, таким образом, должна быть обусловлена либо кристаллическим элементарным селеном, либо адсорбцией самого  $\text{SeO}_3^{2-}$ . Красный аморфный селен, являясь вторичным продуктом, по-видимому, может играть такую же роль, как пирофосфаты марганца и цинка, т. е. механически покрывать поверхность, не изменяя потенциала электрода. При процессах поляризации такое действие может проявиться в изменении местных плотностей тока.

Грузинский политехнический институт  
им. В. И. Ленина.  
Институт неорганической химии и  
электрохимии АН ГССР

Поступило 29.1.1979

მ. კახიანიძე, ზ. მარჩიანი, ნ. კოფხანი, რ. აბლაძე

დაწვრილობის თანაობის მანუალის, თუთიისა და ნიკელის ამალგამების  
პოტენციალთა შესახებ

რ ე ზ ი უ შ ე

განხილულია მიკროდანამატების  $\text{SeO}_3^{2-}$ ,  $\text{SeO}_4^{2-}$  და  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  გავლენა მანუალის ნაჯერ ( $8,5 \cdot 10^{-3}$  მოლი  $\text{Mn}$ /ლიტრ  $\text{Hg}$ ) და თუთიის არანაჯერ ( $10^{-3}$  მოლი  $\text{Zn}$ /ლიტრ  $\text{Hg}$ ) ამალგამების პოტენციალებზე, მათი სიდიდე სტაბილურობა დროში და ახლოს არის წონასწორულთან. ნიკელის ამალგამის შემთხვევაში ჩვეულებრივ პირობებში პოტენციალი სწრაფად ეცემა ვერცხლისწყლის პოტენციალამდე.  $\text{SeO}_3^{2-}$  იონის არსებობა სუფთა ხსნარებში განაპირობებს მანუალისა და თუთიის პოტენციალების შესამჩნევ ცვლილებას დადებითი მნიშვნელობებისაკენ. ვერცხლისწყლისა და პლატინის სტაციონარული ელექტროდების პოლარიზაციით მიღებული შედეგების საფუძველზე პოტენციალების აღნიშნული ცვლილება დაკავშირებულია  $\text{SeO}_3^{2-}$ -ის ორსაფეხურიანი ელექტროქიმიური აღდგენის შედეგად ახალი ფაზის — მეტალთა სელენიდების წარმოქმნასთან. ამავე იონის არსებობისას ნიკელის ამალგამის პოტენციალის სტაბილურობა დროში დაკავშირებულია ნიკელის პოტენციალზე  $\text{SeO}_3^{2-}$ -ის შე-

საძლებელი აღდგენის შედეგად ახალი ფაზის — კრისტალური სელენის წარმოქმნასთან.

$\text{SeO}_4^{2-}$  და  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  დანამატები აღებულ პირობებში ძირითადად ბენ როგორც მეორე სუსტი ლიგანდები, რომლებიც ამცირებენ მეტალის იონების აქტივობას და მათ პოტენციალებს გადახრიან უარყოფითი მნიშვნელობებისაკენ.

მიღებული მონაცემების საფუძველზე შეიძლება ჩაითვალოს, რომ  $-0,3$  —  $-1,23$  პოტენციალების ზღვრებში  $\text{SeO}_3^{2-}$ -ის ელექტროქიმიური აღდგენის პროდუქტებია კრისტალური სელენი, სელენიდ- ან ჰიდროსელენიდ-იონი და ქიმიური დისპროპორციონირების შედეგად მიღებული წითელი ამორფული სელენი. ეს უკანასკნელი რეაქცია შეიძლება იყოს სელენიდ-იონის ძნელად აღმოჩენის მიზეზი  $\text{SeO}_3^{2-}$ -ის ელექტროქიმიური აღდგენის დროს.

E. KABSINADZE, G. DARCHIANI, N. HOFFMANN, R. AGLADZE

## THE POTENTIALS OF MANGANESE-, ZINC- AND NICKEL AMALGAMES IN PRESENCE OF ADDITIONS

### Summary

The dependence of the potentials of saturated ( $8,5 \cdot 10^{-3} \text{M/L}$ ) manganese amalgame and unsaturated ( $10^{-3} \text{M/L}$ ) zincamalgame, and also of nickel amalgame from few amounts of  $\text{SeO}_3^{2-}$ ,  $\text{SeO}_4^{2-}$  and  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  was studied. The potentials of manganese and zinc amalgames in pure salt solutions are near the equilibrium potentials and enough stable in time; the potential of nickel amalgame changes rapidly in time and becomes near the potential of mercury.

It was found out that in presence of  $\text{SeO}_3^{2-}$  the potentials of both amalgames (manganese and zinc) becomes more positive. The polarisation of stationary electrodes of platinum and mercury in solutions with  $0,01$ — $0,05 \text{ g/L}$   $\text{SeO}_3^{2-}$  shows that  $\text{SeO}_3^{2-}$  can electrochemically be reduced in two stages to  $\text{Se}^{2-}$  ( $\text{HSe}^-$ ) and the amalgame electrode can be covered with a film of metal selenides with the change of potential. In presence of the potential of nickel amalgame becomes more stable in time what can be dependent only on a film of crystalline selen or on absorption of  $\text{SeO}_3^{2-}$  because the reduction of  $\text{SeO}_4^{2-}$  to  $\text{Se}^{2-}$  at a potential of nickelamalgame is impossible.

Iones of  $\text{SeO}_4^{2-}$  and  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  shows to be only second slow ligandes decreasing the activity of zinc and manganese—iones and make the amalgame potentials a little more negative.

The given data show that from  $-0,3 \text{V}$  —  $1,2 \text{ V s. h. e.}$  the products of electrochemical reduction of  $\text{SeO}_3^{2-}$  can be crystalline selen, selenid (or hydroselenid)—iones and also a product of chemical disproportion between  $\text{SeO}_3^{2-}$  and  $\text{Se}^{2-}$  is the red amorphe selen. The last reaction must be the ground of the difficult obtaining of the selenid—ion in time to electrochemical reduction of  $\text{SeO}_3^{2-}$ .



1. Стромберг А. Г., Воронова К. Р. ЖФХ, 33, 318 (1959).
2. Iangg G. Monatshefte Chem. Rd., 95, 1103 (1964).
3. Iangg G., Kirchmaur H. Z. I. Chemie, 2, 47(1963)
4. Iangg G., Palman H. Z. F. Metalkde, 34, 364 (1963).
5. Iangg G., Zwergenz G., Hain H. Z. Metall., 1, 31 (1959).
6. Бабкин Г. Н. Изв. высш. учебных заведений СССР, серия химия, 2, 253 (1961)
7. Бацикадзе М. Г. Сб. Электрохимия марганца, т. 2, изд. «Метинერ-ბა», 317, 1967.
8. Козин Л. Ф. Физико-химические основы амальгамной металлургии, изд. «Наука», 1964.
9. Гейровский Я., Кута Я. Основы полярграфии, изд. «Мир», 1965.
10. Крюкова Т. А., Синякова С. И., Арефьева Т. В. Полярографический анализ, Госхимиздат, 1959.
11. Садунишвили О. С. Автореферат кандидатской диссертации, Тбилиси, 1976.
12. Вишкялис Р. И. Автореферат кандидатской диссертации, Вильнюс, 1979.
13. Ваграмян А. Т., Жамагорцяни М. В. Электроосаждение металлов и ингибирующая адсорбция, изд. «Наука», 1969.



УДК 541.135.8.663.252.9

Э. Г. ЖИЖИЛАШВИЛИ

## ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ НЕКОТОРЫХ РЕДОКС-ЭЛЕКТРОДОВ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДЛИТЕЛЬНОСТИ ИХ ПРЕБЫВАНИЯ В ВИНМАТЕРИАЛАХ

При созревании виноматериалов по новой технологии для контроля и регулирования окислительно-восстановительных процессов электроды должны быть вмонтированы в автоматизированные емкости стационарно или на весь период технологического процесса. Однако известно, что состав раствора существенно влияет на скорость и направление различных электрохимических и каталитических процессов, протекающих на поверхности электродов [1—5].

При длительном выдерживании электродов в виноматериалах, их поверхности, возможно, отравляются адсорбирующимися из вина веществами с определенной скоростью, что затрудняет установление на электродах равновесного потенциала. Настоящее исследование посвящено систематическому изучению поверхностных свойств электродов (тонкослойного платинового типа ЭТПП-I, стеклянного типа ЭО-01, стannатного — из пленки двуокиси олова, золотого и платинового проволочного). Исходное количество растворенного кислорода в каждом исследуемом образце вина составляло 7—9 мг/л (технологическая разовая доза).

Для исследования были выбраны виноматериалы: столовое вино «Кахури», крепленое типа портвейна «Хирса» и десертное ликерного типа «Салхино». Исходные показатели вин приведены в таблице 1.

Перед вмонтированием в ячейку электроды подвергались тщательной обработке. Тонкослойные платиновые, золотые и платиновые проволочные подвергались электрохимической катодной обработке в среде 1 н раствора химически чистой серной кислоты при плотности тока 2,5 мА/см<sup>2</sup> в течение 1 часа. Стеклянные электроды типа ЭО—01 обрабатывались в травильной смеси (соотношение концентрации HF:HNO<sub>3</sub> = 1:3) в течение 30 сек, а стannатные — в 20%-ном растворе едкого натра при комнатной температуре в течение 3 мин. После обработки и тщательной промывки электродов проверяли их потенциалы в стандартном растворе (0,002M + 0,002M) ферри-ферроцианидной системы. Затем электроды снова промывались и выдерживались перед опытом не менее 2—3 часов в бидистилляте.

Эксперименты были проведены в интервале температур 20—60°C длительностью от одних суток до 3-х месяцев. Ячейки помещались в воздушный термостат при температуре, предусмотренной для экспериментов. Через каждые 12 часов измеряли стационарные потенциалы электродов, периодически проверяли постоянство pH среды и количество растворенного в вине кислорода.

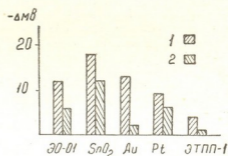
Результаты показали, что в столовом, крепленном и десертном вино-материалах в течение одних суток при 20—60°C на исследуемых электродах не наблюдались отклонения потенциалов от их равновесных значений (получали стабильные, воспроизводимые показания). Подобные результаты были получены также во время 30-суточной выдержки электродов в столовом сухом вине при 20°C. Однако при тех

Таблица № 1  
Содержание основных компонентов вин, взятых для опытов

Компоненты	Вина		
	Столовое сухое	Крепленое	Десертное
Спирт, % об.	10,8	18	13
Летучие кислоты, г/л	1,05	0,66	0,7
Титруемая кислотность, г/л	6,18	4,34	5,74
Сернистый ангидрид общий, мг/л	32	21,8	12
Азот общий, г/л	0,34	0,61	0,62
Танины, г/л	0,54	0,99	1,2
Железо:			
общее, мг/л	12,7	19	22
двухвалентное, мг/л	5,4	0,5	9
трехвалентное, м/л	3,2	7,6	3
комплексное, мг/л	4,1	4,9	10
Медь, мг/л	0,38	0,58	0,42
Сахар, %	—	8	30
pH	3,25	3,95	3,87

же условиях в крепленном вине «Хирса» и десертном «Салхино» отмечалось изменение электрокаталитической активности электродов. Так, в конце опыта, когда электроды доставали из крепленного вина и без

Рис. 1. Отклонения потенциала электродов от исходного значения после 30-дневной выдержки их в вине «портвейн» при 20°C. 1—до и 2—после промывки электродов дистиллированной водой



промывки помещали в разбавленный раствор ферри-ферроцианидной системы, отклонения от исходных значений электродных потенциалов составляли: на тонкослойном платиновом — 4 мВ, а на станнатном, стеклянном, золотом и платиновом (проволочном) отклонения достигали больших величин. Но после промывки в дистиллированной воде активность поверхности электродов частично возобновлялась (рис. 1). Аналогичные результаты с несколько большими отклонениями получены во время трехмесячной выдержки электродов в этой же пробе вина (рис. 2).

Оказалось, что при 20—25°C в окислительно-восстановительных системах вина «Салхино» с исходным количеством растворенного кислорода 7,8 мг/л, в течение 14-ти дней все электроды принимали близ-

кие значения стационарных потенциалов. Когда количество растворенного кислорода в объеме вина уменьшалось до 1,29 мг/л, на всех электродах потенциалы стали совпадать по абсолютной величине, и эти совпадения значений потенциалов воспроизводились в течение 2-х месяцев. Затем наблюдалось постепенное отклонение величин потенциалов друг от друга на несколько мВ, несмотря на то, что количество растворенного кислорода в вине стало минимальным. Стеклоанный электрод потерял стабильность показаний. Через 3 месяца, когда электроды достали из вина и поместили в раствор обратимой редокс-системы (ферри-ферроцианида калия), тонкослойный платиновый электрод сразу принял потенциал на 4 мВ меньше равновесного значения. Однако золотой, станный, стеклянный и платиновый (проволочный) электроды в течение их 45-минутного пребывания в указанном растворе не принимали свои первоначальные потенциалы (рис. 3).

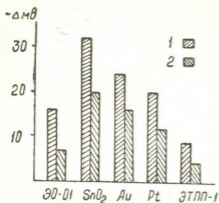


Рис. 2. Отклонения потенциала электродов от исходного значения после 3-х месячной выдержки их в вине «портвейн» при 20° С. 1—до и 2—после промывки дистиллированной водой

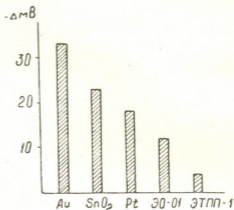


Рис. 3. Отклонения потенциалов электродов от исходного значения после 3-х месячного пребывания их в десертном вине «Салхино» при 20°С.

Можно предположить, что отклонение от равновесных значений электродных потенциалов обусловлено как физической адсорбцией, так и хемосорбцией некоторых компонентов редокс-системы. Обратимо адсорбированные вещества частично или полностью удаляются с поверхности электродов при их тщательной промывке дистиллированной водой, что и уменьшает величину отклонения потенциала от начального значения. Необратимая адсорбция устраняется только при химической или электрохимической обработке поверхности электродов.

С повышением температуры до 40°С в вине «портвейн» в течение 8—12 дней на всех испытуемых электродах наблюдалось смещение потенциалов в катодную сторону по схеме, указанной в работе [6]. Однако в дальнейшем, когда в объеме вина количество растворенного кислорода уменьшалось до 0,83—0,46 мг/л, станный и стеклянные электроды потеряли стабильность показаний. Золотой электрод при значении потенциала, близком к нулевому заряду золота (230 мВ), полностью инактивировался, потеряв электронную функцию. Отклонение от равновесного потенциала наблюдалось также на платиновом (проволочном) электроде. В отличие от указанных электродов, тонкослойный платиновый электрод типа ЭПП-1 давал высоковоспроизводимые и стабильные показания потенциала. Аналогичные



результаты получили при 60°C в течение трехсуточной выдержки электродов в той же пробе вина.

В десертном вине ликерного типа «Салхино» по сравнению с вином типа «портвейн» в интервале температур 40—60°C наблюдалось более отрицательное влияние побочных или адсорбционных процессов на электрокаталитическую активность испытуемых электродов.

Полученные результаты дают возможность заключить, что фактором, существенно влияющим на активность поверхности электродов, является не только растворенный в вине кислород, но и другие составные компоненты вин. При выдерживании электродов в редокс-системах вина активность поверхности электродов уменьшается во времени и с температурой. Особенно это проявляется в области температур 40—60°C.

Разумеется, что влияние поверхностно-активных веществ, присутствующих в винах, на свойства редокс-электродов тем сильнее, чем большей адсорбционной способностью они обладают и чем больше их концентрация в растворе [7]. На основании [8] можно предполагать, что в изучаемых нами условиях одним из факторов, влияющих на степень изменения активной поверхности электродов из разных материалов, является смещение их потенциалов от нулевого заряда на различные диапазоны.

Тонкослойные платиновые электроды при их длительном выдерживании в виноматериалах (1—3 месяца) в отличие от остальных испытуемых нами электродов проявляют устойчивость к «старению» (пассивации). Возможно, устойчивость электрода ЭТПП-I к пассивации обусловлена тем, что при его помещении в виноматериалы наблюдается резкий скачок потенциала от нулевого заряда в катодную сторону (на 420—570 мВ). Образовавшийся двойной слой препятствует адсорбции некоторых компонентов или веществ виноматериала на поверхности электрода.

НИИАвтоматпром, г. Гори

Поступило 10.VII.1978

### 0. შიშლიაშვილი

ზოგირითი რაქომა-ელექტროდის ელექტროკატალიზური აქტივობის დამოკიდებულება ლვინოვასალაზი მათი უოფნის ხანგრძლივობაზე და ტემპერატურაზე

### რ ე ზ ი მ ე

პოტენციომეტრული მეთოდით შესწავლილია ელექტროდების: მოპლატინებული პლატინის (ტიპი ЭТПП—1), მინის (ტიპი ЭО—01), სტანატის, კალის ორქანგის), მასიური პლატინისა და ოქროს ელექტროკატალიზური აქტივობის ცვლილება ლვინომასალაებში მათი ხანგრძლივი უოფნის დროს 20—60° ტემპერატურის ფარგლებში.

გამოვლინდა, რომ ლვინოების რედოქს-სისტემებში 1—3 თვის განმავლობაში ელექტროდების დაყოფებით მცირდება მინის, სტანუმის, ოქროსა და მასიური პლატინის ელექტრონული ფუნქცია. ელექტროდების ზედაპირზე მომქმედ მნიშვნელოვან ფაქტორს წარმოადგენს არა მარტო ლვინოში გახსნილი ჟანგბადი, არამედ ლვინის შემადგენელი სხვა კომპონენტებიც. აღნიშნული ელექტროდების კატალიზურ თვისებებზე აღსარბციული პროცესების უარყოფითი გავლენა განსაკუთრებით შეიმჩნევა 40—60°-ის ფარგლებში.

დადგენილია, რომ ЭТПП—1 ტიპის ელექტროდი 20—60°-ის ფარგლებში სხვა აღნიშნულ ელექტროდებისაგან განსხვავებით ამჟღავნებს „მოძველებას“ მიმართ უფრო დიდ მდგრადობას.

საქართველოს  
სსრკ მეცნიერებათა  
აкадеმიის  
ქიმიკოსთა  
ინსტიტუტის  
გამეცნიერებელი

E. G. ZHIZHILASHVILI

## THE DEPENDANCE OF ELECTROCATALYST ACTIVITY OF SOME REDOX-ELECTRODES UPON TEMPERATURE AND DURATION OF THEIR EXISTANCE IN WINE-MATERIALS

### Summary

The change of electrocatalyst activity of electrodes (the last being thin layer platinum type, ЭТПП-1, glass type ЭО-01, stannate and platinum massive type) if keeping them long in different wine-materials at the temperature range from 20° up to 60°C, was studied by potentiometric method.

It was exposed, that during 1—3 monthes keeping of electrodes in redox system of wines, the electronic function of glass, stannate, gold and massive platinum electrodes was decreasing. Not only oxygen dissolved in wine, is said to be the main factor that acts upon the surface of electrodes, but other components of wines do too.

Negative effect of adsorption processes on catalyst properties of named electrodes is mainly noticed in the temperature range from 40 up to 60°C. It is determined, that the electrode of ЭТПП-1 type to differ from the rest named electrodes proves the greatest stability to the phenomena of „getting old“ in the temperature space from 20 up to 60°C.

### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Фрумкин А. Н., Багоцкий В. С., Иофа З. А., Кабанов Ю. Б. Кинетика электродных процессов, изд. МГУ, 1952.
2. Дельман Б. Кинетика гетерогенных реакций, М., «Мир», 1972.
3. Сокольский Д. В., Друз В. А. Теория гетерогенного катализа (введение), Алма-Ата, «Наука», 1968.
4. Делакс П. Двойной слой в кинетика электродных процессов, М., «Мир», 18, 1967.
5. Томас Дж., Томас У. Гетерогенный катализ, М., «Мир», 377, 1969.
6. Жижилашвили Э. Г. Сообщения АН ГССР, 92, 2 (1978).
7. Никольский Б. П., Пальчевский В. В. Оксидметрия, «Химия», Лен. отд., 15, 1975.
8. Методы измерения в электрохимии, I, II, М., «Мир», 1977.



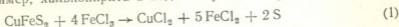
## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 669.333.7

Н. П. КИКНАДЗЕ, В. Ю. МИНДИН, Р. И. АГЛАДЗЕ

### НОВЫЙ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ МЕТОД ПЕРЕРАБОТКИ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ СУЛЬФИДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

В технологии гидрометаллургической переработки медно-сульфидного сырья хорошо известен процесс «Дюваль» — выщелачивание меди раствором хлорного железа. В основу технологии положено окисление, например, халькопирита в водной пульпе по реакции:



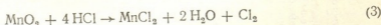
с последующим выделением элементарной серы. Регенерация реагента происходит окислением хлористого железа либо хлорированием и электролизом, либо кислородом.

В настоящей работе изучена возможность использования материалов, содержащих двуокись марганца, при выщелачивании халькопиритных концентратов хлорным железом в солянокислой среде.

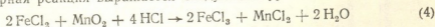
На первом этапе известный процесс окисления хлористого железа хлором, поступающим в реактор извне:



был проведен посредством генерации хлора в объеме реактора по известной реакции взаимодействия двуокиси марганца с соляной кислотой:



Суммарная реакция выражается следующим уравнением:



Проведение процесса выщелачивания халькопирита с регенерацией хлористого железа по (4) приводит к высокому расходу солей железа и их высокой концентрации в растворах, что затрудняет дальнейшую переработку растворов, поэтому в дальнейшем процессы выщелачивания халькопирита и регенерации хлористого железа были совмещены в одном реакторе [1].

Не вдаваясь в обсуждение возможных механизмов протекания процессов выщелачивания халькопирита хлоридом железа в кислой среде в присутствии материалов, содержащих двуокись марганца, отметим, что проведение процесса в одном реакторе приводит к многократному использованию одного и того же количества железа в результате протекания в объеме реактора двух реакций — восстановления  $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$  сульфидной рудой и окисления  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ , благодаря введению в реакционный объем двуокиси марганца. Это приводит к уменьшению начального расхода хлорного железа и понижению



Результаты выщелачивания кальциевого концентрата (Сг—18,73%, Fe—26,46%, S—32,71%) раствором хлоридов железа (I) (1,1)

Соотношение компонентов		Температура, °С	Продолжительность выщелачивания, мин	Начальное содержание исходных компонентов, г			Содержание компонентов в растворе, г				Извлечение компонентов, %			
концентрат FeCl <sub>2</sub>	концентрат MnO <sub>2</sub>			Fe <sup>2+</sup>	Cu	Mn	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Cu	Mn	Fe	Cu	Mn	S
0.63	—	106	15	10.94	3.14	—	5.91	7.63	1.4	—	52.0	44.58	—	25.4
		106	30				17.13	4.41	2.5	72.0	79.61	—	46.8	
		106	60				11.16	3.48	2.7	74.0	86.98	—	55.6	
		106	120				11.56	2.78	3.1	76.0	98.72	—	70.3	
1.37	1	100	15	8.0	3.14	12.6	0.04	7.93	1.60	6.96	59.3	50.95	55.23	32.1
		100	30				0.006	8.05	2.40	9.26	69.3	76.43	73.49	55.3
		100	60				2.72	6.10	2.91	12.0	76.4	92.68	95.23	78.4
		100	120				2.67	6.40	3.10	12.5	81.3	98.72	99.26	86.9
2.19	0.5	95	15	3.14	3.14	25.0	0.028	6.18	1.70	12.1	61.2	54.14	48.40	50.5
		95	30				0.06	7.00	3.10	15.6	78.3	98.72	62.40	65.4
		95	60				0.06	7.34	3.10	15.6	85.1	98.72	62.40	99.1
		95	120				0.10	7.58	3.13	22.0	90.9	99.68	88.00	95.9

концентрации солей железа в растворах при сохранении высокой степени извлечения меди. Дополнительно получается ценный продукт  $MnCl_2$ .

Выщелачивание проводилось в химическом стакане при температуре кипения раствора. Цвет раствора изменялся от желтого до черного, твердого остатка — от латуинно-желтого до белого. Элементарную серу из осадков извлекали растворением в тетрахлорэтилене.

В таблице 1 приведены некоторые результаты выщелачивания халькопирита хлорным железом в присутствии материалов, содержащих двуокись марганца.

Данные, приведенные в таблице 1, свидетельствуют о том, что выщелачивание халькопирита хлорным железом характеризуется высокой степенью извлечения меди. Добавление двуокиси марганца, не меняя степени извлечения, значительно уменьшает начальный расход хлорного железа и содержание ионов железа в растворе, увеличивает степень извлечения элементарной серы.

Аналогичные результаты по степени извлечения были получены при совместном выщелачивании халькопирита и материалов, содержащих двуокись марганца, растворами серной кислоты различной концентрации, что представляется особенно перспективным с точки зрения дальнейшей переработки продуктов.

Таким образом, использование материалов, содержащих двуокись марганца, при кислотном выщелачивании медьсодержащих сульфидных концентратов позволяет успешно решить актуальную задачу максимального извлечения ценных компонентов.

Грузинский политехнический институт  
им. В. И. Ленина

Поступило 4.1.1980

ბ. კიკნაძე, ვ. მინდინი, რ. აბლაძე

საინჟინერო-მეცნიერო სულფიდური მადნების ჰიდრო-მეტალურული გადამამუშავების ახალი მეთოდი

რეზიუმე

ცნობილია სპილენძმშემცველი სულფიდური მადნების, მაგალითად, ქალკობირიტის ჰიდრომეტალურული გადამამუშავების ერთ-ერთი მეთოდი — მაღალტემპერატურული გამოტუტვა რკინის ქლორიდის ხსნარებით.

შესწავლილია მანგანუმის ორჟანგის შემცველი მასალების გაელენა ამ მეთოდის გამოყენებით მადნეულის ქალკობირიტული კონცენტრატის გამოტუტვის პროცესზე.

დადგენილია, რომ მანგანუმის ორჟანგის გამოყენება ხელს უწყობს ძირითადი კომპონენტის — რკინის ქლორიდის საწყისი ხარჯის მნიშვნელოვან შემცირებას, რითაც ამარტივებს გამოტუტვის შედეგად მიღებული ხსნარების გადამამუშავების პროცესს, აგრეთვე ზრდის სპილენძის, მანგანუმის და გოგირდის ამოღების ხარისხს.

ანალიზური შედეგები იქნა მიღებული მანგანუმის ორჟანგის შემცველი მასალების გამოყენებისას ქალკობირიტის გამოტუტვისას გოგირდმჟავა ხსნარებით.

გამარტივებული ტექნოლოგიური სქემა და ფერადი ლითონების ამოღების მაღალი ხარისხი განაპირობებს შემოთავაზებული მეთოდის უპირატესობას სხვა ცნობილ მეთოდებთან შედარებით.

A NEW HYDRO-METALLURGICAL TECHNIQUE FOR  
REPROCESSING OF COPPER CONTAINING SULPHIDE  
CONCENTRATES



Summary

Leaching of copper containing sulphide concentrates by acidic solutions of iron salts in the presence of materials containing manganese dioxide is proposed.

It is found that the presence of manganese dioxide permits to decrease concentration of iron salts and to increase sulphur extraction. A decrease of concentration of iron salts simplifies the further reprocessing of the solution.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Агладзе Р. И., Кикнадзе Н. П., Миндин В. Ю. Способ переработки сульфидных руд. Авт. свид. СССР № 694555, опубл. 30. X. 79 г.







Ш. И. СИДАМОНИДЗЕ, Г. В. ЦИЦИШВИЛИ, Я. В. МИРСКИЙ, М. Н. ГВИЛАВА

## ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ АДсорбЦИИ ДВУОКИСИ УГЛЕРОДА, АММИАКА И Н-БУТИЛАМИНА НА СВЕРХВЫСОКОКРЕМНИСТОМ ЦЕОЛИТЕ

Широкое использование в технологических процессах термо- и кислотостойких высококремнистых цеолитов повлекло за собой изучение условий синтеза и свойств новых алкиламмониевых сверхвысококремнистых цеолитов типа ZSM [1], которые проявили исключительно интересные каталитические и молекулярно-ситовые свойства.

Нами проведено ИК-спектроскопическое исследование адсорбции двуокиси углерода, аммиака и н-бутиламина на сверхвысококремнистом цеолите, аналогичном ZSM-5, который был получен в ГрозНИИ. Окисная формула адсорбента содержит 1,0%  $Al_2O_3$  и 0,7%  $Na_2O$ . Образец был предварительно прокален при температуре  $600^\circ$  на воздухе. Образцы ИК-спектроскопически исследовали по методике [2]. ИК-спектры (в области  $1400-2600\text{ см}^{-1}$ ) снимали после адсорбции каждого из адсорбатов и последующей термовакuumной обработки в условиях температурного интервала  $25^\circ-500^\circ$  и остаточного давления  $p=10^{-4}$  тор.

Исходным ИК-спектром перед адсорбцией различных газов служил спектр образца, прогретого в течение 3,5 часов в вакууме ( $p=10^{-4}$  тор) при  $t=500^\circ$  (рис. 1, 0). Спектр содержит следующие интенсивные полосы поглощения:  $1680\text{ см}^{-1}$ ,  $1900\text{ см}^{-1}$ ,  $2020\text{ см}^{-1}$ . Полосы  $1900\text{ см}^{-1}$  и  $2020\text{ см}^{-1}$  являются, по-видимому, следствием превращений, сопутствующих нагреванию образца.

Адсорбция квадрупольных молекул  $CO_2$  (при  $p=160$  тор,  $t=25^\circ$ ), вызывает появление полосы поглощения, соответствующей физической адсорбции  $CO_2$ , эта полоса детектируется и при высокотемпературной ( $100^\circ-500^\circ$ ) адсорбции (рис. 1, 1). Вакуумная обработка образца ( $25^\circ$ ,  $p=10^{-4}$  тор) восстанавливает исходный спектр (рис. 1, 2). Наличие только физической адсорбции в отличие от ранее исследованных цеолитов [3], для которых наблюдалась и хемосорбция, может быть объяснено ничтожным содержанием катионов, способных выступать в роли активных центров, стабилизирующих карбонатоподобные хемосорбционные комплексы.

ИК-спектр цеолита, полученный после откачки системы « $NH_3$  — цеолит» ( $t=25^\circ$ ,  $p=10^{-4}$  тор), не содержит полос поглощения физически адсорбированных молекул аммиака, а хемосорбция не наблюдалась вовсе. По-видимому, молекулы аммиака не находят в решетке цеолита мест локализации для использования неподеленной электронной пары атома азота.

В отличие от  $NH_3$  и  $CO_2$ , адсорбция н-бутиламина вызывает появление полосы поглощения  $1490\text{ см}^{-1}$ , которая наблюдается в ИК-спектре после вакуумирования системы при  $100^\circ$ ,  $200^\circ$  (рис. 1—4, 5) вплоть до  $300^\circ$ , где полоса  $1490\text{ см}^{-1}$  представлена в виде следа.

ИК-спектроскопическое исследование адсорбции  $\text{CO}_2$  и  $\text{NH}_3$  подтверждает представление о малом сродстве сверхвысококремнистых цеолитов к полярным молекулам, таким, как вода и аммиак [4].

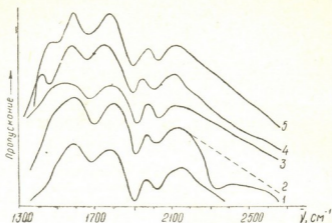


Рис. 1. ИК-спектры сверхвысококремнистого цеолита, полученные после обработки образца при: 0— $t=-500^\circ$ ,  $p=10^{-4}$  тор (исх.); 1—адсорбции  $\text{CO}_2$ ; 2—дальнейшей обработки при  $p=10^{-4}$  тор;  $t=25^\circ$  (пунктир); 3—адсорбции *n*-бутиламина; 4—дальнейшей термовакуумной обработки при  $p=10^{-4}$  тор,  $t=25^\circ$ ; 5— при  $p=10^{-4}$  тор.,  $t=200^\circ$

сорбция *n*-бутиламина, по-видимому, происходит не за счет только основности этого молекулярного зонда, как на высококремнистых цеолитах, а обусловлена также наличием углеводородного радикала нормального строения, что вполне согласуется с признанной органомфильностью сверхвысококремнистых цеолитов.

Тбилисский государственный университет

Поступило 4.1.1980

შ. სელაშვილი, ზ. ციციშვილი, ი. შირაძე, ა. გვილაშვილი

სილიციუმის ზემაღალი შემცველობის ცეოლითების ნახშირორჟანგის, ამიაკისა და *n*-ბუთილამინის ადსორბციის შესწავლა ი. წ. სამხატროსკოვიტით

რ ე ზ ი მ ე

ი. წ.-სპექტროსკოპიის მეთოდით შესწავლილია ნახშირორჟანგის, ამიაკისა და *n*-ბუთილამინის ადსორბცია სილიციუმის ზემაღალი შემცველობის ცეოლითზე, რომელიც წარმოადგენდა ZSM-5-ის ანალოგს.

მიღებულმა მონაცემებმა დაადასტურა აღნიშნული ცეოლითის სუსტი სწრაფვა პოლარული მოლეკულების მიმართ. ნაგარაუდევია, რომ *n*-ბუთილამინის ადსორბცია, გაპირობებულია არა მარტო ფუძე თვისებებით, არამედ სწორჯაჭვოვანი ორგანული რადიკალითაც, რაც ადასტურებს სილიციუმის ზემაღალი შემცველობის ცეოლითების ცნობილ ორგანოფილურობას.



IR-SPECTROSCOPIC STUDIES OF CARBON DIOXIDE, AMMONIA  
AND n-BUTYL AMINE ADSORBED ON SUPER HIGH SILICIOUS  
ZEOLITE

Summary

IR-spectroscopy was used to study adsorption of carbon dioxide, ammonia and n-butyl amine on super high silicious zeolite, being the analogue of ZSM-5 synthesized in the Groz. Research Institute.

IR-spectroscopy data have shown that the studied zeolite weakly interacts with the molecules of ammonia and carbon dioxide, it is explained by a small affinity of super high silicious zeolites for polar molecules and by the absence of carbonate like structures unlike the other zeolites.

IR-spectroscopy data for n-butyl amine adsorption have confirmed the accepted organophilic character of super high silicious zeolites.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Пигузова Л. И. Новые сверхвысокремнеземные цеолиты и их применение в нефтепереработке, М., ЦНИИТ Энефтехим, 3, 1977.
2. Сидамонидзе Ш. И., Иашвили И. И., Гвилава М. Н., Изв. АН ГССР, сер. хим. 4, 3 (1978).
3. Сидамонидзе Ш. И., Цицишвили Г. В., Якерсон В. И., Лафер Л. И., Иашвили И. И., Гвилава М. Н. Изв. АН ГССР, сер. хим., 5, 4 (1979).
4. Flanigen E. M., Bennet J. B., Grose R. W., Chen J. P., Patton R. L., Kirchner R. M., Smith J. V. Nature, 271, 521 (1978).



УДК 025.17

А. Ш. АВАЛИАНИ, З. Д. ДЖМУХАДЗЕ, И. Е. ДЖИКИДЗЕ  
Н. В. ДЖИГАУРИ

## ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ЧЕРНИЛ И НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ КИСЛОТНОСТИ СТАРИННЫХ РУКОПИСЕЙ

За последнее десятилетие замечается усиление химической коррозии старинных рукописей. В работах [1—4] указывается, что причиной этого весьма нежелательного явления следует считать повышение в атмосфере концентрации таких вредных примесей, как сероводород, сернистый и углекислый газы, окислы азота, озон, выхлопные газы автомашин, а также пыль и сажа, адсорбирующие на своей поверхности эти вредные соединения. Наиболее опасным при этом признан поглощаемый бумагой сернистый газ [2], который в дальнейшем может окисляться кислородом воздуха до серного ангидрида, образующего серную кислоту. Последняя, как известно, активно воздействует на целлюлозу бумаги, вызывая ее деструкцию. При этом кислотность пораженной части бумаги может доходить до  $pH=4,0-5,0$ .

Не менее важной причиной разрушения рукописей следует считать минеральные и другие кислоты, входящие в состав старинных (особенно переокисленных железо-галловых) чернил [3]. Распад текста может развиться до полного его выпадения.

Вышеизложенное указывает на крайнюю необходимость изыскания не только путей устранения причин, способствующих развитию кислотности, но и нейтрализации ее с целью спасения от неминуемой гибели текста старинных рукописей, являющихся бесценным наследием культуры прошлого.

В химико-реставрационной лаборатории Института рукописей им. К. С. Кекелидзе совместно с Институтом неорганической химии и электрохимии АН ГССР проведены исследования состава чернил разрушенной рукописи XVII в. и испытаны методы, рекомендованные для нейтрализации ее кислотности.

Состав чернил по данным спектральных анализов<sup>1</sup> оказался близким к железо-галловым. С целью нейтрализации кислотности чернил и бумаги вначале был испытан боратный буфер ( $pH=7,25$ ), приготовленный по методике, приведенной в [4]. Контроль за изменением кислотности проводился методами: 1. Установлением  $pH$  буфера (после каждой обработки им бумаги); 2. Непосредственным измерением  $pH$  на самой поверхности бумаги. Измерение проводилось  $pH$ -метр-милливольтметром марки  $pH-673$ .

После первой промывки величина  $pH$  буферного раствора снижалась в среднем до 6,5, а после второй промывки — почти достигала первоначальной величины (7,15). Это указывает на то, что изменение  $pH$  рукописи в основном происходит после первого же буферирования.

<sup>1</sup> Данные спектральных анализов подтверждены заключением специалистов ВНИИ судебных экспертиз Министерства юстиции СССР

В случае же применения меловой суспензии [3] более надежной оказалась двухкратная обработка.

Были исследованы и механические свойства реставрационной бумаги марки «А» (после ее предварительного старения в термостате при 100°C). Как видно из табл. 1, механические свойства бумаги после буферирования боратным раствором улучшаются — бумага становится более эластичной, а в случае обработки меловым буфером эти свойства остаются на прежнем уровне.

Таблица 1  
Влияние буферирования на изменения числа двойных перегибов реставрационной бумаги марки «А» в процессе термического старения

Число двойных перегибов					
Необработанная бумага		Бумага, обработанная буфером		После старения (36 ч, 100°C)	
продольное направление	поперечное направление	продольное направление	поперечное направление	продольное направление	поперечное направление
29	51	55	45	62	44
50	36	64	47	55	40
49	29	48	66	47	68
86	27	28	64	30	62
75	41	63	58	60	50
среднее		среднее		среднее	
47.3		53.8		52.4	

На основании проведенных исследований по уменьшению кислотности, являющейся причиной химической коррозии старинных рукописей из тряпичной бумаги, текст которых выполнен железо-галловыми чернилами, можно заключить, что буферирование боратным или меловым раствором дает лучшие результаты, чем простое промывание в дистиллированной воде.

Институт рукописей им. К. С. Кекелидзе АН ГССР,  
Институт неорганической химии и электрохимии  
АН ГССР

Поступило 5.XI.1979

ბ. ავალიანი, ზ. ჯმუხაძე, ი. ჯივიძე, ნ. ჯილაური

ქველი ხელნაწერის მელნის გამოკლება და მავანიანობის ნეიტრალიზაცია

რ ე ზ ი უ მ ე

1. XVII ს. ერთ-ერთი დაზიანებული ხელნაწერის ანალიზმა აჩვენა, რომ ქალღი დამზადებულია ჩერის ბოჭკოსაგან, ხოლო მელანი არის რკინა-გალუს შეჯავსი.

2. ბორატის ხსნარით ბუფერირებისას ქალღლის მავანიანობის შეცვლა პირველივე გარეცხვის შემდეგ ხდება, ცარცის სუსპენზიით დამუშავებისას კი ორჯერადი გარეცხვაა საჭირო.

3. ბუფერირება აუმჯობესებს ქალღლის მექანიკურ თვისებებს.



INVESTIGATION AND ACID NEUTRALIZATION OF THE  
MANUS-CRIPT INK

Summary

1. The analysis of the manuscript showed that the paper is made of the rag fiber (filament) and the ink-of iron-gallic acid.
2. While buffering with borax solution the acidity of paper changes after the first washing, but when the paper is treated by the chalk suspension—double washing is needed.
3. Buffering process increases the mechanical properties of the paper.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Беленькая Н. Г. Алексеева Т. В. В кн. Проблемы сохранности документальных материалов, М., изд. «Наука», Л., 39, 1977.
2. Гольбрайх Э. И., Нюкша Ю. П., Соколова В. И. В кн. О сохранении бумаги, произведений печати и рукописей. Л. 42, 1963.
3. В аг г о в W. J. The Barrow method of restoring deteriorating documents, Richmond, 54, 1965.
4. Беленькая Н. Г. В реф. сб. Реставрация, исследование и хранение музейных художественных ценностей. З., М., 5, 1975.







УДК 669.334

Р. П. ГОГОРИШВИЛИ, Р. Д. ЧАГЕЛИШВИЛИ

## ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА ИЗ ЖЕЛЕЗИСТЫХ КЕКОВ АВТОКЛАВНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ МЕДНОГО КОНЦЕНТРАТА МАДНЕУЛИ

Медно-сульфидная руда месторождения Маднеули является сложным сульфидным сырьем. Наряду с основным компонентом — медью, она содержит мелкие выделения изоморфных примесей благородных (Au, Ag) и некоторых редких металлов (Se, Te). Извлечение металлов-спутников и благородных металлов при решении комплексного освоения месторождения имеет весьма важное значение.

Известен ряд способов переработки медно-сульфидных руд [1—3]. Одним из основных вариантов переработки Маднеульской медно-сульфидной руды является автоклавное выщелачивание меди с последующей переработкой сульфатных растворов в медный порошок.

Оставшийся после выщелачивания медного концентрата осадок представляет собой железистый кек, в котором наряду с оксидами железа и пустой породой концентрируются присутствующие в руде цветные, благородные и редкие металлы.

В настоящей работе приводятся результаты исследования возможности извлечения золота и серебра из этих кеков хлорированием в условиях кипящего слоя с применением воздушного дутья. Работа была проведена по двум направлениям:

- а) флотационное обогащение железистых кеков автоклавного передела для повышения концентрации Au и Ag;
- б) извлечение Au и Ag из обогащенных железистых кеков хлорированием.

Флотационное обогащение железистых кеков проведено на опытной установке совместно с горно-обогатительным комбинатом Маднеули по разработанной Маднеульской ГОК-ом технологии. Флотационному обогащению подвергнуто 1,5 т железистых кеков. Химический состав железистых кеков до флотации: Fe—39,5%, Cu—2,5%, Au—2,5 г/т; Ag—10,2 г/т,  $S_{\text{обм}}$ —12,18%. После флотационного обогащения содержание золота и серебра составляло: Au—7,5 г/т, Ag—24,7 г/т.

Хлорирование проводили в кварцевом реакторе в кипящем слое. Возгоны осаждались частично в кварцевом холодильнике, непосредственно соединенном с реактором, а остальная часть улавливалась в поглотительных сосудах.

Степень хлорирования золота и серебра из огарков определялась пробирным анализом.

Для уменьшения пылеуноса и улучшения аэродинамических условий процесса кеки предварительно гранулировались.

В качестве хлорирующего агента был применен  $\text{CaCl}_2$ , который вводился в шихту в виде раствора при грануляции исходного материала. Использование  $\text{CaCl}_2$  в качестве хлорирующего агента обусловлено возможностью применения в черной металлургии железистых кеков, содержащих Ca после хлорирования.

Кеки содержат достаточное количество серы, роль которой в процессе хлоридовозгонки сводится к повышению степени разложения хлорирующего агента  $\text{CaCl}_2$  с выделением газообразного хлора. Это является единственной причиной присутствия серы в шихте. Однако следует отметить, что наличие повышенного количества сульфидной серы в шихте заведомо создает условия повышения расхода  $\text{CaCl}_2$  и способствует образованию легкоплавких соединений, которые смачивают обрабатываемый материал и тем самым затрудняют протекание процесса. В случае высоких расходов хлорирующих агентов происходит спекание с полным прекращением процесса.

Установлено, что хлоридовозгонка золота и серебра на бессеристой шихте значительно экономит хлорирующие агенты, повышает производительность аппаратуры, упрощает систему улавливания отгонов и практически устраняет опасность спекобразования.

Хлориды золота по сравнению с хлоридами цветных металлов неустойчивы [3]. Если при хлоридовозгонке цветных металлов образовавшиеся хлориды не разлагаются ни в процессе хлорирования металлов, ни на стадии возгонки хлоридов, ни при их улавливании, то разложение хлоридов золота происходит на любой из этих стадий.

Для предотвращения разложения хлоридов золота необходимо исключение из состава шихты и газовой фазы соединений двухвалентного железа и серы [4].

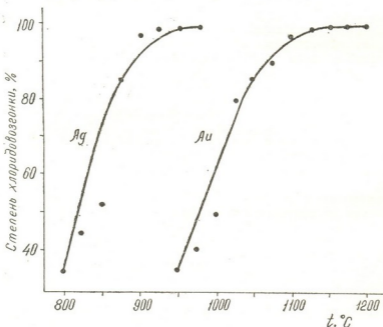


Рис. 1. Зависимость степени хлоридовозгонки серебра и золота от температуры

С целью предотвращения образования восстановителей железистые кеки предварительно подвергались окислительному обжигу при температуре 800 °C в кварцевом реакторе в условиях кипящего слоя в течение 1 часа.

Изучено влияние ряда факторов на степень хлоридовозгонки в условиях кипящего слоя (температуры, продолжительности обжига, концентрации  $\text{CaCl}_2$  и крупности гранул).

Установлено, что в исследуемых условиях размер гранул железистых кеков (от 0,80 мм до 0,20 мм) оказывает значительное влия-

ნიე ნა სტენი ქლორიდოვოზგონკი. ოპტიმალნიე რეზულტატი მიღებულია  
პრი ისპოლზოვანიი გრანული 0,63÷0,40 მმ.

Исучено влияниие концентрации  $\text{CaCl}_2$  на степенъ хлоридовозгонки золота и серебра. Из полученных данных следует, что максимальный отгон хлоридов золота и серебра достигается при введении в шихту 6,5%  $\text{CaCl}_2$ .

Влияние температуры на степенъ хлоридовозгонки исследовано в интервале 800—1200°C. Результаты исследований показывают, что максимальный отгон металлов достигается при 1100—1150°C (рис. 1). Процесс при этой температуре длится 20 мин.

Институт неорганической химии  
и электрохимии АН СССР

Поступило 19.VII.1979

რ. გოგორიშვილი, რ. ჩაგელიშვილი

ოქროსა და ვერცხლის ამოწმობა მაღნეულის სპილენძის  
კონცენტრატის ავტოკლავური გადამამუშავების რეჟიმის კვებით

რ ე ზ ი ე მ ე

განხილულია მაღნეულის პოლიმეტალური მადნის ავტოკლავური გადამამუშავების რეჟიმის კვებიდან ოქროსა და ვერცხლის ამოწმობა მაღალტემპერატურული ქლორირების მეთოდით.

ოქროსა და ვერცხლის ქლორგადადენა აფართოებს მადნის კომპლექსური გამოყენების შესაძლებლობას.

ქლორგადადენის ოპტიმალური პირობების დროს (ტემპერატურა — 1150°, ხანგრძლივობა — 20 წუთი, გრანულების ზომა — 0,63—0,40 მმ) გადადენის ხარისხი მაქსიმალურია (100%).

ოქროსა და ვერცხლის ქლორგადადენის დროს მაღალი ამოღების ხარისხის მისაღწევად აუცილებელია ნედლეულის წინასწარი დამყანგავი გამოწვა 800°-ზე 1 საათის განმავლობაში.

R. P. GOGORISHVILI, R. D. CHAGELISHVILI

## EXTRACTION OF GOLD AND SILVER FROM FERRIFEROUS CAKES OF AUTOCLAVE PROCESSING OF MADNEULI COPPER CONCENTRATE

### Summary

Extraction of gold and silver from ferriferous cakes of autoclave processing of Madneuli copper concentrate by chloride sublimation under the conditions of the boiling layer was considered.

Under optimum conditions of chloride sublimation (at temperature of 1150°, for 20 minutes, at the granule size of 0.63—0.4mm) extraction of gold and silver is 100%.

For complete extraction of gold and silver from ferriferous cakes, the latter must be preliminary subjected to oxidizing burning for one hour at temperature of 800°C.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Гаприндашвили В. Н., Каландадзе Н. Д., Пуларгани Ю. И. Сообщения АН ГССР, 52, 2 (1966).
  2. Зирянов В. Н. Металлы, 5, 34 (1971).
  3. Морозов И. С. ЖПХ, 8 (1960).
  4. Зирянов М. Н., Резник Н. Д. Цветные металлы, 8 (1969).
  5. Гогоршвили Р. П. Известия АН ГССР, серия химическая, 5, 4, (1979)
-



УДК 541.49:546.742

И. А. БЕШКЕНАДЗЕ

**ЭТИЛЕНДИАМИНОВЫЕ СМЕШАННЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ  
 СОЕДИНЕНИЯ ЖЕЛЕЗА С БЕНЗОИЛГИДРАЗИНОМ,  
 САЛИЦИЛГИДРАЗИНОМ И ГИСТИДИНОМ**

При исследовании смешанных этилендиаминовых комплексных соединений [1—3] нами синтезированы еще не описанные в литературе соединения Fe(II) типа:  $FeX_2 \cdot A_m \cdot en_n \cdot YH_2O$ , где  $X = Cl^-, \frac{1}{2} SO_4^{2-}, CH_3COO^-$ ; A = бензоилгидразин (БН), салицилгидразин (СН), гистидин (ГН<sub>2</sub>); m = 1; 2; n = 1; 2; Y = 0; 2.

Все соединения получены с помощью растирания смеси реагирующих веществ ( $FeX_2$ , A, en) в твердой фазе при молярных соотношениях 1:1:1 или 1:2:2. В таблице приведены эмпирические формулы и некоторые физико-химические характерные показатели полученных комплексов.

Таблица 1  
 Некоторые физико-химические показатели смешанных комплексных соединений железа

№№	Соединения	M ом <sup>-1</sup> · см <sup>2</sup> · моль <sup>-1</sup>	рН	Тпл, °С	Показатель преломления	
					Ng	Np
I	$FeCl_2 \cdot 2Bn \cdot 2H_2O$	—	—	190	1,690	1,671
II	$FeSO_4 \cdot 2Bn \cdot 2H_2O$	—	—	350	1,691	1,673
III	$Fe(CH_3COO)_2 \cdot Bn$	16,8 (в спирте)	7,8 (в спирте)	комнат. темп.	1,697	1,659
IV	$FeCl_2 \cdot 2Cn \cdot 2H_2O$	43,5 (в спирте)	4,3 (в спирте)	250	1,700	1,697
V	$FeSO_4 \cdot 2Cn \cdot 2H_2O$	—	—	350	1,700	1,670
VI	$FeSO_4 \cdot 2Gn \cdot 2H_2O$	—	—	140	1,700	1,658
VII	$FeCl_2 \cdot 2Gn \cdot 3H_2O$	211,7	6,48	100	1,693	1,671
VIII	$FeSO_4 \cdot (Gn)_2 \cdot en_2$	241,7	7,15	150	1,695	1,655
IX	$Fe(CH_3COO)_2 \cdot 2Gn \cdot 2H_2O$	165,8	6,13	при комнат. т—ре	1,684	1,669

Молярная электропроводность соединений измерялась на приборе Р-38, при V=1000 л разбавления и t=25°C для VII—IX в



водной, а для III, IV — этанольной средах. Как видно из таблицы VII—IX являются трехионными электролитами, III, IV же неэлектролитами. рН — изменяется в пределах 4,3 — 7,2.

Соединения I, II, IV, V плавятся при более высокой температуре (190, 350, 250, 350°C соответственно), VI—VIII — при температурах 140, 100, 150°C соответственно, а III, IX — при комнатной температуре.

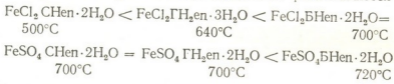
За исключением III, VII—IX, все соединения плохо растворимы в воде, III, IV, IX растворяются в этаноле, I, III, IV — в ацетоне, а I — в бензоле при нагревании.

Изучение термической устойчивости проведено на дериватографе системы Ф. Паулик, Н. Паулик, Л. Эрдей при доступе воздуха в условиях [1, 2].

Полная дегидратация соединения I наступает при 140°C, а II, IV, VI, VII — при 180, 160, 280, 230°C соответственно, что в кристаллохимическом отношении указывает на разные состояния молекул воды в комплексах.

На второй стадии, в интервале 230—330°C окисляется en, в интервале 340—580°C — второй лиганд. Во всех случаях термолитиза конечным продуктом разложения является окись — закись железа.

По термической устойчивости соединения располагаются в ряду:



причем смешанные этилендиаминовые Fe(II) — хлориды разлагаются при более низкой температуре (500, 640°C), чем сульфаты, в общем же, смешанные соединения Fe(II) менее термостойки, чем аналогичные смешанные соединения кобальта и никеля [1, 2].

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

Поступило 14.VI.1979

О. ბაშკინაძე

რკინის ეთილენდიამინიანი შერეული კომპლექსნაერთები  
ბანოროილპირაზინთან, სალიცილპირაზინთან და პისტი-  
ლინთან.

რეზიუმე

აღწერილია რკინის ეთილენდიამინიანი შერეული კომპლექსნაერთების სინთეზის მეთოდები ბენზოილპირაზინთან, სალიცილპირაზინთან და პისტილინთან.

განსაზღვრულია ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებელი (მოლური ელექტროგამტარობა, pH, ლლობის ტემპერატურა, გადატების მაჩვენებელი).

შესწავლილია ნაერთების თერმული მდგრადობა და დადგენილია მათი თერმომდგრადობის რიგი.



ETHYLENEDIAMINE MIXED COMPLEX COMPOUNDS OF IRON  
WITH BENZOYLHYDRAZINE SALICYLHYDRAZINE AND  
HISTIDINE

Summary

The methods for the synthesis of ethylenediamine mixed complex compounds of iron with benzoylhydrazine, salicyl-hydrazine and histidine are described. Some intrinsic physicochemical indices (molar electric conductance, pH, the melting point, refractive indices) were determined. The thermal stability was studied.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Швелашвили А. Е., Бешкенадзе И. А., Каркарашвили М. В.  
Сообщения АН ГССР, 95, 1, 85—88 (1979).
  2. Бешкенадзе И. А., Швелашвили А. Е., Каркарашвили М. В.  
Сообщения АН ГССР, 96, 2, 337—340 (1979).
  3. Швелашвили А. Е. Докторская диссертация, Тбилиси, 1974.
-



В Тбилиси прошли Фрумкинские чтения, организованные при Институте неорганической химии и электрохимии Академии наук Грузинской ССР. Цикл лекций и докладов, посвященный памяти крупнейшего советского электрохимика, основоположника нового раздела науки — электродной кинетики — академика Александра Наумовича Фрумкина привлек, как обычно, ведущих специалистов в этой области со всех концов Союза. По традиции, существующей на химическом факультете МГУ имени М. В. Ломоносова, Фрумкинские чтения проводятся ежегодно, обычно в Москве. Четвертые чтения, посвященные современным аспектам электрохимической кинетики, решено было провести в Тбилиси, так как с грузинскими электрохимиками академик А. Н. Фрумкин был тесно связан.

На чтениях в Тбилиси присутствовали 80 ученых электрохимиков из 15 городов страны. Было заслушано 20 докладов. Надо отметить высокий научно-технический уровень и практическую значимость докладов.

Чтения были хорошо организованы. АН ГССР, дирекция Института неорганической химии и электрохимии, оргкомитет и его председатель — профессор Б. Б. Дамаскин (Москва), заместитель председателя оргкомитета, профессор Дж. Джапаридзе не только четко по плану провели деловую сторону встречи, но и обеспечили возможность обмена мнениями между представителями различных школ и направлений.

\*\*\*

#### ЧЕТВЕРТАЯ ЗАКАВКАЗСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО АДСОРБЦИИ И ХРОМАТОГРАФИИ, ПОСВЯЩЕННАЯ 60-ЛЕТИЮ УСТАНОВЛЕНИЯ СОВЕТСКОЙ ВЛАСТИ В ГРУЗИИ И СОЗДАНИЯ КОММУНИСТИЧЕСКОЙ ПАРТИИ ГРУЗИИ

Конференция была проведена Академией наук Грузинской ССР (Институт физической и органической химии им. П. Г. Меликишвили), Тбилиским государственным университетом, Грузинским политехническим институтом им. В. И. Ленина, Хроматографическим центром МЗ ГССР и Грузинским республиканским правлением ВХО им. Д. И. Менделеева.

Заседания проходили 3—5 ноября 1980 г. в г. Тбилиси в конференц-зале Института физической и органической химии.

В работе конференции приняло участие 138 представителей от 35 организаций Грузии, Азербайджана, Армении, Украины и Белоруссии.

На конференции было заслушано 90 докладов, вызвавших обстоятельные обсуждения и содержательную дискуссию.

Конференция открылась докладом акад. АН ГССР Г. В. Цицишвили, изложившего основные направления исследований физико-химическими методами свойств природных цеолитов месторождений Грузии и вопросы их применения в различных областях народного хозяйства.

Ряд докладов был посвящен изучению адсорбционно-структурных характеристик природных цеолитов и глин месторождений Закавказья и их модифицированных форм.

Значительное число докладов включало результаты исследований методами газовой и жидкостной хроматографии неорганических сорбентов, а также биологических объектов. Универсальность, значительная разделительная способность, экспрессивность и высокая чувствительность этих методов обусловили их широкое применение в самых разнообразных отраслях науки и промышленности. Благодаря увеличенной скорости разделения и повышенной эффективности хроматографический метод получил высокую оценку как способ анализа малолетучих и неустойчивых веществ, т. е. основных объектов биохимии, биологии, медицины и высокомолекулярной химии.

Работы, представленные на конференции, отразили современное состояние развития адсорбционных и хроматографических исследований и дали возможность определить перспективы их дальнейшего расширения, углубления и внедрения в практику.



АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

- Абашидзе К. А. № 4, 302  
Аваллиани А. Ш. № 1, 80; № 4, 370  
Авалишвили Л. Ш. № 1, 215  
Адеишвили Л. В. № 3, 244  
Агладзе Р. И. № 3, 261; № 4, 348; № 4, 363  
Андроникашвили Т. Г. № 1, 54; № 2, 147;  
№ 4, 332  
Анджапаридзе Д. И. № 4, 295  
Акимов В. К. № 4, 295  
Арешидзе Х. И. № 1, 44; №1, 88; № 2, 183  
Ахобадзе Д. Ш. № 1, 38

Б

- Базнерашвили К. Г. № 1, 27  
Барабадзе Ш. Ш. № 1, 14  
Барнабишвили Д. Н. № 4, 314  
Бандошвили О. С. № 4, 342  
Басилая Д. А. № 3, 276  
Баных О. С. № 1, 54  
Баларджишвили Г. И. № 1, 44  
Балахванцева Т. Н. № 1, 66  
Бахтадзе В. Ш. № 1, 75  
Бацанадзе Л. И. № 1, 91  
Беридзе Л. А. № 3, 232  
Бешкенадзе И. А. № 4, 377  
Бенашвили Е. М. № 4, 342  
Бибилури Л. И. № 1, 66  
Болотникова Т. Н. № 3, 250  
Бусев А. И. № 4, 295

В

- Васнев А. Н. № 1, 20  
Вардосанидзе Ц. Н. № 3, 209  
Верулашвили Р. Д. № 2, 166

Г

- Габриадзе-Мачавариани Т. Ш. № 2, 153  
Гаприндашвили В. Н. № 1, 60  
Гвасалия Л. И. № 3, 276  
Гвилава М. Н. № 2, 142; № 4, 367  
Гвердцители И. М. № 2, 122; № 2, 136  
Гапришвили Т. Г. № 1, 66  
Гигиашвили Ц. З. № 1, 75  
Гиоргадзе Е. Г. № 3, 261

Гоголадзе Л. М. № 3, 285

- Гофман Н. Т. № 4, 348  
Гогоришвили Р. П. № 4, 373  
Горелашвили Н. П. № 2, 136  
Григолава Б. Л. № 1, 85  
Григалашвили К. И. № 2, 110  
Гулуа Л. П. № 1, 75

Д

- Давиташвили Е. Г. № 1, 7  
Дарчiani Г. И. № 4, 348  
Джапаридзе К. К. № 1, 94  
Джапаридзе З. Ш. № 2, 122  
Джапаридзе А. В. № 3, 199  
Джашиашвили Т. К. № 3, 199  
Джишкариани Г. И. № 4, 295  
Джикидзе И. Е. № 4, 370  
Джиглаури Н. В. № 4, 370  
Джмухадзе З. Д. № 4, 370  
Дзагидзе К. Я. № 3, 209  
Дзоценидзе Н. Е. № 1, 20  
Долидзе Л. Ш. № 4, 314  
Долидзе А. В. № 1, 44; № 1, 88; № 2, 183  
Долидзе Л. Д. № 1, 91  
Доксупуло Т. П. № 2, 136  
Дракин Л. А. № 3, 267

Е

- Еремеева Г. И. № 1, 60

Ж

- Жалонкина Н. Ф. № 1, 33  
Жижилашвили Э. Г. № 4, 358

З

- Заалишвили М. М. № 3, 215

И

- Иашвили И. И. № 2, 142  
Иосава И. Г. № 1, 94  
Иорамашвили Д. Ш. № 2, 129

К

- Кабзинадзе Э. В. № 4, 348  
Кантор Е. А. № 3, 281

Караханов Р. А. № 3, 281  
Қарасев В. Е. № 1, 33  
Қартвелишвили Т. И. № 3, 215  
Кашия Л. Д. № 2, 159  
Қацарава Р. Д. № 3, 215  
Қварацхелия Р. К. № 2, 153  
Қвернадзе Т. К. № 4, 332  
Қешелава Н. П. № 1, 71  
Қемертелидзе Э. П. № 1, 85  
Кекелия Д. И. № 2, 166  
Кервалишвили Н. В. № 3, 261  
Қипиани Л. Г. № 1, 38; № 2, 122  
Қиладзе Т. К. № 3, 281  
Қикнадзе Н. П. № 4, 363  
Қостромина № 2, 159  
Қоган В. Е. № 2, 166; № 4, 322  
Қочинашвили И. А. № 3, 257  
Қоданашвили М. В. № 1, 88; № 2, 183  
Қоршак В. В. № 2, 153  
Қутателадзе М. Б. № 3, 257  
Қутателадзе М. К. № 3, 232  
Қутателадзе Г. Ш. № 3, 244  
Қрейнгольд С. У. № 1, 20

## Л

Лаврелашвили Л. В. № 1, 20  
Лагидзе Д. Р. № 3, 225  
Лагидзе Р. М. № 3, 225  
Лаперашвили Л. Я. № 4, 332  
Лафер Л. И. № 2, 142  
Леселидзе Э. М. № 1, 85  
Лордкипанидзе Л. А. № 3, 244  
Люблинский Е. Я. № 3, 261

## М

Малашхия М. В. № 1, 60  
Малкин Л. Ш. № 2, 188  
Манджгаладзе О. В. № 1, 27  
Мамулия С. Г. № 2, 210  
Мачарашвили Е. А. № 3, 244  
Мачарадзе Т. Г. № 4, 322  
Махарадзе К. Г. № 3, 261  
Мегедь Н. Ф. № 2, 147  
Мегрелидзе Н. Д. № 3, 209  
Мерабишвили М. С. № 4, 314  
Мгалоблишвили Н. П. № 3, 237  
Мгеладзе Н. С. № 1, 27  
Микадзе О. И. № 1, 71  
Миндин В. Ю. № 1, 80; № 4, 363  
Мирский Я. В. № 2, 147; № 4, 367  
Модебадзе М. Е. № 1, 7

## Н

Нагешашвили С. С. № 3, 285  
Надирадзе А. А. № 3, 237

Накандзе Л. И. № 1, 50  
Ногайдели А. И. № 1, 50; № 3, 209  
Носов М. П. № 2, 172

საქართველოს  
ბიბლიოთეკა

## О

Одилавадзе Л. Н. № 2, 159  
Омиадзе И. С. № 3, 237

## П

Павлинашвили В. М. № 2, 188; № 4; 337  
Папава Г. Ш. № 3, 232  
Папуашвили Н. А. № 2, 179  
Пирцхалава Н. И. № 3, 273  
Пронкин А. А. № 2, 166  
Пхендзе Т. А. № 1, 85; № 4, 309  
Пятницкий И. В. № 2, 110

## Р

Рахманкулов Д. Л. № 3, 281  
Ревазишвили Т. Н. № 3, 225  
Романов А. В. № 3, 250  
Русанов А. Л. № 2, 122

## С

Сагарейшвили Ц. Ш. № 1, 75  
Сарджвеладзе Э. Э. № 1, 91  
Саруханишвили А. В. № 3, 257  
Сидамонидзе Ш. И. № 2, 142; № 4, 367  
Смольников Ю. П. № 3, 199  
Стрелец Б. Х. № 1, 60  
Супаташвили Г. Д. № 2, 116  
Схиртладзе Н. Н. № 3, 250  
Схиртладзе Н. И. № 4, 332

## Т

Тарлаков Ю. П. № 2, 166  
Талаквдзе Л. Я. № 3, 225  
Тарасов Л. А. № 3, 276  
Теплицкая Т. А. № 3, 250  
Тодрия Ф. Т. № 3, 244  
Тугуши Д. С. № 2, 122

## У

Угулава Л. А. № 3, 273  
Уротадзе С. Л. № 2, 188

## Х

Хананашвили Л. М. № 1, 38  
Харадзе Д. П. № 3, 215  
Хинтибидзе Л. С. № 2, 116  
Хурошвили Д. В. № 3, 257

**Ц**

- Цагарейшвили Д. Ш. № 3, 237  
Цвениашвили В. Ш. № 1, 60  
Цивадзе А. Ю. № 3, 199  
Цициадзе Г. В. № 3, 199  
Цицишвили Г. В. № 1, 54; № 2, 142; № 4,  
314; № 4, 367  
Цулукидзе Л. А. № 3, 225  
Цхададзе О. Г. № 2, 172  
Цховребашвили В. С. № 1, 50

**Ч**

- Чагулов В. С. № 1, 33  
Чагелишвили Р. Д. № 4, 373  
Чалова О. Б. № 3, 281  
Чарквиани Т. Н. № 4, 342  
Чейшвили Р. В. № 2, 172  
Чейшвили Т. Ш. № 3, 257

- Чочишвили К. М. № 1, 66  
Чубинидзе Ц. А. № 1, 33

**Ш**

- Швелашвили А. Е. № 3, 285  
Шишнинашвили М. Е. № 2, 159  
Шубашвили А. С. № 2, 122  
Шулая Л. Н. № 1, 80  
Шумовский А. В. № 2, 147

**Э**

- Эдилашвили И. Л. № 1, 14  
Эприкашвили Л. Г. № 2, 147  
Эрадзе Л. Д. № 3, 276

**Я**

- Якерсон В. И. № 2, 142



რედაქციის მისამართი:

380060, თბილისი-60, კუტუზოვის ქ. 19, ოთახი 16.  
ტელ. 37-93-82

Адрес редакции:

380060, Тбилиси-60, ул. Кутузова, 19, комната 16.  
тел. 37-93-82

Корректор М. Брегвадзе

Сдано в набор 17.07.1980; подписано к печати 10.12.1980; формат  
бумаги  $70 \times 108 \frac{1}{16}$ ; бумага № 1; высокая печать, усл. печ. л. 8,4;  
уч.-изд. л. 6,3; УЭ 09485; тираж 1320 экз.; заказ 2547;

цена 70 коп.

---

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

---

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



Цена 70 коп.

б. 129/27

76.203  
ՀԱՅԿԵՆՆԻ  
ՆՈՅՆՈՒԹՅՈՒՆ