

ISSN—0132—6074



საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე

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

ქიმიკი

სერია  
СЕРИЯ

ХИМИЧЕСКАЯ

1983 N4

თბილისი - ტომი  
- ТБИЛИСИ - ТОМ  
- TBILISI - VOL

9



საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე  
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИНСКОЙ ССР

თარგმანი  
ზოლოტოვი

# ქიმიის სერია СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ტომი 9, № 4  
Том

ჟურნალი დაარსდა 1975 წელს  
Журнал основан в 1975 году

გამომცემლობა „მეცნიერება“ თბილისი 1983  
ИЗДАТЕЛЬСТВО «МЕЦНИЕРЕБА» ТБИЛИСИ



Известия АН ГССР

Серия химическая. 1983

რედაქციის მისამართი:

380060, თბილისი-60, კუტუზოვის ქ. 19, ოთახი 16.

ტელ. 37-86-82

Адрес редакции:

380060, Тбилиси-60, Кутузова, 19, комната 16.

тел. 37-86-82

Корректор К. Кантария

Сдано в набор 17.11.83; подписано к печати 30.12.1983; УЭ 09977; формат  
бумаги 70×108<sup>1</sup>/<sub>16</sub>; бумага № 1; высокая печать; усл. печ. л. 7,0; уч.-изд. л. 5,7;  
тираж 1050; заказ 3495; цена 90 коп.

---

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

---

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

### სარედაქციო კოლეგია

რ. აგლაძე, ა. ავალიანი, თ. ანდრონიკაშვილი (რედაქტორის მოადგილე), ფ. ბროუჩეკი (სწავლული მდივანი), ფ. თავაძე, ნ. ლანდია, ლ. მელიქაძე, ნ. ფირცხალავა, ე. ჭემერტელიძე, გ. ციციშვილი (რედაქტორი), პ. ცისკარიშვილი, კ. ჭავჭავაძე (რედაქტორის მოადგილე).

პასუხისმგებელი მდივანი ვ. შუბლაძე

### РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

Ответственный секретарь В. В. Шубладзе

### EDITORIAL BOARD

R. I. Agladze, A. Sh. Avaliani, T. G. Andronikashvili (Associate Editor),  
F. I. Brouchek (Scientific Secretary), K. G. Japaridze (Associate Editor),  
E. P. Kemertelidze, 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

## შინაპარსი

### არაორბანული ძივია

მოდებამდე მ., დავითაშვილი ე. ტერბიუმისა და მანგანუმის ოქსალატების ერთ- დროული დალექვის გამოკვლევა.	249
ლანდია მ., ჭაბიშვილი ნ., კლარჯეიშვილი ნ. თულიუმის ფოსფატები	254
აკიმოვი ვ., თელია ნ., დოლიძე ლ. პირაზოლონის წარმოებულგებთან მეტალ- თა ციანიდური იონურ-ასოციატური კომპლექსების ექსტრაქციის შესწავლა	262
სუპატაშვილი გ., გურჯია ე., გოლიაძე ნ. კარბონატების მიკროგაზომეტ- რული განსაზღვრის მოდიფიცირებული მეთოდია	266

### ორბანული ძივია

მელნიციკი ი., კირილიუკი ბ., კილაძე თ., კანტორი ე., რახმან- კულოვი დ., ჭირაქაძე გ. თიოლების და დითიოციტატების რეაქცია ტრიეთილსილანთან	272
ბენაშვილი ე., ბაიდოშვილი ო., ჩარკვიანი თ. C <sub>6</sub> -შედგენილობის აღ- კალბენობლების აღსორბციული დაყოფა X ტიპის სინთეზურ ცეოლითებზე	276

### ფიზიკური ძივია

ციციშვილი გ., რამიშვილი ც., ჩარკვიანი მ. სინთეზური ოფრეტიტის კატალიზური თვისებები მეთანოლის გარდაქმნის რეაქციაში	283
ბერიოშკინი ვ., ანდრონიკაშვილი თ., ლაფერაშვილი ლ., ნადი- რაძე ნ. აირ-მატარებლის ბუნების გაკვლევა NaY ტიპის ცეოლითის ქრომატოგრა- ფიულ თვისებებზე	288

### ბიქნოლოგია

კალანდაძე ნ., ბერიკაშვილი ი., ყიფშიძე ს. პიროლუზიტის გოგირდზე მოქმედების გამოკვლევა ნახშირების თერმული დამუშავებისას	291
ბარდაჩიძე ზ., ჩაგუნავა მ., ჭავჭავანიძე მ. ნამუშევარი ამოჭრელი ხსნა- რების გადამუშავება	296
ჭაფარიძე ლ., ჩახუნაშვილი თ., ბოგდანოვი ე., მაისურაძე ვ. ვიეტნამის სოცილისტური რესპუბლიკის (ვსრ) სილიკოკარბონატული და დეკან- გული მადნებიდან მანგანუმის ელექტროლიზური ორქანვის მიღების ოპტიმა- ლური პირობების დადგენა	300

### მოკლე წიროლები

მელიქაძე ლ., კუპრაშვილი ბ., ბახტურიძე გ. ნავთობის ასფალტენების ბადოვანი სტრუქტურა	303
ხანანაშვილი ლ., ბუზიაშვილი ვ., ცხოვრებაშვილი ვ., კისინი ა. ფენეთილტიქლორსილანის იზომერიის შესახებ	306
თავართქილაძე ი., ერისთავი მ., კორძაძე ნ. ხსნარებში წონასწორუ- ლი კონცენტრაციის განსაზღვრის მეთოდია	310
ციცკარიშვილი ბ., ჭაფარიძე ჯ., იოსავა ი., კვასხვაძე ჯ., ხოტე- ნაშვილი ნ. დაბალტემპერატურული პლასტიფიკაციით მიღებული რაბდოპი- სიტის თერმოპლასტიფიკატების ბენზოლური ექსტრაქტების ზეთების კვლევა	313
ბუღეიშვილი მ., ჩუმაკი ვ. გამხსნელის გაკვლევა ნიტროფენოლების ელექტრო- ლიტური დისოციაციის თერმოდინამიკურ მახასიათებლებზე	315
მახარაძე გ., ვარშალი გ., სუპატაშვილი ე. სპილენძის მონობირთვული ჰიდროქსოკომპლექსების წარმოქმნის მუდმივები	318
ავტორთა საძიებელი	319

## СОДЕРЖАНИЕ

### НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Модебадзе М. Е., Давиташвили Е. Г. Исследование совместного осаждения оксалатов тербия и марганца	247
Ландия М. В., Джабишвили Н. А., Кларджейшвили Н. А. Фосфаты тулия	251
Акимов В. К., Телия Н. М., Долидзе Л. Ш. Исследование экстракции цианидных ионно-ассоциативных комплексов металлов с производными пиразолона	256
Супаташвили Г. Д., Гурджия Ж. Г., Голиадзе Н. С. Модифицированная методика микрогазометрического определения карбонатов	263

### ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Мельницкий И. А., Кирилук Б. А., Киладзе Т. К., Кантор Е. А., Рахманкулов Д. Л., Чиракадзе Г. Г. Реакция тиолов и дитиоацеталей с триэтилсиланом	268
Бенашвили Е. М., Баидошвили О. С., Чарквиани Т. Н. Адсорбционное разделение алкилбензолов состава $C_9$ на синтетических цеолитах типа X	274

### ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Цицишвили Г. В., Рамишвили Ц. М., Чарквиани М. К. Каталитические свойства синтетического оффретита в реакции превращения метанола	278
Березкин В. Г., Аидроникашвили Т. Г., Лаперашвили Л. Я., Надирадзе Н. А. Влияние природы газа-носителя на хроматографические свойства цеолита типа NaY	285

### ТЕХНОЛОГИЯ

Калаидадзе Н. Д., Берикашвили И. Г., Кипшидзе С. А. Исследование действия пиролюзита на серу при термообработке угля	289
Бардачидзе З. С., Чагунава М. В., Чавчанидзе М. А. Переработка отработанных травильных растворов	293
Джапаридзе Л. Н., Чахунашвили Т. А., Богданов Э. А., Майсурадзе В. Р. Установление оптимальных условий электролиза при получении ЭДМ из карбонатно-силикатной и окисных руд Социалистической Республики Вьетнам	297

### КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Меликадзе Л. Д., Купрашвили Б. Г., Бахтуридзе Г. Ш. Сетчатая структура асфальтенов нефти	302
Хананашвили Л. М., Бузиашвили В. И., Цховребашвили В. С., Кисин А. В. Об изомерии фенэтилтрихлорсилана	305
Таварткиладзе Я. Н., Эристави М. К., Кордзахия Н. М. Методика определения равновесных концентраций в растворах	308
Цискаришвили П. Д., Джапаридзе К. К., Иосава И. Г., Квасхвадзе К. С., Хотенашвили Н. Э. Исследование масел бензольных экстрактов рабдописитовых термопластификатов, полученных низкотемпературной пластификацией	311
Булейшвили М. И., Чумак В. Л. Влияние растворителя на термодинамические характеристики электролитической диссоциации нитрофенолов	314
Махарадзе Г. А., Варшал Г. М., Супаташвили Г. Д. Константы образования моноядерных гидроксокомплексов меди	316
Авторский указатель	319
	245

## CONTENTS

### INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

Modebadze M. E., Davitashvili E. G. Studies of joint precipitation of terbium and manganese oxalates . . . . .	250
Lan'dia M. V., Jabishvili N. A., Klarjeishvili N. A. Thulium phosphates . . . . .	255
Akimov V. K., Telya N. M., Dolidze L. Sh. Studies of extraction of cyanide ion-associative complexes of metals with pyrazolone derivatives . . . . .	262
S'u'patashvili G. D., Gurdzhiya Zh. G., Goliadze N. S. Microgasometric determination of carbonates . . . . .	266

### ORGANIC CHEMISTRY

Melnytski I. A., Kiriluke B. A., Kiladze T. K., Kantor E. A., Rakhmankulov D. L., Chirakadze G. G. The reaction of thiols and dithioacetals with triethylsilane . . . . .	272
Benashvili H. M., Baidoshvili O. S., Charkviani T. N. The adsorption separation of alkyl benzenes of C <sub>9</sub> compound on synthetic X type zeolites . . . . .	277

### PHYSICAL CHEMISTRY

Tsitsishvili G. V., Ramishvili Ts. M., Charkviani M. K. Catalytic properties of synthetic ofretite in the reaction of methanol conversion . . . . .	283
Berezkin V. G., Andronikashvili T. G., Laperashvili L. Ya., Nadiradze N. A. The effect on gas-carrier nature on chromatographic qualities of NaY type zeolite . . . . .	288

### TECHNOLOGY

Kalandadze N. D., Berikashvili I. G., Kipshidze S. A. The investigation of pyrolusite effect of sulphur at thermotreatment of coal . . . . .	292
Bardachidze Z. S., Chagunava M. V., Chavchanidze M. A. Processing of waste etching solutions . . . . .	296
Japaridze L. M., Chakhunashvili T. A., Bogdanov E. A., Maisuradze V. P. Determination of optimum conditions for electrolysis when EMD is obtained from carbonate-silicate and oxide ores of SRV . . . . .	301

### SHORT COMMUNICATIONS

Melikadze L. D., Kuprashvili B. G., Bakhturidze G. Sh. Latticed structure of petroleum asphaltenes . . . . .	304
Khananashvili L. M., Buziashvili V. I., Tskhovrebashvili V. S., Kisin A. V. On isomerisation of phenethyltrichlorosilane . . . . .	306
Tavartkiladze Ya. N., Eristavy M. K., Kordzakhia N. M., The method of determination of equilibrium concentrations in solutions . . . . .	310
Tsiskarishvili P. D., Japaridze K. K., Iosava I. G., Kvaskhvadze K. S., Khotenashvili N. Z. The investigation of benzene extract-oils of rabdophyssit thermoplastics, obtained by low temperature plastifying . . . . .	313
Buleishvili M. I., Chumak V. L. The effect of solvents on electrolytic dissociation thermodynamics of nitrophenols . . . . .	315
Makharadze G. A., Varshal G. M., Supatashvili G. D. The constants of copper mononuclear-hydroxo complexes formation . . . . .	318



## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.663.711:547.461.2

М. Е. МОДЕБАДЗЕ, Е. Г. ДАВИТАШВИЛИ

## ИССЛЕДОВАНИЕ СОВМЕСТНОГО ОСАЖДЕНИЯ ОКСАЛАТОВ ТЕРБИЯ И МАРГАНЦА

В работе изучено взаимодействие в системе ( $Tb^{3+} + Mn^{2+}$ ) —  $K_2C_2O_4, (NH_4)_2C_2O_4 - H_2O$  методом остаточных концентраций с постоянным содержанием тербия и марганца (0,01 г-ион/л) и переменной концентрацией оксалата калия (аммония).

Изучение сложных систем, содержащих оксалаты двух металлов, является интересным для подбора условий разделения этих металлов с помощью оксалатов калия и аммония.

Для опытов использовали  $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Mn(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ ,  $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$  и  $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$  квалификации «х. ч.», из которых готовили 0,1; 0,3 и 0,5 М растворы.

Мольное отношение оксалата к сумме тербия и марганца в исходной смеси (обозначаемое в дальнейшем через  $n$ ) менялось от 0,5 до 10,0.

Исследование проводили по методике [1].

Жидкую фазу анализировали на содержание тербия, марганца и оксалат-ионов, и по результатам определения остаточных концентраций этих ионов в равновесных растворах рассчитывали состав выделенных соединений.

Определение тербия и марганца при их совместном присутствии в равновесных растворах проводили согласно методике, описанной нами в работе [2].

Выделенные из систем твердые фазы промывали спиртом, отжимали под прессом, высушивали на воздухе до постоянной массы и анализировали на содержание  $Tb^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $K^+(NH_4^+)$ ,  $C_2O_4^{2-}$  и кристаллизационной воды.

Термографический и термогравиметрический анализ этих осадков проводили на дериватографе системы «Ф. Паулик, И. Паулик, Л. Эрдей» на воздухе со скоростью нагрева 10 град/мин.

Данные, полученные по методу остаточных концентраций в системах  $Tb(NO_3)_3 - Mn(NO_3)_2 - M_2C_2O_4 - H_2O$  ( $M - K^+, NH_4^+$ ), представлены в табл. 1.

В результате определения остаточных концентраций  $Tb^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$  и  $C_2O_4^{2-}$ -ионов в равновесных растворах установлено образование среднего, комплексного и совместноосажденных оксалатов тербия и марганца. Так, в начале взаимодействия нитратов тербия и марганца в системе с  $K_2C_2O_4$  осаждается преимущественно тербий в виде  $Tb_2(C_2O_4)_3 \cdot xH_2O$  ( $n \leq 0,75$ ) и  $K[Tb(C_2O_4)_2] \cdot xH_2O$  ( $n = 1 - 1,25$ ); в системе же с  $(NH_4)_2C_2O_4$   $Tb_2(C_2O_4)_3 \cdot xH_2O$  ( $n \leq 0,75$ ) и  $NH_4[Tb(C_2O_4)_2] \cdot xH_2O$  ( $n = 1,25$ ). При этом марганец в обеих системах количественно остается в растворе. Начиная с  $n = 1,5$ , происходит совместное осаждение тербия и марганца. Экспериментальные данные, приведенные в табл. 1, свидетельствуют о том, что в исследуемых смесях при  $n = 1,5$  образуются твердые фазы, хи-

585.17

Остаточные концентрации и состав твердых фаз в системах

Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> — Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> — M<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> — H<sub>2</sub>O (25°)([Tb<sup>3+</sup>] = [Mn<sup>2+</sup>] = 0,01 г-ион/л)

  
 СОСЛОВИЩНО-  
 СПЕЦИАЛЬНЫЙ

$p = \frac{C_2O_4^{2-}}{Tb^{3+} + Mn^{2+}}$	Найдено в растворе, г-ион/л × 100			С о с т а в т в е р д о й ф а з ы
	Tb <sup>3+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	
Система Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> — Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> — K <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> — H <sub>2</sub> O				
0,5	0,34	1,00	0,04	Tb <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · x H <sub>2</sub> O
0,75	не обн.	1,00	не обн.	
1,0	"	1,00	0,04	K[Tb(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ] · x H <sub>2</sub> O
1,25	"	1,00	0,44	K[Tb(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ] + m MnC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + x H <sub>2</sub> O
1,5	"	0,50	0,48	m < 1
1,75	"	"	"	"
2,5	"	0,57	1,06	"
4,0	"	0,66	2,66	"
10,0	"	0,92	5,82	"
		1,00	18,00	K[Tb(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ] · x H <sub>2</sub> O
Система Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> — Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> — (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> — H <sub>2</sub> O				
0,5	0,31	1,00	0,02	Tb <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · x H <sub>2</sub> O
0,75	не обн.	1,00	не обн.	
1,0	"	1,00	0,22	Tb <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 0,5(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · x H <sub>2</sub> O
1,25	"	1,00	0,48	NH <sub>4</sub> [Tb(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ] · x H <sub>2</sub> O
1,5	"	0,50	0,49	NH <sub>4</sub> [Tb(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ] + m MnC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + x H <sub>2</sub> O
1,75	"	0,51	0,95	"
2,5	"	0,65	2,68	"
4,0	"	1,00	6,00	NH <sub>4</sub> [Tb(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ] · x H <sub>2</sub> O

мический состав которых соответствует брутто-формулам K[Tb(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] + 0,5 MnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и NH<sub>4</sub>[Tb(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] + 0,5 MnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Для подтверждения данных, полученных по методу остаточных концентраций, при p = 1,5 были выделены твердые фазы, полный химический анализ которых приводится ниже.

Найдено, %: Tb<sup>3+</sup> — 27,35; Mn<sup>2+</sup> — 4,97; K<sup>+</sup> — 6,72; C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> — 38,93; H<sub>2</sub>O — 21,75.

Для {K[Tb(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] + 0,5 MnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>} · 7H<sub>2</sub>O

Вычислено, %: Tb<sup>3+</sup> — 27,80; Mn<sup>2+</sup> — 4,81; K<sup>+</sup> — 6,84; C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> — 38,50; H<sub>2</sub>O — 22,05.

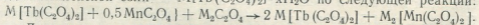
Найдено, %: Tb<sup>3+</sup> — 34,21; Mn<sup>2+</sup> — 5,53; NH<sub>4</sub><sup>+</sup> — 3,94; C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> — 46,52; H<sub>2</sub>O — 9,36.

Для {NH<sub>4</sub>[Tb(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] + 0,5 MnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>} · 2,5 H<sub>2</sub>O

вычислено, %: Tb<sup>3+</sup> — 33,86; Mn<sup>2+</sup> — 5,85; NH<sub>4</sub><sup>+</sup> — 3,84; C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> — 46,87; H<sub>2</sub>O — 9,58.

С увеличением p мольное содержание оксалата марганца в твердой фазе постепенно уменьшается вследствие растворения MnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в избытке осадителя.

Как показывает анализ равновесного раствора при p = 4,0, марганец полностью переходит в раствор, а тербий остается в осадке в виде комплексной соли — M[Tb(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] · xH<sub>2</sub>O по следующей реакции:

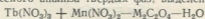


Дериватограммы {K[Tb(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] + 0,5 MnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>} · 7H<sub>2</sub>O и {NH<sub>4</sub>[Tb(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] + 0,5 MnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>} · 2,5 H<sub>2</sub>O показали, что термолитиз этих солей протекает од-

нотипно и носит многоступенчатый характер. Основные термографические данные приведены в табл. 2.

თბილისის  
სახელმწიფო უნივერსიტეტი

Данные термического анализа твердых фаз, выделенных в системах



Твердая фаза	1 стадия			2 стадия		3 стадия	
	интервал температур, t °C	убыль массы, %	число молекул воды	интервал температур, t °C	убыль массы, %	интервал температур, t °C	убыль массы, %
{K[Tb(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ] + 0,5MnC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> } · 7H <sub>2</sub> O	20—100	11,11	4	220—300	7,40	400—800	51,45
	100—220	7,40	3	300—400	18,51		
{NH <sub>4</sub> [Tb(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ] + 0,5MnC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> } · 2,5H <sub>2</sub> O	20—70	2,43	0,5	240—530	41,47	530—800	50,92
	70—150	2,43	0,5				
	150—240	5,06	1,5				

Конечным продуктом термического разложения {K[Tb(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] + 0,5MnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>} · 7H<sub>2</sub>O и {NH<sub>4</sub>[Tb(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] + 0,5MnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>} · 2,5H<sub>2</sub>O являются K<sub>2</sub>O · 0,5Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> · MnO<sub>2</sub> и Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> · 2MnO<sub>2</sub> соответственно. Остаток по ТГ в первом случае составляет 48,18%, а теоретически для K<sub>2</sub>O · 0,5Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> · MnO<sub>2</sub> вычислено 48,55%. Во втором случае остаток составляет 48,19%, а теоретически для Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> · 2MnO<sub>2</sub> вычислено 49,08%.

Найденная закономерность осаждения тербия и марганца при их совместном присутствии в растворе может быть использована для подбора условий разделения этих катионов оксалатами калия и аммония.

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

Поступило 15.05.1982

ა. მოდვაძე, ბ. დავითაშვილი

ტერბიუმისა და მანგანუმის ოქსალატების ერთდროული დალევის გამოკვლევა

რეზიუმე

მოყვანილია Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> — Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> — M<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> — H<sub>2</sub>O (M — K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) სისტემების კვლევათა შედეგები ნარჩენ კონცენტრაციათა მეთოდით წყალხსნარებში.

დადგენილია, რომ აღნიშნულ სისტემებში საშუალო — Tb<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 10H<sub>2</sub>O და კომპლექსური — M[Tb(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] · xH<sub>2</sub>O ოქსალატების გარდა, გამოსავალ ხსნარში კომპონენტთა ვარკვეული თანაფარდობისას, ხდება აგრეთვე ტერბიუმისა და მანგანუმის ოქსალატების ერთდროული დალევა.

Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> — Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> — M<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> — H<sub>2</sub>O სისტემების კვლევის შედეგად დადგენილ კანონზომიერებათა გამოყენება რეკომენდებულია ტერბიუმისა და მანგანუმის ერთმანეთისაგან დაცილების პროცესისათვის ოქსალატური მეთოდით.

STUDIES OF JOINT PRECIPITATION OF TERBIUM AND  
MANGANESE OXALATES

## Summary

The method of residual concentrations has been used for studies of joint precipitation of terbium and manganese by potassium and ammonium oxalates in aqueous solutions with the molar ratio  $Tb^{3+} : Mn^{2+} = 1:1$ .

It is found that, in addition to the average  $Tb_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$  and complex  $M[Tb(C_2O_4)_2 \cdot xH_2O]$  terbium oxalates, in the certain range of ratios between oxalate and the total amount of terbium and manganese in the initial mixture, a joint precipitation of terbium and manganese occurs.

Different solubilities of  $M[Tb(C_2O_4)_2 \cdot xH_2O]$  and  $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$  at the excess of  $M_2C_2O_4$  are found.

The found certain regularity of precipitation of terbium and manganese can be used for development of an oxalate method for their separation.

## ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Тананаев И. В., Глушкова М. А. и др. Химия редких элементов, I, 58 (1954).
2. Давиташвили Е. Г., Модебадзе М. Е. Известия АН ГССР, сер. хим., 7, 1, 7 (1981).



УДК 546.667.185

М. В. ЛАНДИЯ, Н. А. ДЖАБИШВИЛИ, Н. А. КЛАРДЖЕЙШВИЛИ

### ФОСФАТЫ ТУЛИЯ

Ортофосфаты РЗЭ вследствие малой растворимости в воде и термической устойчивости давно находят применение в технологии и аналитической химии для разделения и определения трехвалентных металлов.

В последние годы открыты новые свойства фосфатов трехвалентных элементов: диэлектрические, пьезоэлектрические, цементирующие, ионообменные и др.

В настоящей работе приводятся результаты изучения реакции взаимодействия нитрата тулия с ортофосфатами щелочных металлов. Это исследование интересно тем, что данные относительно фосфатов тулия в литературе отсутствуют.

Системы изучены при постоянной исходной концентрации нитрата тулия, равной 0,025 мол/л. Состав соединений устанавливали методом остаточных концентраций. Кроме того, проводили непосредственный анализ твердых фаз, отжатых под прессом.

Методы определения РЗЭ, фосфата и щелочных металлов описаны в работах [1—3]. Равновесие в системах с ортофосфатами щелочных металлов достигалось перемешиванием смесей в течение 6 часов. Исследование систем проводили при 25°.

Выделенные соединения изучали химическим, термическим, рентгенографическим и ИК-спектроскопическим методами.

В системе  $Tm(NO_3)_3 - M_3PO_4 - H_2O$  ( $M = Na^+, K^+, NH_4^+$ ) образуются соединения двух типов (табл. 1). В начале взаимодействия

Таблица 1

Данные о растворимости в системах  
 $Tm(NO_3)_3 - M_3PO_4 - H_2O$  при 25°  
 (Постоянное содержание  $Tm^{3+} = 0,025$  г-ион/л)

п	В исходной смеси $PO_4^{3-}$ г-ион/л. 100	Найдено в растворе, г-ион/л. 100		Найдено в осадке, г-ион/л. 100		Отношение $PO_4^{3-}$ в осадке	Состав твердой фазы
		$Tm^{3+}$	$PO_4^{3-}$	$Tm^{3+}$	$PO_4^{3-}$		
1	2	3	4	5	6	7	8
Система $Tm(NO_3)_3 - Na_3PO_4 - H_2O$							
0,2	0,50	2,02	—	0,48	0,50	1,02	} $TmPO_4 \cdot H_2O$
0,6	1,50	0,99	—	1,51	1,50	1,00	
0,9	2,25	0,22	—	2,28	2,25	0,98	
1,00	2,50	—	—	2,50	2,50	1,00	} соединения переменного состава
1,50	3,75	—	0,98	2,50	2,77	1,11	
2,00	5,00	—	2,13	2,50	2,87	1,15	
4,00	10,00	—	6,88	2,50	3,12	1,25	
6,00	15,00	—	11,45	2,50	3,55	1,42	
10,00	25,00	—	21,30	2,50	3,70	1,48	} $2TmPO_4 \cdot Na_3PO_4 \cdot H_2O$
12,00	30,00	—	26,29	2,50	3,71	1,48	
14,00	35,00	—	31,25	2,50	3,75	1,50	

1	2	3	4	5	6	7	
Система $Tm(NO_3)_3-K_3PO_4-H_2O$							
0,5	1,25	1,25	—	1,25	1,25	1,00	} $TmPO_4 \cdot H_2O$
0,9	2,25	0,30	—	2,20	2,25	1,02	
1,0	2,50	—	—	2,50	2,50	1,00	} соединения пере- менного состава
1,5	3,75	—	0,75	2,50	3,00	1,20	
2,0	5,00	—	1,80	2,50	3,20	1,28	
4,0	10,00	—	6,55	2,50	3,45	1,38	
6,0	15,00	—	11,33	2,50	3,67	1,47	
10,0	25,00	—	21,28	2,50	3,72	1,49	
12,0	30,00	—	26,30	2,50	3,70	1,48	} $2TmPO_4 \cdot K_3PO_4$ $\cdot 3H_2O$

Система $Tm(NO_3)_3-(NH_4)_3PO_4-H_2O$							
0,5	1,25	1,25	—	1,25	1,25	1,00	} $TmPO_4 \cdot H_2O$
0,9	2,25	0,25	—	2,25	2,25	1,00	
1,0	2,50	—	—	2,50	2,50	1,00	} соединения пере- менного состава
1,5	3,75	—	0,73	2,50	3,02	1,21	
2,0	5,00	—	1,93	2,50	3,07	1,23	
4,0	10,00	—	6,60	2,50	3,40	1,36	
6,0	15,00	—	11,75	2,50	3,75	1,50	
10,0	25,00	—	21,23	2,50	3,77	1,51	
15,0	37,00	—	33,75	2,50	3,75	1,50	} $2TmPO_4 \cdot (NH_4)_3PO_4$ $\cdot 2H_2O$

во всех трех случаях до соотношения компонентов  $n = 1,00$  образуется средний фосфат тулия  $TmPO_4 \cdot H_2O$ . Анализ этого соединения дал следующие результаты:

$TmPO_4 \cdot H_2O$  %:  $Tm^{3+}$  — 60,21;  $PO_4^{3-}$  — 33,38;  $H_2O$  — 6,41.

По термической кривой нагревания  $TmPO_4 \cdot H_2O$  (рис. 1) следует, что основная часть гидратной воды теряется в интервале температур 60—350°C, которому на термограмме соответствует глубокий эндотер-

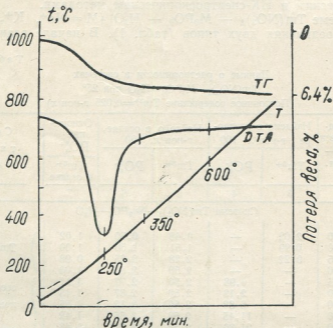


Рис. 1. Термогравиметрическая диаграмма  $TmPO_4 \cdot H_2O$

мический эффект. Полная потеря воды происходит при нагревании до  $\sim 600^\circ$ . Дальнейшее повышение температуры до  $1000^\circ$  не вызывает изменения состава осадка и, соответственно, изменения его в весе.

Кристаллизация безводного продукта происходит без экзoeffекта на термограмме, что установили рентгенографическим методом.

При дальнейшем увеличении концентрации  $M_3PO_4$  происходит постепенный переход среднего фосфата в новое смешанное соединение состава  $2TmPO_4 \cdot M_3PO_4 \cdot nH_2O$ , формирование которого заканчивается при  $n = 10$ , в системе с  $Na_3PO_4$  и при  $n = 6$  в системе с  $K_3PO_4$  и  $(NH_4)_3PO_4$ .

Анализ этих соединений дал следующие результаты (в %):

$2TmPO_4 \cdot Na_3PO_4 \cdot 3H_2O$  —  $Tm^{3+}$  — 45,31;  $PO_4^{3-}$  — 38,19;  $Na^+$  — 9,25;  
 $H_2O$  — 7,24.

$2TmPO_4 \cdot K_3PO_4 \cdot 3H_2O$  —  $Tm^{3+}$  — 42,64;  $PO_4^{3-}$  — 35,83;  $K^+$  — 14,72;  
 $H_2O$  — 6,79.

$2TmPO_4 \cdot (NH_4)_3PO_4 \cdot 2H_2O$  —  $Tm^{3+}$  — 47,41;  $PO_4^{3-}$  — 39,95;  $NH_4^+$  — 7,51;  
 $H_2O$  — 5,05

Выделенные двойные соли — рентгеноаморфные вещества.

Термическое разложение двойной соли  $2TmPO_4 \cdot Na_3PO_4 \cdot 3H_2O$  происходит аналогично разложению среднего фосфата тулия. Полная дегидратация соли происходит до температуры  $430^\circ$ , чему соответствует эндоэффект при  $190^\circ C$ . Дальнейшее нагревание образца до  $1000^\circ$  никаких эффектов не дает.

На термограмме соли  $2TmPO_4 \cdot K_3PO_4 \cdot 3H_2O$  (рис. 2) наблюдается один эндотермический эффект при  $130^\circ$ , который по кривой потери

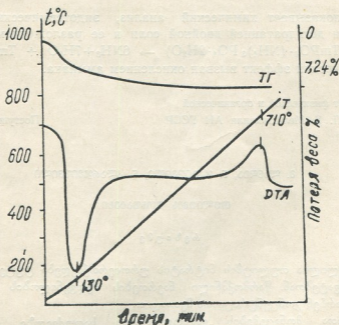


Рис. 2. Термограммa  $2TmPO_4 \cdot K_3PO_4 \cdot 3H_2O$

веса соответствует потере основной части воды. Выделение воды продолжается до  $500^\circ$ . Кристаллизация безводного продукта происходит при  $710^\circ$ , чему соответствует экзoeffект при  $710^\circ$ .

Термогравиграмма соли  $2Tm(PO_4) \cdot (NH_4)_3PO_4 \cdot 2H_2O$  (рис. 3) характеризуется одним эндотермическим эффектом при  $80-250^\circ$  и экзотермическим — при  $350^\circ$ .

30413550  
302-1101333

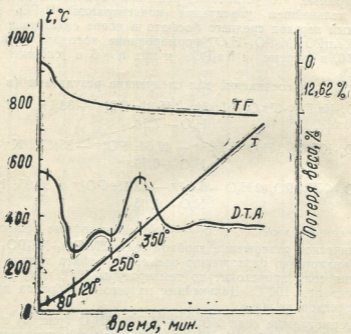


Рис. 3. Термогравиграмма  $2TmPO_4 \cdot (NH_4)_3PO_4 \cdot 2H_2O$

Как показывает химический анализ, эндотермический эффект обусловлен дегидратацией двойной соли и ее разложением по реакции:  $2(2TmPO_4 \cdot (NH_4)_3PO_4 \cdot 2H_2O) \rightarrow 6NH_3 + 7H_2O + Tm_4(P_2O_7)_3$ , а экзотермический эффект вызван окислением аммиака.

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

Поступило 09.07.1982

ა. ლანდია, ბ. ჯაბიშვილი, ნ. კლარჯიშვილი

თულიუშის ფოსფატი

რეზიუმე

შესწავლილია თულიუშის ნიტრატის ურთიერთქმედება ტუტე მეტალების ორთოფოსფატებთან. წარმოქმნილი ნაერთების შედგენილობის განსაზღვრა ხდებოდა ნარჩენ კონცენტრაციითა მეთოდით.

კვლევათა მონაცემების განზოგადოების საფუძველზე დადგენილია  $TmPO_4$  და  $2TmPO_4 \cdot M_3PO_4 \cdot nH_2O$  ( $M = Na^+, K^+, NH_4^+$ ) ტიპის ნაერთების მიღების შესაძლებლობა. შესწავლილია ამ ნაერთების წარმოქმნის პირობები.

მიღებული ნაერთების ინდივიდუალობა დადასტურებულია თერმული, რენტგენოგრაფული და ინფრაწითელი სპექტროსკოპული ანალიზის მეთოდებით.



## THULIUM PHOSPHATES

## Summary

$Tm(NO_3)_3-M_3PO_4-H_2O$  ( $M=Na^+,K^+,NH_4^+$ ) systems were studied by method of residuum concentrations.

It was established, that while the interaction of thulium nitrates with phosphates of natrium, potassium and ammonia the following complexes are formed:  $TmPO_4 \cdot H_2O$  and  $2TmPO_4 \cdot M_3PO_4 \cdot H_2O$  ( $M=Na^+,K^+,NH_4^+$ ).

The isolated compounds were studied by thermogravimetric, roentgenographic and IR-spectroscopic methods.

## ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Василенко Н. А., Чепелевецкий М. Л., Ж. неорганической химии, 2, 11, 2486, (1957).
2. Тананаев И. В., Джабшвили Н. А., Ж. аналитической химии, 20, 9, 1019, (1965).
3. Шарло Г., Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. М.—Л., изд. «Химия», 869, 1966.

УДК 543.42.5 : 546.791

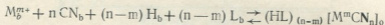
В. К. АКИМОВ, Н. М. ТЕЛИА, Л. Ш. ДОЛИДЗЕ

### ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСТРАКЦИИ ЦИАНИДНЫХ ИОННО-АССОЦИАТИВНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ С ПРОИЗВОДНЫМИ ПИРАЗОЛОНА

Для извлечения золота и серебра из природных и промышленных объектов широко используется цианидный способ. Изучение экстракции в цианидной системе имеет важное практическое значение.

В работе рассмотрены факторы, влияющие на экстракцию цианидных комплексов металлов с производными пиразолонна.

Степень извлечения цианидных ионно-ассоциативных комплексов  $(HL)_{n-m} [M^m CN_n]$  с производными пиразолонна закономерно зависит, как это видно из уравнения реакций их образования

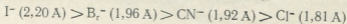


(где  $M^{m+}$  — золото, серебро, палладий, иридий, осмий, рутений, кобальт, никель, ртуть, марганец; L — АНТ, ДАМ, МДАМ, ПДАМ, ФДАМ; b — водная фаза, o — органическая фаза), от pH раствора, от концентрации цианид-ионов и реагента; от структуры комплексного цианидного аниона металла и от катиона  $(HL)^+$ . В настоящей работе обсуждается влияние этих факторов на степень извлечения дихлорэтаном металлов из цианидных растворов. Ранее [1] была изучена экстракция благородных металлов из цианидных растворов. Изучение экстракции проводили с применением радиоактивных изотопов  $^{198}Au$ ,  $^{110}Ag$ ,  $^{109}Pd$ ,  $^{194}Ir$ ,  $^{191}Os$ ,  $^{103}Ru$ ,  $^{60}Co$ ,  $^{59}Ni$ ,  $^{203}Hg$ ,  $^{54}Mn$ . Методика работы описана ранее [1].

#### Влияние структуры цианидного металл-комплексного аниона.

Как видно из табл. 1, хорошо извлекаются дихлорэтаном: серебро, золото, палладий, кобальт, никель; хуже — иридий, осмий, рутений, марганец, ртуть. Цианидные комплексы цинка, кадмия, меди, железа (II, III) с пропилидиантипирилметаном не растворяются в дихлорэтане, флотируются.

Одним из факторов, влияющих на степень извлечения цианидных ионно-ассоциативных комплексов, является величина заряда металл-комплексного аниона. Действительно, для золота установлено образование однозарядного аниона  $Au(CN)_2^-$ ; серебро, палладий и иридий образуют разнозарядные цианидные комплексные анионы [2—4]. Очевидно, это обстоятельство и влияет на степень извлечения этих элементов, а также на степень извлечения ртути, никеля и кобальта, образующих высокозарядные цианидные комплексные анионы [3]. Следует отметить, что отрицательное влияние величины заряда аниона может быть компенсировано большим размером катиона  $(HL)^+$  производного пиразолонна — диантипирилметания или его гомологов (рис. 1). Эффективные радиусы неорганических лигандов изменяются в последовательности [3]:



Условия извлечения металлов дихлорэтаном в присутствии пропилдиантипирилметана



Извлекаемый металл	Условия экстракции	Соотношение [ПДАМ] : [Me]	Степень извлечения, %
Ag	0,1—0,7 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 0,03—0,4 M KCN.	20 : 1	99,9
Au	0,015—1,85 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 0,003—0,1 M KCN	25 : 1	99,9
Pd	0,05—0,35 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 0,085—0,17 M KCN.	10 : 1	99,9
Ir	0,25—1,0 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 0,007—0,39 M KCN.	100 : 1	89,8
Os	0,35—0,55 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 0,03—0,09 M KCN.	1000 : 1	64,0
Ru	0,35—0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 0,046—0,12 M KCN.	100 : 1	45,0
Co	0,4 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 0,15 M KCN	1000 : 1	98,7
Ni	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 0,77 M KCN.	100 : 1	97,1
Mn	0,75 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 0,77 M KCN.	100 : 1	21,9
Hg	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 0,077 M KCN.	100 : 1	61,9

17.585

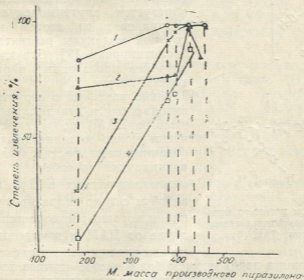


Рис. 1. Зависимость степени извлечения дихлорэтаном от структуры реагента и металл-комплексного аниона: 1 — золото; 2 — палладий; 3 — серебро; 4 — иридий

კ. შარქუას ს. ბ. სიმონის  
სახელ მემორიუმის  
პროექტის შესახებ

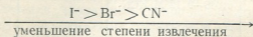
В табл. 2 приведены значения степени извлечения палладия дихлорэтаном из различных систем в присутствии производных пиразолона; степень извлечения палладия из галогенидной и тиоцианатной систем изучена в работах [5, 6].

Таблица 2  
Степень извлечения\* палладия дихлорэтаном в присутствии производных пиразолона из различных систем

Реагент	Степень извлечения, %				
	CN <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	SCN <sup>-</sup>
АНТ	72,75	4,2	80,1	96,8	78,2
ДАМ	77,75	98,6	99,8	99,8	99,9
МДАМ	76,98	98,6	99,8	99,8	99,8
ПДАМ	99,87	98,3	99,9	99,9	99,8
ФДАМ	85,27	98,0	99,8	99,4	99,4

\* Степень извлечения дана в оптимальных условиях экстракции.

Из данных табл. 2 видно, что степень извлечения изменяется симбатно изменению эффективного радиуса лиганда



Из этой последовательности выпадает хлоридная система; по-видимому, проявляется влияние других факторов, например, растворимость в органических растворителях солей производных пиразолона с минеральными кислотами (цианидов и хлоридов) и самих ионных ассоциатов.

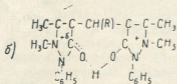
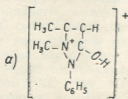


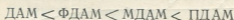
Рис. 2. Структуры катионов антипиридия (а), диантипирилметана и гомологов ДАМ (б)

**Влияние структуры реагента.** При протонировании диантипирилметана, метилдиантипирилметана, пропилдиантипирилметана и фенилдиантипирилметана образуется внутримолекулярная водородная связь со второй карбонильной группой молекулы реагента в отличие от антипирина [7]. Структуры оиевых катионов производных пиразолона приведены на рис. 2.

Такие различия в структуре катионов антипиридия и диантипирилметана (гомологов ДАМ) проявляются при извлечении ионно-ассоциативных комплексов органическими растворителями. Катион антипиридия способен к образованию межмолекулярных водородных связей с водой и сильно гидратирован; сам антипирин хорошо растворяется в воде в отличие от ДАМ и гомологов ДАМ; ионно-ассоциативные комплексы с катионом антипиридия в подавляющем большинстве случаев хорошо растворимы в воде и хуже в органических растворителях в отличие от комплексов с ДАМ и гомологами ДАМ. Этими факторами и объясняется резкое изменение степени извлечения цианидных комплексов металлов при переходе от АНТ к ДАМ и гомологам ДАМ, что наглядно видно из рис. 1. Растворимость ДАМ и гомологов ДАМ в органических раство-

258

рителях, например, в бензоле, монотонно изменяется в последовательности [8]:



УДК 661.36.01  
302.2:661.36.01

Это отражает закономерные изменения гидрофильности реагентов с увеличением размера радикала ( $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_3\text{H}_7$ ). Степень извлечения цианидных комплексов металлов также монотонно изменяется в такой же последовательности.

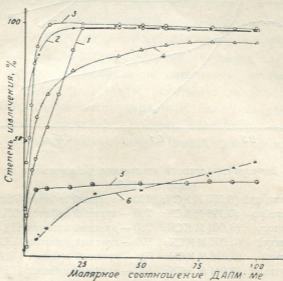


Рис. 3. Зависимость степени извлечения дихлорэтаном от концентрации пропилдиантипирилметана.

- 1 — палладий (0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 0,085 M KCN);
- 2 — серебро (0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 0,123 M KCN);
- 3 — золото (0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 0,003 M KCN);
- 4 — иридий (0,25 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 0,007 M KCN);
- 5 — осмий (0,35 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 0,038 M KCN);
- 6 — рутений (0,35 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 0,044 M KCN)

**Влияние концентрации реагента.** Степень извлечения (рис. 3) зависит от концентрации пропилдиантипирилметана (ПДАМ является наилучшим экстракционным реагентом). Как видно из полученных результатов, изменение концентрации ПДАМ в разной степени влияет на степень извлечения: хорошо извлекаются золото, серебро, палладий (достаточно 10—25-кратного избытка ПДАМ); для извлечения иридия и рутения необходим 100-кратный, а для осмия — 1000-кратный избыток ПДАМ.

**Влияние концентрации кислоты.** На рис. 4 приведено влияние концентрации серной кислоты на степени извлечения золота, серебра, палладия, иридия, осмия и рутения дихлорэтаном в присутствии пропилдиантипирилметана. Как видно из полученных результатов, необходимая минимальная концентрация кислоты в растворе различна для разных элементов: для золота она составляет 0,015 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , для серебра и палладия — 0,05 — 0,1 M; для извлечения же иридия, рутения и осмия требуется значительно большая концентрация кислоты в растворе — 0,25 — 0,35 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Это хорошо согласуется с данными о влиянии концентрации реагента на степень извлечения этих элементов. Действительно, для хорошо извлекающихся элементов (золото, серебро, палладий) достаточно небольшой концентрации ПДАМ в

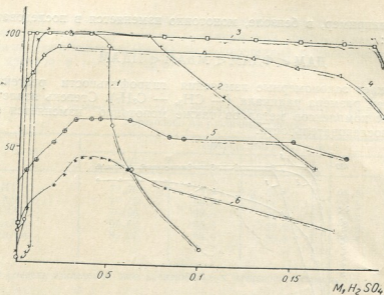
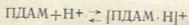


Рис. 4. Зависимость степени извлечения дихлорэтаном от концентрации  $H_2SO_4$ .

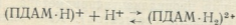
- 1 — палладий (0,076 М KCN; 100 — кратный избыток ПДАМ);
- 2 — серебро (0,123 М KCN; 200 — кратный избыток ПДАМ);
- 3 — золото (0,003 М KCN; 250 — кратный избыток ПДАМ);
- 4 — иридий (0,007 М KCN; 100 — кратный избыток ПДАМ);
- 5 — осмий (0,038 М KCN; 500 — кратный избыток ПДАМ);
- 6 — рутений (0,044 М KCN; 100 — кратный избыток ПДАМ)

растворе, а, следовательно, и небольшой концентрации катионов пропилдиантипирилметания:



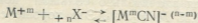
Элементы, для извлечения которых необходим большой избыток реагента (рутений, осмий, иридий), извлекаются при высокой концентрации катионов пропилдиантипирилметания.

При высоких концентрациях кислоты в растворе образуется дважды протонированный катион пропилдиантипирилметания:



Степень извлечения элементов падает вследствие большой гидрофильности этого катиона. Однако, как видно из рис. 4, степень извлечения элементов с увеличением концентрации кислоты в растворе изменяется по-разному: однозарядные анионы, например, золота, извлекаются даже из  $2M H_2SO_4$ ; степень извлечения высокозарядных цианидных комплексов, например, палладия, резко уменьшается уже при концентрации  $> 0,4 M H_2SO_4$ .

**Влияние концентрации цианид-ионов.** На степень извлечения ионно-ассоциативных комплексов должна влиять концентрация неорганического лиганда вследствие смещения равновесия



в сторону извлекаемого аниона или вследствие образования высокозарядных, плохо извлекающихся анионов, а также вследствие образо-

вания малорастворимых в органических растворителях солей самих реагентов (HL)X. В случае образования разнозарядных анионов максимум на кривой экстракции приходится на низкозарядные анионы. На рис. 5 приведено влияние концентрации KCN на степень извлечения золота, серебра, палладия, иридия, осмия и рутения дихлорэтаном в присутствии пропиладантипирилметана. Во всех случаях наблюдается уменьшение степени извлечения при увеличении концентрации KCN в растворе. Однако, степень извлечения элементов изменяется с увеличением концентрации KCN по-разному: различны интервалы концентрации цианид-ионов, различен вид кривых (в одних случаях наблюдается резкое, в других — монотонное уменьшение степени извлечения). Объяснить полученные результаты действием только одного фактора, например, образованием высокозарядных, плохо извлекающихся анионов затруднительно, поскольку степень извлечения элементов может зависеть от нескольких, как отмечено выше, факторов.

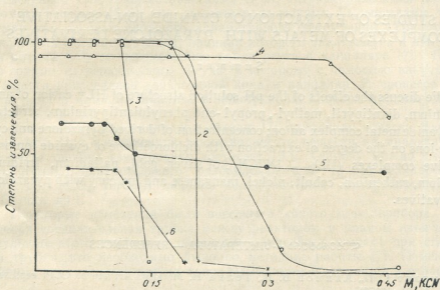


Рис. 5. Зависимость степени извлечения дихлорэтаном от концентрации KCN

- 1 — золото (0,1 М  $H_2SO_4$ ; 250 — кратный избыток ПДАМ)
- 2 — серебро (0,1 М  $H_2SO_4$ ; 200 — кратный избыток ПДАМ)
- 3 — палладий (0,1 М  $H_2SO_4$ ; 100 — кратный избыток ПДАМ)
- 4 — иридий (0,25 М  $H_2SO_4$ ; 100 — кратный избыток ПДАМ)
- 5 — осмий (0,35 М  $H_2SO_4$ ; 500 — кратный избыток ПДАМ)
- 6 — рутений (0,35 М  $H_2SO_4$ ; 100 — кратный избыток ПДАМ)

Результаты изучения экстракции цианидных комплексов были использованы для разработки высокоселективных экстракционно-фотометрических методов определения золота и серебра [9]; они могут быть использованы для разработки методов определения палладия, иридия и никеля.

НИИ органических полупродуктов  
и красителей (г. Москва).

Тбилисский государственный университет

Поступило 11.07.1982

პირაზოლონის წარმოებულმატან მებალთა ციანიდური იონურ-  
ასოციაციური კომპლექსების ექსტრაქციის შესწავლა

რეზიუმე

შესწავლილია ხსნარის pH-ის, პირაზოლონის წარმოებულებისა და ციანიდ-იონების კონცენტრაციის გავლენა ვერცხლის, ოქროს, პალადიუმის, ირიდიუმის, კობალტის, ნიკელის, მანგანუმის, ვერცხლისწყლის ციანიდურ იონურ-ასოციაციური კომპლექსების ექსტრაქციის ხარისხზე. დადგენილია ანტიპირინის, მეთილ-, პროპილ-, ფენილდიანტიპირილმეთანის  $HL^+$  კატიონისა და მეტალ-კომპლექსური ციანიდური ანიონის სტრუქტურა.

V. K. AKIMOV, N. M. TELYA, L. SH. DOLIDZE

STUDIES OF EXTRACTION OF CYANIDE ION-ASSOCIATIVE  
COMPLEXES OF METALS WITH PYRAZOLONE DERIVATIVES

Summary

We discuss the effects of the pH solution structure of  $HL^+$  cation of anti-pyriminium, diantipyryl, methyl-, propyl- and phenyldiantipyriminium, structure of cyanide metal complex anion; concentration of derived pyrazolone and cyanide-ions on the degree of extraction with dichloroethane of cyanide ion-associative complexes  $(HL)_{(n-m)} [M^mCN_n]$  of silver, gold, palladium, irridium, osmium, ruthenium, cobalt, nickel, manganese and mercury with pyrazolone derivatives.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Рудзит Г. П., Акимов В. К., Телна Н. М. Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1, 81 (1978).
2. Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии, М., изд. «Мир», 287, 1979.
3. Некрасов Б. В. Основы общей химии, М., изд. «Химия», 1, 33; 3, 271, 1967.
4. Гинзбург С. И., Езерская Н. А., Прокофьева И. В., Федоренко И. В., Шленская В. И., Бельский Н. К. Аналитическая химия платиновых металлов, М., изд. «Наука», 128, 1972.
5. Акимов В. К., Рудзит Г. П., Джишкариани Г. И., Бусев А. И. Ж. аналит. химии, 29, вып. 2, 389 (1974).
6. Джишкариани Г. И., Акимов В. К., Бусев А. И. Сообщ. АН ГССР, 73, 2, 337 (1974).
7. Акимов В. К., Бусев А. И. Ж. аналит. химии, 26, вып. 1, 134 (1971).
8. Живописцев В. П., Петров Б. И. Уч. зап. Перм. ун-т. № 324, 252, 1974.
9. Телна Н. М., Акимов В. К., Иванов В. К., Долидзе Л. Ш., Гвахария В. Г. Тезисы докладов Всесоюзного научно-технического совещания «Аналитическое приборостроение. Методы и приборы для анализа жидких сред», Тб. 36, (1980).





УДК 543.70; 546.26

Г. Д. СУПАТАШВИЛИ, Ж. Г. ГУРДЖИЯ, Н. С. ГОЛИАДЗЕ

### МОДИФИЦИРОВАННАЯ МЕТОДИКА МИКРОГАЗОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАРБОНАТОВ

Методики определения карбонатов в природных и технических объектах, основанные на разложении пробы кислотами с последующим определением  $\text{CO}_2$  гравиметрическими [1, 2], титриметрическими [2—4], газометрическими [5, 6] или хроматографическими [3] методами трудоемки или требуют сложного аппаратного оформления. Простотой выполнения отличается метод, принцип которого заключается в измерении объема  $\text{CO}_2$  по перемещению капли ртути в капилляре [7]. Прибор состоит из реакционного сосуда, к которому с помощью вакуумного шланга присоединен двухходовой кран и капилляр. В процессе работы нами в методику анализа и конструкцию прибора внесены некоторые изменения.

Для градуировки капилляра авторы [7] применяли навески  $\text{BaCO}_3$  (1—5 мг). При взвешивании таких количеств веществ на аналитических весах ошибка взвешивания достигает 10%. Ошибку можно уменьшить путем предварительного разбавления в 5—10 раз стандартных веществ ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ) твердым индифферентным материалом ( $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$  или др.).

Некоторые изменения были внесены в конструкцию прибора. Резиновая соединительная трубка между реактором и краном изъята. В результате этого исключено изменение давления в системе при сгибании трубки, что необходимо было по методике работы [7]. Изменена и форма реакционного сосуда (рис. 1). Кислота помещается в отросток

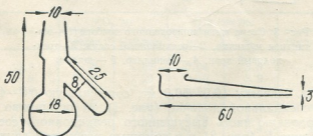


Рис 1. Схема реакционного сосуда и лодочки для взвешивания навески

сосуда, который после присоединения к прибору поворачивается, и кислота выливается в нижнюю часть сосуда, где заранее помещена проба.

При определении карбонатов в природных объектах нерастворимые в кислотах вещества быстро оседают, и реакция замедляется. Поэтому необходимо перемешивание реакционной смеси. С этой целью применили магнитную микромешалку, но нужно следить, чтобы от ме-

шалки не нагревался реакционный сосуд, поэтому ее включают периодически. В целях герметизации системы необходимо соединительный шлиф между реакционным сосудом и прибором систематически смазывать. Однако при выливании обработанной суспензии из сосуда часть нерастворенного материала прилипает к смазке шлифа. Для устранения указанного недостатка в нашем варианте шлиф на горлышке реакционного сосуда сделан с наружной стороны (рис. 1).

В целях упрощения работы двухходовый кран нами заменен трехходовым. В старом варианте при присоединении реакционного сосуда к прибору капля ртути в капилляре перемещается от нулевого положения и в каждом случае необходимо было отмечать условное нулевое положение. В новом варианте при подготовке прибора к анализу с помощью трехходового крана капилляр отсоединен от системы (рис. 2. Положение крана А).

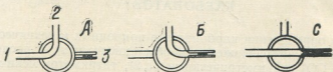


Рис. 2. Разные положения трехходового крана (1 — к реакционному сосуду, 2 — в атмосферу, 3 — к капилляру)

Схема модифицированного прибора для микрогазометрического определения карбонатов приведена на рис. 3. Целесообразно стеклянную часть прибора (кран, капилляр) смонтировать на стойке из органического стекла. Возможный выброс ртути из капилляра нами предотвращен путем расширения и загибания вверх конечной части капилляра.

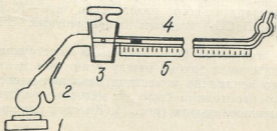


Рис. 3. Схема модифицированного прибора (1 — магнитная мешалка, 2 — реакционный сосуд, 3 — трехходовый кран, 4 — капилляр, 5 — шкала)

**Ход анализа.** Навеску 10,0—50,0 мг, содержащую 0,5—4,0 мг  $\text{CO}_2$ , взвешивают в специальной лодочке (рис. 1) и осторожно вносят в нижнюю круглодонную часть высушенного реакционного сосуда. Кран ставят в положение Б (рис. 2) и с помощью резиновой груши или медицинской шприца каплю ртути устанавливают на нуль. В отросток реакционного сосуда пипеткой вводят 10 капель разбавленной (1:1)  $\text{HCl}$ , кран переводят в положение А и сосуд присоединяют к прибору. Трехходовой кран переводят в положение С (рис. 2) и для добавления кислоты к пробе поворачивают реакционный сосуд. Реакция заканчивается за несколько минут, на что указывает прекращение движения капли ртути.

Если содержание карбонатов определяется в объектах, которые не полностью растворяются в кислотах, то в реакционный сосуд заранее помещают заплавленную в стекло или полиэтилен ферритовую

проволоку. При замедлении реакции с промежутками (на 0,5—1 мин) включают магнитную мешалку.

По длине перемещения капли ртути на калибровочном графике отсчитывают содержание  $\text{CO}_2$  в пробе. График строят по данным полученным анализом навесок стандартной смеси ( $\text{CaCO}_3 + \text{KCl}$  с весовым соотношением 1:10). Линейная связь между количеством выделенного  $\text{CO}_2$  (или содержанием карбонатов в пробе) и расстоянием перемещения капли ртути в капилляре соблюдается в широком интервале (рис. 4). Определяемый минимум равен 0,2—0,3 мг  $\text{CO}_2$  в пробе. Путем варьирования длины и диаметра капилляра рабочий диапазон метода можно заметно менять. По нашим данным оптимальными параметрами капилляра являются  $d = 1,0$  мм,  $l = 50$ —60 см.

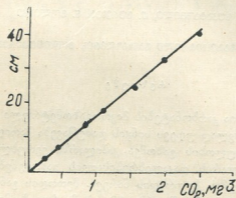


Рис. 4. Калибровочный график для определения карбонатов.

Определению карбонатов по описанной методике мешают металлы и сульфиды, взаимодействующие с разбавленной  $\text{HCl}$ . При наличии в пробах сидерита, анкерита и некоторых других карбонатов, не взаимодействующих с кислотами на холоду, результаты будут заниженными.

Таблица 1

Результаты определения карбонатов ( $\text{CO}_2$ ) (проба 1—Рв  $\text{CO}_3$ , пробы 2—5—донные осадки водоемов)

Проба	Навеска, мг	$\text{CO}_2$ , мг		Отклонение		$\text{CO}_2$ , %	
		Введено*	Найдено	мг	%	Введено*	Найдено
1	12,0	1,98	1,92	0,06	3,0	16,5	16,0
	13,9	2,29	2,20	0,09	3,9	16,5	15,8
	14,5	2,39	2,38	0,01	0,4	16,5	16,4
2	25,0	1,05	1,06	0,01	1,0	4,2	4,2
	51,0	2,14	2,10	0,04	1,9	4,2	4,1
	58,5	2,46	2,53	0,07	2,8	4,2	4,3
3	52,0	1,30	1,27	0,03	2,3	2,5	2,4
	52,2	1,31	1,37	0,06	4,6	2,5	2,6
	71,0	1,78	1,88	0,10	5,6	2,5	2,6
4	25,0	0,45	0,47	0,02	4,4	1,8	1,9
	50,3	0,91	0,92	0,01	1,1	1,8	1,8
	55,2	0,99	0,96	0,03	3,0	1,8	1,7
5	63,8	3,32	3,41	0,09	2,7	5,2	5,3
	24,0	1,25	1,28	0,03	2,4	5,2	5,3

\* содержание  $\text{CO}_2$ , найденное по [3].

В целях проверки точности метода содержание  $\text{CO}_2$  нами было определено в навесках  $\text{PbCO}_3$ , бокситах и донных отложениях водоемов. Среднее относительное отклонение результатов, полученных микрогазометрическим методом, от гравиметрических [3] равно 2,8% (см. таблицу 1). Стандартное отклонение составляет 0,051, а относительное стандартное отклонение — 0,028.

Тбилисский государственный  
университет

Поступило 15.02.1980

ბ. სუპატაშვილი, ჯ. გურჯიია, ნ. გოლიაძე

კარბონატების მიკროგაზომეტრული განსაზღვრის მოდიფიცირებული მეთოდია

რეზიუმე

მოდიფიცირებულია კარბონატების მიკროგაზომეტრული განსაზღვრის ხელსაწყო. მეთოდს საფუძვლად უდევს სინჯის დამუშავება მარილის მკაფით და გამოყოფილი  $\text{CO}_2$  მოცულობის გაზომვა კაპილარში ვერცხლისწყლის წვეთის გადანაცვლებით. კაპილარის დაკალიბრებისათვის გამოყენებულია კალციუმის კარბონატისა და კალიუმის ქლორიდის ნარევი. მეთოდის განსასაზღვრავი მინიმუმი შეადგენს 0,2 მგ  $\text{CO}_2$  სინჯში (10—50 მგ). მიკროგაზომეტრული მეთოდით მიღებული შედეგების სხვაობა გრავიმეტრულთან შედარებით საშუალოდ 2,8% შეადგენს. განსაზღვრისათვის საკმარისია რამდენიმე წუთი. მეთოდი რეკომენდებულია კარბონატების ექსპრეს-განსაზღვრისათვის.

G. D. SUPATASHVILI ZH. G. GURDZHIYA, N. S. GOLIADZE

## MICROGASOMETRIC DETERMINATION OF CARBONATES

### Summary

The instrument for microgasometric determination of carbonates in technical and natural objects has been modified. The method is based on decomposition of HCl sample and measurement of the relative volume of  $\text{CO}_2$  by moving a mercury drop in a capillary. The mixture  $\text{CaCO}_3 + \text{KCl}$  with the weight ratio 1:10 is used for calibration of capillaries. To accelerate the reaction between HCl and carbonates in natural objects a magnetic microstirrer is used. The sensitivity of the method is 0.2 mg of  $\text{CO}_2$  in a sample (10—50mg), time of determination is several minutes. The average relative deviation of the results of microgasometric determination of carbonates from those obtained by the weight method is 2.8% with the maximum value of 5.6% The method can be recommended for express-determination of carbonates.

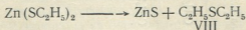


1. Химический анализ горных пород и минералов, М., изд. «Недра», с. 50, 1974.
2. Ляссьер А. Анализ силикатов, М., изд. «ИЛ», с. 108, 1954.
3. Джеффри П. Химические методы анализа горных пород, М., изд. «Мир», с. 163—178, 1973.
4. Соколов В. С., Соколова Е. Г. В сб. Химический анализ морских осадков, М., изд. «Наука», с. 17, 1975.
5. Березовский Ф. И., Запара О. И. В сб. Вопросы геохимии, минералогии, петрологии и рудообразования, Киев, изд. «Наукова думка», с. 157, 1974.
6. Subramanian T. L., Vasudevan P., Venkatarman C. R. Madras Agr. J., v. 62, № 8, 518 (1975).
7. Горбенко-Германов Д. С., Зенкова Р. А. Журн. аналит. химии, 20, вып. 6, 749 (1965).



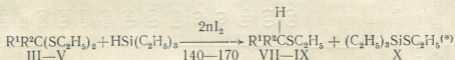
III, VIII  $R^1=R^2=H$ ; IV, VIII  $R^1=H$ ,  $R^2=CH_3$ ; V, IX  $R^1+R^2=(CH_3)_2$   
 II  $M=Zn$ ,  $n=2$ ; VI  $M=Al$ ,  $n=3$

Следует отметить, что в качестве побочного продукта из дитиоацеталей (III) и (V) образуется диэтилсульфид (VIII). По-видимому, тиолаты (II) и (VI) могут распадаться в соответствии со следующим уравнением:

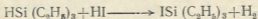
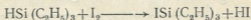


Об этом свидетельствует появление в продуктах реакции этантиола с триэтилсилианом диэтилсульфида (VIII).

Специально установлено, что тиолаты цинка не получают в результате взаимодействия тиолов или дитиоацеталей с хлористым цинком или алюминием при длительном кипячении. Кроме того, ранее показано [6—8], что хлорсилан (I) не образуется при взаимодействии триэтилсилана с хлористым цинком. Так же, как для кислородных аналогов, дающих в реакции с триэтилсилианом простые и силиловые эфиры [5, 9], при гидросилилировании дитиоацеталей (III)—(V) на иодистом цинке получают алкилсульфиды (VII)—(IX) с выходом 69, 77, 74% соответственно и триэтил (этилтио)силан (X) с выходом 71—80% (табл. 2):

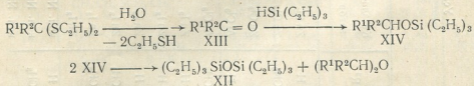


Известно, что алкилиодсиланы катализируют реакцию линейных ацеталей с винилсиланами [10]. Поэтому можно предположить, что катализатором в реакции (\*) является триэтилдиодсилан (XI), образующийся из триэтилсилана и иода или иодистого водорода [II]:



С целью проверки этого предположения проведены опыты с добавками иода или триэтилдиодсилана (XI) при катализе на  $ZnI_2$  и  $ZnCl_2$ . Эксперименты показали, что использование добавок не вызывает ускорения или изменения направления реакции. Таким образом, участие в катализе I или  $ISi(C_2H_5)_3$  маловероятно.

Кроме хлорсилана (I), алкилсульфидов (VII—IX) и триэтил(этилтио)силана (X) в продуктах гидросилилирования дитиоацеталей присутствует гексаэтилдисилоксан (XII), выход которого достигает 3—10%. Соединение (XII) является результатом гидролиза дитиоацеталей и последующего гидросилилирования карбонильного соединения (XIII) до силилового эфира (XIV), который диспропорционирует, образуя гексаэтилдисилоксан (XII) и простой эфир [12, 13]:



Непосредственное взаимодействие триорганогидридсиланов и триорганохлорсиланов с водой [14] также приводит к дисилоксану (XII). В экспериментах с осушенными реагентами выход дисилоксана (XII) значительно снижается.

Условия и результаты реакции дитиоацеталей  $R^1R^2C(SC_2H_5)_2$  с третилсульфаном на галогенидах цинка, алюминия и коллоидном никеле

Соотношение дитиоацетала: сульфид : катализатор = 1 : 1 : 0,2.



R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Катализатор	Температура, °C	Время, ч	Конверсия R <sup>1</sup> R <sup>2</sup> C(SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> , %	Продукты реакции					
						галогенид или алкилсульфид	выход, %	алкилсульфид	выход, %	диалкилсульфид	Выход
H	H	Zn Cl <sub>2</sub>	140	2	19	ClSI (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	(17)	CH <sub>3</sub> SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(16)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(10)
H	CH <sub>3</sub>	Zn Cl <sub>2</sub>	140	2	18	то же	(17)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(16)	—	—
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		Zn Cl <sub>2</sub>	140	2	17	"	(16)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(15)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(9)
H	H	Al Cl <sub>3</sub>	140	0.5	9	"	(7)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(6)	—	—
H	CH <sub>3</sub>	Al Cl <sub>3</sub>	140	0.5	8	"	(7)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(7)	—	—
H	H	Zn I <sub>2</sub>	140	5	32	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SSI (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	(30)	CH <sub>3</sub> SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(28)	—	—
H	H	Zn I <sub>2</sub>	170	5	78	то же	(71)	CH <sub>3</sub> SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(69)	—	—
H	H	Zn I <sub>2</sub>	140	2	12	"	(10)	CH <sub>3</sub> SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(8)	—	—
H	CH <sub>3</sub>	Zn I <sub>2</sub>	140	5	79	"	(69)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(64)	—	—
H	CH <sub>3</sub>	Zn I <sub>2</sub>	170	2	89	"	(80)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(77)	—	—
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		Zn I <sub>2</sub>	170	2	82	"	(73)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(74)	—	—
H	H	кол. Ni	120	1	100	"	(97)	CH <sub>3</sub> SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(95)	—	—
H	CH <sub>3</sub>	кол. Ni	120	1	100	"	(98)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(98)	—	—
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		кол. Ni	120	1,5	100	"	(94)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(97)	—	—



По сравнению с ацеталами их серосодержащие аналоги проявляют гораздо меньшую активность в гидросилилировании на галогенидах цинка. Так конверсия дипропоксиметана за 2 часа при 140°C на  $ZnI_2$  составляет 85%, в то время как диэтилтиометан в тех же условиях расходуется на 12% (табл. 2).

Наиболее селективным среди исследованных катализаторов является коллоидный никель. В его присутствии реакция при 120°C завершается за 1—1,5 часа с количественным выходом диалкилсульфидов (VII) — (IX) и триэтил(этилтио)силана (X) (табл. 2).

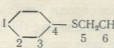
Спектры ПМР записаны на спектрометре «Tesla BS—467» в  $CCl_4$  с использованием ГМДС в качестве внутреннего стандарта. Исходные дитиоацетали (III—V) получены взаимодействием соответствующих альдегидов с этантиолом. Тиолы использованы без предварительной обработки квалификации «ч». Триэтилсилан получен по описанной методике [15].

Гидросилилирование тиолов и дитиоацеталей проведено в стеклянном термостатируемом реакторе объемом 5 см<sup>3</sup> с устройством для отбора проб и магнитной мешалкой, а также при кипячении в открытой системе. О глубине превращения исходных соединений и накопления продуктов реакции судили по данным ГЖХ-анализа. Расчет хроматограмм проведен методом внутреннего стандарта, в качестве которого использован декан квалификации «ЧДА». Хроматографический анализ проведен на хроматографе «Хром—42» (колонка 3,5 м × 3,5 мм с 15% SE—30 и 1,5% СКТФТ—50—X на хроматоне, газ-носитель-гелий). Продукты реакции выделены разгонкой при атмосферном давлении и разгонкой в вакууме. Кипячением в течение 6 часов триэтилсилана (I), синтезированного по известной методике [16] с этантиолатом натрия, получен с выходом 85% триэтил(этилтио)силан. Иодсилан XI синтезирован известным способом [11]. Метилэтилсульфид и диэтилсульфид получены взаимодействием этантиолатата натрия с иодистым метилом и иодистым этилом соответственно. Тиолаты цинка выделены из опытов по взаимодействию тиолов с триэтилсиланом при мольном соотношении тиол : силан : галогенид = 1 : 1 : 1.

Коллоидный никель получен восстановлением прокаленного хлорида никеля триэтилсиланом [17].

Таблица 3

Химические сдвиги и константы спин — спинового взаимодействия в ЯМР <sup>1</sup>H спектрах некоторых синтезированных соединений

№ соединения	Соединение	Химический сдвиг ЯМР <sup>1</sup> H, м. д. (I, гц)				
		1	2	3	4	5
I	$ClSi(CH_2CH_3)_3$ 1	0,85м	—	—	—	—
VII	$CH_3SCH_2CH_3$ 1 2 3	2,00с (6,2)	2,43в (6,2)	1,2т (6,2)	—	—
VIII	$CH_3CH_2SCH_2CH_3$ 1 2 3 4	1,18м (6,2)	2,42кв (6,2)	2,42кв (6,2)	1,18т (6,2)	—
IX	 $Si(CH_2CH_3)(OCH_2CH_3)_3$ 1 2 3 4 5 6	1,45м (6,2)	1,45м (6,2)	1,45м (6,2)	2,4м (6,2)	2,43кв (6,2)
X	$CH_3CH_2SSi(CH_2CH_3)_3$ 1 2 3	1,19т (6,2)	2,37кв (6,2)	0,83м	—	—
XI	$I Si(CH_2CH_3)_3$ 1	0,93с	—	—	—	—

С — синглет, Т — триплет, кв — квадруплет, М — мультиплет.

Свежеприготовленный катализатор смешивали с триэтилсиланом и по каплям добавляли необходимое количество дитиоацетала, после чего смесь быстро переносили в реактор.

Строение полученных продуктов установлено по их физико-химическим характеристикам и спектрам ЯМР  $^1\text{H}$  (табл. 3).

Уфимский нефтяной институт,  
Грузинский политехнический  
институт им. В. И. Ленина

Поступило 03.12.1982 г.

ი. მელნიცკი, ბ. კირილუკი, თ. კილაძე, მ. კანტორი,  
დ. რახმანკულოვი, გ. შირაკაძე

თიოლებისა და დითიოაცეტალების რეაქცია ტრიეთილსილანთან

რ ე ზ ი ე მ ე

თიოლები შედიან რეაქციაში ტრიეთილსილანთან თუთიის და ალუმინის ჰალოგენიდების თანაობისას ტრიეთილქლორსილანის (I) და ლითონის თიოლატის (II) წარმოქმნით. დითიოაცეტალებიდან  $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$  [III a—b, a)  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$ ; 6)  $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{CH}_3$ ; b)  $\text{R}^1 + \text{R}^2 = (-\text{CH}_2)_6$ ] ჰიდროსილირების პირობებში თუთიის და ალუმინის ქლორიდების თანაობისას წარმოიქმნებიან I, II და შესაბამისი ალკილსულფიდები [IV a—b, a)  $\text{R} = \text{CH}_3$ ; 6)  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ ; b)  $\text{R} = (-\text{CH}_2)_6$ ] გამოსავლით 75—90% რეაქციაში შესული ლითონის ჰალოგენიდზე გაანგარიშებით. რეაქცია (III a—b) ტრიეთილსილანთან უწყლო თუთიის იოდიდის თანაობისას მიმდინარეობს ალკილსულფიდების (IV a—b) და ტრიეთილ (ეთილთიო) სილანის (V) ექვიმოლური რაოდენობის წარმოქმნით (გამოსავალი არ აღემატება 77%).

ნაერთები (IV a—b) და (V) 94—98% გამოსავლით წარმოიქმნებიან კატალიზატორად კოლოიდური ნიკელის გამოყენების დროს.

მოყვანილია მიღებული ნაერთების  $\text{H}^1$  ბირთვულ მაგნიტური რეზონანსული სპექტრები.

I. A. MELNYTSKI, B. A. KIRILUKE, T. K. KILADZE, E. A. KANTOR,  
D. L. RAKHMANKULOV, G. G. CHIRAKADZE

## THE REACTION OF THIOLS AND DITHIOACETALS WITH TRIETHYLSILANE

### Summary

Thiols react with triethylsilane in the presence of some Lewis acids, with the formation of two main products — triethylchlorosilane and thiolate of metal. In analogous conditions dithioacetals give the same products and the corresponding dialkylsulfides. The reaction on dehydrated zinc iodide goes on with formation of alkylsulfides and triethylsilane in equimolar quantities with the yield no more than 77%. The compounds of alkylsulfides and triethylsilane are most easily got with the use of colloid nickel as catalyst. The yield is 94–98%, without by-products.



1. Лапкии И. И., Новичкова А. С., ЖОХ, 41, 1269 (1971).
2. Jwab O., Uoichiro N. J. Organometal. Chem., 50, 26 (1974).
3. Лукевич Э. Я., Воронков Н. Г., ХГС, 36 (1965).
4. Sommer L. H., Citon J. D. J. Org. Chem., 32, 2470 (1967)
5. Fraignet E., Esclamadon C. C.r. Acad. Sci., 254, 10, 1814 (1962)
6. Anderson H. H., J. Am. Chem. Soc., 79, 526 (1957)
7. Anderson H. H. J. Am. Chem. Soc., 80, 5083 (1958)
8. Anderson H. H. J. Am. Chem. Soc., 79, 4913 (1957)
9. Сираева И. Н., В кн.: «Химия и технология ацеталей и их гетероаналогов», Тез. докл., Уфа, УНИ, 129, 1982.
10. Sakurai H., Sasaki K. and Hosomi A. Tetrahedron Lett., 22, 745 (1981)
11. Воронков М. Г., Худобин Ю. И., Изв. АН СССР, отд. хим. наук, 7, 805, (1965).
12. Лапкии И. И., Поварнищина Т. Н., ЖОХ, 35, 1836 (1965).
13. Лапкии И. И., Поварнищина Т. Н., ЖОХ, 38, 643 (1968).
14. Barnes G. H., Danghenbargh Jr. J. Org. Chem., 31, 885 (1966)
15. Whitmore W. C. J. Am. Chem. Soc., 69, 2108 (1947)
16. Андрианов К. А., Методы элементарорганической химии. Кремний, М., изд. «Наука», 59, 1968.
17. Fraignet E., Martel—Siegfried V., Brousse E., J. Dedier, J. Organometal. Chem., 85, 297 (1975)



УДК 547.912

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

## АДСОРБЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ АЛКИЛБЕНЗОЛОВ СОСТАВА $C_9$ НА СИНТЕТИЧЕСКИХ ЦЕОЛИТАХ ТИПА X

Ароматические углеводороды состава  $C_6$ — $C_8$  являются ценным химическим сырьем для целого ряда крупнотоннажных производств (пластические массы, каучуки, синтетические волокна и др.).

Изомерные триметилбензолы — псевдокумол и мезитилен являются сырьем для получения соответствующих трикарбоновых кислот и их ангидридов путем окисления, которые далее используются в производстве термостойких полимеров и полиэфиров для изготовления пластификаторов и антиоксидантов, отвердителей эпоксидных смол и др.

На долю триметилбензолов приходится около 35% общего количества ароматических углеводородов бензольного ряда, образующихся при каталитическом риформинге [1]. Выделяют эти углеводороды из продуктов риформинга четкой ректификацией [2], которая осуществляется на весьма эффективных разделительных колоннах, но с низкими выходами и большими энергетическими затратами. Отделение мезитилена и псевдокумола от сопутствующих им гомологов путем сульфирования и гидролиза сульфокислот [3] связано с коррозией аппаратуры с образованием больших количеств трудно утилизируемой отработанной серной кислоты. Кроме того, ни сульфирование, ни гидролиз не являются достаточно селективными реакциями.

В патентной и научно-технической литературе описаны методы адсорбционного разделения изомерных ксилолов, а также диалкилзамещенных бензолов с близкими температурами кипения на синтетических цеолитах типа X и Y [4—7].

Целью данной работы являлось исследование процессов разделения моно- и триалкилбензолов состава  $C_9$ , в частности, мезитилена и псевдокумола и их смесей с изопропилбензолом на синтетических цеолитах  $NaX$ ,  $HNaX$  и  $CaNaX$ ; установление оптимальных параметров процесса четкого разделения исходных смесей с максимальным выходом целевых углеводородов.

Указанные синтетические цеолиты (продукция ГОЗ ВНИИ НП) имели молярное соотношение  $SiO_2/Al_2O_3$  — 2,5, степень обмена натрия на катионы водорода и кальция в цеолитах составляла 60 и 85% соответственно. Они предварительно прокаливались до  $350^\circ$  в вакууме, в течение 3—5 часов.

Разделение бинарных, приблизительно эквимолекулярных смесей псевдокумола с мезитиленом, псевдокумола с изопропилбензолом и мезитилена с изопропилбензолом проводили в проточной атмосферной установке в условиях  $180$ — $250^\circ$ , с объемной скоростью  $0,1$ — $0,5$  час $^{-1}$ , при соотношениях адсорбент: сырье — 4:—6:1. После полного насыщения адсорбента исходной смесью неадсорбированные пары углеводородов эвакуировались из слоя адсорбента с применением вакуума в изотермических условиях и далее производили десорбцию с применением водяного пара при повышении температуры до  $300^\circ$ .

Полное насыщение адсорбента исходной смесью и состав адсорбированной и неадсорбированной фракций устанавливались методом газожидкостной хроматографии.

Хроматографический анализ проводили на хроматографе ЛХМ-8МД, на колонке длиной 200 мм, диаметром 2 мм, заполненной 2,25% ДМОДА (диметилдиоктадециламмоний) вермикулита, 3,75% бентона — 245 и 7,4% вазелинового масла на Хроматоне N—AW зернением 0,1—0,125 мм. Температура колонки 82°, испарителя 150°, детектор — по теплопроводности, газ-носитель — гелий.

Фактор разделения рассчитывали по следующему соотношению [6]:

$$\alpha = \frac{C_A/C_B \text{ в адсорб. фракции}}{C_A/C_B \text{ в неадсорб. фракции}}$$

$\alpha$  — фактор разделения;

$C_A$  — концентрация вещества А;

$C_B$  — концентрация вещества В (масс. %).

Результаты разделения исследуемых смесей на цеолитах NaX, HNaX и CaNaX в условиях 200° и объемной скорости 0,2 час<sup>-1</sup> приведены в таблице.

Таблица 1

Результаты разделения алкилбензолов состава  $C_9$  на синтетических цеолитах NaX, HNaX, CaNaX

Состав исходной смеси и продуктов разделения, масс. %			Выход продуктов разделения, масс. %		Фактор разделения, $\alpha$
Исходная смесь	неадсорбированная фракц. (I)	адсорбированная фракц. (II)	I	II	
Ц е о л и т NaX					
Псевдокумол — 51,2	33,4	69,8	44,4	49,9	$\frac{\text{Псевдокумол}}{\text{мезитилен}} = 4,61$
Мезитилен — 48,8	66,6	30,2			
Псевдокумол — 51,2	24,5	72,9	43,0	48,8	$\frac{\text{Псевдокумол}}{\text{изопр. бензол}} = 8,29$
Изопр. бенз. — 48,8	75,5	27,1			
Мезитилен — 51,2	31,7	70,0	42,7	49,0	$\frac{\text{Мезитилен}}{\text{изопр. бензол}} = 5,03$
Изопр. бенз. — 48,8	68,3	30,0			
Ц е о л и т HNaX					
Псевдокумол — 49,2	46,2	52,9	50,6	44,3	$\frac{\text{Псевдокумол}}{\text{мезитилен}} = 1,31$
Мезитилен — 50,8	53,8	47,1			
Псевдокумол — 53,0	30,5	63,1	45,9	47,9	$\frac{\text{Псевдокумол}}{\text{изопр. бензол}} = 3,90$
Изопр. бенз. — 47,0	69,5	36,9			
Мезитилен — 51,2	43,6	64,7	46,1	48,1	$\frac{\text{Мезитилен}}{\text{изопр. бензол}} = 2,37$
Изопр. бенз. — 48,8	56,4	35,3			
Ц е о л и т CaNaX					
Псевдокумол — 51,2	47,2	54,9	48,2	44,2	$\frac{\text{Псевдокумол}}{\text{мезитилен}} = 1,36$
Мезитилен — 48,8	52,8	45,1			
Псевдокумол — 55,9	34,0	73,5	46,3	46,5	$\frac{\text{Псевдокумол}}{\text{изопр. бензол}} = 5,38$
Изопр. бенз. — 44,1	66,0	26,5			
Мезитилен — 53,9	38,2	73,3	44,6	48,0	$\frac{\text{Мезитилен}}{\text{изопр. бензол}} = 4,44$
Изопр. бенз. — 46,1	61,8	26,7			

Из данных таблицы видно, что на исследованных цеолитах типа X преимущественно адсорбируется псевдокумол, а затем мезитилен; изопропилбензол концентрируется в основном в неадсорбированной части смеси. Наиболее селективным адсорбентом является цеолит NaX, с применением которого получены высокие факторы разделения смесей моно- и триалкилбензолов (8,29 и 5,03), а также триалкилбензолов (4,61). Адсорбционное разделение этих углеводородов уменьшается в ряду  $\text{NaX} > \text{CaNaX} > \text{HNaX}$ . За один цикл разделения смесей изопропилбензола с мезитиленом и псевдокумолем достигается обогащение адсорбированных фракций триметилбензолами до 70—75%, а в неадсорбированных фракциях растет содержание изопропилбензола до 68—76%. Разделение псевдокумола и мезитилена происходит менее четко. Содержание псевдокумола в адсорбированной фракции растет до ~70%, а мезитилена — до 66% в неадсорбированной фракции.

Полученные данные указывают на возможность получения высокопроцентных концентратов (до 98—99%) отдельных изомеров путем нескольких рециркуляций (2—3 раза) указанных продуктов разделения.

Обсуждение полученных экспериментальных данных приводит к выводу, что адсорбционное разделение изомерных триметилбензолов и изопропилбензола, как и в случае орто-, мета- и пара-ксилолов [7] обусловлено природой ионообменных катионов и наличием  $\pi$ -электронной структуры в ароматических углеводородах. Активными центрами адсорбции, наряду с катионами, являются также кислотные центры, которые образуются в металлзамещенных и аммонийных формах цеолитов в результате их термической обработки. Преимущественная адсорбция псевдокумола обусловлена, по-видимому, интенсивным взаимодействием между относительно более полярной молекулой псевдокумола с адсорбционными центрами, чем мезитилена и изопропилбензола.

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

Поступило 18.06.1982

ა. ბანაშვილი, ო. ბაიფოშვილი, თ. ჩარკვიანი

ს. შაბანელიძის აკადემიის ადსორბციული დაყოფა X ტიპის სინთეზურ ცეოლითაზე

### რეზიუმე

სინთეზური ცეოლითების (NaX, CaNaX და HNaX) გამოყენებით შესწავლილია იზოპროპილბენზოლის, ფსევდოკუმოლის და მეზითილენის ბინარული ნარევიების ადსორბციული დაყოფა გამდინარე ტიპის ატმოსფერულ დანადგარში 180—250°C და ადსორბენტის ნახშირწყალბადთან 4:6:1 თანფარდობის დროს.

ნაჩვენებია, რომ აღნიშნულ ცეოლითებზე უპირატესად ადსორბირდება ფსევდოკუმოლი, შემდეგ კი — მეზითილენი; იზოპროპილბენზოლი კონცენტრირდება ძირითადად ნარევის არაადსორბირებულ ნაწილში.

გამოკვლევული ადსორბენტებიდან ყველაზე სელექტიურს წარმოადგენს NaX. ნახშირწყალბადების დაყოფის ფაქტორის მიხედვით ადსორბენტების სელექტიურობა მცირდება შემდეგ რიგში:  $\text{NaX} > \text{CaNaX} > \text{HNaX}$ .

THE ADSORPTION SEPARATION OF ALKYL BENZENES OF C<sub>9</sub>  
 COMPOUND ON SYNTHETIC X TYRE ZEOLITES

## Summary

The processes of adsorption separation of binary mixtures of isopropyl benzene, pseudocumene and mesitylene on the synthetic zeolites NaX, CaNaX and HNaX in atmospheric flow setting were investigated; the temperature of the process was 180° — 250° and the ratio, adsorbent: raw material — 4÷6:1.

It is shown that mainly pseudocumene and the mesitylene are adsorbed on the investigated zeolites; isopropyl benzene is concentrated mainly in the non-adsorbed part of the mixture.

The factors of separation of binary mixtures of these hydrocarbons decrease in the succession: NaX > CaNaX > HNaX.

The most selective adsorbent is zeolite NaX.

## ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Fild S. Hydrocarb. Proc., 50, N9, 147, 1974.
2. Oil and Gas, 59, N 43, 137, 1961. Huble Oil Refining CO, Baytown Texas; H. W. Haines, J. Chem. Eng. progr; 59, N 2, 36, 1963.
3. Коляндра Л. Я., Тяптына М. И. Ж. Кокс и химия, № 6, 46, (1964).
4. Пат. США № 3114782, кл. 260—674, 1963.
5. Пат. Японии № 54—37127, 1980.
6. Wolf F., Pilchowsky K, Mohrman E. Hause Chem. Technik, N 12, 739, 1975.
7. Бенашвили Е. М., Чарквани Т. Н., Баидошвили О. С. Сообщения АН ГССР, 103, № 2, (1981).



## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 661.183.6:541.128.13:542.936.4

Г. В. ЦИЦИШВИЛИ, Ц. М. РАМИШВИЛИ, М. К. ЧАРКВИАНИ

### КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИНТЕТИЧЕСКОГО ОФФРЕТИТА В РЕАКЦИИ ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТАНОЛА

Оффретит встречается в природе редко [1]. Его синтетический аналог [2—5] представляет собой Na, K, TMA (тетраметиламмониевый) цеолит. Расположение и количество катионов TMA и калия определяют его адсорбционные и каталитические свойства [6—8]. В оффретите различия в топологии расположения ячеек двух типов — оффретитовых и гмелинитовых обуславливают механизм и селективность реакций. Состав продуктов каталитического процесса зависит от того, протекает ли реакция на центрах в больших каналах или на доступных после катионного обмена в центрах ячеек гмелинита [9, 10].

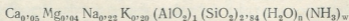
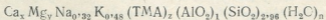
Каталитическая активность синтетического оффретита, полученного обменом TMA на протоны, в крекинге n-гексана сопоставима с активностью синтетического эрионита и NH<sub>4</sub>-фожазита и значительно больше, чем активность цеолита ZK—5 и H-морденита [4]. Он также активен в крекинге 2-метилпентана [11].

В [12] показано, что при 377°C в потоке азота метанол на H-оффретите превращается в углеводородные продукты, и наблюдается его быстрое отравление коксом в отличие от цеолита ZSM—5. При этом общая сорбционная способность H-оффретита уменьшается всего лишь на 8%, и при отравлении продуктами отложения исчезают кислотные центры средней силы. Количество отложившегося на H-оффретите кокса пропорционально свободному объему пор, и в состав продуктов отложения входят полиароматические соединения.

Также имеются сведения [13—15] о каталитической активности в превращении метанола декатионированного и деалюминированного цеолита типа T, представляющего собой оффретит с прорастаниями эрионита [1, стр. 88, 184].

Целью настоящей работы было изучение каталитической активности синтетического TMA-оффретита, предварительно прогретого при температурах 200°C и 450°C, и аммониевого производного TMA-оффретита, деаммонированного и дегидроксированного при температурах 300°C и 450°C. Активность исследовали в процессе превращения метанола, представляющем немаловажный практический интерес для получения формальдегида, диметилового эфира (ДМЭ), углеводородов и др. веществ. Исходный TMA-оффретит был синтезирован по способу [5], видоизмененному в лаборатории физической химии ИФОХ АН ГССР.

Исследованные нами TMA- и NH<sub>4</sub>-оффретиты имели следующий химический состав:



Длительным прогревом TMA-оффретита на воздухе при 550°C и затем его обработкой 2н NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> в течение 4 часов при температуре



кипения цеолитной суспензии и последующей отмывкой от  $\text{NO}_3^-$ -ионов получали  $\text{NH}_4$ -оффретит со степенью обмена 49%. Прокаливанием последнего в каталитическом реакторе при 300°C и 450°C в течение двух часов в потоке сухого и чистого воздуха были приготовлены деаммонированные и дегидроксилированные при указанных температурах Н-оффретит (300°) и Н-оффретит (450°) соответственно. Контроль кристалличности образцов проводили методом ИК-спектроскопии; оказалось, что изученные нами образцы ТМА-оффретита (450°), Н-оффретита (450°) и Н-оффретита (300°) имеют кристаллическую структуру до и после проведения реакций.

Перед опытами свежую порцию образцов оффретита прогревали в токе  $\text{O}_2$  в течение 2 часов при 300°C (Н-оффретит 300°) и 450°C (Н-оффретит 450°C и ТМА-оффретит 450°). В дальнейшем катализаторы продували гелием в течение двух часов и снижали температуру до необходимой в потоке гелия.

Каталитическую активность исследовали в импульсном микрореакторе с газом-носителем гелием, который предварительно подвергался специальной очистке от следов кислорода [16] и паров воды. Продукты реакции вымораживали в течение 20 мин. в кварцевой петле, опущенной в сосуд Дьюара с жидким азотом и затем анализировали на хроматографе ЛХМ—8МД. Применение различных хроматографических колонок, наполненных порпаком Т (120°C), цеолитом КХ (35°C и 180°C) и силикагелем АСК (35°C и 105°C) позволило полностью разделить как продукты дегидратации и дегидрогенизации метанола — ДМЭ, формальдегид, воду, непрореагировавший спирт, так и углеводородные продукты реакционной смеси, водород и окись углерода. Определение водорода проводили лишь качественно. В опытах применяли хроматографически чистый метанол.

За меру каталитической активности принимали  $k_{\text{эфф}} = kK$ , определяемую из уравнения первого порядка [17]:  $kK = \frac{F_0}{273 R - m} \ln \left( \frac{1}{1 - \alpha} \right)$

где  $F_0$  — скорость гелия с учетом перепада давления на входе в реактор [18],  $m$  — навеска катализатора, г,  $K$  — константа адсорбционного равновесия, моль/атм. г,  $R$  — газовая постоянная,  $\alpha$  — степень превращения,  $k$  — константа скорости реакции, сек<sup>-1</sup>.

Активность оффретитов исследовали в интервале температур 113°C — 448°C, скоростей гелия 12—60 мл/мин, т. е. в интервале изменения давления на входе в каталитический реактор 1,22—2,12 атм, для навесок 0,01—0,08 г и для различных доз метанола 1—10  $\mu\text{l}$ , отвечающим различным величинам давлений метанола в импульсе.

ТМА-оффретит, предварительно обработанный в токе  $\text{O}_2$  при 200°C, оказался неактивным в реакции превращения метанола, а на всех остальных катализаторах — ТМА-оффретите (450°), Н-оффретите (300°) и Н-оффретите (450°) метанол, в основном, дегидратировался в ДМЭ; на Н-оффретите (450°) и ТМА-оффретите (450°) при температурах свыше 243° и 350°C наблюдали образование и следов СО и  $\text{CH}_4$ , заметного количества углеводородных газов ( $\text{C}_2$ — $\text{C}_4$ ). Кроме того, визуально наблюдали углеобразование на всех катализаторах-оффретитах, особенно при температурах свыше 300°C.

Регенерация зауглероженных катализаторов в токе воздуха требовала длительного (18 часов) прогрева, поэтому катализатор обрабатывали в токе кислорода в течение двух часов при 300°C и 450°C для Н-оффретита (300°) и Н-оффретита (450°) соответственно.

Активность регенерированных порций оффретитов на 5—6% выше активности свежих порций катализаторов, что в случае Н-оффретита (300°), по-видимому, связано с дальнейшим дегидроксилированием образца. Кроме того, было замечено, что с регенерацией уменьшается время «разработки» катализатора. Исходя из вышесказанного, кинетика

тические опыты проводили со свежими порциями оффретитов. Следует отметить, что несмотря на зауглероживание поверхности оффретитов во время реакции превращения метанола на них, оффретиты проявили стабильную активность (рис. 1) и она сохранялась в течение примерно 50 часов работы в отличие от цеолитов Т [13—15] и Н-оффретита [12], работавших в условиях протока.

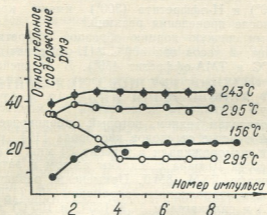


Рис. 1. Изменение относительного количества, выделившегося в ходе реакции дегидратации метанола, ДМЭ от номера импульса метанола (1,6  $\mu$ l) на катализаторах: ●○ — Н-оффретите (450°), ◐ — Н-оффретите (300°) и ◑ — ТМА-оффретите (450°),  $\vee$  Ne = 40 мл/мин

Предварительными опытами было установлено, что режим протекания реакции превращения метанола на оффретитах в импульсном микрореакторе приближается к проточному — длина импульса 1 (см) [19] для дозы 1,6  $\mu$ l метанола при 90°C и 300°C при скорости гелия 40 мл/мин и длине слоя катализатора 0,5 см, составляет 1190 и 660, а удерживаемый объем метанола на указанных катализаторах не зависит от объемной скорости гелия.

Значениям доз метанола 1—4,1  $\mu$ l соответствовали импульсы треугольной формы. Оказалось, что первый порядок реакции превращения метанола в ДМЭ реализуется для доз метанола 1—3,5  $\mu$ l. Однако исследование зависимости давления исходного импульса метанола от дозы при разных температурах показало, что прямолинейная зависимость площади пика метанола от дозы соблюдается в интервале доз 1—2,5  $\mu$ l. Поэтому в дальнейшем активность оффретитов исследовали для дозы метанола 1,6  $\mu$ l.

Исследование активности оффретитов при разных температурах в интервале скоростей гелия 12—60 мл/мин и для различных масс катализаторов показало, что для скоростей гелия больше 20 мл/мин и масс катализаторов 0,01—0,06 г при дозе метанола 1,6  $\mu$ l можно пренебречь влиянием внешнедиффузионного торможения на реакцию превращения метанола. В данной работе не рассмотрено и не учтено влияние внутридиффузионного торможения на указанную реакцию, так как мы не располагали кристаллитами оффретитов различных размеров.

Температурная зависимость активности оффретитов в реакции дегидратации метанола имеет экстремальный характер (рис. 2). Рассчитанные значения  $E_{\text{нак}}$  для реакции дегидратации метанола при ско-

рости гелия 40 мл/мин на ТМА-оффретите (450°), Н-оффретите (450°) и Н-оффретите (300°) приблизительно одинаковы и составляют 11,8 и 9 ккал/моль соответственно. Максимумам на кривых температурной зависимости активности отвечают разные температуры — 210°C, 243°C и 350°C для Н-оффретита (450°), Н-оффретита (300°) и ТМА-оффретита (450°) соответственно. Приблизительно в области этих температур и начинает падать селективность образования ДМЭ в случае Н-оффретита (450°) и ТМА-оффретита (450°) (рис. 3а, кривые 1 и 2), и в реакционной смеси появляются углеводородные компоненты. В них, в основном, содержатся пропилен и пропан (12 и 5 масс. %),

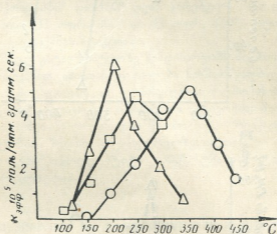


Рис. 2. Температурная зависимость  $k_{эфф}$  реакции дегидратации метанола в ДМЭ на ТМА-оффретите (450°) ○, Н-оффретите (450°) △ и на Н-оффретите (300°) □

соответственно, при 295° на Н-оффретите (450°)). Также имеются незначительные количества н-бутана и транс-бутена-2. Образование формальдегида наблюдается только при меньшей нагрузке катализатора ( $F_0/m = 240$  мл/мин. г). Выше 295°C на Н-оффретите (450°) образуется около 4 масс. % формальдегида. Следовые количества последнего наблюдаются выше 448°C на ТМА-оффретите (450°). Высокий выход ДМЭ на превращенный спирт (около 40 моль %, при  $V_{He} = 40$  мл/мин и при селективности 100%) достигается на Н-оффретите (450°) при 210°C и на ТМА-оффретите (450°) при 356°C (селективность 85%, рис. 3б).

По значениям  $k_{эфф}$  реакции дегидратации метанола для восходящих ветвей кривых температурной зависимости активности (рис. 2) исследованные цеолиты располагаются в следующий ряд: Н-оффретит (450°) > Н-оффретит (300°) > ТМА-оффретит (450°) > ТМА-оффретит (200°) (не активен).

С дегидроксилированием Н-оффретита (300°) активность в дегидратации метанола увеличивается (рис. 2), что, по-видимому, связано с симбатным увеличением числа и силы апротонных льюисовских центров в Н-оффретите (450°) [8, 10], а меньшую активность ТМА-оффретита (450°) можно объяснить существованием в нем слабых апротонных льюисовских центров [7].

Как известно [20, 21], для образования из метанола углеводов необходимо наличие в катализаторе слабых, а не сильных протонных центров. В сравнении с Н-оффретитом (300°) преимущественное образование углеводородных компонентов на Н-оффретите (450°) и ТМА-оффретите (450°) можно объяснить наличием в них именно сла-

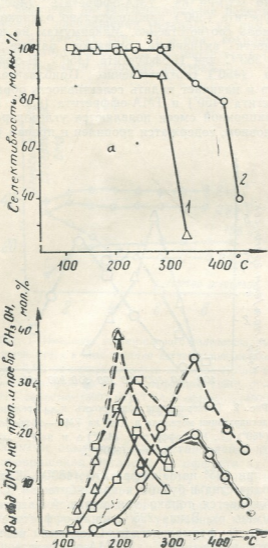


Рис. 3. Температурная зависимость селективности образования ДМЭ (а, кривые 1, 2, 3), выхода ДМЭ в пересчете на пропущенный метанол (б, сплошные линии) и превращенный метанол (б, пунктирные линии) на Н-оффретите (450°) ( $\Delta$ ), Н-оффретите (300°) ( $\square$ ) и ТМА-оффретите (450°) ( $\circ$ ); скорость гелия 40 мл/мин (а, б) Количество катализатора 0,05 г, 1,6  $\mu$ л метанола

бых протонных центров [7, 8, 10], но их сила, по-видимому, значительно меньше в Н-оффретите (450°), чем в ТМА-оффретите (450°) [7, 10].

## რ ე ზ ი ე მ ე

იმპულსური მიკროკატალიზური მეთოდით ჰელიუმის გარემოში შესწავლილია წინასწარ ეანგბადის არეში 200° და 450° ტემპერატურაზე გახურებული სინთეზური ტმა-ოფრეტიტის ( $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 5,9$ ) და მისი 49% ჩანაცვლების ხარისხის მქონე 300° და 450° დეამონირებული და დეჰიდროქსილირებული H-ოფრეტიტის (H ოფრ. 300° და H ოფრ. 450°) კატალიზური თვისებები მეთანოლის გარდაქმნის რეაქციაში.

რეაქცია აღნიშნულ კატალიზატორზე მიმდინარეობს ძირითადად დიმეთილეთერის (დმე) წარმოქმნით, ამასთანავე მიიღება ნახშირწყალბადები და დაჟქსვის პროდუქტები; მიუხედავად ამ უკანასკნელის წარმოქმნისა, ოფრეტიტის შესწავლილი ნიმუშები ამჟღავნებენ სტაბილურ აქტივობას; მათი შედარებითი აქტივობათა მწყრივი მეთანოლიდან დმე წარმოქმნის რეაქციაში, მიღებული K ეფექტ. მნიშვნელობათა შედარების საფუძველზე, ასეთია:

H-ოფრეტიტი 450° > H-ოფრეტიტი 300° > ტმა-ოფრეტიტი 450° > ტმა-ოფრეტიტი 200° არააქტიური.

G. V. TSITSISHVILI, TS. M. RAMISHVILI, M. K. CHARKVIANI

CATALYTIC PROPERTIES OF SYNTHETIC OFFRETITE IN THE  
REACTION OF METHANOL CONVERSION

## Summary

The catalytic properties of synthetic TMA-offretite (with the molar ratio  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 5,9$ ), preliminary heated at 200°C and 450°C (450°C TMA-offretite) and  $\text{NH}_4$ -offretite with the degree of exchange — 49%, deammoniated and dehydroxylated at 300°C and 450°C have been studied in helium flow using the pulsed microcatalytic method. It has been shown that the mentioned derivatives of offretite, except 200° TMA-offretite, dehydrate methanol in DME with 100% selectivity in the temperature range from 160 to 310°C on 450° TMA-offretite, from 121° to 210° on 450° H-offretite and from 113° to 300°C on 300° H-offretite. On the first two catalysts above 300°C and 243°C hydrocarbons are formed, mainly propylene and propane, their content is the greatest on 450° H-offretite, it makes 12 and 5 wt % at 295°C and, at velocity of He-40 ml/min, mass of the catalyst is 0,05g.

In spite of carbon formation during methanol dehydration offretites show stable activity and the relative series of their activity is: H-offretite 450° > H-offretite 300° > TMA-offretite 450° > TMA-offretite 200° inactive.

## ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита, М., изд. «Мир», 196, 1976.
2. Rubin M. K. German Patent P 1806154.6.16.10.1968.
3. Aiello R., Barrer R. M., Davies J. A., Kerr J. S. Trans. Far. Soc. 66.1610(1970)

4. Whyte T. E. J. R., Wu E. L., Kerr G. T., Venuto P. B. *J. Catal.* **20**, 88 (1971).
5. Jenkins E. E., U. S. A. Patent, 3578398, 11.05.1971.
6. Aiello R., Barrer R. M., J. Chem. Soc. A., 1470 (1970).
7. Wo E. L., Whyte T. E., Venuto P. B., *J. Catal.*, **21**, 384 (1971)
- 8 Mirodatos C., Abou-Kais A., Vedrine J. C., Barthomeuf D., *J. Chem. Soc. Far. Trans.* **1**, 741786 (1978).
9. Mirodatos C., Beaumont R., Barthomeuf D. C., *R. Acad. Sci. Paris*, **281**, Serie C, N 23, 959 (1975).
10. Mirodatos C., Barthomeuf D., *J. Catal.*, **57**, 136 (1979).
11. Chen N. J., Proceedings of the 5th Int. Congr. on Catalysis. J. W. Hightower, Ed. North-Holland, Amsterdam. 1973, 1343.
12. Dejaifve P., Auroux A., Gravelle P. C., Vedrine J. C., Gabelica Z., Derouane E. G., *J. Catal.*, **70** 123 (1981).
13. Seckiewicz S., *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim.* **27**, 629 (1979).
14. Seckiewicz S., *React. Kinet. Catal. let.*, **16**, 1, 11 (1981).
15. Seckiewicz S., *J. Chem. Soc. Far. Trans.* **1**, 77, N 2, 269 (1981).
16. Словецкая К. И., Винникова Т. С., Рубинштейн А. М., *Изв. АН СССР, сер. Химия*, № 6, 1395 (1971).
17. Basset D. W., Nabgood H. W., *J. Phys. Chem.* **64**, 769 (1960).
18. Ющенко В. В., Антипина Т. В. *Ж. физ. хим.*, № 2, 540 (1969).
19. Ющенко В. В. Автореферат кандидатской диссертации, М., изд. МГУ, 1970.
20. Топчиева К. В., Кубасов А. А., Тьонг Ван Дао, *Вестник МГУ, Химия*, **6**, 628 (1972).
21. Топчиева К. В., Хо Ши Тхоанг, Активность и физико-химические свойства высококремнистых цеолитов и цеолитсодержащих катализаторов, М., изд. МГУ, 95, 148, 1976.



УДК 543.544

В. Г. БЕРЕЗКИН, Т. Г. АНДРОНИКАШВИЛИ, Л. Я. ЛАПЕРАШВИЛИ  
Н. А. НАДИРАДЗЕ

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ГАЗА-НОСИТЕЛЯ НА ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕОЛИТА ТИПА NaY

В практике газовой хроматографии в качестве газа-носителя обычно используют инертные газы — гелий, аргон, азот. Реже применяются сравнительно более активные газы, такие как водяной пар и, в особенности, двуокись углерода. Установлено, что природа газа-носителя оказывает значительное влияние на характер разделения смесей. Так показано [1], что время вымывания бутана из хроматографической колонки, заполненной активированным углем при использовании в качестве газов-носителей соответственно гелия, аргона и азота снижается почти вдвое в указанной последовательности. Применение двуокиси углерода в роли газа-носителя при разделении смеси углеводородных газов приводит к более быстрому и полному их разделению на силикагеле, чем в потоке водорода и гелия [2]. В этом случае двуокись, по-видимому, дезактивирует силикагель и частично выполняет роль газа-вытеснителя. Подобное явление имеет место не только в газо-адсорбционной, но и в газо-жидкостной хроматографии. На примере хроматографирования длинноцепных жирных кислот и их метиловых эфиров на различных жидких фазах показано, что замена газа-носителя Ar на  $\text{CO}_2$  приводит к уменьшению времен удерживания элюируемых соединений и к получению более симметричных пиков на хроматограмме [3].

В нашем исследовании мы поставили себе целью изучить влияние различных газов-носителей на характер разделения модельной смеси углеводородных газов  $\text{C}_1$ — $\text{C}_4$  на таком полярном сорбенте, как цеолит NaY. В качестве газов-носителей были выбраны такие газы, как гелий, азот, аргон и двуокись углерода. Эксперименты выполнялись на хроматографе ЛХМ-8МД. Длина колонки 0,5 м, внутренний диаметр 3 мм. Колонка заполнялась цеолитом NaY зернением 15—30 меш, активированном при температуре 673 К в течение 4 часов. Температура нагрева колонки менялась в диапазоне 293—493 К, режим нагрева — изотермический. Детектор хроматографа работал по принципу измерения теплопроводности. Расход газа-носителя на всем протяжении эксперимента был постоянным и равнялся 50 мл/мин.

При температуре колонки 293 К в зависимости от природы газа-носителя шестикомпонентная смесь — метан-этан-этилен-пропан-пропилен-бутан — полностью разделяется только в случае газа-носителя — двуокиси углерода. В случае газа-носителя гелия — не элюируются пропилен и бутан; аргона — этилен, пропилен, бутан; азота — пропан, этилен, пропилен, бутан. Кроме того, при использовании в качестве газа-носителя двуокиси углерода не имеет места инверсия последовательности элюирования пропан-этилена и бутан-пропилена в зависимости от температуры нагрева хроматографической колонки, что вообще не характерно для цеолитов типа NaX или NaY, когда газами-

носителями служат гелий, азот, аргон [4]. По-видимому, это вызвано тем, что при низких температурах нагрева колонки приблизительно до 373 К двуокись углерода адсорбируется на порах цеолитов, экранирует катионы и, в целом, дезактивирует этот адсорбент. Величина удерживаемых объемов всех исследованных соединений на цеолите NaY, в котором элюирование осуществляется двуокисью углерода, значительно ниже, чем для других газов-носителей. При этом различие значительнее всего сказывается при сравнительно низких температурах нагрева колонки (табл. 1). Приблизительно при температуре нагрева колонки выше 353 К этот эффект более завуалирован. По всей вероятности, в этих температурных условиях двуокись углерода не так сильно адсорбируется на цеолитах, не вызывая их дезактивацию.

Таблица 1

Влияние природы газа-носителя на удерживаемые объемы (Vg) углеводородных газов C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>

Температура нагрева колонки (К)	Углеводородные газы	Удерживаемые объемы (Vg)			
		He	Ar	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
393	CH <sub>4</sub>	3,91	5,59	8,48	2,46
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	26,91	24,55	24,55	11,61
	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	195,50	206,46	—	79,24
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	301,30	—	—	46,47
	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	—	—	—	502,2
	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	—	—	—	944,14
373	CH <sub>4</sub>	2,10	1,76	1,75	1,23
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	8,28	5,96	7,18	4,38
	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	43,38	37,14	36,79	17,87
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	38,50	25,40	31,71	12,44
	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	361,44	183,78	233,89	85,85
	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	243,00	171,87	176,08	97,24
453	CH <sub>4</sub>	1,2	1,16	1,30	0,87
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2,40	1,88	2,17	1,74
	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	9,75	7,23	6,79	5,06
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	5,55	4,48	4,63	3,33
	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	30,15	23,86	24,58	16,92
	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	32,25	28,20	25,88	20,53

Качество разделения в газовой хроматографии, в особенности в газо-адсорбционной, определяется формой пика, его асимметричностью. Для газо-адсорбционной хроматографии характерна размытость тыла пика, что приводит к ухудшению разделения. Поэтому в газо-адсорбционной хроматографии стремятся подобрать такие адсорбенты, для которых имело бы место образование симметричных кривых разделения. Симметричность пиков хроматограммы определяется

по формуле  $\bar{V} = \frac{N_T}{N_\Phi}$  [5], где N<sub>T</sub> и N<sub>Ф</sub> — ширина тыла и фронта пика,

измеренная на половине его высоты.

В таблице 2 приведены значения коэффициентов асимметричности для углеводородных газов при различных температурах нагрева колонки.



Влияние природы газа-носителя на величину коэффициентов асимметричности ( $\bar{V}$ ) пиков различных углеводородных газов. Адсорбент — цеолит NaY

Температура колонки (К)	Углеводородные газы	Коэффициенты асимметричности ( $\bar{V}$ )			
		Газ-носитель			
		He	Ar	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
293	CH <sub>4</sub>	0,5	0,2	0,3	1
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,6	0,4	1,1	1
	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1,9	0,9	—	0,8
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1,9	—	—	0,6
	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	—	—	—	0,9
	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	—	—	—	1,1
373	CH <sub>4</sub>	0,6	0,5	0,7	0,8
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,33	0,7	0,4	0,8
	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,8	0,5	0,5	0,7
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,5	0,6	0,5	0,8
	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	1,2	0,8	0,9	0,8
	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,5	0,7	0,8	0,8

Как видно из табличных данных, наиболее симметричные пики получаются в том случае, когда в качестве газа-носителя используется двуокись углерода, по-видимому, этот газ одновременно играет как роль газа-носителя, так и вытеснителя.

Таблица 3

Влияние природы газа-носителя на ВЭТТ (мм) углеводородных газов C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>. Адсорбент — цеолит NaY

Температура нагрева колонки (К)	Углеводородные газы	Величины ВЭТТ			
		Газ-носитель			
		He	Ar	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
293	CH <sub>4</sub>	6,25	2,78	6,03	2,25
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1,00	1,46	1,00	0,77
	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,50	0,62	—	0,22
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,65	—	—	0,28
	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	—	—	—	1,56
	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	—	—	—	1,30
373	CH <sub>4</sub>	5,55	2,44	5,68	1,01
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2,25	7,99	2,13	1,45
	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	4,80	6,99	2,74	2,69
	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	2,60	5,27	3,68	1,48
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	4,21	2,93	2,25	2,21
	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	3,25	4,87	6,03	2,63

Эффективность хроматографической колонки определяется высотой, эквивалентной теоретической тарелке, расчет которой производился из хроматограмм [6]. Как видно из табл. 3, наиболее эффективна та колонка, в которой в качестве газа-носителя применялась двуокись углерода. Это связано с тем, что при использовании двуокиси углерода в качестве газа-носителя получаются более симметричные и узкие пики хроматограмм, чем когда газами-носителями служат гелий, азот, аргон.

Таким образом, применение такого газа-носителя, как двуокись углерода, положительно влияет на характер разделения модельной

смеси углеводородных газов, по сравнению с гелием, азотом, аргоном сокращает время анализа, делает пики хроматограмм более симметричными, позволяет проводить разделение при более низких температурах нагрева колонки; при этом достигается более четкое разделение многокомпонентных смесей.

Институт органической и  
физической химии им.

П. Г. Меликишвили АН ГССР

Поступило 29.11.1982

3. ბარიოზინი, თ. ანდრონიკაშვილი, ლ. ლაფრაშვილი, ნ. ნადირაძე

აირ-მატარებლის ბუნების გავლენა NaY ტიპის ცეოლითის ქრომატოგრაფიულ თვისებებზე

რეზიუმე

C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub> ნახშირწყალბადური აირების დაყოფის მაგალითზე შესწავლილია სხვადასხვა აირმატარებლის გავლენა NaY ტიპის ცეოლითის ქრომატოგრაფიულ თვისებებზე.

აირმატარებლად გამოყენებული იყო ჰელიუმი, აზოტი, არგონი და ნახშირის დიოქსიდი.

ნახვევებია, რომ ნახშირის დიოქსიდის გამოყენება დადებითად მოქმედებს ნახშირწყალბადების დაყოფის ხარისხზე: ამცირებს ანალიზის ხანგრძლივობას და ქრომატოგრაფიული სვეტის გახურების ტემპერატურას. ამ შემთხვევაში ქრომატოგრაფიული პიკები მნიშვნელოვნად სიმეტრიულ ხასიათს ატარებენ.

V. G. BEREZKIN, T. G. ANDRONIKASHVILI, L. Ya. LAPERASHVILI,  
N. A. NADIRADZE

## THE EFFECT OF GAS-CARRIER NATURE ON CHROMATOGRAPHIC QUALITIES OF NaY TYPE ZEOLITE

### Summary

The effect of different gas-carriers on the separation character of model-mixture of hydrocarbon gases C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub> on NaY zeolite was studied.

Helium, nitrogen, argon and carbonic acid were used as gas-carriers.

It is shown, that the use of carbonic acid reduces time of analysis, makes the peaks of chromatographs more symmetric and permits to carry the separation at the lower temperatures of column heat.

### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Greene S. A., Roy H. E. Anal. Chem, 29, 569, (1957).
2. Вяхирев Д. А., Брук А. И. ЖФХ, 33, 6, 1309, (1959).
3. Karmen A., McCaffrey I., Bouman R. L. Nature, 193, 04815, 575, (1962).
4. Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г. Успехи хроматографии, М., изд. «Наука», 226, (1972).
5. Гольберт К. А., Вигдергауз Н. С. Курс газовой хроматографии, М., изд. «Химия», 106, (1974).
6. Вигдергауз М. С. Расчеты в газовой хроматографии, М., изд. «Химия», 30, (1978).



## ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 662.73+541.22

Н. Д. КАЛАНДАДЗЕ, И. Г. БЕРИКАШВИЛИ, С. А. КИПШИДЗЕ

### ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕЙСТВИЯ ПИРОЛЮЗИТА НА СЕРУ ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ УГЛЯ

Изучение многообразия форм включений сернистых соединений в угольной массе показало, что в большинстве наиболее ценных в практическом отношении углей преобладает тонкодисперсная форма пиритных включений [1—3]. Это обстоятельство объясняет малую эффективность механических способов обогащения углей, как существенного средства снижения сернистости и выдвигает на первый план физико-химические методы воздействия.

Значительное число работ посвящено изучению возможности обессеривания угля с применением так называемого метода добавок. При этом предполагалось наличие каталитического действия добавок на процесс химических превращений сернистых соединений угля. В виде добавок к углю использовались различные неорганические и органические вещества [3—6].

Задача настоящей работы заключалась в изучении возможности применения кислородных соединений марганца в качестве обессеривающих добавок к высокосернистым углям. В этом направлении и проведено исследование действия добавки пиролюзита на поведение серы при низкотемпературной термической обработке угля в окислительной среде.

Для исследования были взяты высокосернистые угли: бурый уголь Подмосковского угольного бассейна и каменный уголь марки «К» Донецкого угольного бассейна. В виде добавки применялся концентрат природного пиролюзита Чиатурского месторождения (содержание, %:  $Mn_{общ}$  — 59,76,  $MnO_2$  — 87,00).

Эксперименты осуществлялись в лабораторных условиях: измельченный до  $-0,1$  мм уголь, небольшая навеска, тонкий слой шихты, хорошее смешение реагентов. Количество добавляемого пиролюзита определялось из расчета стехиометрического отношения марганца к сере в сульфате марганца. Смешение угля и пиролюзита осуществлялось в шаровой мельнице, где одновременно производилось и измельчение. Процесс термообработки шихты проводился в изотермических условиях в стационарной трубчатой печи при слабом потоке воздуха. Регулировка температуры осуществлялась автоматически при помощи электронного потенциометра и автотрансформатора. Отходящие газы отсасывались насосом и пропускались через поглотители с подщелоченной водой для улавливания окислов серы. После термообработки шихта промывалась водой до отрицательной реакции на ион  $SO_4^{2-}$ . Результаты исследования представлены в табл. 2,3.

В исследуемых пробах углей (табл. 1) сера в основном представлена в виде пирита. Она составляет более 70% от общей серы угля. Сульфатная сера является наименее существенным слагаемым от общей сернистости. Содержание органической серы в угле, вычисленное по разности между общей и суммой серы пиритной и сульфатной, не



Характеристика проб угля, %

Наименование	Месторождение	
	Подмосковное	Донецкое
Влажность, $W^a$	11,04	8,00
Зольность, $A^c$	36,40	20,33
Выход летучих веществ, $V^c$	33,7	11,3
Содержание серы, $S^c_{\text{общ}}$	5,36	3,08
в том числе:		
пиритной, $S^c_n$	3,83	2,20
сульфатной, $S^c_s$	0,77	0,20
органической, $S^c_{\text{орг}}$	0,78	0,73

превышает 0,8%. Следовательно, основной формой, определяющей снижение сернистости угля, является пиритная сера.

Из анализа полученных результатов следует, что при термообработке угля температурный фактор имеет особо важное значение. По ходу исследования выявлено, что ниже  $300^\circ$  удаление серы из угля идет очень медленно и составляет небольшую величину. С увеличением температуры интенсивность обессеривания значительно возрастает. При  $380^\circ$  за 5 минут удаляется более половины общей серы угля (табл. 2). Однако при термообработке угля в условиях более высоких температур одновременно с увеличением скорости обессеривания наблюдается активация окисления и угорания угольного вещества. Поэтому были испытаны температурные режимы в пределах  $320-380^\circ$ .

Таблица 2

Зависимость содержания серы от условий термообработки угля (отношение в шихте  $Mn : S = 1 : 1$ )

Уголь	Температура, $^\circ C$	Время, мин	Содержание в продукте $S^c_{\text{общ}}$ , %	Степень удаления серы, %
Подмосковный	320	15	3,15	55,5
"	"	30	2,70	64,5
"	"	45	1,54	82,2
"	340	15	2,37	66,2
"	"	30	2,18	71,4
"	"	45	1,36	83,7
"	380	5	3,19	54,0
"	"	20	2,28	74,0
"	"	30	2,01	76,3
"	"	45	1,07	87,0
Донецкий	360	15	1,09	57,9
"	"	30	0,89	68,6
"	"	45	0,79	78,0

Добавление пиролюзита при термообработке угля приводит к получению менее сернистого продукта. Однако при более детальном рассмотрении всех приведенных данных (табл. 3) оказалось, что внесением пиролюзита происходит разбавление шихты минеральной частью. Следовательно, становится очевидным, что снижение сернистости термообработанного угля не связано с каталитическим действием пиролюзита.

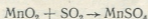
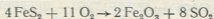
Анализ распределения серы в продуктах термообработки угля (табл. 3) указывает на высокую серопоглощающую способность пиролюзита. При этом решающее значение имеет количественное соотношение марганца к сере в шихте. Чем больше это соотношение, тем ниже выделение серы в газовую фазу. При термообработке угля без добавки пиролюзита в газовую фазу выделяется до 70% исходной серы, а при термообработке шихты, где соотношение  $Mn : S = 1 : 1$ , вы-

Т а б л и ц а 3

Распределение серы в продуктах термообработки угля (уголь подмосковный, температура — 380°, продолжительность — 45 мин)

Отношение в шихте $Mn : S$	Содержание серы в шихте $S_{\text{общ}}, \%$			Распределение серы, $\%$ от $S$ исходной		
	до термообработки	после термообработки	после промывки	Газовая фаза	Промывные воды	твердая фаза
без добавки	5,36	2,72	—	70,0	—	29,2
"	"	—	1,44	70,0	15,3	14,7
"	"	—	1,37	69,0	15,7	14,0
0,5 : 1	4,99	3,47	—	58,0	—	41,8
"	"	—	1,21	57,0	29,6	13,6
"	"	—	1,30	58,0	28,5	13,9
1 : 1	4,67	4,75	—	33,0	—	66,5
"	"	—	1,07	32,0	54,5	12,9
"	"	—	1,12	32,0	56,0	11,0

деление серы в газовую фазу снижается до 32% и, наоборот, водорастворимая форма серы увеличивается до 56%, т. е. около половины серы переходит в растворимый сульфат. Следовательно, можно предположить, что происходит прямая сульфатизация двуокиси марганца продуктом окисления пирита — сернистым ангидридом:



Из всего вышесказанного следует, что применение пиролюзита в виде добавки при низкотемпературной обработке высокосернистого угля в окислительной среде не производит какого-либо значительного каталитического действия на процесс обессеривания. Можно предположить, что происходит прямое взаимодействие двуокиси марганца с продуктом окисления пирита — сернистым ангидридом с образованием сульфата марганца.

Институт неорганической химии  
и электрохимии АН ГССР

Поступило 15.06.1982

Б. კალანდანი, ი. ბერიკაშვილი, ს. ჟივობიძე

პროფესორის გოგიტაშვილის მოქმედების გამოკვლევას ნახშირბადის  
თერმული დამუშავებისას

რეზიუმე

განხილულია მაღალტემპერატურული ნახშირბადის თერმული მეთოდით დამუშავების პირობებში პროფესორის დანამატის გავლენა გოგიტაშვილზე.

გამოკვლეულია, რომ პიროლუზიტის დანამატი არ ახდენს რამდენადმე მნიშვნელოვან კატალიზურ მოქმედებას გოგირდნაერთების გარდაქმნაზე ნახშირბების დამქანგველ არეში დაბალტემპერატურული თერმული დამუშავებისას მანგანუმის ორჯანგი ურთიერთქმედებს პიროიტის დაქანგვის შედეგად წარმოქმნილ გოგირდოვან აირთან მანგანუმის სულფატის წარმოქმნით და ამით მცირდება გოგირდის გადასვლა აირად ფაზაში.

N. D. KALANDÁDZE, I. G. BERIKASHVILI, S. A. KIPSHIDZE

## THE INVESTIGATION OF PYROLUSITE EFFECT OF SULPHUR AT THERMOTREATMENT OF COAL

### Summary

The possibility of sulphur reduction of coal by addition method has been uninvestigated. The effect of pyrolusite on the behavior of sulphur at a low-temperature thermal treatment of highsulphur coal in oxidation medium has been studied. The thermotreatment of coal went on under  $320^{\circ}$ — $380^{\circ}$  with the following water-washing. The results of investigation revealed that manganese dioxide usage as the addition, while thermal treatment of coal in oxidation medium makes no considerable catalytic effect upon sulphur removal.

Manganese dioxide presence favors the reduction of sulphur in gas phase. The formation of manganese sulphate is due to interaction of manganese dioxide with the product of pirite oxidation by sulphurous-acid anhydride.

### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Аронов С. Г., Нестеренко Л. Л. Химия твердых горючих ископаемых, Харьков, изд. ХГУ, 128, (1961).
2. Зарубин А. С. Кокс и химия, 7,7 (1963).
3. Юровский А. З. Сера каменных углей, М., изд. АН СССР, 7, (1960).
4. Медведев К. П., Петрольская В. М., Никитина К. А. Кокс и химия, 8, 15 (1958).
5. Given P. H., Jones J. R. Fuel 44, 2, 151 (1966).
6. Бруер Г. Г., Казаков Е. И., Кудрявцев В. С. Химия твердого топлива, 3, 55 (1980).



УДК 628.477.6

З. С. БАРДАЧИДЗЕ, М. В. ЧАГУНАВА, М. А. ЧАВЧАНИДЗЕ

## ПЕРЕРАБОТКА ОТРАБОТАННЫХ ТРАВИЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

В работах, проведенных по переработке отработанных травильных растворов (ОТР) [1—4], рассмотрены различные варианты технологических схем, основанные на известковом, аммиачном и известково-аммиачном методах нейтрализации. Среди внедренных методов преимущество имеет аммиачный метод переработки ОТР, среди перспективных — известково-аммиачный метод [6]. Однако выбор того или иного метода переработки ОТР должен осуществляться для каждого конкретного производства на основе учета местных условий переработки и утилизации ценных компонентов.

В данной работе изучена очистка и рекуперация ОТР Руставского металлургического завода аммиачным методом. Предложена схема переработки этих растворов в коксохимическом цехе того же завода, с использованием аммиачной воды отделения сульфата аммония. Полученный в результате очистки раствор сульфата аммония направляется на сатурационную установку взамен использованной аммиачной воды.

Объектом исследования служили отработанные травильные растворы труболовильного цеха РМЗ, химический состав которых следующий: серная кислота — 77,22 г/л,  $Fe^{2+}$  — 67,5 г/л,  $Fe^{3+}$  — 5,03 г/л.

Нейтрализацию и очистку ОТР проводили 22%-ным раствором аммиака в термостатированном стакане при постоянном перемешивании и аэрации до определенных значений рН. рН суспензии измеряли с помощью рН-метра ЛПУ—01. Полученные в результате нейтрализации осадки отделяли от раствора на воронке Бюхнера, определяли параметры фильтрации. Анализ ОТР, фильтратов и осадков проводили по известной методике [5].

Процесс очистки ОТР от железа включает нейтрализацию свободной кислоты и осаждения  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  ионов.

Известно, что рН образования гидратов металлов зависит от концентрации последних; с возрастанием концентрации соли рН образования гидратов понижается, однако с изменением состава раствора трудно предсказать значение рН. Поэтому для исследования состояния соединений железа в процессе очистки изучена зависимость степени осаждения и рН образования гидратов от количества осадителя.

Результаты нейтрализации ОТР аммиачной водой представлены на рис. 1.

Первый скачок на кривой 2 при рН 6,5 соответствует нейтрализации свободной кислоты (8 мл  $NH_4OH$ ), гидроокись железа осаждается при рН = 3, а гидрозакись железа начинает осаждаться при рН = 7. Второй изгиб на кривой соответствует окончанию осаждения  $Fe(OH)_2$  (20 мл  $NH_4OH$ ). Дальнейшее добавление осадителя незначительно меняет рН из-за буферного действия аммонийных соединений.

Осаждение железа практически начинается (кривая 2) только после нейтрализации свободной кислоты ОТР, а следующие порции

осадителя количественно осаждают железо, чему соответствует прямолинейный участок на кривой 2. При  $\text{pH} = 8,8$  степень осаждения  $\text{Fe}^{\text{общ}}$  составляет 99,8%.

Несмотря на то, что ионы железа как двухвалентные, так и трехвалентные, почти полностью переходят в гидраты, степень очистки ОТР не превышает 95%.

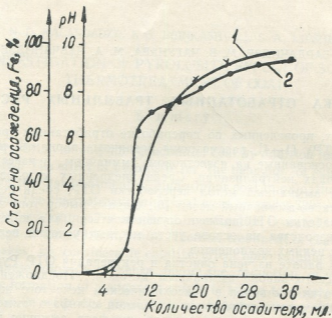


Рис. 1. Зависимость степени осаждения  $\text{Fe}$  (1) и  $\text{pH}$  раствора (2) от количества осадителя

Основная часть железа травильных растворов в двухвалентной форме, которая при нейтрализации образует коллоидный гидрат, свободно проходящий через фильтр. Поэтому для полной очистки растворов от  $\text{Fe}^{2+}$  необходимо предварительное окисление соли двухвалентного железа, т. к. осадок гидроксида трехвалентного железа в любой форме легко фильтруется и промывается.

При окислении гидроксида двухвалентного железа могут образоваться разные продукты: гетит, гематит, магнетит и др. Более уплотненный осадок, который легко отделяется, получается при образовании магнетита.

Для выбора оптимального режима образования магнетита нами была исследована зависимость степени окисления железа от  $\text{pH}$  и температуры раствора. Результаты исследования представлены на рис. 2.

Окисление  $\text{Fe}^{2+}$  ОТР производили кислородом воздуха при разных величинах  $\text{pH}$ . Как видно из рис. 2 (кривая 1), процесс окисления практически имеет место в нейтральной среде. В условиях одинакового расхода воздуха при  $\text{pH} = 8,3$ – $8,5$ , в интервале температур  $20$ – $50^\circ\text{C}$  в течение часа степень окисления ( $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{\text{общ}}$ ) практически не меняется и достигает  $0,65$ – $0,7$ .

Таким образом, для полной очистки ОТР и образования магнетита, необходимо сначала обработать раствор аммиачной водой при перемешивании до  $\text{pH} = 6$ – $6,8$  с одновременной аэрацией воздухом в течение  $40$ – $60$  мин для частичного окисления двухвалентного железа, а затем повысить  $\text{pH}$  до  $8,6$ – $8,9$  при температуре  $50^\circ$  до полного осаждения железа.

После отделения магнетитового шлама остается жидкая фаза, которая содержит  $165$ – $169$  г/л сульфата аммония с  $\text{pH} = 6$ – $7$ . Про-



мытый и высушенный осадок имеет следующий состав (%):  $Fe^{обш}$  — 64%,  $Fe^{2+}$  — 6,5%.

На основании проведенных исследований разработана технологическая схема переработки ОТР аммиачным методом (рис. 3).

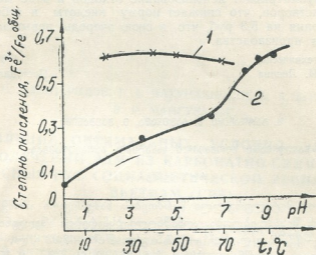


Рис. 2. Зависимость степени окисления железа от pH (1) температуры ОТР (2)

ОТР из трубоволоочильного цеха подается в приемный бак 1, откуда через промывной скруббер 2 поступает в реактор 3. В реакторе из сборника дозируется аммиачная вода и подается сжатый воздух. Образовавшаяся пульпа поступает в отстойник 4, осветленный раствор через фильтр-нейтрализатор 5, 6 подается на сатураторную установку, а магнетитовый шлам — на фильтрпресс 7, где промывается и направляется на сушку.

На основе расчетов материального и теплового балансов сатура-

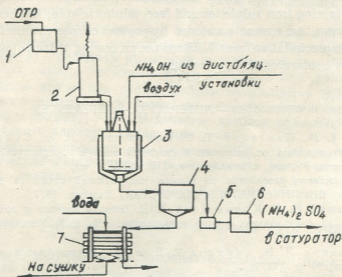


Рис. 3. Схема очистки ОТР: 1—напорный бак для ОТР; 2—промывной скруббер для воздуха; 3—реактор; 4—отстойник; 5—фильтр для раствора; 6—сборник-нейтрализатор; 7—фильтрпресс

тора установлено, что добавление сульфатных растворов из ОТР практически не меняет тепловой режим установки.

Как известно, в себестоимости сульфата аммония основная доля принадлежит сырью — аммиаку и серной кислоте. Предложенная нами схема предусматривает использование отходов в виде магнетита и сульфатных растворов, что снижает норму кислоты и себестоимость сульфата аммония на 5,3 руб, что, в свою очередь, повышает уровень рентабельности производства.

Грузинский политехнический институт им. В. И. Ленина

Поступило 31.05.1982

ზ. ბარდაჩიძე, მ. ჩაგუნავა, მ. შავჩანიძე

ნამუშევარი ამომავალი ხსნარების გადამუშავება

რეზიუმე

შესწავლილია მეტალურგიული წარმოების ნამუშევარი ამომქმელი ხსნარების გაწმენდის შესაძლებლობა. აღნიშნული ხსნარების შედგენილობა შემდეგია:  $H_2SO_4$  — 77,22 გ/ლ,  $Fe^{2+}$  — 67,5 გ/ლ,  $Fe^{3+}$  — 5,03 გ/ლ.

დამუშავებულია აღნიშნული ხსნარების რეკუპერაციის ტექნოლოგიური სქემა კომბინირებული ამონიუმის სულფატის წარმოებასთან კოკსის აირის ბაზზე. რეკომენდებული ტექნოლოგიური სქემის განხორციელების შედეგად თანაური პროდუქტის სახით მიიღება მაგნეტიტი.

Z. S. BARDACHIDZE, M. V. CHAGUNAVA, M. A. CHAVCHANIDZE

## PROCESSING OF WASTE ETCHING SOLUTIONS

### Summary

The process of purification and recuperation of waste etching solutions (WES) containing iron sulphates and free sulphuric acid, has been studied.

It is shown that ammonia water of by-product of coke-chemical shop can be used for iron precipitation from WES and the processing of the obtained sulphate solutions on a saturator of the same shop.

### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Левин Г. М., Пантелют Г. С., Вайнштейн И. А., Супрун Ю. М. Защита водоемов от загрязнений сточными водами предприятий черной металлургии, М., изд. «Металлургия», 215, 1978.
2. Каталог основных разработок по защите окружающей среды в черной металлургии, ВНИПЧИЕРМЕТЭНЕРГООЧИСТКА. Харьков, 1977.
3. Вайнштейн И. А., Кленышева Л. Д. Очистка водного и воздушного бассейнов на предприятиях черной металлургии. М., изд. «Металлургия», 1, 143, 1972.
4. Нестеренко Л. В., Гардина Т. В. и др. Водоснабжение и санитарная техника, 9, 9, (1979).
5. Ляликов Ю. С., Сакунов В. И., Ткаченко Н. С. Анализ железных и марганцевых руд, М., Металлургиздат, 91, 1954.
6. Коненко Л. И., Кленышева Л. Д., Бойчук Е. А., Широкова Л. Г. Защита окружающей среды от выбросов предприятий черной металлургии, М., изд. «Металлургия», 28, 1981.



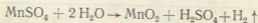
УДК 611.871

Л. Н. ДЖАПАРИДЗЕ, Т. А. ЧАХУНАШВИЛИ, Э. А. БОГДАНОВ,  
В. Р. МАЙСУРАДЗЕ

## УСТАНОВЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ЭЛЕКТРОЛИЗА ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ЭДМ ИЗ КАРБОНАТНО-СИЛИКАТНОЙ И ОКИСНЫХ РУД СОЦИАЛИСТИЧЕСКОЙ РЕСПУБЛИКИ ВЬЕТНАМ (СРВ)

Из различных методов получения искусственной двуокиси марганца для гальванических элементов марганцево-цинковой (МЦ) системы наибольший интерес представляет электрохимический, основанный на электролизе горячего (85—95°) подкисленного раствора сернокислого марганца.

При электролизе на аноде происходит окисление  $Mn^{2+}$ -ионов с образованием твердого компактного осадка  $MnO_2$ , а на катоде выделяется водород. Суммарная реакция процесса:



Получаемая таким образом двуокись марганца, известная в литературе под названием крупнокристаллической электролитической двуокиси марганца или ЭДМ (в отличие от высокодисперсной мелкокристаллической электрохимической двуокиси марганца, получаемой при комнатной температуре), обладает в элементах большей электрохимической активностью, чем другие сорта  $MnO_2$ .

Преимущество ЭДМ становится особенно заметным при применении ее в МЦ элементах со щелочным электролитом. При замене в щелочных элементах природной руды электролитической двуокисью марганца удельная емкость элементов увеличивается в 2—3 раза.

В настоящее время при промышленном производстве ЭДМ в качестве анодного материала, в основном, находят применение сплавы свинца, уголь и графит [1—3]. В качестве катодов применяют также, в основном, свинец или графитированные угли.

Для реализации процесса производства ЭДМ в СРВ мы рекомендовали в качестве анода применять титан, а в качестве катодного материала — свинец.

### Получение ЭДМ из карбонатно-силикатной руды М-23а

Электролит, полученный из карбонатно-силикатной руды М-23а, содержал ~ 45 г/л  $Mn$  и следы железа — наиболее вредной примеси.

Исходный раствор перед электролизом подкислялся серной кислотой до содержания 15 г/л свободной серной кислоты. Электролиз проводился прерывисто с продолжительностью каждого цикла от 7 до 12 часов. Смена отработанного электролита производилась через каждые 6—7 часов.

При проведении электролиза придерживались режима, приведенного в табл. 1.

Таблица 1

Режим электролиза

Начальный состав раствора, г/л	Суммарная продолжит. электролиза, ч	Анодная плотность тока, А/м <sup>2</sup>	Катодная плотность тока, А/м <sup>2</sup>	Сила тока, А	Температура электролита, °С
123г/лMnSO <sub>4</sub> + 15г/л H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	73	100	200	1.4	95—98

В этих условиях электролиз протекал с небольшими колебаниями напряжения, что вполне допустимо (принимая во внимание прерывистость электролиза). Как видно из таблицы 2, напряжение на ванне в среднем составляло 2,4 В и колебалось от 2,3 до 2,6 В. Следует ожидать, что в случае непрерывного электролиза и непрерывной нейтрализации электролита колебания напряжения будут проявляться в еще меньшей степени.

Таблица 2

Показатели электролиза при получении ЭДМ из карбонатно-силикатной руды М-23а

Напряжение на ванне, В			Масса промытого и высушенного продукта, г	Выход ЭДМ по току, %	Выход MnO <sub>2</sub> по току, %	Расход электроэнергии, кВтч/кг
мин	макс.	ср				
2,3	2,6	2,4	166	100	92,3	1,45

Двуокись марганца осаждалась на анодах ровным слоем, не замечалось ее отслаивания.

В табл. 3 дается химический состав полученной двуокиси марганца, которая по всем показателям соответствует нормам ОСТА.

Таблица 3

Химический состав ЭДМ (в %)

MnO <sub>2</sub> окс.	Mn <sub>общ.</sub>	Fe	Влага	Pb
90,5	59,5	0,01	2,6	0,07

В таблице 4 приведены данные по электрохимической активности ЭДМ, полученной из растворов, приготовленных на основе карбонатно-силикатной руды.

Таблица 4

Разрядные характеристики элементов 336 (непрерывный режим разряда)

ЭДС, В	Начальное напряжение, В	Продолжительность разряда, мин	Емкость, А. ч	Примечание
1,84	1,63	240	1,09	Разряд проводился на К = 3,330м до конечного напряжения V = 0,67В

Из таблицы 4 видно, что электрохимическая активность двуокиси марганца в элементах также высокая и составляет 1,09 А·ч при непрерывном разряде на 3,33 Ом, что почти на 50% превышает норму ТУ (0,75 А·ч).

Получение ЭДМ из окисной руды М—286 (СРВ).

Состав рабочего электролита, полученного выщелачиванием восстановленной углем окисной руды М-286, после очистки приводится в таблице 5.

Таблица 5  
Состав электролита после очистки (г/л)

Mn	Fe	Ca	Mg	Si
48,4	0,003	0,22	0,12	не обнаружено

Как видно из этой таблицы, содержание в электролите наиболее вредной примеси — железа было в 10 раз меньше предельного значения, допустимого при электролизе (0,03 г/л).

Электролиз проводился так же, как и для раствора из карбонатно-силикатной руды.

Таблица 6  
Данные по режиму электролиза

Начальный состав раствора, г/л	Суммарная продолжит. электролиза, ч	Анодная плотность тока, А/м <sup>2</sup>	Катодная плотность тока, А/м <sup>2</sup>	Сила тока, А	Температура электролита, °С
130MnSO <sub>4</sub> + +15H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	73	100	200	1,4	95—97

В таблице 6 приводятся данные по режиму электролиза.

При этом режиме электролиз протекал стабильно. Напряжение на ванне было 2,3—2,8 В (табл. 7), что объясняется тем же, что и колебания напряжения для электролита из руды М-23А. Осадок ЭДМ хорошо адгезировал к титановым анодам, отслаивания продукта не наблюдалось.

Таблица 7  
Показатели электролиза при получении ЭДМ из окисной руды М-286

Напряжение на ванне, В			Масса промытого и высушенного продукта, г	Выход ЭДМ по току, %	Выход MnO <sub>2</sub> по току, %	Расход электроэнергии, кВтч/кг
мин	макс.	ср				
2,3	2,8	2,5	158,0	95	85,7	1,6

Выход ЭДМ по току и удельный расход электроэнергии были в пределах нормы (см. табл. 6).

Промывание порошка ЭДМ проводили в фарфоровых стаканах горячей дистиллированной водой, рН водной вытяжки доводили до 4—5.

Расход промывки составлял 15—18 л на 1 кг ЭДМ. Химический анализ двуокиси марганца, полученной из окисной руды М-286, приводится в таблице 8.

Таблица 8  
Химический состав полученной ЭДМ (%)

MnO <sub>2</sub> окс.	MnO общ.	Влага	Fe	Pb
90,2	57,3	2,1	0,01	0,02

Как видно из этой таблицы, полученная ЭДМ по своему химическому составу удовлетворяет требованиям технических условий. На основе этой двуокиси марганца по стандартной рецептуре были изготовлены опытные образцы марганцево-цинковых элементов № 336 (КВ), которые были испытаны при непрерывном режиме разряда на внешнее сопротивление 3,330 м (фонарный режим, табл. 9).

Т а б л и ц а 9

Разрядные характеристики элементов 336 (непрерывный режим разряда)

ЭДС, В	Начальное напряжение, В	Продолжит. разряда, мин	Емкость А. ч	Примечание
1,85	1,62	250	1,11	Разряд проводился на R=3,330м до кон. напр.

В таблице 9 приведены усредненные разрядные характеристики для 10 элементов. Как видно из этой таблицы, полученная двуокись марганца характеризуется высокой электрохимической активностью.

На основании изучения влияния различных факторов на активно-пассивное состояние титановых анодов, на показатели электролиза, состав и электрохимическую активность получаемого продукта предложен с учетом экономики процесса следующий оптимальный режим ведения электролиза, при котором практически не наблюдается пассивация титановых анодов и получается продукт высокой электрохимической активности:

Состав раствора 100 — 130 г/л  $MnSO_4$  + 20 — 25 г/л  $H_2SO_4$   
 плотность анодного тока — 100 А/м<sup>2</sup>, плотность катодного тока 200—300 А/м<sup>2</sup>, температура электролиза 93—97°С. Аноды титановые, катоды свинцовые. Перед электролизом титановые аноды активируются катодным током плотности 50—100 А/м<sup>2</sup> в течение 10—25 минут.

Институт неорганической химии  
и электрохимии АН ГССР

Поступило 04.02.1982

ლ. ჯაფარიძე, თ. ჩახუნავაძე, ე. გომჯანოვი, ვ. მაისურაძე

ვიანახვის სოციალისტური რესპუბლიკის (სსრ) სილიკოკარბონატული და  
დათანაული მადნებიდან მანგანუმის ელექტროლიზური ორფენის მიღების  
ოპტიმალური პირობების დადგენა

რ ე ზ ი უ მ ე

შესწავლილია ვსრ სილიკოკარბონატული და დათანული მადნებიდან მანგანუმის ელექტროლიზური ორფენის მისაღებად ელექტროლიზის პირობები. ელექტროლიტი შეიცავდა 125 გრ/ლ მანგანუმის სულფატს და 25 გრ/ლ გოგირდმჟავას. ანოდური დენის სიმკვრივე შეადგენს — 100 ა/მ<sup>2</sup>, კათოდური — 200 ა/მ<sup>2</sup>. ანოდი—ტიტანი, კათოდი—ტყვია. ელექტროლიზის ტემპერატურა 95—98°. აღნიშნულ პირობებში ელექტროლიზი მიმდინარეობდა მცირე ძაბვის ვარდნით, 3,3 ვოლტიდან 2,6 ვოლტამდე.  $MnO_2$ -ის დენით გამოსავალი შეადგენს 85,7—92,3%.

მიღებული მანგანუმის ორფენი თავისი შედეგით პასუხობს არსებულ დარგობრივ სტანდარტს. ოქსალატური  $MnO_2$ -ის შემცველობა შეადგენს 90,5%.

სტანდარტული რეცეპტურის მიხედვით მიღებული ორჟანგის საფუძველზე დამზადებულია თუთია — მანგანუმის ელემენტების (№ 336) საცდელი ნიმუშები. ნიმუშების გამოცდამ გვიჩვენა ორჟანგის მაღალი ელექტროქიმიური აქტივობა, რომელიც შეადგენს 1,09—1,11 ამპ. საათს, რაც თითქმის 50%-ით აღემატება ტექნიკური პირობებით გათვალისწინებულ ნორმას.

L. M. JAPARIDZE, T. A. CHAKHUNASHVILI, E. A. BOGDANOV,  
V. R. MAISURADZE.

## DETERMINATION OF OPTIMUM CONDITIONS FOR ELECTROLYSIS WHEN EMD IS OBTAINED FROM CARBONATE- SILICATE AND OXIDE ORES OF SRV

### Summary

The conditions of electrolysis and properties of EMD obtained from carbonate-silicate and oxide ores of SRV have been studied. Titanium is used as anode and lead as a cathode.

It is found that electrolysis of solution obtained from carbonate-silicate ore M-23A as well as from oxide ore M-286 proceeds in a stable way. The voltage on the bath does not exceed 2.6V. Current efficiency of  $MnO_2$  is 85.7—92.3%. The consumption of electric energy is 1.45—1.6 whr/kg. The composition of the product completely corresponds to the All-Union Standard. The obtained manganese dioxide is characterized by high electrochemical activity:

### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Фиошин М. Я. Успехи в области электросинтеза неорганических соединений, М., изд. «Химия», 1974.
2. Takahasi K., Kozawa A. J. Electrochem. Soc. Japan, 37, 57, (1969).
3. Schicher E., Hoffmann R. W. Chem. Eng. 61, 152 (1955).



## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 665.61.617

Л. Д. МЕЛИКАДЗЕ, Б. Г. КУПРАШВИЛИ, Г. Ш. БАХТУРИДZE

### СЕТЧАТАЯ СТРУКТУРА АСФАЛЬТЕНОВ НЕФТИ

Смолисто-асфальтеновые соединения нефти обычно причисляются к типично аморфным веществам, которые после сплавления образуют плотную, стеклообразную массу.

Исходя из этого, представляют интерес полученные нами асфальтены нефти с явно выраженной сетчатой структурой, аналогичные которым в литературе не описаны.

Асфальтены с сетчатой структурой легко образуются при медленной сублимации бензола из замерзшего бензольного раствора асфальтенов (с концентрацией порядка 100 мг в 100 мл бензола), высаженные из самгорской и норийской нефтей, сорокакратным разбавлением их петролевым эфиром (к. к. 70°C), помещенные в чашки Петри с закрытой крышкой, выдерживались в холодильнике 5—6 часов для замерзания при температуре порядка 0°C. После замерзания и выдержки раствора в холодильнике крышки с чашек Петри снимались, и застывшая масса оставлялась при той же температуре до полного удаления бензола сублимацией.

Примерно за 6—7 часов весь бензол сублимирует, и в чашках Петри остается масса асфальтенов, приобретающая хорошо видную под обычным микроскопом (с нижним освещением) сетчатую структуру.

Характеристические данные исходных асфальтенов приведены в табл. 1.

При внимательном осмотре под микроскопом обнаруживается, что вся сетчатая структура состоит из трех слоев.

Таблица 1

Характеристика исходных асфальтенов

Наименование образца	Молек. масса М <sub>эбул.</sub>	Температура плавления, °С	Элементный состав			
			С, %	Н, %	S, %	O+N, %
Асфальтены самгорской нефти	2400	195	87,38	8,26	0,474	3,886
Асфальтены норийской нефти	2150	185	88,3	7,8	0,81	3,09

I верхний слой — двухмерная плоская сетчатая структура, напоминающая проволочную сетку (рис. 1). Она легко отделяется игольчатым манипулятором от остальной массы, так как не имеет непосредственной связи с нижними слоями. Кроме того, этот слой отличается от нижних слоев своей эластичностью и механической прочностью.

II самый нижний слой — трехмерный сетчатый скелет, образующий пространственную решетку (рис. 2).



III промежуточный слой — плоская сетчатая структура <sup>наподобие</sup> верхнего слоя, однако местами связана с нижним слоем и относительно трудно отделяется от него (рис. 3).

საქართველოს  
საბუნებისმეტყველო  
მეცნიერებათა აკადემია

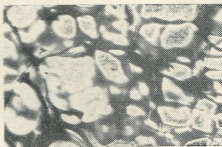
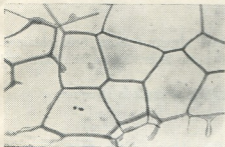


Рис. 1. Верхняя сетчатая структура (X250)

Рис. 2. Нижняя сетчатая структура (X250)



Рис. 3. Средняя сетчатая структура (X250)

Сравнительные рентгенографические исследования как исходного образца асфальтенов, так и асфальтенов сетчатой структуры показали, что сетчатые структуры, как и образцы исходного асфальтена, являются аморфными веществами.

Асфальтены самгорской и норийской нефтей ведут себя совершенно одинаково.

Смолистые вещества сетчатую структуру в тех же условиях не образуют, по-видимому, из-за низкой температуры плавления и слияния отдельных агрегатов в общую массу.

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

Поступило 05.05.1983

ლ. მელიქიშვილი, ბ. კუპარაშვილი, ბ. ბაბუნიძე

ნავთობის ახსვალბენების ბადოვანი სტრუქტურა

რეზიუმე

მიღებულია ნავთობის ასფალტენები ბადოვან მდგომარეობაში, რომელიც სამი სახეობისაგან შედგება: ორგანოზომილებიანი ბრტყელი სისტემა, სამგანზომილებიანი სისტემა და გარდამავალი, შუალედური სისტემა.

რენტგენოგრაფიული კვლევებით დადგენილია, რომ მათ ამორფული ალნავობა ახასიათებთ.



LATTICED STRUCTURE OF PETROLEUM ASPHALTENES

Summary

Petroleum asphaltenes with the latticed structure have been obtained. They are of three kinds; two-dimensional — plane layer, three-dimensional and transition-intermediate layers.

Roentgenographical analyses revealed their amorphous structure.

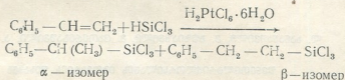
УДК 547

Л. М. ХАНАНАШВИЛИ, В. И. БУЗИАШВИЛИ, В. С. ЦХОВРЕБАШВИЛИ,  
 А. В. КИСИН

### ОБ ИЗОМЕРИИ ФЕНЭТИЛТРИХЛОРСИЛАНА

Имеющиеся в литературе сведения [1—3] по гидросилилированию арилалкенов в присутствии катализатора Спайера указывают на то, что трихлорсилан присоединяется к стиролу, аллилбензолу и  $\gamma$ -бутенилбензолу только в  $\beta$ -положение.

Однако нами установлено, что по описанной методике [2] трихлорсилан присоединяется к стиролу как в  $\alpha$ -, так и в  $\beta$ -положение с образованием двух изомеров:



Данные газожидкостной хроматографии указывают на двухкомпонентный состав продукта реакции с соотношением  $\alpha$ - и  $\beta$ -изомеров 42 : 58.

В ИК-спектре фенэтилтрихлорсилана обнаружены полосы поглощения при  $1375 \text{ см}^{-1}$ , соответствующие деформационным колебаниям водородных атомов метильной группы, и в области  $2800\text{—}3000 \text{ см}^{-1}$ , характерные для группировок  $-\text{CH}_3$  и  $-\text{CH}_2$ .

В масс-спектре продукта гидросилилирования, кроме молекулярного пика  $m/e$  238, найдены следующие фрагменты: от  $\alpha$ -изомера  $\text{C}_6\text{H}_5 - \overset{\alpha}{\text{C}}\text{H} - \text{SiCl}_3$  с  $m/e$  223, от  $\beta$ -изомера  $\text{C}_6\text{H}_5 - \overset{\beta}{\text{C}}\text{H}_2$   $m/e$  91, а также  $\overset{\beta}{\text{Si}}\text{Cl}_3$   $m/e$  133 и  $\text{C}_6\text{H}_5 - \overset{\beta}{\text{C}}_2\text{H}_4$   $m/e$  105. (Значения  $m/e$  для хлорсодержащих ионов даны на изотоп  $^{35}\text{Cl}$ ).

Данные спектров ПМР также свидетельствуют, что продуктом реакции является смесь изомеров. В спектрах наблюдаются мультиплетные сигналы ароматических протонов в области 7,1 м. д., протонов групп  $\text{CH}$  и  $\text{CH}_2$ , непосредственно связанных с фенильными группами в  $\alpha$ - и  $\beta$ -изомерах при 2,8 м. д., дублет метильных протонов  $\alpha$ -изомера при 1,5 м. д. и триплет метиленовых протонов  $\beta$ -изомера при 1,6 м. д. Соотношение соответствующих интегральных интенсивностей указывает на приблизительный состав изомеров  $\alpha : \beta = 40 : 60$ .

Таким образом, исследование реакции гидросилилирования стирола трихлорсиланом в присутствии катализатора Спайера позволило установить, что трихлорсилан присоединяется к стиролу с образованием  $\alpha$  и  $\beta$ -изомеров фенэтилтрихлорсилана.

**Получение фенэтилтрихлорсилана.** В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником, загружали 200 г трихлорсилана, добавляли 0,2 мл катализатора Спайера. Серия химическая, т. 9, № 4

ра (0,1 М раствора  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  в изопропиловом спирте). К полученной смеси при комнатной температуре равномерно добавляли стирола. После полного прибавления стирола, реакцию смесь нагревали дополнительно в течение  $3,6 \cdot 10^3$  с при температуре, обеспечивающей кипение трихлорсилана (313 К), при нормальном давлении отгоняли избыточный трихлорсилан, постепенно поднимая температуру в кубе до 473 К, и реакцию смесь выдерживали при этой температуре в течение  $1,2 \cdot 10^3$  с. Затем реакцию смесь охлаждали до 303 К, в системе создавали остаточное давление (13,5 гПа) и производили разгонку в вакууме. Собирали предгон 7 г до 381 К/13,5 гПа и феноэтилтрихлорсилан 200 г при 381—391 К/13,5 гПа. Выход 85%.

Феноэтилтрихлорсилан — бесцветная подвижная жидкость с температурой кипения 366—368 К/4 гПа.

Хроматограмма получена на приборе ЛХМ—7А—адсорбент Хромосорб + 15/ПМС 8600.

ИК-спектры сняты на спектрометре UR—20, пластинки КВг.

ПМР-спектры снимались на приборе «Varian» т. 60 с внутренним эталоном ГМДС, а масс-спектр — на спектрометре МХ — 1803, ионизирующее напряжение 30 В, температура 423 К.

Тбилисский государственный университет

Поступило 10.03.1983

ლ. ხანანაშვილი, ვ. ბუზიაშვილი, ვ. ტყეშველაშვილი, ა. კისინი

ფენეთილტრიქლორსილანის იზომერისის შესახებ

რეზიუმე

შესწავლილია სტიროლის ჰიდროსილილირების რეაქცია ტრიქლორსილანთან სპიერის კატალიზატორის თანაობისას; ნაჩვენებია, რომ რეაქციის შედეგად წარმოიქმნება ფენეთილტრიქლორსილანის  $\alpha$ - და  $\beta$ -იზომერები.

იზომერთა ნარევის წარმოქმნაზე მიუთითებს იწ-სპექტრები, სადაც შეინიშნება  $\alpha$ - და  $\beta$ -ჯგუფებისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლები.

მას-სპექტრში შეინიშნება  $\alpha$ - და  $\beta$ -იზომერების ფრაგმენტები.

გაზ-თხევადი ქრომატოგრაფიით და ბმრ სპექტრით დამტკიცებულია, რომ ფენეთილტრიქლორსილანში იზომერების შეფარდება არის 40 : 60.

L. M. KHANANASHVILI, V. I. BUZIASHVILI, V. S. TSKHOVREBASHVILI,  
A. V. KISSIN

## ON ISOMERISATION OF PHENETHYLTRICHLOROSILANE

### Summary

The reaction of hydrosilylation of styrene by trichlorosilane in the presence of Speier catalyst has been investigated.

It was established that the reaction goes on with the formation of  $\alpha$ - and  $\beta$ -isomers of phenethyltrichlorosilane.

The data of IR-specters indicate the presence of isomeric mixture, in which the characteristic absorption bands for  $CH_2$  and  $CH_3$  groups are to be observed.

The fragments of  $\alpha$ - and  $\beta$ -isomers of phenethyltrichlorosilane are found in mass-specters.

The ratio of isomers in the product of styrene hydrosilation is 40:60 accordingly for  $\alpha$ - and  $\beta$ -phenethyltrichlorosilane.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Долгая М. Е., Чернышев Е. А., Ли Гуан Лиан, Труды 2-ой конференции по кремнийорганическим соединениям. Вып. I, Л., ЦБТИ, 99, 1958.
2. Ryan S. W., Spreier J. L. J. Org. Chem. 24, 2052, (1959).
3. Петров А. Д., Чернышев Е. А., Долгая М. Е., Егоров Ю. П., Лейтес Л. А., ЖОХ, 30, 2, 376 (1960).
4. Петров А. Д., Миронов В. Ф., Чернышев Е. А., Пономаренко В. А. Синтез кремнийорганических мономеров, М., Изд. АН СССР, 357, 1961.



УДК 66.065.5.548.527

Я. Н. ТАВАРТКИЛАДЗЕ, М. К. ЭРИСТАВИ, Н. М. КОРДЗАХИЯ

### МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАВНОВЕСНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ В РАСТВОРАХ

В работе [1] предложена формула для определения равновесных концентраций:

$$C_p = \rho \left( 1 - \frac{M \cdot r}{K_{\phi} \cdot R \cdot T} \right), \quad (1)$$

где:

- T — абсолютная температура;
- P — давление;
- C — объемная концентрация;
- M — молекулярный вес растворенного вещества;
- r — скрытая теплота растворения вещества;
- R — газовая постоянная;
- $K_{\phi}$  — коэффициент, характеризующий агрегатное состояние вещества;
- $\rho$  — плотность растворенного вещества.

При исследовании ряда систем, для которых не установлены значения скрытой теплоты образования, идентификация равновесной концентрации на основе формулы (1) путем определения коэффициента  $K_{\phi}$  оказалась недостаточно эффективной. Для этих систем идентификацию более целесообразно проводить по комплексному коэффициенту, объединяющему следующие параметры:

$$A = \frac{r}{K_{\phi} \cdot R} = \left( 1 - \frac{C_p}{\rho} \right) \cdot \frac{T}{M} \quad (2)$$

При установлении значения комплексного коэффициента A достаточно иметь минимум экспериментальных данных о равновесной концентрации и соответствующей температуре исследуемой системы. В таблице 1 приведены значения комплексного коэффициента A для конкретных систем, рассчитанные на основе формулы (2).

Таблица 1

Значения комплексного коэффициента A для насыщенных растворов

Вещества	Температура исследуемой системы, °C						
	20	30	40	50	60	70	80
NaNO <sub>3</sub>	2,48	2,50	2,52	2,53	2,53	2,53	2,51
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,73	1,80	1,87	1,94	2,01	2,08	2,14
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	1,80	1,57	1,45	1,35	1,23	1,19	0,99
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,5€	1,59	1,63	1,66	1,68	1,72	1,74
NaCl	4,30	4,44	4,58	4,72	4,86	4,99	5,13
KCl	3,36	3,43	3,49	3,57	3,63	3,70	3,77
CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	1,07	1,09	1,11	1,13	1,13	1,13	1,14
MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	0,98	0,99	1,00	1,02	1,02	1,03	1,08

Незначительные изменения коэффициента  $A$  дают основание его усредненное значение принять за постоянную величину в диапазоне указанных температур. Это позволяет осуществить анализ, прогнозирование и контроль технологических процессов с применением формулы (1), записанной в безразмерной форме:

$$\frac{C_p}{\rho} = \left(1 - A \frac{M}{T}\right) \quad (3)$$

На рис. 1 согласно формуле (3) построена биссектриса значений равновесных концентраций (БРК), на линии которой с большой точностью располагаются экспериментальные данные для различных систем. Величина отклонения значений равновесных концентраций от линии БРК указывает на степень неравновесности системы. БРК, кроме наглядности представления экспериментальных данных, несет содержательную информацию о состоянии растворов, влиянии теплоты

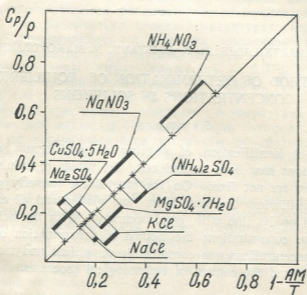


Рис. 1. Биссектриса равновесных концентраций. +, — экспериментальные значения безразмерного фактора растворимости ( $C_p/\rho$ ) в диапазоне 20—80°C для различных веществ

растворения и молекулярного веса вещества на его растворимость, как функцию температуры. О состоянии растворов можно судить по величине растворимости в исследуемом интервале температур ( $t = 20-80^\circ$ ). Так, например, для  $\text{NaCl}$  разность значений безразмерных факторов растворимости  $C_{\text{пр}}$  составляет 0,008 единиц, тогда как для  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  она равна 0,269 единиц. Данные по растворимости и значения физико-химических величин для исследуемых систем взяты по [2, 3]. БРК может послужить также эталонной моделью для уточнения экспериментальных данных при определении равновесных значений концентрации в чистых растворах в зависимости от температуры. Причем, для этого достаточно экспериментально установить значения равновесных концентраций только при крайних точках рабочего температурного диапазона.



სუფთა ხსნარებისათვის, რომელთათვისაც არ არის დადგენილი ნივთიერების გახსნის ფარული სითბო, დამუშავებულია წონასწორული კონცენტრაციის მნიშვნელობათა იდენტიფიკაციის მეთოდიკა. ავტორების მიერ გამოყვანილი ფორმულის საფუძველზე აგებულია წონასწორული კონცენტრაციის ბისექტრისა (წკბ), რომლის წრფეზე დიდი სიზუსტით ნაწილდება ექსპერიმენტალური მონაცემები. წკბ-ს გამოყენებით წონასწორული კონცენტრაციის განსაზღვრის მეთოდიკა საგრძნობლად მარტივდება. შესაძლებელი ხდება ტექნოლოგიური პროცესების მიმდინარეობის ანალიზი, პროგნოზირება და კონტროლი.

Ya. N. TAVARTKILADZE, M. K. ERISTAVY, N. M. KORDZAKHIA

## THE METHOD OF DETERMINATION OF EQUILIBRIUM CONCENTRATIONS IN SOLUTIONS

### Summary

The method of identification of meanings of equilibrium concentrations in pure solutions has been worked out. The values of solubility latent heat for the latters are not fixed. On the base of the formerly got formula the bisector of equilibrium concentrations was plotted and all experimental data were marked on its line with great accuracy. With the help of bisector of equilibrium concentrations the method of determination of meanings of equilibrium concentrations was considerably simplified and made possible analysis, prognosis and the control of technological processes.

### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Таварткиладзе Я. Н., Кордзахия Н. М., Эристави М. К. Известия АН ГССР, серия химическая, т. 5, № 2, 179, (1979).
2. Перри Д. Г. Справочник инженера-химика, т. I, Л., 60, 1969.
3. Справочник химика, Государственное и/техническое изд-во химической литературы, т. III, Л.-М., 429, 1951.



УДК 662.7.662.8

П. Д. ЦИСКАРИШВИЛИ, К. К. ДЖАПАРИДЗЕ, И. Г. ИОСАВА,  
 К. С. КВАСХВАДЗЕ, Н. З. ХОТЕНАШВИЛИ

**ИССЛЕДОВАНИЕ МАСЕЛ БЕНЗОЛЬНЫХ ЭКСТРАКТОВ  
 РАБДОПИСИТОВЫХ ТЕРМОПЛАСТИФИКАТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ  
 НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАСТИФИКАЦИЕЙ**

Целью данной работы являлось исследование масел бензольных экстрактов пластификатов рабдописитового концентрата, термообработанного при сравнительно низких температурах. Термическая пластификация осуществлялась в условиях медленного (7—8°C в мин) нагревания концентрата, результаты технического и элементного анализов которого даны ниже: влажность — 2,03%, выход золы — 13,68%; состав органической массы: С—82,15%, Н—8,53%, (О + N + S) — 9,32% (по разности).

Полученные при разных конечных температурах пластификаты экстрагировались кипящим бензолом. После отгонки растворителя и доведения до постоянного веса экстракты обрабатывались петролейным эфиром (40—70°C) с целью выделения из них асфальтенов [1]. Полученные масла и смолы разделялись методом адсорбционной хроматографии на окиси алюминия. Отношение адсорбента к разделяемому продукту составляло 10:1. Элюирование масел из хроматографической колонки было проведено петролейным эфиром (40—70°C).

Экстрагированию бензолом (время экстрагирования 1 ч) при температуре кипения последнего подвергался и сырой рабдописитовый концентрат. Бензольный экстракт составлял 0,29% концентрат. Выход масел из общего количества масел и смол этого экстракта — 66%, молекулярная масса масел — 300.

Характеристика выделенных из хроматографической колонки масел после отгонки растворителя и доведения до постоянного веса приведена в табл. 1.

Характеристика масел экстракта

Таблица 1

№	Температура термообработки концентрата, °С	Степень пластификации, %	Выход масел и смол из экстракта, %	Масла						
				Выход из масел и смол, %	p <sub>D</sub> <sup>20</sup>	M	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	элементный анализ, %		
								С	Н	О+N+S по разн.
1	250	0,29	94,31	65,39	1,5224	287	0,9617	86,57	11,66	1,77
2	300	0,25	94,32	63,97	—	294	0,9660	86,15	11,58	2,27
3	320	0,19	94,31	62,49	1,5250	293	0,9660	86,61	11,79	1,60
4	340	0,20	94,16	—	1,5250	293	—	86,43	11,16	2,41
5	370	0,35	89,81	56,12	1,5335	337	0,9705	85,93	11,60	2,47
6	390	1,05	75,81	38,39	1,5292	340	0,9615	—	—	—

Низкая растворимость (степень пластификации) пластификатов (табл. 1) обусловлена низким значением скорости подъема температуры при нагревании угля. Так как растворимость термообработан-

ного до 340°C концентрата с повышением температуры не увеличивается (табл. 1), то, очевидно, что вещества, составляющие нерастворимую часть концентрата, еще не подвергались расщеплению на такие низкомолекулярные продукты, которые способны растворяться в бензоле. Из вышесказанного следует, что бензольный экстракт пластификатов — это в основном растворимая часть концентрата, подвергшаяся влиянию той температуры, при которой обрабатывался концентрат. Однако, такое влияние температуры на экстракт пластификата до 340°, как видно из табл. 1, весьма незначительно отражается на выходе масел из экстрактов пластификатов, а также на таких показателях масел, как плотность ( $d_4^{20}$ ), коэффициент преломления ( $n_D^{20}$ ) и молекулярная масса. При термопластификации концентрата выше 340°C происходит интенсификация процессов разложения веществ, составляющих органическую часть угля. В результате этого растворимость пластификатов в бензоле увеличивается, содержание же масел в бензольных экстрактах пластификатов резко уменьшается (табл. 1).

В ИК-спектрах масел (рис. 1) при 1610  $\text{см}^{-1}$  обнаруживается полоса поглощения ароматических  $\text{C}=\text{C}$  связей. При 1720  $\text{см}^{-1}$  обнаруживается полоса  $\text{C}=\text{O}$  группы (в спектрах масел экстракта пластификата, полученного при 250°C, указанная полоса отсутствует). Интенсивность этой полосы возрастает в спектрах масел экстрактов пластификатов, полученных при более высоких температурах.

ИК-спектры масел характеризуются также наличием интенсивных полос алифатических структур в виде  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$  (1460  $\text{см}^{-1}$ , 1380  $\text{см}^{-1}$ ).



Рис. 1. ИК-спектры масел бензольных экстрактов термопластификатов, полученных 1 — при 250°C; 2 — при 370°C

Можно отметить, что дальнейшее исследование масел экстрактов пластификатов, полученных при более высоких температурах, даст дополнительный материал об изменении состава и свойств этих продуктов в зависимости от температуры термической обработки концентрата.



რეზიუმე

ჩატარებულია ტყიბულის ფისოვანი ლიფტობიოლიტის თერმოპლასტიფიკაცია. ტემპერატურის ზრდის სიჩქარე  $7-8^{\circ}$  წუთში.

$340^{\circ}$ -მდე მიღებული თერმოპლასტიფიკატების ბენზოლური ექსტრაქტების ზეთების როგორც გამოსავალი, ისე თვისებები უმნიშვნელოდ იცვლება. თერმული დამუშავების ტემპერატურის შემდგომი ზრდით ზეთების გამოსავალი პლასტიფიკატების ექსტრაქტებიდან მკვეთრად მცირდება.

P. D. TSISKARISHVILI, K. K. JAPARIDZE, I. G. IOSAVA, K. S. KVASHVADZE,  
N. Z. KHOTENASHVILI

## THE INVESTIGATION OF BENZENE EXTRACT-OILS OF RABDOPHYSSIT THERMOPLASTICS, OBTAINED BY LOW TEMPERATURE PLASTIFYING

### Summary

Thermoplastifying of the concentrate of Tkibuli resin liptobiolyt was carried out. The rate of temperature raising is  $7-8^{\circ}\text{C per./min}$ .

The yield and qualities of oils of thermoplastic extracts, got under  $340^{\circ}\text{C}$  change insignificantly. The increase of plastifying temperature decreases the yield of oils of thermoplastic extracts sharply.

### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Рыбак Б. М. Анализ нефти и нефтепродуктов. Гостоптехиздат, М., 1962.



УДК 548.1

М. И. БУЛЕИШВИЛИ, В. Л. ЧУМАК

## ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИИИ НИТРОФЕНОЛОВ

В то время, как общая теория влияния растворителя на силу электролитов разработана достаточно обстоятельно [1], зависимость термодинамических характеристик процесса электролитической диссоциации от химических и физических свойств растворителя изучена весьма недостаточно. Для решения ряда вопросов этой проблемы в данной работе рассматриваются энтальпия и энтропия процесса электролитической диссоциации 2,4-динитро- и 2, 4, 6-тринитрофенола в двойных смешанных растворителях: пропиловый спирт — вода, диметилсульфоксид — вода, диметилсульфоксид — пиридин.

Термодинамические характеристики процесса электролитической диссоциации рассчитывались по температурным зависимостям констант электролитической диссоциации, найденных кондуктометрическим методом. Первичные данные кондуктометрических измерений приведены в работах [2, 3].

Методом, описанным в работе [4], интегральные величины энтальпии ( $\Delta H_{D, \text{интегр}}$ ) и энтропии ( $\Delta S_{D, \text{интегр}}$ ) процесса электролитической диссоциации были разделены на температурные ( $\Delta H_{D, T}$ ;  $\Delta S_{D, T}$ ) и диэлектрические составляющие.

Во всех изученных системах интегральные величины  $\Delta H_{D, \text{интегр}} < 0$ . В противоположность этому и в соответствии с физической моделью процесса электролитической диссоциации величины  $\Delta H_{D, T}$  отрицательны лишь в растворителях с высокой диэлектрической проницаемостью, т. е. в средах, где распад ионного ассоциата на ионы обусловлен ослаблением ион-ионного взаимодействия.

Во всех изученных системах величины  $\Delta H_{D, T}$  для 2,4-динитрофенола, выше, чем для пикриновой кислоты. Таким образом, наблюдается корреляция между силой кислоты и энтальпией процесса, обусловленная примерно постоянным вкладом энтропийных составляющих для каждой из кислот в величину свободной энергии процесса электролитической диссоциации.

Зависимость  $\Delta H_{D, T}$  от  $\Delta S_{D, T}$  обеих изученных кислот и для всех изученных растворителей укладывается на одну прямую, аппроксимируемую уравнением

$$\Delta H_{D, T} = 18,5169 + 0,3568 \Delta S_{D, T} \text{ (кДж/моль)}$$

Единая зависимость  $\Delta H_{D, T}$  от  $\Delta S_{D, T}$  процесса электролитической диссоциации указывает на единый механизм диссоциации этих близких по природе Н-кислот. Существенно важно то обстоятельство, что единство механизма сохраняется как в протолитических, так и апротонных (ДМСО-пиридин) растворителях. Таким образом, различие механизмов переноса тока в этих двух классах растворителей не оказывает влияния на определение в рамках принятой модели величин кон-

стант электролитической диссоциации и термодинамических характеристик этого процесса.

Поскольку тангенс угла наклона зависимости  $\Delta H_{D,T}$  от  $\Delta S_{D,T}$  представляет собою отношение энтальпии к энтропии электростатических составляющих процесса электролитической диссоциации, единое уравнение для зависимости  $\Delta H_{D,T}$  от  $\Delta S_{D,T}$  указывает также на постоянства этого отношения во всех изученных системах.

Киевский политехнический  
институт  
Научно-производственное  
объединение «ИСАРИ»

Поступило 03.04.1983

#### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов, М., 1976.
2. Булейшвили М. И., Иванов Т. Н., Чумак В. Л. Электропроводность пириновой кислоты в двойных смешанных растворителях (деп. ОНИИТЭХим, Черкассы, № 381 хп-Д81, 1981).
3. Булейшвили М. И., Иванов Т. Н., Чумак В. Л. Электропроводность 2,4 динитрофенола в двойных смешанных растворителях (деп. ОНИИТЭХим, Черкассы, № 383 хп-Д81, 1981).
4. Фиалков Ю. Я., Чумак В. Л. Ж. физ. химии, 53, 4, 885, (1979).

მ. ბულეიშვილი, ვ. ლუმაკი

გამხსნელის გავლენა ნიტროფენოლების ელექტროლიტური დისოციაციის თერმოდინამიკურ მახასიათებლებზე

რეზიუმე

გამოკვლეულია 2,4 დინიტრო- და 2,4,6 ტრინიტროფენოლის ელექტროლიტური დისოციაციის პროცესის თერმოდინამიკური მახასიათებლები ორმაგ შერეულ გამხსნელებში — დიმეთილსულფოქსიდი — წყალი, ნ-პროპანოლი — წყალი, დიმეთილსულფოქსიდი-პირიდინი, რომლებიც მიღებულია დისოციაციის კონსტანტების ტემპერატურული დამოკიდებულებებიდან.

ენთალპიის და ენტროპიის ტემპერატურული მდგენელების დამოკიდებულება სწორხაზოვნაა აპროტონულ და პროტონულ გამხსნელებში, რაც მიუთითებს ამ მსგავსი ბუნების H—მეკვების დისოციაციის ერთიან მექანიზმზე.

M. I. BULEISHVILI, V. L. CHUMAK

#### THE EFFECT OF SOLVENTS ON ELECTROLYTIC DISSOCIATION THERMODYNAMICS OF NITROPHENOLS

#### Summary

Thermodynamic characteristics of 2,4-dinitrophenol and 2,4,6-trinitrophenol in double mixed solvents — dimethylsulfoxide-water, n-propanol-water, dimethylsulfoxide-pyridine, were calculated by the temperature dependence of dissociation constants.

The dependence of temperature compounds of enthalpy and entropy is linear in aprotic and protic solvents, and points to the common mechanism of dissociation of these similar by nature H-acids.

УДК 550.89 : 542.938

Г. А. МАХАРАДЗЕ, Г. М. ВАРШАЛ, Г. Д. СУПАТАШВИЛИ

**КОНСТАНТЫ ОБРАЗОВАНИЯ МОНОЯДЕРНЫХ  
 ГИДРОКСОКОМПЛЕКСОВ МЕДИ**

Состояние ионов меди в поверхностных пресных водах практически определяется конкуренцией процессов гидролиза и комплексообразования с растворенными органическими веществами.

Величины констант гидролиза ионов меди не однозначны и заметно отличаются друг от друга [1, 2]. Это затрудняет расчет вклада гидротитических форм меди в реакции комплексообразования, протекающие в природных водах. Нами методом растворимости изучен гидролиз ионов меди в разбавленных водных растворах и рассчитаны соответствующие константы образования гидроксокомплексов.

Гидроксид меди получали смешиванием 300 мл раствора  $Cu(NO_3)_2$   $T_{Cu} = 1$  мг/мл) и 20 мл 0,5 М КОН [3]. Осадок отделяли центрифугированием и промывали бидистиллированной водой до нейтральной реакции. Предварительное изучение кинетики растворения гидроксида меди показало, что равновесие достигается через 48 часов.

В серию фторопластовых цилиндров емкостью 15 мл вносили 0,1 мл суспензии гидроксида меди и 9,9 мл 0,1 М  $KNO_3$  с разным значением рН. Через 60 ч суспензию фильтровали через мембранные фильтры (диаметр пор 0,3 микрон) и содержание меди в растворе определяли на атомно-абсорбционном спектрофотометре Перкин-Элмер 603.

Таблица 1

Экспериментальные данные для расчета констант устойчивости гидроксокомплексов меди

рН	Мол/л		φ	$\beta_1 = 3,07 \cdot 10^7$	$\beta_1 [OH]$	$\beta_2 = 2,54 \cdot 10^{14}$
	[OH]	ССu				
6,74	$0,58 \cdot 10^{-7}$	$1,60 \cdot 10^{-5}$	4,09	$5,33 \cdot 10^7$	1,72	$4,15 \cdot 10^{14}$
7,00	$1,10^7$	$9,28 \cdot 10^{-6}$	7,19	$6,19 \cdot 10^7$	2,96	$3,23 \cdot 10^{14}$
7,20	$1,58 \cdot 10^{-7}$	$8,50 \cdot 10^{-6}$	16,47	$9,79 \cdot 10^7$	4,68	$4,32 \cdot 10^{14}$
7,56	$3,56 \cdot 10^{-7}$	$5,98 \cdot 10^{-6}$	59,33	$16,38 \cdot 10^7$	10,54	$3,73 \cdot 10^{14}$
7,62	$4,17 \cdot 10^{-7}$	$5,51 \cdot 10^{-6}$	74,32	$17,58 \cdot 10^7$	12,34	$3,50 \cdot 10^{14}$
7,80	$6,99 \cdot 10^{-7}$	$3,93 \cdot 10^{-6}$	148,97	$21,17 \cdot 10^7$	20,69	$2,60 \cdot 10^{14}$
8,00	$1,10^{-6}$	$3,30 \cdot 10^{-6}$	255,81	$25,48 \cdot 10^7$	29,60	$2,25 \cdot 10^{14}$
8,15	$1,41 \cdot 10^{-6}$	$3,30 \cdot 10^{-7}$	509,07	$36,03 \cdot 10^7$	41,73	$2,34 \cdot 10^{14}$
8,46	$2,88 \cdot 10^{-6}$	$2,99 \cdot 10^{-6}$	1921,48	$66,68 \cdot 10^7$	85,24	$2,21 \cdot 10^{14}$
8,78	$6,02 \cdot 10^{-6}$	$2,83 \cdot 10^{-6}$	7950,32	$132,05 \cdot 10^7$	178,19	$2,14 \cdot 10^{14}$

Общая концентрация меди в растворе представлена суммой концентраций отдельных комплексных форм (принимаются во внимание только моноядерные формы  $CuOH^+$  и  $Cu(OH)_2$ ).

$$C_{Cu} = [Cu^{2+}] + [CuOH^+] + [Cu(OH)_2] \quad (1)$$



Константы образования  $\text{CuOH}^+$  и  $\text{Cu}(\text{OH})_2^0$  соответственно равны:

$$\beta_1 = \frac{[\text{CuOH}^+]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]} \quad (2) \quad \beta_2 = \frac{[\text{Cu}(\text{OH})_2^0]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^2} \quad (3)$$

из (2) и (3)

$$[\text{CuOH}^+] = \beta_1[\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-] \quad (4) \quad [\text{Cu}(\text{OH})_2^0] = \beta_2[\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^2 \quad (5)$$

Принимая во внимание (4) и (5), общую концентрацию металла в растворе можно представить в виде:

$$C_{\text{Cu}} = [\text{Cu}^{2+}] (1 + \beta_1[\text{OH}^-] + \beta_2[\text{OH}^-]^2) \quad (6)$$

Равновесную концентрацию ионов меди находим из произведения растворимости гидроксидов меди. Это дает возможность вычислить функцию закомплексованности [4]:

$$\Phi = \frac{C_{\text{Cu}}}{[\text{Cu}^{2+}]} = \frac{C_{\text{Cu}}[\text{OH}^-]^2}{\text{ПР}} \quad (7)$$

Константы образования гидросокомплексов меди могут быть вычислены по методу Ледена [4]:

$$\varphi_1 = \frac{\Phi - 1}{[\text{OH}^-]} \quad (8) \quad \varphi_2 = \frac{\Phi - 1 - \beta_1[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-]^2} \quad (9)$$

Функции  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  обращаются соответственно в  $\beta_1$  и  $\beta_2$  при  $[\text{OH}^-] = 0$ .

Экспериментальные данные и результаты расчета представлены в таблице 1. Значения  $\beta_1 = 3,07 \cdot 10^7$  и  $\beta_2 = 2,54 \cdot 10^{14}$  получены методом графической экстраполяции функций  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$ , как отрезков на оси ординат с применением метода наименьших квадратов.

Зная  $\beta_1$  и  $\beta_2$ , нетрудно рассчитать соответствующие константы гидролиза:  $K_1 = 3,07 \cdot 10^{-7}$ ;  $K_2 = 0,83 \cdot 10^{-7}$ .

Таблица 2

Расчет состояния ионов меди в разбавленных растворах

рН	$\beta_1 [\text{OH}]$	$\beta_2 [\text{OH}]^2$	$1 + \beta_1[\text{OH}] + \beta_2[\text{OH}]^2$	%		
				$\text{Cu}^{2+}$	$\text{CuOH}^+$	$\text{Cu}(\text{OH})_2^0$
4,0	$3,07 \cdot 10^{-3}$	$2,54 \cdot 10^{-6}$	1,00	100	0,00	0,00
5,0	$3,07 \cdot 10^{-2}$	$2,54 \cdot 10^{-4}$	1,03	97,09	2,91	0,00
5,5	$9,70 \cdot 10^{-2}$	$2,53 \cdot 10^{-3}$	1,10	90,90	9,10	0,00
6,0	0,30	$2,54 \cdot 10^{-2}$	1,30	76,92	23,08	0,00
6,5	0,97	0,25	2,22	45,04	43,69	11,27
7,0	3,07	2,54	6,61	15,12	46,45	38,43
7,5	9,07	25,34	36,04	2,78	26,91	70,31
8,0	30,70	254	285	0,35	10,75	88,90
8,5	97,01	2534	2632	0,04	3,68	96,28
9,0	307,00	25400	25708	0,00	1,19	98,81

С помощью уравнений (10—12) нами рассчитаны соотношения гидролитических форм меди при различных значениях рН.

$$\text{Cu}^{2+} = \frac{100}{1 + \beta_1[\text{OH}^-] + \beta_2[\text{OH}^-]^2} \quad (10)$$

$$\text{CuOH}^+ = \frac{\beta_1[\text{OH}^-] \cdot 100}{1 + \beta_1[\text{OH}^-] + \beta_2[\text{OH}^-]^2} \quad (11)$$

$$\text{Cu}(\text{OH})_2^0 = \frac{\beta_2[\text{OH}^-]^2 \cdot 100}{1 + \beta_1[\text{OH}^-] + \beta_2[\text{OH}^-]^2} \quad (12)$$

Полученные результаты (табл. 2) показывают, что при pH 7—8 (что характерно для поверхностных вод) доминирующими формами являются гидроксокомплексы меди. Это обстоятельство необходимо учитывать при изучении и описании реакций комплексообразования меди с органическими веществами, растворенными в природных водах.

Тбилисский государственный университет  
Институт геохимии и аналитической химии  
им. В. И. Вернадского АН СССР

Поступило 18.03.1982

ბ. მახარაძე, ბ. ვარშალი, ბ. სუპატაშვილი

სპილენძის მონობირთვული ჰიდროქსოკომპლექსების წარმოქმნის მუდმივები

რეზიუმე

სსსრ-ის მეთოდის გამოყენებით გათვლილია სპილენძის მონობირთვული ჰიდროქსოკომპლექსების ( $\text{CuOH}^+$ ,  $\text{Cu(OH)}_2$ ) წარმოქმნის მუდმივები:

$$\beta_1 = 3,07 \cdot 10^7; \beta_2 = 2,54 \cdot 10^{14} (\mu = 0,1 \text{ M KNO}_3).$$

მიღებული სიდიდეების საფუძველზე გათვლილია სპილენძის ჰიდროლიზური ფორმების ფარდობითი წილი სხვადასხვა pH-ზე. დადგენილია, რომ ბუნებრივი ზედაპირული წყლებისათვის დამახასიათებელ pH-ზე (7—8) სსსრ-ებში დომინირებული ფორმებია  $\text{CuOH}^+$  და  $\text{Cu(OH)}_2$  (შესაბამისად 47—11 და 38—89% სპილენძის საერთო შემცველობიდან).

G. A. MAKHARADZE, G. M. VARSHAL, G. D. SUPATASHVILI

## THE CONSTANTS OF COPPER MONONUCLEAR HYDROXO COMPLEXES FORMATION

### Summary

By solubility method the forming constants of copper mononuclear hydroxocomplexes ( $\text{CuOH}^+$ ,  $\text{Cu(OH)}_2$ ) were calculated:  $\beta_1 = 3,07 \cdot 10^7$ ,  $\beta_2 = 2,54 \cdot 10^{14}$  ( $\mu = 0,1 \text{ M KNO}_3$ ).

The ratio of hydrolyzed forms of copper were calculated at different pH. It was obtained, that at pH (7—8), characteristic for natural waters, the dominated forms in solution are  $\text{CuOH}^+$  and  $\text{Cu(OH)}_2$  (47—11 and 38—89% from total copper).

### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Назаренко В. А., Антонович В. И., Невская Е. М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах, М., Атомиздат, 1979.
2. Baes Ch. F., Mesmer R. E. The hydrolysis of cations. New-York. 1976.
3. Чалый В. П. Гидроокиси металлов, Киев, изд. «Наукова Думка», 1972.
4. Яцимирский К. Б., Васильев В. П. Константы нестойкости комплексных соединений, М., изд. АН СССР, 1959.



## АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

### А

- Абашидзе Э. И. № 3, 216  
 Авалиани А. Ш. № 3, 229  
 Агладзе И. И. № 1, 48  
 Акимов В. К. № 1, 69; № 4, 256  
 Аладашвили Н. Г. № 1, 147  
 Андроникашвили Т. Г. № 1, 37; № 2, 147;  
 № 4, 285  
 Андгуладзе Ш. Н. № 1, 53; № 3, 235  
 Аратскова А. А. № 1, 78  
 Арешидзе Х. И. № 1, 72; № 2, 158

### Б

- Байдошвили О. С. № 1, 11; № 4, 274  
 Баларджишвили Г. Н. № 1, 72  
 Банах О. С. № 1, 33  
 Бардачидзе З. С. № 4, 293  
 Бахия Д. Н. № 3, 210  
 Бахтуридзе Г. Ш. № 4, 302  
 Бенашвили Е. М. № 1, 11; № 2, 107; № 4,  
 274  
 Беридзе Л. А. № 1, 24  
 Берикашвили И. Г. № 4, 289  
 Березкин В. Г. № 4, 285  
 Богданов Э. А. № 4, 297  
 Бузнашвили В. И. № 4, 305  
 Булейшвили М. И. № 4, 314  
 Бурджанадзе М. Н. № 3, 192

### В

- Васильев Б. Т. № 1, 53  
 Вардосанидзе Ц. Н. № 3, 176  
 Варшал Г. Д. № 4, 316

### Г

- Гамзиани Г. А. № 1, 75  
 Гачечиладзе М. И. № 2, 147  
 Гаприндашвили В. Н. № 1, 53; № 3, 235  
 Гвахария Т. А. № 3, 210  
 Гвердцители М. И. № 1, 75  
 Гвилава М. Н. № 1, 29  
 Геджадзе И. В. № 3, 220  
 Гигаури Р. Д. № 1, 15  
 Гогичаишвили Т. Н. № 1, 43  
 Гогоришвили Р. П. № 1, 53; № 3, 235  
 Гогоуадзе М. И. № 2, 124  
 Гоголадзе Н. С. № 4, 263  
 Гурджия Ж. Г. № 4, 263

### Д

- Давиташвили Е. Г. № 2, 91; № 3, 172;  
 № 4, 247

- Далакишвили Ц. М. № 3, 183  
 Джавахишвили З. О. № 3, 210  
 Джапаридзе Л. Н. № 3, 216; № 4, 297  
 Джапаридзе К. К. № 4, 311  
 Джабишвили Н. А. № 4, 251  
 Джоджуа Л. В. № 2, 138  
 Джорбенадзе Г. Ш. № 2, 107  
 Джаошвили О. А. № 1, 53; № 3, 235  
 Джикидзе Д. В. № 1, 43  
 Долидзе И. В. № 1, 43  
 Долидзе С. В. № 1, 43  
 Долидзе Л. Ш. № 1, 69; № 4, 256  
 Долидзе А. В. № 1, 72; № 2, 158  
 Долидзе Л. Д. № 3, 229  
 Дохтуришвили Н. С. № 1, 24

### И

- Иванов В. К. № 1, 69  
 Иосава И. Г. № 4, 311

### К

- Каидарели Л. Г. № 3, 188  
 Капанадзе М. П. № 1, 61  
 Кардава М. А. № 2, 147  
 Качибая Э. И. № 2, 133  
 Какурия Л. Ш. № 3, 216  
 Каландадзе Н. Д. № 4, 289  
 Кайнтор Е. А. № 4, 268  
 Кванталиани Е. К. № 3, 192  
 Кварацхелия Р. К. № 3, 197  
 Квасхвадзе К. С. № 4, 311  
 Келбакиани Н. В. № 1, 61  
 Кемоклидзе З. С. № 2, 115  
 Кешелава Н. П. № 2, 129  
 Кемертелидзе Э. П. № 3, 183  
 Керкадзе Д. В. № 1, 53; № 3, 235  
 Кипиани Г. Н. № 3, 229  
 Киладзе Т. К. № 4, 268  
 Кишпидзе С. А. № 4, 289  
 Кирилюк Б. А. № 4, 268  
 Кисин А. В. № 4, 305  
 Кияненко В. В. № 3, 239  
 Клдаишвили Р. Ш. № 3, 188  
 Кларджейшвили Н. А. № 4, 251  
 Коданашвили М. В. № 1, 72; № 2, 158  
 Ковзиридзе Т. А. № 3, 188  
 Кордзахия Н. М. № 4, 308  
 Крупенникова А. Ю. № 3, 192  
 Кулумбегашвили В. А. № 2, 101  
 Куправа Ш. Д. № 3, 188

Купрашвили Б. Г. № 4, 302  
Кутателадзе М. К. № 1, 24

### Л

Лагидзе Р. М. № 3, 188  
Ландия М. В. № 4, 251;  
Лаперашвили Л. Я. № 1, 83; № 4, 285

### М

Майсурадзе Г. В. № 2, 147  
Майсурадзе В. В. № 4, 297  
Маршания И. И. № 2, 142  
Мачавариани Т. Ш. № 3, 197  
Мачаладзе Т. Е. № 3, 210  
Махарадзе Л. В. № 3, 203  
Махарадзе Г. А. № 4, 316  
Мдивнишвили О. М. № 3, 203  
Меликадзе Л. Д. № 4, 302  
Мельницкий И. А. № 4, 268  
Мествиришвили Т. Ш. № 3, 216  
Мегрелидзе Н. Д. № 3, 176  
Мелуа Н. С. № 2, 124  
Мгеладзе Б. М. № 1, 24  
Мзареулишвили Н. В. № 2, 91; № 3, 172  
Миндели М. П. № 1, 61  
Микадзе И. И. № 2, 95  
Микадзе О. И. № 2, 129  
Моснашвили Г. И. № 2, 119  
Модебадзе М. Е. № 4, 247  
Морачевский А. Г. № 3, 229  
Мчедlishvili Г. С. № 3, 203

### Н

Надирадзе Н. А. № 4, 285  
Натидзе В. П. № 2, 91; № 3, 172  
Николайшвили У. Д. № 2, 138  
Ногаидели Г. А. № 3, 176

### О

Оганезов К. А. № 1, 7  
Окроецваридзе З. Ш. № 2, 138  
Остроумов Э. А. № 2, 101

### П

Папава Г. Ш. № 1, 24; № 3, 232  
Парцахашвили Г. Л. № 2, 65  
Пирцхалава Т. Ш. № 2, 129

### Р

Рашишвили Ц. М. № 4, 278  
Рахманкулов Д. Л. № 4, 268  
Родоная А. А. № 2, 129  
Рцхиладзе В. Г. № 1, 48

### С

Саруханишвили А. В. № 2, 153; № 3, 225  
Сидамонидзе Ш. И. № 1, 29  
Сихарулидзе С. Д. № 3, 188  
Сурмава Г. И. № 2, 119  
Сурмава Г. М. № 3, 139

Супаташвили Г. Д. № 4, 263, 316  
Стрильчук Л. В. № 1, 33

### Т

Тавадзе Ф. Н. № 2, 129; № 3, 239  
Тавадзе Л. Ф. № 2, 138  
Таварткиладзе Я. Н. № 4, 308  
Телия Н. М. № 1, 69; № 4, 256

### У

Угулава М. М. № 1, 15  
Уротадзе С. А. № 1, 37  
Учанейшвили Т. Г. № 2, 107

### Х

Хананашвили Л. М. № 3, 176; № 4, 305  
Хотенашвили Н. З. № 4, 311  
Хулелидзе Д. Е. № 1, 7  
Хучуа Е. А. № 3, 203

### Ц

Цагарейшвили Д. Ш. № 1, 48  
Цискаришвили П. Д. № 4, 311  
Цискаришвили Л. П. № 3, 232  
Цицишвили Г. В. № 1, 29; № 2, 147; № 3, 192; № 4, 278  
Цкитишвили М. Г. № 2, 95  
Цомае Н. И. № 3, 176  
Цулукидзе Л. А. № 2, 119;  
Цховребашвили В. С. № 4, 305

### Ч

Чавчанидзе М. А. № 4, 293  
Чагунава М. В. № 4, 293  
Чарквиани М. К. № 3, 225, № 4, 278  
Чарквиани Т. Н. № 2, 107; № 4, 274  
Чачунашвили Т. А. № 4, 297  
Чипашвили Д. В. № 2, 192  
Чичуа Г. П. № 3, 210  
Чиракадзе Г. Г. № 4, 268  
Чкуасели Д. В. № 2, 138  
Чрелашвили М. В. № 2, 95  
Чумак В. Л. № 4, 314

### Ш

Шадури Л. Ш. № 3, 216  
Шенгелия Ц. Н. № 3, 210  
Шимков М. П. № 2, 138  
Шишвиашвили М. Е. № 2, 124  
Шулая Л. Н. № 3, 229

### Щ

Щербина О. Н. № 1, 78

### Э

Эприкашвили Л. Т. № 1, 37  
Эристави М. К. № 4, 308  
Эристави В. Д. № 3, 210  
Эрkvания Г. Н. № 2, 142

### Я

Яшин Я. И. № 1, 78

1. В журнале «Известия АН Грузинской ССР, серия химическая» публикуются оригинальные статьи и краткие сообщения, содержащие результаты исследований теоретического и экспериментального характера по основным направлениям современной химии и технологии, а также обзорные статьи, написанные по заданию редакционной коллегии.

Периодически публикуется краткая хроника о конференциях, совещаниях, семинарах и других научно-организационных мероприятиях, проводимых в республике.

2. Объем статьи, включая таблицы, рисунки (3 рисунка приравниваются к одной странице), подписи к рисункам, список использованной литературы, резюме на грузинском и английском языках и реферат, не должен превышать 12 страниц машинописного текста, отпечатанного через два интервала. С левой стороны оставляются поля шириной 3—5 см.

3. Объем кратких сообщений не должен превышать 4 страницы машинописного текста (включая список использованной литературы и краткое резюме). Сообщения могут быть иллюстрированы 1—2 рисунками.

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

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

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

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

6. Формулы и буквенные обозначения должны быть вписаны четко и аккуратно от руки чернилами или тушью. Особое внимание следует обратить на тщательное изображение индексов и показателей степеней. Во избежание ошибок следует делать ясное различие между прописными и строчными буквами латинского алфавита: заглавные буквы подчеркнуть снизу двумя черточками, а строчные — сверху; греческие буквы обвести красным карандашом.

7. Рисунки должны быть исполнены на белой бумаге или на кальке тушью, с минимальным количеством обозначений. В тексте следует обязательно указать место для рисунков, вынося номер рисунка на поля. На обороте каждого рисунка карандашом должны быть написаны фамилии авторов, заглавие статьи, к которой относится рисунок. Рисунки и таблицы должны быть представлены в двух экземплярах (в надписанном конверте).

8. Цитируемая литература приводится на отдельной странице в конце статьи. Все ссылки даются в оригинальной транскрипции. Иностранные фамилии в статье даются в транскрипции основного текста.

Цитируемая литература приводится в следующем порядке:

а) для журнальных статей: фамилии и инициалы всех авторов, название журнала, том (подчеркнуть номер выпуска), страница, год (в скобках).

б) для книг: фамилии и инициалы авторов, точное название книги, место издания, издательство, год, том (подчеркнуть) и страница.

Ссылки на неопубликованные работы (кроме диссертаций) не допускаются.

Использованная литература должна быть расположена не в алфавитном порядке, а в последовательности цитирования.

9. К статье должен был приложен реферат в двух экземплярах, составленный по форме ВИНИТИ.

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

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

12. Редакция посылает автору одну корректуру статьи. В авторской корректуре исправлению подлежат только ошибки типографии, никакие дополнения или изменения первоначального текста не допускаются.

Редакция бесплатно выдает авторам 12 отдельных оттисков статьи.

