

CHEMICAL SERIES

784-f.
1985



ISSN—0132-5074

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

ქიმიკი

სერია
СЕРИЯ

ХИМИЧЕСКАЯ

1985 N4

თბილისი - თბი
- ТБИЛИСИ - ТОМ
- TBILISI - VOL.

11

საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИНСКОЙ ССР



ქიმიის სერია СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ტომი 11, № 4
Том

ჟურნალი დაარსდა 1975 წელს
Журнал основан в 1975 году

გამომცემლობა „მეცნიერება“ თბილისი 1985
ИЗДАТЕЛЬСТВО «МЕЦНИЕРЕБА» ТБИЛИСИ

სარედაქციო კოლეგია

რ. აგლაძე, ა. ავალიანი, თ. ანდრონიკაშვილი (რედაქტორის მოადგილე), ფ. ბროუჩეკი (სწავლული მდივანი), ფ. თავაძე, ლ. მელიქაძე, ნ. ფირცხალავა, ე. ქემერტელიძე, გ. ციციშვილი (რედაქტორი), პ. ციხკარიშვილი, კ. ჭაფარიძე (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, 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, 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

შ ი ნ ა რ ს ი

არარგანული და ანალიზური ძიება

გასვიანი ნ., ქუთადაძე შ., სუპატაშვილი დ., ხარაშვილი რ. ვანა-
დატების წარმოქმნის პოტენციომეტრიული კვლევა გამლდეალ ქლორიდებში . 250

მოდებაძე მ., დავითაშვილი ე. ევროპეისა და სპილენძის ერთდროულად
დალეილი ოქსალატების შედგენილობისა და თერმული შესწავლის შესახებ . 256

ასპანიძე ლ., ბოროდინა გ., ჯიჭიშვილი შ., მორჩილაძე ზ.,
ცხვარაძე ა., ცქვიტაია ვ. ვადოლინიუმის აცეტატის თერმული დაშლის
პროცესის შესწავლა 261

ორგანული ძიება

ჩივაძე გ., ჩხეიძე ლ., ბალახიშვილი ლ., ხახნელიძე ვ., ნას-
ყიდაშვილი ც. ანილინის ალკილირება მეთილის სპირტით მოდიფიცირებულ
ალუმოსილიკატებზე 265

ფიზიკური ძიება

ციციშვილი გ., ანდრონიკაშვილი თ., გამისონია მ., გოჩელა-
შვილი ზ., რუსაძე ა. ცეოლითის გავლენა ატმოსფერული აზოტის ნიადა-
გით ფიქსაციის უნარზე 269

მინდინი ვ. პეტროგენულ სისტემებში ქიმიური წონასწორობის გათვლისას ნონ-
ვარიანტული და მონოვარიანტული წერტილების კოორდინატების განსაზღვრის
მარტივი მეთოდი 276

გოგიშვილი ნ., აგლაძე რ. ელექტროლიზური მანვანუმის დიოქსიდის ნაღ-
ქების ფიზიკურ-ქიმიური შესწავლა 282

მდიენიშვილი ო., მახარაძე ლ., ხუჭუა ე. სილიკოფოსფატური ადსორ-
ბენტის რენტგენოგრაფიული და ფიზიკურ-ქიმიური გამოკვლევა 287

ტექნოლოგია

გვასალია ლ., ჯვარელია ნ. ნახშირბადის ოქსიდის (II) დაჟანგვის პროცესის
ოპტიმიზაცია დაფენილი ტიპის სპილენძ-ქრომ-მანვანუმთან კატალიზატორზე . 292

ბულგაკოვი ვ., გელუტაშვილი ა., ხანანაშვილი ლ. მეორეული პო-
ლიეთილენის გადამუშავება ქიმიური მოდიფიკაციის მეთოდით 297

მოკლე წერილები

აგლაძე რ., შავოშვილი ი., გვასალია ი., სადუნოშვილი ო. მეაუნ-
მეფას გავლენა მომანვანუმების პროცესზე 301

ჩხაიძე მ., მორჩილაძე ზ., დოლიძე მ. C—13 სტაბილური იზოტოპით ნი-
შანდებელი მეთანის ზოგიერთი პალოგენწარმოებულის სინთეზი და ანალიზი . 305

ბახტაძე მ., ლაფერაშვილი თ. ვალუუმის ფოსფიდის ბაზზე შოტკის დიო-
დების მიღების ელექტროქიმიური მეთოდი 307

სარუხანიშვილი ა., კვეჩერელი-კობაძე ი. ექსპერიმენტის დაგეგმვის მე-
თოდის გამოყენება სამთო ქიმიური წარმოების ნარჩენებზე მინანქრის სინთე-
ზირებისათვის 311

ხაჩატურიანი კ., საბელაშვილი შ., მერაბიშვილი მ. ჩუგუევის
საბადოს კლინობტილოლოგიების სორბციული თვისებების გამოკვლევა . . . 314

СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Гасвиани Н. А., Курдадзе Ш. М., Супаташвили Д. Г., Харашвили Р. Л., Потенциометрическое изучение реакции образования надатов в хлоридных расплавах	247
Модебадзе М. Е., Давиашвили Е. Г. О составе и термическом изучении совместно осажденных оксалатов европия и меди	252
Аспанидзе Л. Г., Бородин Г. В., Джиджейшвили Ш. И., Морчиладзе З. Н., Цхварадзе А. А., Цквитава В. А. Изучение процесса термического разложения ацетата гадолиния	257

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Чивадзе Г. О., Чхеидзе Л. З., Балахишвили Л. И., Хахелидзе В. В., Наскидашвили Ц. И. Алкилирование анилина метиловым спиртом в присутствии модифицированных алюмосиликатов	262
--	-----

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г., Гамисония М. К., Гочелашвили З. А., Русадзе А. В. Влияние цеолита на фиксационную способность атмосферного азота почвой	267
Миндин В. Ю. Простой метод определения координат неинвариантных и монотонных точек при расчете химических равновесий в гетерогенных системах	271
Гогвишвили Н. Ш., Агладзе Р. И. Физико-химическое изучение осадков электролитической двуокиси марганца (ЭДМ)	278
Мдивнишвили О. М., Махарадзе Л. В., Хучуа Е. А. Рентгенографическое и физико-химическое исследование силикофосфатного адсорбента	284

ТЕХНОЛОГИЯ

Гвасалия Л. И., Джварелия Н. А. Оптимизация процесса окисления оксида (II) углерода на нанесенном медьхроммарганцевом катализаторе	288
Булгаков В. Я., Гелуташвили А. А., Хананашвили Л. М. Переработка вторичного полиэтилена методом химической модификации	294

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Агладзе Р. И., Шавашвили И. Г., Гвалия И. Г., Садунишвили О. С. Влияние щавелевой кислоты на процесс марганцевания	299
Чхаидзе М. Б., Морчиладзе З. Н., Долидзе М. С. Синтез и анализ некоторых галоидпроизводных метана, меченных стабильным изотопом углерод-13	302
Бахтадзе М. В., Лаперашвили Т. А. Электрохимический метод создания диодов Шоттки на основе GaP	306
Саруханишвили А. В., Квезерели-Копадзе И. А. Применение метода планирования эксперимента для синтеза эмали на основе отходов горнохимического производства	309
Хачатурян К. К., Сабелашвили Ш. Д., Мерабишвили М. С. Исследование сорбционных свойств клиноптилолитов Чугуевского месторождения	313
Хроника	316
Авторский указатель	318

CONTENTS

INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

Gasviani N. A., Kurdadze SH. M., Supatashvili D. G. Kharashvili R. L. Potentiometric studies of vanadates formation in chloride melts	251
Modebadze M. E., Davitashvili E. G. On composition and thermal study of coprecipitated europium and copper oxalates	256
Aspanidze L. G., Borodina G. V., Jijeishvili SH. I. Morchiladze Z. N. Tskhvaradze A. A., Tskvitaya V. A. Studies of thermal decomposition of gadolinium acetate	261

ORGANIC CHEMISTRY

Chivadze G. O., Chkheidze L. Z., Balakhishvili L. I., Khakhnelidze V. V., Naskidashvili Ts. I. Aniline alkylation by methyl alcohol on the modified aluminosilicate	266
---	-----

PHYSICAL CHEMISTRY

Tsitsishvili G. V., Andronikashvili T. G., Gamisoniya M. K., Gochelashvili Z. A., Rusadze A. V. Effect of zeolite on the soil ability of atmospheric nitrogen fixation	269
Mindin V. Yu. A simple method of determination of nonvariant and monovariant points in calculations of chemical equilibria in heterogeneous systems	276
Gogishvili N. SH., Agladze R. I. Physico-chemical studies of precipitates of electrolytic manganese dioxide (EMD)	283
Mdivnishvili O. M., Makharadze L. V., Khuchua E. A. Radiographic and physico-chemical studies of silicophosphate adsorbent	287

TECHNOLOGY

Gvasaliya L. I., Jvarelia N. A. Optimization of the process of carbon monoxide oxidation on the copper-chromium-manganese catalyst	292
Bulgakov V. YA., Gelutashvili A. A., Khananashvili L. M. Reprocessing of secondary polyethylene by chemical modification method	289

SHORT COMMUNICATIONS

Agladze R. I., Shavoshvili I. G., Gvalia I. G., Sadunishvili O. S. The influence of oxalic acid on the process of manganisation	301
Chkhaidze M. B., Morchiladze Z. N., Dolidze M. S. Synthesis and analysis of some halogen derivative of methane, labelled with stable isotope-carbon-13	305
Bakhtadze M. V., Laperashvili T. A. The electrochemical method of Schottky diod creation on the base of GaP	307
Sarukhanishvili A. V., Kvezereli—Kopadze I. A. The use of experiment planning method for the synthesis of enamel on the base of mine production waste	312
Khachatryan K. K., Sabelashvili Sh. D., Merabishvili M. S., Investigation of sorbing properties of clinoptilolites from Chuguevo deposit	315

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.135.3

Н. А. ГАСВИАНИ, Ш. М. КУРДАДЗЕ, Д. Г. СУПАТАШВИЛИ, Р. Л. ХАРАШВИЛИ

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ
 ОБРАЗОВАНИЯ ВАНАДАТОВ В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Целью исследования являлось изучение кислотных свойств V_2O_5 по отношению к иону кислорода в расплаве $KCl-NaCl-BaCl_2$.

Возможность потенциометрического изучения кислотно-основных (к. о.) взаимодействий подобного рода в расплаве $KCl-NaCl$ с помощью платиново-кислородного электрода $(Pt)O_2$ показана в работах [1—3]. Из этих работ явствует, что изучение к. о. взаимодействий в расплавах имеет важное практическое значение, открывая новые возможности в управлении химическими и электрохимическими процессами с участием иона кислорода.

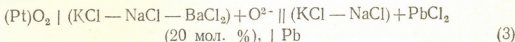
Для осуществления потенциометрического изучения донорно-акцепторного перехода иона кислорода предварительно была исследована электрохимическая природа электрода $(Pt)O_2$ в расплаве $KCl-NaCl-BaCl_2$; донорами кислородных ионов служили KOH и K_2CO_3 .

При построении калибровочных кривых $\varphi, \lg[O^{2-}]$ допускалось, что концентрация O^{2-} в расплаве эквивалентна количеству введенной щелочи или карбоната, т. е. принималось, что равновесия



полностью смещены вправо.

Опыты проводились при температуре 973 ± 5 К в корундовой ячейке. Реактивы квалификации «ос. ч.» тщательно высушивались. В качестве индикаторного электрода применяли платиновую проволоку, омываемую осушенным кислородом, а электродом сравнения служил свинцовый электрод. В целом ячейку схематически можно изобразить так:



Особенностью данного исследования является то, что потенциал электрода после внесения очередной добавки устанавливался очень медленно — в течение 10—12 часов (рис. 1). Потенциал считался установившимся, если его значение за час изменялось не более, чем ± 5 мВ.

Наклон экспериментально полученной зависимости $\varphi, \lg[O^{2-}]$ для случая, когда донорами O^{2-} служили KOH и K_2CO_3 , соответственно составил 0,190 и 0,185 (рис. 2, а, б), что в два раза превышает теоретическое значение по Нернсту. Это можно объяснить тем, что экспериментальный предлогарифмический фактор в уравнении Нернста соответствует двухэлектронному переходу, который определяется равновесием между адсорбированными на поверхности платины перекисными частицами и ионами кислорода, находящимися в расплаве [3]. В этом случае

$$\varphi = \varphi_0 + 0,190 \lg \frac{[O_2^-]}{[O^{2-}]} = \varphi' + 0,190 \lg [O^{2-}] \quad (4)$$

საქ. სსრ კ. მეცნიერებათა
 სსრ. სსრ. რეპუბლიკა
 აკადემიის ბაზეი

45081



При добавлении V_2O_5 в расплав, содержащий определенные концентрации ионов кислорода, получаются нейтрализационные зависимости, представленные на рис. 3 (2, 3). Судя по максимальному гра-

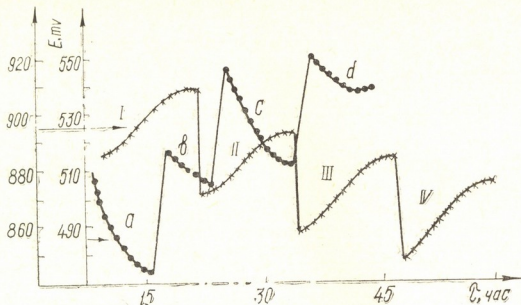


Рис. 1. Установление потенциала электрода $(Pt)O_2$ во времени при титровании: х — V_2O_5 (0, 257 моль %) с KOH (концентрация O^{2-} : I — 0,345; II — 0,435; III — 0,480; IV — 0,530 моль %); — KOH ($[O^{2-}] = 0,130$ моль %) с V_2O_5 (а — 0,100; в — 0,146; с — 0,198; d — 0,257 моль %). Фон — KCl — NaCl — $BaCl_2$, $T = 973$ К.

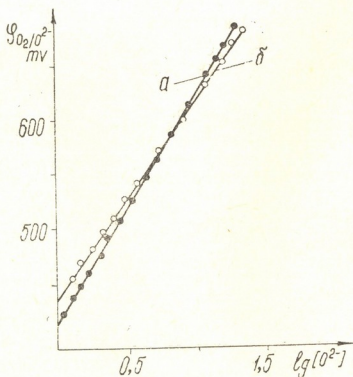
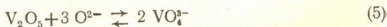


Рис. 2. Полулогарифмическая зависимость потенциала электрода $(Pt)O_2$ от концентрации кислородных ионов в расплаве KCl — NaCl — $BaCl_2$, $T = 975$ К, а — KOH, б — K_2CO_3 .

диенту потенциала, V_2O_5 , очевидно, реагирует с ионом кислорода в соотношении 1 : 3 по следующей схеме:



При титровании карбонат-иона (который представляет собой по-тенциальное основание) с V_2O_5 была получена титровальная зависимость, представленная на рис. 3(4). В данном случае скачок потенциала наблюдается также при соотношении концентраций исходных веществ 1:3, которое указывает на донорно-акцепторное взаимодействие.

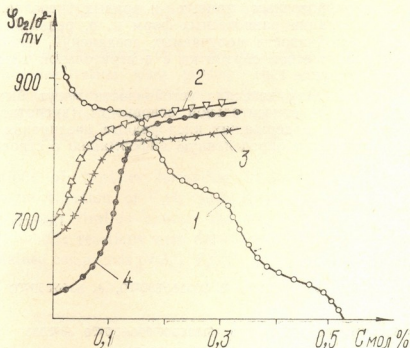
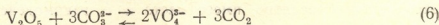


Рис. 3. Кривые титрования пятиоксида ванадия: 1 — $C^{\circ}V_2O_5 = 0,260$ моль % со щелочью; 2 — $C^{\circ}O_2-(KOH) = 0,130$ моль %; 3 — $C^{\circ}O_2-(KOH) = 0,225$ моль %; 4 — $C^{\circ}O_2-(K_2CO_3) = 0,225$ моль %; Фон — $KCl-NaCl-BaCl_2$, $T = 973$ К.

Таблица 1

Константы устойчивости продуктов реакции нейтрализации V_2O_5 с O^{2-} на фоне расплава $KCl-NaCl_2-BaCl_2$, $T = 973$ К.

Кислотно-основная реакция	Константа устойчивости $K_{\pm \Delta K}$	Размерность
$V_2O_6 + O^{2-} \rightleftharpoons 2VO_3^-$	$(1,08 \pm 0,34) \cdot 10^2$	б/р
$2V_2O_5 + 3O^{2-} \rightleftharpoons V_4O_{13}^{6-}$	$(1,912 \pm 1,59) \cdot 10^5$	$1/(\text{моль } \%)^4$
$V_4O_{13}^{6-} + O^{2-} \rightleftharpoons 2V_2O_7^{4-}$	$(0,179 \pm 0,02) \cdot 10^2$	$1/(\text{моль } \%)^2$
$(V_2O_5 + 2O^{2-} \rightleftharpoons V_2O_7^{4-})$		
$V_2O_5 + 3O^{2-} \rightleftharpoons 2VO_4^{3-}$	$(8,2 \pm 3,3) \cdot 10^4$	$1/(\text{моль } \%)^2$

При обратном титровании от V_2O_5 к щелочи (рис. 3.1) наблюдаются три перегиба. Судя по первому, максимальный градиент потенциала указывает на к. о. равновесие





Второй перегиб наблюдается при соотношении концентраций $V_2O_5 : O^{2-} = 1 : 1,5$. Максимальный градиент потенциала в этом случае указывает на к. о. равновесие



Третий перегиб соответствует отношению $V_2O_5 : O^{2-} = 1 : 2$. В этом случае, вероятно, имеет место к. о. взаимодействие



Исходя из калибровочных кривых и кривых титрования, были определены концентрации равновесных форм к. о. реакций и рассчитаны константы устойчивости получаемых соединений, значения которых, после статистической обработки с доверительной вероятностью 0,95, приведены в таблице 1.

Полученные значения констант устойчивости могут быть весьма полезными при оценке относительной основности (кислотности) расплавленных хлоридов, содержащих кислородные соединения ванадия; наряду с этим, они несут определенную информацию о строении указанных систем.

Институт неорганической химии
и электрохимии АН ГССР

Поступило 15.11.1983

ბ. ბასმიანი, შ. ჭურღაძე, დ. სუპატაშვილი, რ. ხარაშვილი

ვანადატების წარმოქმნის პოტენციომეტრიული კვლევა
გაგლვალ ქლორიდაზო

რეზიუმე

ქანგბად-იონთა დონორულ-აქცეპტორული მიმოცვლის შესწავლის მიზნით გამოკვლეულია პლატინა-ქანგბადის ელექტროდის ელექტროქიმიური ბუნება $KCl-NaCl-BaCl_2$ ლობილში, როდესაც ქანგბად-იონთა დონორად აღებული იყო KOH და K_2CO_3 (973 K).

აგებულია საკალიბრო მრუდები, სადაც მოცემულია პლატინა-ქანგბადის ელექტროდის პოტენციალის დამოკიდებულება ლობილში არსებული ქანგბად-იონთა კონცენტრაციისაგან. ცდების შედეგად მიღებული დამოკიდებულების ფ. $lg[O^{2-}]$ დახრა ორჯერ აღემატება ნერნსტის განტოლებიდან გამოძინარე თეორიულ დახრას, რაც აიხსნება პლატინა-ქანგბადის ელექტროდის ზედაპირზე აღსობრივულ პეროქსიდ-ნაწილაკებსა და ლობილში არსებული ქანგბად-იონებს შორის დამყარებული წონასწორობით.

ამავე ლობილში ჩატარებულია V_2O_5 -ის პოტენციომეტრიული ტიტრვა KOH და K_2CO_3 -ით, რის შედეგად შესწავლილია ვანადატების წარმოქმნის რეაქციათა მექანიზმი.

მიღებული საკალიბრო და ტიტრვის მრუდების მიხედვით განსაზღვრულია ფუძე-მჟავური რეაქციების შესაბამისი წონასწორობის კონცენტრაციები, რომელთა საფუძველზე გათვლილია წარმოქმნილი ვანადატების VO_3^- , $V_4O_{15}^{2-}$, $V_2O_7^{4-}$, VO_2^- ედგობის კონსტანტები.

POTENTIOMETRIC STUDIES OF VANDATES FORMATION IN
CHLORIDE MELTS

Summary

For potentiometric studies of donor-acceptor transition of an oxygen ion, previously the electrochemical nature of platinum-oxygen electrode in $KCl-NaCl-BaCl_2$ melt had been studied at 973K; KOH and K_2CO_3 were donors of oxygen ions.

The calibration dependences of the platinum-oxygen electrode potential on oxygen ion concentration were plotted. The slope of experimentally obtained dependence in the $\varphi, \log [O^{2-}]$ coordinates is twice as high as the Nernst theoretical value. This is probably explained by the equilibrium between peroxide particles adsorbed on the platinum surface and oxygen ions in the melt.

The reactions of vandates formation in the same melt were studied by potentiometric titration of V_2O_5 with KOH and K_2CO_3 . Proceeding from calibration and titration curves, the concentrations of equilibrium forms of acidic—basic reactions were determined and the constants of stability of the obtained compounds (VO_3^- , $V_4O_{13}^{3-}$, $V_2O_7^{4-}$, VO_4^{3-}) were calculated.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Laitinen H. A., Bhatia V. B., J. Electrochem. Soc., 1960, 107, 105.
 2. Шаповал В. И., Авалвани А. Ш., Гасвиани Н. А., Сообщения АН СССР, 1973, 72, № 1, 105.
 3. Делимарский Ю. К., Шаповал В. И., Циклаури О. Г., Василенко В. А., 1974, Укр. хим. б., 40,8.
-

УДК 546.661.56:547.461.2

М. Е. МОДЕБАДЗЕ, Е. Г. ДАВИТАШВИЛИ

О СОСТАВЕ И ТЕРМИЧЕСКОМ ИЗУЧЕНИИ СОВМЕСТНО
 ОСАЖДЕННЫХ ОКСАЛАТОВ ЕВРОПИЯ И МЕДИ

С целью установления возможности разделения европия и меди, а также выявления природы образующихся твердых фаз изучено взаимодействие между компонентами в системах $[Eu(NO_3)_3 + Cu(NO_3)_2] - M_2C_2O_4 - H_2O$ ($M = H^+, K^+, NH_4^+$) при 25° в водных растворах.

Необходимые исходные вещества $Eu(NO_3)_3$, $Cu(NO_3)_2$, $K_2C_2O_4$, $H_2C_2O_4$ и $(NH_4)_2C_2O_4$ использовались в виде растворов с точно установленным титром.

При всех опытах в колбы емкостью 150 мл вводилось постоянное количество (по 0,01 моль/л) $Eu(NO_3)_3$ и $Cu(NO_3)_2$ и переменное количество $M_2C_2O_4$. Молекулярное отношение оксалата к сумме нитратов европия и меди в исходных смесях (п) изменялось от 0,5 до 10. Общий объем смесей доводили водой до 100 мл.

Опыты проводили по известной методике, подробно описанной в работе [1].

Таблица 1

Результаты определения остаточных концентраций в системе
 $Eu(NO_3)_3 - Cu(NO_3)_2 - H_2C_2O_4 - H_2O$ при 25°
 (постоянное содержание $Eu^{3+} = Cu^{2+} = 0,01$ моль/л)

В исходной смеси		В растворе над осадком, моль/л × 100			Выпало в осадок, моль/л × 100			Состав твердой фазы
$H_2C_2O_4$ $Eu(NO_3)_3$ $+ Cu(NO_3)_2$ (п)	$C_2O_4^{2-}$ моль/л × 100	Eu^{3+}	Cu^{2+}	$C_2O_4^{2-}$	Eu^{3+}	Cu^{2+}	$C_2O_4^{2-}$	
0,25	0,50	0,70	1,00	0,04	0,30	нет	0,46	$Eu_2(C_2O_4)_3$
0,50	1,00	0,38	1,00	0,06	0,62	"	0,94	" "
0,75	1,50	0,07	1,00	0,10	0,93	"	1,40	" "
1,00	2,00	0,02	0,80	0,30	0,98	0,20	1,70	$Eu_2(C_2O_4)_3 + mCuC_2O_4$ $m < 1$
1,25	2,50	не обн.	0,16	0,16	1,00	0,84	2,34	" "
1,50	3,00	"	0,15	0,61	1,00	0,85	2,39	" "
1,75	3,50	"	0,13	1,10	1,00	0,87	2,40	" "
2,00	4,00	"	0,12	1,59	1,00	0,88	2,41	" "
2,50	5,00	"	0,11	2,60	1,00	0,89	2,40	" "
4,00	8,00	"	0,02	5,50	1,00	0,98	2,50	" "
10,00	20,00	"	не обн.	17,50	1,00	1,00	2,50	$Eu_2(C_2O_4)_3 + CuC_2O_4$

Выделенные из систем твердые фазы подвергались химическому термографическому и термогравиметрическому анализам.

Термограммы и термогравиметрические записывались на дериватографе системы Ф. Паулик, И. Паулик, Л. Эрдей на воздухе со скоростью нагрева 10 град/мин.

Для определения европия и меди при их совместном присутствии была отработана следующая методика: аликвотную часть равновесного раствора выпаривали досуха с серной кислотой. Сухой остаток растворяли в воде, подогревали, добавляли избыток аммиака и фильтровали. На фильтре остается европий в виде гидроокиси (с незначительной примесью меди), а основное количество меди проходит в раствор в виде комплексного аммиаката. Для отделения примеси меди осадок гидроокиси европия переосаждали аммиаком и определение европия заканчивали оксалатным методом. Фильтраты соединяли, выпаривали до объема 50—75 мл и использовали для определения меди иодометрическим методом [2].

Результаты, полученные при исследовании систем методом остаточных концентраций, представлены в табл. 1—3.

Как показывают экспериментальные данные, при действии окса-

Таблица 2

Результаты определения остаточных концентраций в системе
 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 - \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°
 (постоянное содержание $\text{Eu}^{3+} = \text{Cu}^{2+} = 0,01$ моль/л)

В исходной смеси		В растворе над осадком, моль/л × 100			Выпало осадок, моль/л × 100			Состав твердой фазы
$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ моль/л × 100	Eu^{3+}	Cu^{2+}	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	Eu^{3+}	Cu^{2+}	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	
0,50	1,00	0,36	1,00	0,06	0,64	нет	0,94	$\text{Eu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$
0,75	1,50	0,07	1,00	0,08	0,93	"	1,42	$\text{Eu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + m \text{CuC}_2\text{O}_4$ $m < 1$
1,00	2,00	0,02	0,50	0,08	0,98	5,50	1,92	
1,25	2,50	не обн.	не обн.	не обн.	1,00	1,00	2,50	$\text{Eu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + \text{CuC}_2\text{O}_4$
1,50	3,00	"	"	0,10	1,00	1,00	2,90	$\text{K}[\text{Eu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] + \text{CuC}_2\text{O}_4$
1,75	3,50	"	0,45	1,00	1,00	0,55	2,50	$\text{K}[\text{Eu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] + m \text{CuC}_2\text{O}_4$ $m < 1$
2,50	5,00	"	1,00	3,00	1,00	нет	2,00	$\text{K}[\text{Eu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$
4,00	8,00	"	1,00	6,00	1,00	"	2,00	"
10,00	20,00	"	1,00	18,00	1,00	"	2,00	"

лата-осадителя на смесь нитратов европия и меди при малых значениях $p \leq 0,75$ осаждается преимущественно европий в виде среднего оксалата — $\text{Eu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, в то время, как медь количественно остается в растворе.

В дальнейшем, по мере увеличения $p > 0,75$ наряду с европием начинает осаждаться и медь, вследствие чего количество осадка увеличивается, и отношение $\text{Eu}:\text{Cu}$ в твердой фазе в системах с $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ при $p = 1,5$, а в системе с $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ при $p > 4,0$ равняется 1.

Результаты определения остаточных концентраций в системе
 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 - \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$, при 25°
 (постоянное содержание $\text{Eu}^{3+} = \text{Cu}^{2+} = 0,01$ моль/л)

В исходной смеси		В растворе над осадком, моль/л × 100			Выпало в осадок, моль/л × 100			Состав твердой фазы
$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (n)	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ моль/л × 100	Eu^{3+}	Cu^{2+}	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	Eu^{3+}	Cu^{2+}	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	
0,50	1,00	0,35	1,00	0,06	0,65	нет	0,94	$\text{Eu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$
0,75	1,50	0,07	1,00	0,10	0,93	"	1,40	$\text{Eu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + \text{mCuC}_2\text{O}_4$
1,00	2,00	не обн.	0,64	0,10	1,00	0,36	1,90	$\text{m} < 1$
1,25	2,50	"	не обн.	0,03	1,00	1,00	2,47	$\text{Eu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + \text{CuC}_2\text{O}_4$
1,50	3,00	"	0,24	0,26	1,00	0,76	2,74	$\text{NH}_4[\text{Eu}(\text{C}_2\text{O}_4)] + \text{mCuC}_2\text{O}_4$
1,75	3,50	"	0,56	1,18	1,00	0,44	2,42	$\text{m} < 1$
2,50	5,00	"	1,00	2,96	1,00	нет	2,04	$\text{NH}_4[\text{Eu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$
4,00	8,00	"	1,00	5,92	1,00	"	2,08	"
10,00	20,00	"	1,00	18,00	1,00	"	2,00	"

Анализ воздушносухих осадков, выделенных из систем с $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (при $n = 1,5$) и $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($n = 4$), показал следующий состав. Найдено, %: $\text{Eu}^{3+} - 18,13$; $\text{Cu}^{2+} - 11,71$; $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} - 40,69$; $\text{H}_2\text{O} - 19,29$. По данным химического анализа, изученное соединение отвечает брутто-формуле $\text{EuCu}(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, для которого

вычислено, %: $\text{Eu}^{3+} - 27,96$; $\text{Cu}^{2+} - 11,69$; $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} - 40,48$; $\text{H}_2\text{O} - 18,87$.

Найдено, %: $\text{Eu}^{3+} 25,15$; $\text{Cu}^{2+} - 10,48$; $\text{K}^+ - 6,31$; $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} - 43,26$; $\text{H}_2\text{O} - 14,60$. Для $\text{KCuEu}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

вычислено, %: $\text{Eu}^{3+} - 24,98$; $\text{Cu}^{2+} - 10,43$; $\text{K}^+ - 6,42$; $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} - 43,38$; $\text{H}_2\text{O} - 14,79$.

Найдено, %: $\text{Eu}^{3+} - 25,69$; $\text{Cu}^{2+} - 10,73$; $\text{NH}_4^+ - 3,27$; $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} - 45,05$; $\text{H}_2\text{O} - 15,12$.

Для $\text{NH}_4\text{CuE}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

вычислено, %: $\text{Eu}^{3+} - 25,88$; $\text{Cu}^{2+} - 10,81$; $\text{NH}_4^+ - 3,06$; $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} - 44,93$; $\text{H}_2\text{O} - 15,32$.

При дальнейшем увеличении концентрации $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ в исходном растворе ($n = 2,5 - 10$), в твердой фазе наблюдается еще одно превращение, в результате которого происходит полное растворение оксалата меди в виде $\text{M}_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ и оставшаяся твердая фаза представляет собой $\text{K}(\text{NH}_4)[\text{Eu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$. В системе с $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ осаждение меди заканчивается при $n = 10$, после чего продуктом реакции является $\text{CuEu}(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5}$.

Термографические исследования $\text{CuEu}(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1а) показали, что при нагревании образца в интервале температур 50 — 240° наблюдается отщепление шести молекул воды. На кривой ТГ этому процессу отвечает потеря 19% массы, а на кривой ДТА — эндотермический эффект с максимумом при 140°. Резкое падение кривой ТГ (потеря 21% массы) в интервале температур 240—290° выз-

вано разложением оксалата и окислением выделившегося при этом CO в CO_2 .

Конечным продуктом разложения является $\text{CuEuO}_{2,5}$. По ТГ остаток составляет 46,47%, а теоретически для $\text{CuEuO}_{2,5}$ рассчитано 47,01%.

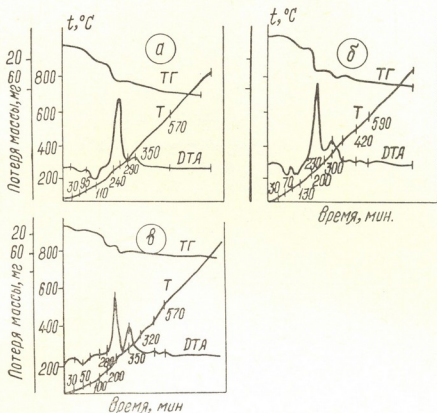


Рис. 1. Дериватограммы $\text{CuEu}(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (а), $\text{KCuEu}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (б), $\text{NH}_4\text{CuEu}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (в)

Характер термического поведения смешанного оксалата европия и меди $\text{KCuEu}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ иллюстрируется дериватограммой, приведенной на рис. 1б.

На кривой ДТА имеются два эндотермических и два экзотермических эффекта с экстремальными значениями температур 70, 130, 280 и 360°. Эндотермические при 70 и 130° отражают процесс обезвоживания соединения, который полностью заканчивается около 230°. По ТГ первому и второму эндотермическим эффектам соответствуют потери по 2,5 H_2O . Экзотермические с максимумами при 280 и 360°, сопровождающиеся резким изменением массы образца на кривой ТГ, связаны с разложением оксалата и образованием смешанного оксида — KCuEuO_3 . При 340° остаток составляет 50%, а теоретически для KCuEuO_3 рассчитано 50,52%.

Термолиз $\text{NH}_4\text{CuEu}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1в) протекает аналогично предыдущему соединению. Обезвоживание соли происходит ступенчато в интервале температур 30—100° ($3\text{H}_2\text{O}$) и 100—240° ($2\text{H}_2\text{O}$). Разложение сопровождается экзотермическими эффектами в интервале температур 240—300 и 340—380°. Конечным продуктом термического разложения $\text{NH}_4\text{CuEu}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ является $\text{CuEuO}_{2,5}$. Остаток по ТГ составляет 43,78%, а для $\text{CuEuO}_{2,5}$ рассчитано 44,24%.

На основании полученных данных выявлена возможность отделения европия и меди с помощью оксалатов калия и аммония.

ევროპიუმისა და სპილენძის ერთდროულად დალაქილი ოქსალატების
შეღებნილობისა და თერმული შესწავლის შესახებ

რეზიუმე

ნარჩენ კონცენტრაციათა მეთოდით და მყარი ფაზის ქიმიური ანალიზის მეთოდებით შესწავლილია კომპონენტთა ურთიერთქმედება (25°) წყალხსნართა სისტემებში: $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 - \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{M}_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{H}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$)

დადგენილია, რომ გამოსავალ ნივთიერებათა განსაზღვრული თანაფარდობისას ხდება ევროპიუმისა და სპილენძის ერთდროული დალექვა, ნალექის შედგენილობა გამოისახება ბრუტო-ფორმულით: $\text{MCuEu}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (სადაც $\text{M} = \text{K}^+, \text{NH}_4^+$) და $\text{CuEu}(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

დამლექავი ოქსალატის ჰარბი რაოდენობის შემთხვევაში $\text{MCuEu}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ იშლება $\text{M}[\text{Eu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (ნალექში) და $\text{M}_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ (ხსნარში). მიღებული მონაცემების საფუძველზე შესაძლებელია ევროპიუმისა და სპილენძის დაცილება კალიუმისა და ამონიუმის ოქსალატებით.

ჩატარებულია $\text{MCuEu}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ და $\text{CuEu}(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ თერმული კვლევა.

M. E. MODEBADZE, E. G. DAVITASHVILI

ON COMPOSITION AND THERMAL STUDY OF COPRECIPITATED
EUROPIUM AND COPPER OXALATES

Summary

The method of residual concentrations and chemical analysis of solid phases were used for studies of the interaction of the components in the systems $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 - \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{M}_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$ (where $\text{M} = \text{H}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$) in aqueous solutions at 25°.

It has been found that at the certain ratios of the starting substances, the coprecipitation of europium and copper oxalates occurs, corresponding to empirical formulas $\text{MCuEu}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (where $\text{M} = \text{K}^+, \text{NH}_4^+$) and $\text{CuEu}(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

At an excess of the precipitator oxalate a decomposition of $\text{MCuEu}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ is observed in $\text{M}[\text{Eu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (in the precipitate) and $\text{M}_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ (in the solution).

Thus on the basis of the obtained data a possible separation of europium and copper by potassium and ammonium oxalates is found.

The thermal studies of $\text{MCuEu}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CuEu}(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ have been carried out.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Модებაძე მ. ე., დავითაშვილი ე. გ. Сообщения АН ГССР, 1978, 90, № 2, 361—366.
2. Кольтгоф И. М., Сендэл Е. Б. Количественный анализ, 1941, с. 562.



УДК 546.654/59 + 547.464 + 620.181 + 154.84

Л. Г. АСПАНИДЗЕ, Г. В. БОРОДИНА, Ш. И. ДЖИДЖЕИШВИЛИ
З. Н. МОРЧИЛАДЗЕ, А. А. ЦХВАРАДZE, В. А. ЦКВИТАЯ

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ АЦЕТАТА ГАДОЛИНИЯ

За последнее время появились сообщения о перспективности применения органических соединений гадолиния в качестве компенсационных материалов для высокотемпературных гелиевых реакторов. Рассматриваются различные возможности использования поглощающих систем на основе ацетата гадолиния, циклопентадиенила гадолиния, изопропоксида гадолиния, как в основном, так и в резервном варианте. Для обоснования целесообразности создания указанных систем и понимания процессов, происходящих при введении регулирующего компонента, стало необходимым изучение механизмов термического распада в условиях, приближенных к реакторным. С этой целью проведены исследования по установлению возможных путей термоллиза ацетата гадолиния, как одного из перспективных соединений.

Согласно экспериментальным данным, разложение ацетатов различных металлов может проходить по двум механизмам [1—6]. Один путь — это термическое разложение с образованием ацетона и карбоната металла в виде конечных продуктов, второй — термоллиз через образование в качестве основных продуктов уксусной кислоты и металла. Однако имеющиеся в литературе сведения недостаточны для того, чтобы подтвердить тот или иной механизм процесса разложения ацетата гадолиния.

Исследования термического разложения ацетата гадолиния проводили методом модельных экспериментов, имитировавших возможные ситуации, возникающие в условиях применения водного раствора ацетата гадолиния в реакторах с шариковыми засыпками из графита.

Термогравиметрическое исследование модельных образцов проводили на дериватографе фирмы «МОМ» системы Паулик, Паулик, Эрдей (ВНР). Образцы нагревались до 1000° со скоростью 10°/мин. Испытывались модельные образцы двух составов: первый, состоящий только из ацетата гадолиния, и второй — смесь ацетата гадолиния с углеродом в соотношении 1:5. Снятые дериватограммы позволили сделать выводы о динамике термических эффектов и идентичности процесса для всех модельных образцов. Во всех случаях на кривых ДТА и ДТГ первые точки термоэффекта зафиксированы при 100, 150, 200°. По кривым ТГ определена суммарная потеря веса при 200°. Она соответствует массе трех молей воды в кристаллогидрате ацетата гадолиния. Эти данные позволяют утверждать, что дегидратация происходит ступенчато в интервале 100—200°. При повышении температуры от 200° до 340° не происходит фазовых изменений, что подтверждено рентгенографическим анализом в последующих экспериментах.

Выше 340° происходит разложение безводного ацетата гадолиния и включительно до 1000° на кривых ТГ нет горизонтальных площадок, что указывает, в свою очередь, на непрерывное уменьшение веса.

На основании снятых дериватограмм было исследовано термическое разложение ацетата гадолиния при температурах, явно выражен-

ных термоэффектами. Дериватогаммы приведены на рис. 1, 2. Нагревание образцов проводили до 200, 340, 400, 600, 700 и 1000°C. На рис. 3 изображена схема прибора для изучения термического разложения ацетата гадолиния.

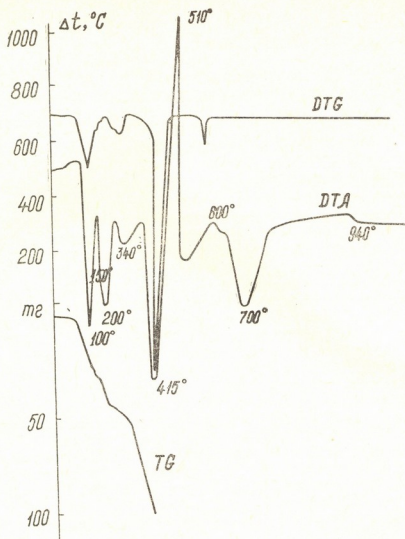


Рис. 1. Дериватогамма разложения ацетата гадолиния (навеска 346,5 мг, потеря веса 181 мг, скорость нагревания 10°/мин)

Все газообразные продукты разложения идентифицировались хроматографически, а также методом ИК-спектрометрии. Состав твердой фазы определялся рентгенографическим и химическими методами

Таблица 1

Состав газовой фазы в точках термоэффектов

Состав образца	415°			600°			700°			900°		
	CO ₂	CH ₄	CO	CO ₂	CH ₄	CO	CO ₂	CH ₄	CO	CO ₂	CH ₄	CO
Gd(CH ₃ COO) ₃ ·3H ₂ O	71,6	28,44	—	37,12	6,87	55,01	6,67	—	99,33	4,85	—	95,15
"	69,73	30,27	—	41,75	5,90	52,35	7,97	—	92,03	3,63	—	96,37
Gd(CH ₃ COO) ₃ ·3H ₂ O + + графит	95,05	4,85	сл.	30,52	0,70	68,79	5,87	сл.	94,10	0,40	—	99,60
"	97,27	1,13	1,62	39,59	1,50	59,27	33,3	—	66,69	2,45	—	97,55

анализа. Результаты анализа состава газовых продуктов разложения приведены в таблице 1.

Как видно из приведенной таблицы, основными газообразными продуктами разложения являются двуокись углерода, метан, окись углерода. При сравнительно низких температурах преобладающим является содержание двуокиси углерода, тогда как при 700° ее содержание падает до минимума с одновременно резким увеличением количества окиси углерода. Образование указанных продуктов термо-

34.11360-21
34.11360-21

18054

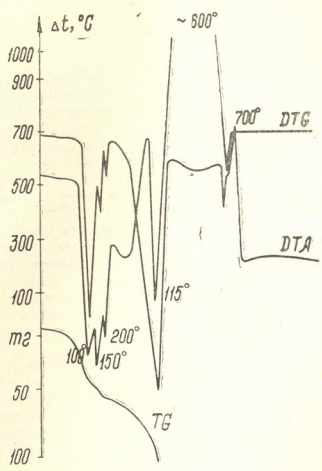


Рис. 2. Дериватограмма разложения смеси ацетата гадолиния с графитом (навеска 272 мг, потеря веса 154 мг, скорость нагревания 10°/мин)

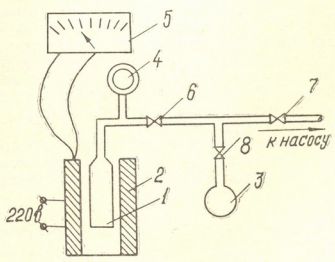


Рис. 3. Схема установки для изучения термического разложения ацетата гадолиния: 1—ампула; 2—электронпечь; 3—пробоотборник; 4—манометр; 5—потенциометр; 6, 7, 8—краны.

საქ. სსრ-ის მეცნიერებათა
ბუნ. მეც. აკადემია.
საქართველოს

лиза и их сравнительное соотношение можно истолковать как результат реакции с образованием ацетона в качестве первичного продукта с дальнейшим его разложением по мере повышения температуры по схеме:



Как известно, термический распад ацетона — гомогенная реакция первого порядка с энергией активации 285,6 кДж/моль. Наличие атомов и свободных радикалов доказано различными способами [5]. Обрыв может осуществляться рекомбинацией по β - и μ -типам.

В пользу предполагаемой выше схемы распада ацетата гадолиния могут служить идентификация наличия ацетона в жидкой фазе при 340° и данные о каталитических свойствах соединений редкоземельных элементов, в значительной степени понижающих температуру разложения ацетона.

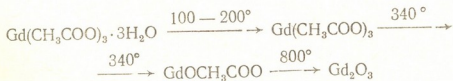
Для изучения возможности образования окиси углерода путем восстановления двуокиси углерода был смоделирован процесс реакции $\text{CO}_2 + \text{C}$ с применением изотопного элементарного углерода-13. Снятие масс-спектров образующейся окиси углерода указало на возможность протекания указанного процесса наряду с реакциями (4, 6).

Следует отметить, что данные хроматографического анализа газового состава продуктов разложения были подтверждены также и методом ИК-спектроскопии.

Параллельно с исследованием газового состава изучался процесс фазовых превращений ацетата гадолиния в интервале температур 300—1000° с использованием рентгеновского дифрактометра Дрон — 0,5. Регистрация интенсивностей дифракционных максимумов производилась на диаграммной ленте электронно-автоматического потенциометра. Расчет полученных дифрактограмм проводили по формуле Вульфа-Брегга.

Проведенный рентгенографический анализ показал, что в интервале температур 300—700° наблюдаются интерференционные максимумы отдельных кристаллических фаз модельных смесей. Идентификация максимумов на окись гадолиния, гидроокись гадолиния дала отрицательный результат. Однако при температуре выше 700° начинается образование фазы окиси гадолиния, формируемой в кубическую симметрию. Дальнейшее увеличение температуры приводит к совершенствованию структуры окиси гадолиния, при температуре 1000° ее формирование завершается. При температуре 1050° дифракционная картина не меняется. Следует отметить также, что во всех температурных интервалах не наблюдалось взаимодействие углерода с продуктами разложения ацетата гадолиния.

Таким образом, результаты хроматографического и рентгенографического исследований продуктов термического разложения указывают на возможность следующей схемы разложения ацетата гадолиния:



გადოლინიუმის აცეტატის თერმული დაშლის პროცესის შესწავლა

რეზიუმე

გადოლინიუმის აცეტატის თერმოლიზი შესწავლილია თერმოგრაფიკული მეთოდის გამოყენებით ტემპერატურულ ინტერვალში 100—1000°.

კვლევის ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდებით იდენტიფიცირებულია თერმული დაშლის პროდუქტები.

დადგენილია, რომ გადოლინიუმის აცეტატის თერმოლიზის პროდუქტებს წარმოადგენს მეთანი, ნახშირის ოქსიდი და დიოქსიდი, გადოლინიუმის უანგი დადგენილია გადოლინიუმის აცეტატის თერმული დაშლის მექანიზმი.

L. G. ASPANIDZE, G. V. BORODINA, SH. I. JIJEISHVILI, Z. N. MORCHILADZE,
A. A. TSKHVARADZE, V. A. TSKVITAYA

STUDIES OF THERMAL DECOMPOSITION OF GADOLINIUM
ACETATE

Summary

The process of gadolinium acetate thermal decomposition has been studied under the conditions approximate to reactor ones.

It has been shown that the main components of the gas phase decomposition are methane, carbon monoxide, carbon dioxide, their ratios changed depending on the temperature of heating. The thermoeffects of chemical reactions occurring in the temperature range from 100° to 1000° were determined by thermogravimetric studies of model samples. The gaseous products of thermolysis were studied by chromatography and IR-spectroscopy. The composition of the solid phase was determined by X-ray diffraction and chemical methods of analysis.

The temperature range of formation of the final thermal decomposition product, i. e. gadolinium oxide was determined. On the basis of the experimental data the conclusions were drawn on the possible scheme of gadolinium acetate decomposition.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Бамдас Э. М., Шемякин М. М. Журнал органической химии, 1948, 18, 2, 324.
2. Рубенштейн А. М., Якерсон В. И. Журнал органической химии, 1960, 30, 9, 2495.
3. Дубровин А. В. Журнал неорганической химии, 1978, 22, 9, 2317.
4. Дубровин А. В. Журнал неорганической химии, 1977, 22, 6, 1625.
5. Лейдлер К. Кинетика органических реакций, М., изд. «Мир», 1966.
6. Вдовина Л. М., Кузнецова Л. Л. Журнал неорганической химии, 1981, 26, 6, 1546.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.56 : 66.095.25

Г. О. ЧИВАДЗЕ, Л. З. ЧХЕИДЗЕ, Л. И. БАЛАХИШВИЛИ, В. В. ХАХНЕЛИДЗЕ,
Ц. И. НАСКИДАШВИЛИАЛКИЛИРОВАНИЕ АНИЛИНА МЕТИЛОВЫМ СПИРТОМ В
ПРИСУТСТВИИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ

Для производства определенного типа красителей промежуточными продуктами являются производные анилина—метил- и диметиланилины, толуидины и ксилидины. Метиланилины применяются также для получения стабилизатора пироксилиновых порохов, а ксилидины — как ускорители вулканизации каучука и антиоксиданты [1].

Практика производства красителей показала, что получение промежуточных продуктов — алкиланилинов — является значительно более сложным и трудным процессом, чем получение на их базе красителей.

Каталитическое алкилирование аминов спиртами, давно привлекавшее внимание исследователей, в настоящее время получило большое промышленное значение. В качестве алкилирующих агентов для получения промежуточных продуктов в производстве азокрасителей применяются в основном метиловый и этиловый спирты и различные катализаторы.

Вопросу каталитического алкилирования анилина метиловым спиртом посвящено малое количество работ [2—4]. Поэтому изыскание эффективных и доступных катализаторов для этой реакции, по нашему мнению, представляет определенный интерес.

В данной работе в реакции алкилирования анилина метиловым спиртом в качестве катализаторов были исследованы природные и модифицированные алюмосиликаты Грузии — клиноптилолит (месторождение Хекордзула — КлХ) и гумбрин (месторождение Гумбри).

Модифицирование природного клиноптилолита (катализатор № 1) методом ионного обмена проводили раствором хлористого алюминия.

Для изучения влияния кратности обработки на каталитические свойства клиноптилолита проводили его однократную (катализатор № 2), двухкратную (катализатор № 3) и трехкратную (катализатор № 4) обработку 0,2 н раствором хлористого алюминия и каждую новую порцию катализатора испытывали в реакции алкилирования.

Наряду с трехкратной обработкой клиноптилолита 0,2 н раствором хлористого алюминия, проводили однократную обработку клиноптилолита 0,6 н раствором $AlCl_3$ (катализатор № 5). При этом количество окиси алюминия в катализаторах № 4 и № 5 одинаковое (16,5 и 16,56%). В природном образце клиноптилолита количество окиси алюминия составляет 14,7%.

Реакцию алкилирования проводили также на природном (катализатор № 6), четырехкратно обработанном 0,15 н раствором хлористого алюминия (катализатор № 7) и обработанном 0,6 н раствором хлористого алюминия гумбрине (катализатор № 8).

Алкилирование анилина метанолом проводили в проточной системе в интервале температур 250—450°, соотношении анилин: метанол = 1 : 4 и объемной скорости подачи веществ 0,1 ч⁻¹.



Полученные в результате реакции катализаты анализировались на хроматографе ЛХМ—72. В качестве сорбента применяли целит 545 с нанесенным полиэтиленгликолем — 400 (25% от веса целита). Длина колонки — 1,5 м, диаметр — 4 мм. Температура колонки — 137°, скорость газа-носителя гелия — 50 мл/мин.

Результаты алкилирования анилина метанолом на клиноптилолите и гумбрине представлены в таблицах 1—3.

Как видно из таблицы 1, на катализаторе № 1 получают метил-диметиланилины и толуидины.

Однократная обработка КлХ 0,2 н раствором $AlCl_3$ (катализатор № 2) смещает его активность в сторону образования метиланилина, количество которого достигает 54,5% при 400°.

Таблица 1

Алкилирование анилина метиловым спиртом в присутствии природного и модифицированного клиноптилолита в проточной системе. Объемная скорость подачи смеси 0,1 ч⁻¹, мольное отношение анилин:метанол=1:4

Температура опыта, °С	Выход толуидинов, % от теоретического	Выход метиланилина, % от теоретического	Состав алкилата, вес. %							
			Анилин	Метанол	Метиланилин	Диметиланилин	о-Толуидин	п-Толуидин	м-Толуидин	Эфиры
Катализатор № 1										
350	25,5	16,1	72	6,2	8,5	1,8	8,8	4,7	—	1,25
400	33,0	18,0	65	2,6	9,7	3,0	8,5	6,5	2,4	1,8
Катализатор № 2										
350	—	32,0	66	2,8	16,7	3,5	6,0	4,2	—	1,6
400	—	54,5	43	3,4	28,0	6,6	8,4	7,6	—	3,0
Катализатор № 3										
300	—	24,0	73	1,9	13,0	3,3	6,7	3,2	—	1,0
350	—	17,8	82,8	2,7	9,3	2,8	1,08	0,96	—	0,87
400	—	23,0	72	2,3	12,3	2,5	5,6	3,8	—	0,7

Таблица 2

Алкилирование анилина метиловым спиртом в присутствии клиноптилолита в паровой фазе. Объемная скорость подачи смеси 0,1 ч⁻¹, мольное отношение анилин:метанол=1:4

Температура опыта, °С	Выход метиланилина, % от теоретич.	Состав алкилата, вес. %									
		Анилин	Метанол	Метиланилин	Диметиланилин	о-Толуидин	п-Толуидин	м-Толуидин	Ксильдин	Эфиры	Неидентифицированные вещества
Катализатор № 4											
300	32,5	43,2	9,6	19,3	15,2	4,4	—	8,3	—	—	—
350	31,5	25,3	3,1	29,0	23,7	7,6	—	11,0	—	—	—
400	32,4	34,0	6,0	22,6	14,7	6,8	4,0	14,7	—	—	—
Катализатор № 5											
300	40,6	76,0	3,2	6,2	2,0	8,0	—	1,4	—	—	3,2
350	43,7	49,8	4,4	13,0	2,9	16,0	—	8,6	0,5	3,0	1,2
400	64,6	50,3	2,8	8,3	0,8	17,5	10,0	8,6	0,8	0,4	—

Алкилирование анилина метиловым спиртом в присутствии природного и модифицированного гумбрина в проточной системе. Объемная скорость подачи смеси 0,1 ч⁻¹, молярное отношение анилин : метанол = 1:4

Температура, опыта, °С	Выход толуидинов, % от теоретич.	Состав алкилата, вес. %									
		Анилин	Метанол	Метиланилин	Диметиланилин	о-Толуидин	п-Толуидин	м-Толуидин	Ксилены	Эфиры	Неидентифицированные вещества
Катализатор № 6											
250	70,0	28,6	4,1	14,9	5,8	20,4	16,5	4,5	1,4	3,8	—
350	82,8	27,2	2,6	10,7	5,2	22,3	17,0	6,4	5,5	3,1	—
Катализатор № 7											
300	66,7	22,1	3,1	21,8	10,0	12,7	11,9	11,2	1,6	3,5	2,1
350	70,1	23,7	4,6	17,8	11,4	13,1	15,5	9,3	2,8	0,8	0,9
400	89,5	21,3	4,0	14,4	10,7	17,8	16,1	11,5	3,3	—	0,9
Катализатор № 8											
300	90,1	24,3	5,5	3,8	1,0	27,5	11,7	16,6	6,8	2,8	—
350	92,3	23,6	5,2	2,4	0,2	28,6	12,3	17,7	7,3	2,7	—
400	94,5	20,4	4,6	1,7	0,8	28,1	14,6	19,8	9,1	1,5	—
450	97,7	20,4	4,0	1,2	1,1	28,0	15,2	20,1	9,7	0,3	—

На катализаторе № 3 выход метиланилина снижается до 17—24%.

По данным таблицы 2 на катализаторе № 4 количество метиланилина составляет 31,5%. Каталитическая активность катализатора № 5 в отношении выхода метиланилина выше, чем № 4; с увеличением температуры от 300 до 400° выход метиланилина повышается и при 400° достигает 64,6%.

Очевидно, в катализаторе № 5 ионы алюминия располагаются в более доступной позиции, что и повышает его активность в реакции алкилирования.

Если на клиноптилолите реакция алкилирования анилина метиловым спиртом шла, в основном, с образованием метиланилина, то на природном и модифицированном гумбрине преимущественно образуются толуидины (таблица 3).

С повышением температуры на природном гумбрине (катализатор № 6) выход толуидинов увеличивается и при 350° достигает 82,8% от теоретического.

Четырехкратная обработка гумбрина (катализатор № 7) 0,15 н раствором AlCl₃ незначительно повышает выход толуидинов, максимальный выход которых составляет 89,5%.

На гумбрине, обработанном 0,6 н раствором AlCl₃ (катализатор № 8), выход толуидинов резко возрастает и достигает максимума при 450°—97,7% от теоретического.

Надо отметить, что количество окиси алюминия в природном образце гумбрина составляет 15%. При четырехкратной обработке 0,15 н раствором AlCl₃ содержание окиси алюминия достигает 17%, а при обработке 0,6 н раствором AlCl₃ — 18%.

Таким образом, в образцах клиноптилолита и гумбрина кратность обработки незначительно влияет на количество введенной окиси алюминия. Но образцы клиноптилолита и гумбрина, обработанные однократно 0,6 н раствором AlCl₃, проявляют значительную активность в реакции алкилирования анилина метиловым спиртом.



При обработке алюмосиликатов 0,6 н раствором хлористого алюминия возрастает гидролиз, и наряду с алюминиевой формой образуется также водородная форма, что, вероятно, способствует изменению характера реакции.

Проведенные исследования позволяют заключить, что при алкилировании анилина метанолом в присутствии модифицированного клиноптилолита реакция алкилирования преимущественно протекает с образованием метиланилина, а на модифицированном гумбрине в основном получаются толуидины (таблица 3).

На природном гумбрине (катализатор № 1), обладающем меньшей кислотностью по сравнению с его модифицированными формами — (рН = 3,85), в основном получают о- и п-толуидины, т. к. аминогруппа анилина относится к ориентантам первого ряда, и в анилине легко замещаются атомы водорода, находящиеся в о- и п-положении.

С увеличением кислотности катализатора (рН катализатора № 7 3,25, а № 8 — 2,75) в алкилате увеличивается количество м-толуидинов, достигая в сравнимых условиях опытов 17,7%.

Что касается ксилидинов, то в алкилатах, полученных на клиноптилолите, они практически отсутствуют, а на модифицированных образцах гумбрин их содержание достигает 10%.

Вероятно, различная активность катализаторов на основе клиноптилолита и гумбрин связана с тем, что критические диаметры молекул толуидинов и ксилидинов больше, а эффективный диаметр пор и первичная пористость клиноптилолита гораздо ниже, чем гумбрин. Молекулы превращаемого анилина не проникают во внутренние полости клиноптилолита, и его превращение происходит только на внешней поверхности катализатора, которая составляет незначительную часть всей его поверхности.

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

Поступило 13.02.1984

ბ. ჩივაძე, ლ. ჩხეიძე, ლ. ბაღატიანი, ვ. ხახუნაძე, ვ. ნახუიანი

ანილინის ალკილირება მეთილის სიბრტით მოდიფიცირებულ
ალუმოსილიკატებზე

რეზიუმე

წარმოდგენილ სამუშაოში შესწავლილია ანილინის ალკილირება მეთანოლით ზუნებრივი და მოდიფიცირებული ალუმოსილიკატების — კლინოპტილოლითის და გუმბრინის თანაობისას. მოდიფიცირებას ვახდენდით 0,15; 0,2 და 0,6 ნორმალობის სამქლორიანი ალუმინის ხსნარებით.

რეაქციას ვატარებდით გამდინარე სისტემაში 250—450° ტემპერატურის ფარგლებში.

ნაჩვენებია, რომ 0,6 ნორმალობის ალუმინის ქლორიდით მოდიფიცირებულ კლინოპტილოლითის თანაობისას ძირითადად მიიღება დიმეთილანილინები, მაქსიმალური გამოსავლით 64,6% თეორიულის მიმართ 450° ტემპერატურაზე.

მოდიფიცირებულ გუმბრინზე ძირითადად მიიღება ტოლუიდინები, რომელთა გამოსვლის მაქსიმუმი 97,7% აღწევს თეორიულის მიმართ.

ANILINE ALKYLATION BY METHYL ALCOHOL ON THE MODIFIED ALUMOSILICATE

Summary

Aniline alkylation by methanol in the presence of natural and modified alumosilicates—clinoptilolite and gumbrine has been studied.

It's shown that methyl- and dimethylanilines, the yield of which makes up 64,6% of the theoretic, are obtained mainly on clinoptilolite. Maximum of toluodines makes up 97, 7% of the theoretic and is obtained on gumbrine.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Краткая химическая энциклопедия, М., изд «Сов. энц.», 1963, 2, с. 879; 3, с. 179.
 2. Brown A. B., Reid E. ZBL., 1924, 2, 1681.
 3. Smolenski E., Smolenski K., ZBL., 1929, 3, 204.
 4. Киквидзе А. В., Арешидзе Х. И. ЖОХ, 1958, 23, вып. 4, с. 596.
-

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 631.461

Г. В. ЦИЦИШВИЛИ, Т. Г. АНДРОНИКАШВИЛИ, М. К. ГАМИСОНΙΑ,
З. А. ГОЧЕЛАШВИЛИ, А. В. РУСАДЗЕ

ВЛИЯНИЕ ЦЕОЛИТА НА ФИКСАЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ АТМОСФЕРНОГО АЗОТА ПОЧВОЙ

Интенсификация сельскохозяйственного производства влечет за собой резкое повышение потребности в азоте, что заставляет искать новые пути для покрытия его дефицита в почве. В связи с этим возрастающее внимание исследователей привлекает так называемый биологический азот, фиксация которого в почве происходит благодаря функционированию микроорганизмов. Повышенный интерес к нему обусловлен двумя причинами: во-первых, он несравненно дешевле технического азота, вносимого в виде минеральных удобрений, во-вторых, биологический азот не загрязняет окружающую среду. Более того, он способствует снижению токсичности почв, вызванной интенсивной химизацией сельского хозяйства [1].

Биологическая фиксация азота в основном происходит за счет микроорганизмов, населяющих почву [2]. Среди азотфиксирующих микроорганизмов особое место занимают азотобактер и сине-зеленые водоросли. Они активно размножаются лишь при наличии комплекса благоприятных условий, которые не всегда имеют место в почве. Эти азотфиксаторы весьма требовательны к реакции среды: они тяготеют к нейтральным почвам и плохо уживаются в кислой среде [3]. По сравнению с другими почвенными бактериями, азотобактер и сине-зеленые водоросли являются более влаголюбивыми. Под действием токсичных веществ они быстро погибают [4].

Как показали наши исследования, внесение природных адсорбентов — цеолитов, клиноптилолитсодержащих туфов месторождения Дзегви ГССР в почву в количестве 10% приводит к увеличению рН почвы примерно на 2 единицы. При этом наблюдается увеличение влажности почвы.

Целью наших исследований являлось изучение влияния цеолита на фиксационную способность почвы.

Для улучшения сферы питания микроорганизмов вместе с цеолитом в почву вносились торф.

Эксперимент проводился следующим образом: вначале приготавливались смеси отдельных компонентов в соотношениях, указанных в табл. 1, и загружались в соответствующие сосуды.

Эти образцы выдерживали в сосудах в течение 30 дней. По истечении этого срока определяли изменение рН в каждом сосуде.

Микроскопические исследования показали, что при внесении цеолита в почву появляются сине-зеленые водоросли, способные фиксировать атмосферный азот.

Затем из сосудов отбирались пробы и определялась интенсивность фиксации азота ацетиленовым методом [5]. С этой целью брали 20 г



почвы, помещали в склянки, из которых был откачан воздух и введена смесь газов: 10% ацетилена, 20% кислорода и 70% аргона. Плотнo герметизированные склянки помещали в термостат при температуре 20° и после двухдневной инкубации производили фиксацию насыщенным раствором сулемы с целью прекращения жизнедеятельности бактерий. Затем из склянки отбиралась проба смеси газа в количестве одного мл и производился ее хроматографический анализ [6]. Результаты опытов приведены в табл. 2.

Таблица 1

Состав изученных смесей

Соотношение компонентов смеси (в кг)		
п о ч в а	ц е о л и т	т о р ф
5	—	—
—	5	—
—	—	5
—	2,5	2,5
4,5	0,5	—
4,5	—	0,5
4,5	0,25	0,25
4,25	0,75	—
4,25	—	0,75
4,25	0,375	0,375

Таблица 2

Изменение фиксации атмосферного азота в почве при наличии цеолита и торфа

Соотношение компонентов в смеси	рН	Количество фиксируемого азота	
		мкг/кг почвы в сутки	кг/га почвы в вегетативный период (250 дней)
П о ч в а	4,2	7,2	9,0
Ц е о л и т	9,2	0	0
Т о р ф	4,3	0	0
Цеолит+торф (1:1)	5,75	0	0
Почва+цеолит (9:1)	5,80	29,4	36,7
Почва+торф (9:1)	4,25	1,52	1,9
Почва+цеолит+торф (8:1:1)	5,4	23,3	29,1
Почва+цеолит (8,5:1,5)	6,1	47,1	58,8
Почва+торф (8,5:1,5)	4,28	2,4	3,
Почва+цеолит+торф (8,5:0,75:0,75)	5,9	38	47,

Как видно из полученных данных, количество фиксируемого азота как в цеолите, так и в торфе равняется нулю. Незначительно фиксируется азот и при наличии торфа в почве (3 кг/га N₂ в вегетативном периоде). При внесении клиноптилолита в количествах 10% и 15% наблюдается резкое повышение фиксации азота почвой (36,7 кг/га N₂ и 58,8 кг/га N₂, т. е. увеличение происходит в 4—6 раз). Что касается системы почва—клиноптилолит—торф, то количество фиксируемого азота по сравнению с контролем увеличивается соответственно в 3—5 раз (29,1 кг/га N₂ и 47,5 кг/га N₂).

Заниженные результаты в вышеуказанной системе по сравнению с образцом почва—цеолит компенсируются тем, что торф способствует равномерному разложению органических веществ и постепенной отдаче их растениям.

Таким образом, внесение цеолита в почву создает комплекс благоприятных условий для размножения азотфиксирующих микроорганизмов, которое подтверждается увеличением фиксационной способности почвы.

Полученные данные свидетельствуют о том, что внесение клиноптилолитсодержащего туфа в почву даже без минеральных удобрений пополняет азотный фонд почвы и тем самым повышает ее плодородие.

Институт физической и органической химии им. П. Г. Меликишвили АН ГССР
Грузинский институт субтропического хозяйства

Поступило 28.12.1983

ბ. ციციშვილი, თ. ანდრონიკაშვილი, მ. გამისონია, ზ. გოჩელაშვილი,
ბ. რუსადე

ცეოლიტის გავლენა ატმოსფერული აზოტის ნიადაგით ფიქსაციის უნარზე

რეზიუმე

განხილულია ბუნებრივი ადსორბენტის — ცეოლიტის (კლინოპტილოლით-შემცველი ტუფების) გავლენა ნიადაგში აზოტფიქსატორების განვითარებასა და აზოტფიქსაციის უნარის გაზრდაზე.

ცნობილია, რომ აზოტმაფიქსირებელი მიკროორგანიზმები — აზოტობაქტერი და ლურჯმწვანე წყალმცენარეები ვითარდებიან განსაკუთრებულ პირობებში — ტენიან და ნეიტრალური არის მქონე ნიადაგში. გარდა ამისა, ისინი ძლიერ მგრძნობიარენი არიან ტოქსიკური ნივთიერებების მიმართ და ამ ნივთიერებებით გაჭუჭყიანებულ ნიადაგში ადვილად იღუპებიან.

ცეოლიტისა და ტორფის შეტანით ნიადაგში იქმნება აზოტმაფიქსირებელი ბაქტერიების გამრავლებისათვის ხელსაყრელი ოპტიმალური პირობები. ამასთან ერთად იზრდება ნიადაგის აზოტმაფიქსირებელი უნარი, კერძოდ, თუ სუფთა ნიადაგზე ვეგეტაციურ პერიოდში (250 დღე) 9 კგ/ჰა N_2 ფიქსირდება, 15% ცეოლიტის დამატებით ეს მაჩვენებელი 6,5-ჯერ იზრდება და აღწევს 58,8 კგ/ჰა. სისტემაში „ნიადაგი — ცეოლიტი — ტორფი“ ფიქსირებული აზოტის რაოდენობა 47,5 კგ/ჰა-ს აღწევს, რაც საკონტროლოსთან შედარებით 5-ჯერ მეტია.

G. V. TSITSISHVILI, T. G. ANDRONIKASHVILI, M. K. GAMISONIYA,
Z. A. GOCHELASHVILI, A. V. RUSADZE

EFFECT OF ZEOLITE ON THE SOIL ABILITY OF ATMOSPHERIC NITROGEN FIXATION

Summary

Biological fixation of nitrogen occurs mainly due to micro-organisms inhabiting the soil. Nitrogen-fixing bacteria reproduce themselves only when a complex of favourable conditions is present, but these conditions are not always found in the soil. These bacteria prefer neutral soils and they are more hydrophilous than other microorganisms.

When zeolite (tuff containing clinoptilolite) and peat are placed into the soil, the optimum conditions are created for reproduction of nitrogen-fixing bacteria. In this way the soil ability of nitrogen fixation increases. Namely, if pure soil fixes 9 kg/ha of N_2 during the vegetative period (250 days) when zeolite is present in the amount of 15% the fixed amount reaches 58,8 kg/ha and in the soil-zeolite-peat system the amount of fixed nitrogen is five times as high as in control (47,5 kg/ha of N_2).

The lower results in the above system are compensated by peat promoting uniform decomposition of organic substances, and their gradual delivery to plants.

ЎЎЎЎЎЎЎЎ — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Мишустин Е. Н., Петербургский А. В. Сб. Биологический азот в сельском хозяйстве, М., изд. «Наука», 1967, 5—11.
 2. Мишустин Е. Н., Шильникова В. К. Биологическая фиксация атмосферного азота, М., изд. «Наука», 530, 1968.
 3. Наумова А. Н. Сб. трудов института микробиологии, 1961, вып. 2, 266—280.
 4. Музафаров А. М. Труды института ботаники АН Уз.ССР, 1953, вып. 2, 3—11.
 5. Гочелашвили З. А. Микробиология, 1978, т. 47, вып. 5, 860.
-

УДК 541.123

В. Ю. МИНДИН

**ПРОСТОЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КООРДИНАТ
НОНВАРИАНТНЫХ И МОНОВАРИАНТНЫХ ТОЧЕК ПРИ
РАСЧЕТЕ ХИМИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ В ГЕТЕРОГЕННЫХ
СИСТЕМАХ**

Одна из основных задач при расчете химических равновесий в гетерогенных системах заключается в определении координат неинвариантных точек и координат траекторий моновариантных точек в пространстве «Р—Т—Х» (давление — температура — состав). Не анализируя детально применяемые в настоящее время методы расчета химических равновесий в гетерогенных системах [1], можно отметить, что все они, по существу, направлены на решение другой задачи — расчет химического равновесия в произвольной точке пространства «Р—Т—Х». В рамках этих методов прямое определение координат неинвариантной точки невозможно, а определение координат траекторий моновариантных точек требует большого объема вычислений, так как необходимая точность расчета обеспечивается уменьшением шага по одной из координат (например, температуре) и последующей интерполяцией [2].

Ниже нами рассматриваются метод и простой «быстрый» алгоритм на основе этого метода для решения поставленной задачи. Идея, лежащая в основе метода, представляет развитие идей работы [3].

Обоснование метода

Рассмотрим гетерогенную систему, находящуюся в равновесии. Пусть газообразная фаза содержит «n» компонентов, а конденсированная фаза содержит «k» компонентов. Для простоты положим, что компоненты конденсированной фазы нерастворимы друг в друге. Пусть в образовании гетерогенной системы участвовало «n+k» сортов атомов. Если газообразная фаза подчиняется законам идеальных газов, то для энергии Гиббса подобной системы справедливо выражение

$$G = \sum_{j=1}^n x_j \left(G_j^0 + R T \ln P \frac{x_j}{\sum_{j=1}^n x_j} \right) + \sum_{j=n+1}^{n+k} x_j G_j^0, \quad (1)$$

где G_j^0 — стандартная энергия Гиббса j -го компонента, x_j — число молей j -го компонента в равновесной смеси, остальные обозначения — общепринятые.

По ряду соображений удобно обе части (1) разделить на RT и перейти к «приведенной» энергии Гиббса (C).

$$C = \sum_{j=1}^n x_j \left(C_j + \ln P \frac{x_j}{x} \right) + \sum_{j=n+1}^{n+k} x_j C_j,$$

где
$$\bar{x} = \sum_{j=1}^n x_j$$

Следуя [4], используем понятие вклада в общую энергию Гиббса системы энергии Гиббса 1 моля i -го сорта атомов (π_i)*. Тогда приведенную энергию Гиббса системы можно выразить и так

$$C = \sum_{i=1}^m \pi_i b_i, \quad (3)$$

где b_i — число молей i -го сорта атомов в системе.

Зададим отношение x_j/\bar{x} выражением

$$\frac{x_j}{x} = \exp \left(\sum_{i=1}^m a_{ij} \pi_i - C_j - \ln P \right), \quad (4)$$

где a_{ij} — число атомов сорта " i " в j -ом компоненте.

Подставим (4) в (2):

$$C = \sum_{j=1}^n x_j \sum_{i=1}^m a_{ij} \pi_i + \sum_{j=n+1}^{n+k} x_j C_j, \quad (5)$$

Меняем местами знаки суммирования в первом слагаемом (5)

$$C = \sum_{i=1}^m \pi_i \sum_{j=1}^n a_{ij} x_j + \sum_{j=n+1}^{n+k} x_j C_j. \quad (6)$$

Выражение под вторым знаком суммы есть число молей атомов сорта i — " $b_i^{\text{ГАЗ}}$ " в газообразной фазе

$$C = \sum_{i=1}^m \pi_i b_i^{\text{ГАЗ}} + \sum_{j=n+1}^{n+k} x_j C_j. \quad (7)$$

Приравниваем (3) и (7)

$$\sum_{i=1}^m \pi_i b_i^{\text{ГАЗ}} + \sum_{j=n+1}^{n+k} x_j C_j = \sum_{i=1}^m \pi_i b_i. \quad (8)$$

Равенство (8) выполняется при выполнении условия

$$\sum_{j=n+1}^{n+k} x_j C_j = \sum_{i=1}^m \pi_i b_i^{\text{КОНД}}, \quad (9)$$

где $b_i^{\text{КОНД}}$ — число молей атомов сорта " i " в конденсированной фазе.

* так как $\pi_i = \frac{\partial C}{\partial b_i}$, то π_i можно назвать «приведенным химическим потенциалом» i -го химического элемента (сорта атомов).

Определение π_i для системы, не содержащей конденсированные компоненты, представляет достаточно сложную задачу (см., например, [3, 4]), но в случае моновариантных точек задача существенно упрощается.

Исходя из очевидного равенства

$$b_i^{\text{конд}} = \sum_{j=n+1}^{n+k} a_{ij} x_j,$$

записываем (9):

$$\sum_{j=n+1}^{n+k} x_j C_j = \sum_{j=n+1}^{n+k} x_j \sum_{i=1}^m a_{ij} \pi_i. \quad (10)$$

Для выполнения (10) необходимо, чтобы выполнялось условие

$$\sum_{i=1}^m a_{ij} \pi_i = C_j, \quad \overline{j = n+1, n+k}. \quad (11)$$

В свою очередь для выполнения (11) необходимо, чтобы эта система линейных уравнений имела единственное решение. Это условие выполняется, когда число конденсированных компонентов равно числу атомных составляющих (моновариантная точка). В нашем случае в невариантной точке система не имеет решений, так как число уравнений превышает число неизвестных. Однако, ввиду того, что $C_i = f(T)$ можно отыскать такую температуру, при которой система становится совместной. Существование такой температуры вытекает из самого определения невариантной точки как точки, в которой пересекаются траектории моновариантных точек.

Таким образом, результатом решения системы (11) является набор π_i . Используя полученные значения π_i , рассчитываем парциальные давления всех газообразных компонентов по преобразованному уравнению (4)

$$p_j = \frac{x_j}{x} \cdot P = \exp \left(\sum_{i=1}^m a_{ij} \pi_i - C_j \right) \quad (12)$$

и определяем общее давление газообразной фазы.

$$P = \sum_{j=1}^n p_j \quad (13)$$

Алгоритм расчета

1. Задаем набором конденсированных и газообразных компонентов. При проведении расчетов на ЭВМ учитываем все вещества, для которых известны термодинамические параметры.

2. Задаем набором температур. Если внутри выбранного температурного интервала ни одно из конденсированных веществ, входящих в конденсированную фазу, не претерпевает превращений, и интервал невелик, то можно ограничиться двумя крайними точками и одной (проверочной) в середине, так как траектория моновариантной точки в координатах $\ln P - 1/T$ практически линейна в пределах $\Delta T \approx 50-100$ К.

3. Рассчитываем приведенную энергию Гиббса всех веществ для



всех исследуемых температур; если данные заимствованы из [5] пользуемся выражением

$$C_j = \frac{(\Delta_f H_0^0)_j}{RT} - \frac{(\Phi_j)_j}{R}, \quad (14)$$

где $(\Delta_f H_0^0)_j$ — энтальпия образования j —го компонента при 0 К, $(\Phi_j)_j$ — приведённый термодинамический потенциал j —го компонента при Т, К.

4. Рассчитываем для всех температур π_1 по (11), p_j по (12), Р по (13).

5. По полученным парам чисел Р — Т определяем методом наименьших квадратов коэффициенты уравнений свертки $P = f(T)$ или $T = \varphi(P)$, либо строим графическую зависимость.

Пример

Для примера рассчитаем координаты одной из моновариантных точек в системе «двуокись кремния—углерод». Число элементов (сортов атомов) равно трем (кремний, кислород, углерод). По правилу фаз Гиббса число конденсированных фаз, образующих моновариантную точку, также равно трем. Проведем расчет для случая, когда конденсированными фазами выбраны кремнезем, углерод и карбид кремния. В работе [2] было показано, что при давлении в 1 атм эти фазы сосуществуют при 1754 К. Уточним эту величину на основе новейших термодинамических данных.

В число газообразных компонентов включим CO , SiO , CO_2 , Si_1 , Si_2 .

Границами температурного интервала выберем 1740 — 1800 К. Рассчитаем по (14) приведенную энергию Гиббса всех компонентов для границ интервала и одной средней точки.

Таблица 1

Приведенная энергия Гиббса веществ*

Вещество	Температура, К		
	1740	1770	1800
Si^k	-2,41153	-2,44733	-2,48290
SiC^k	-11,11452	-11,11357	-11,11442
SiO_2^k	-73,97402	-73,03613	-72,13182
CO	-34,49297	-34,42588	-34,36223
SiO	-35,46313	-35,41602	-35,37174
CO_2	-57,46674	-57,10700	-56,76126
Si_1	8,73414	8,16696	7,61794
Si_2	-54,84419	-54,57799	-54,32274

* Числа в таблице и тексте даны без округления, «к» — конденсированный компонент.

Рассчитаем для 1740 К π_{Si} , π_0 , π_c . Для этого запишем систему уравнений

$$1 \cdot \pi_{Si} + 0 \cdot \pi_0 + 0 \cdot \pi_c = -2,41153$$

$$1 \cdot \pi_{Si} + 0 \cdot \pi_0 + 1 \cdot \pi_c = -11,11452$$

$$1 \cdot \pi_{Si} + 2\pi_0 + 0 \cdot \pi_c = -73,97402$$

Решение этой системы любым из известных методов дает:

$$\begin{aligned}\pi_{s1} &= -2,41153 \\ \pi_c &= -8,70299 \\ \pi_0 &= -32,6355\end{aligned}$$

Аналогично находим для 1770 К и 1800 К:

$$\begin{aligned}\pi_{s1} &= -2,44739, \pi_c = -8,66617, \pi_0 = -32,18497 \text{ и} \\ \pi_{s1} &= -2,48290, \pi_c = -8,63151, \pi_0 = -31,75005\end{aligned}$$

Рассчитываем парциальные давления газообразных компонентов и общее давление газовой фазы (табл. 2).

Таблица 2

Парциальные давления газообразных компонентов (p_i) и общее давление P газовой фазы

Вещество	$\ln p_i$ при T, K		
	1740	1770	1800
CO	- 0,55406	- 0,206490	0,12917
SiO	- 5,87537	- 5,435129	- 5,00992
CO ₂	-10,21582	- 9,71035	- 9,22194
Si ₁	-11,14567	-10,61435	-10,10085
Si ₂	-19,12983	-18,45813	-17,80908
$\ln P$	- 0,54910	- 0,20104	0,135143

Используем полученные данные для построения интерполяционного уравнения вида

$$\ln P = a + \frac{b}{T}$$

Расчет коэффициентов по двум крайним точкам дает

$$\ln P = 19,97896 - 35718,8/T \quad (15)$$

Для $T=1770$ К расчет по уравнению (15) дает $\ln P = -0,201153$, что незначительно (менее 0,06 %) отличается от приведенного в табл. 2 ($-0,20104$).

Используя (15), определяем так называемую температуру начала взаимодействия в системе «двуокись кремния — углерод» при нормальном давлении. Эта величина оказывается равной 1787,8 К \approx 1788 К, что заметно отличается от полученной ранее с использованием менее точных термодинамических данных величины [2].

В неинвариантной точке системы «кремнезем — углерод» должны сосуществовать кремнезем, карбид кремния, кремний и углерод. Соответствующая система линейных уравнений будет совместной только при выполнении условия

$$\pi_{s1c} = \pi_{s1} + \pi_c \quad \text{или} \quad C_{s1c} = C_{s1} + C_c \quad (16)$$

Несложный расчет с использованием уравнений свертки термодинамических данных из [5] позволил определить температуру, при которой условие (16) оказалось выполненным — 3312,4 К. Расчет по изложенному в этой работе алгоритму дал величину давления в неинвариантной точке в 6446,3 ат.

პატაროგანულ სისტემაში ქიმიური წონასწორობის პათვლისა
 ნონვარიანტული და მონოვარიანტული წარბილუის
 კოორდინატების განსაზღვრის მარბივი მეთოდი

რ ე ბ ი უ მ ე

შემოთავაზებულია აირადი ფაზის „n“ კომპონენტების პარციალური წნე-
 ვების (p_j) და „k“ კონდენსირებული კომპონენტების შემცველი, „m“ ტიპის
 ატომებისაგან წარმოქმნილი პეტეროგენული სისტემის აირადი ფაზის საერთო
 წნევის (P) განსაზღვრის მეთოდი, როცა $K=m$ და $K=m+1$ მეთოდი დაფუძ-
 ნებულია სისტემის გიბსის საერთო ენერგიაში თითოეული ტიპის ატომების
 (π_i , $i=1, m$) პარციალური წილის ცნებაზე. π_i მნიშვნელობა მოიძებნება შემ-
 დევი წრფივი სისტემის ამოხსნით:

$$\sum_{i=1}^m a_{ij} \pi_i = C_j, \quad j = \overline{n+1, n+k}$$

სადაც a_{ij} — „i“ ტიპის ატომების რიცხვი „j“ კომპონენტში;

$C_j = \frac{(G_j^0)}{RT}$ (აქ G_j^0 არის j კომპონენტის გიბსის ენერგია სტანდარტულ მდგომა-
 რეობაში).

აირწარმოქმნილი კომპონენტების პარციალური წნევა და აირადი ფაზის
 საერთო წნევა გაიანგარიშება შემდეგი ფორმულების მიხედვით:

$$p_j = \exp \left(\sum_{i=1}^m a_{ij} \pi_i - C_j \right), \quad P = \sum_{j=1}^n p_j, \quad j = \overline{1, n}$$

შემოთავაზებული მეთოდის გამოყენებით დაზუსტებულია „სილიციუმ-
 ნახშირბადის“ სისტემის (როცა $P=1$ ატმ.— $T=1788$ K) ურთიერთქმედების
 საწყისი ტემპერატურა და განსაზღვრულია ამავე სისტემაში (6446,3 ატ,
 3312,4 K) ნონვარიანტული წერტილების კოორდინატები.

V. YU. MINDIN

A SIMPLE METHOD OF DETERMINATION OF COORDINATES OF
 NONVARIANT AND MONOVARIANT POINTS IN CALCULATIONS
 OF CHEMICAL EQUILIBRIA IN HETEROGENEOUS SYSTEMS

Summary

A method for the determination of partial pressures (p_j) of „n“ com-
 ponents of gas phase and the total pressure (P) of the gas phase of the hete-
 rogeneous system formed by «m» species of atoms, containing „k“ conde-
 nsed components is suggested for the cases $K=m$ and $K=m+1$.

The method uses the concept of the partial contribution of each spe-
 cies of atoms (π_i , $i=1, m$) to the total Gibbs' energy of the system. The
 values of π_i are found from the solution of a linear system:

$$\sum_{i=1}^m a_{ij} \pi_i = C_j, \quad j = \overline{n+1, n+k}$$



where a_{ij} is the number of atoms of species „i“ in the j-th component
 $C_i = \frac{(G_i^0)}{RT}$, where G_i^0 is the Gibbs' energy of the j-th component in
 the standard state. The partial pressures of gas components and the total
 pressure of the gas phase are calculated from the formulas:

$$p_j = \exp\left(\sum_{i=1}^m a_{ij} \pi_i - C_j\right), \quad P = \sum_{j=1}^n p_j, \quad j = \overline{1, n}$$

Using this method the temperature of the beginning of interaction in
 the „silica-carbon“ system was more accurately defined (at $P=1$ at, it is
 1788K) and in the same system the coordinates of nonvariant point were
 determined (6446,3 at, 3312,4K).

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Алемасов В. Е., Дрегалин Д. Ф., Тишин А. П., Худяков В. А. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания, М., изд. АН СССР, 1971.
2. Миндин В. Ю., Мазмишвили С. М. ЖПХ, 1983, № 5, 1204.
3. White W. B. J. of Chem. Phys., 1967, v. 46, № 11, 4171.
4. White W. B., Johnson S. M., Dantzic G. B. J. of Chem. Phys., 1958, v. 28, № 5, 751.
5. Гурвич Л. В., Вейц И. В., Медведев В. А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ, М., изд. «Наука», т. I—IV, 1978—1982.



УДК 661.871.16

Н. Ш. ГОГИШВИЛИ, Р. И. АГЛАДЗЕ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ОСАДКОВ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДВУОКИСИ МАРГАНЦА (ЭДМ)

В работах [1, 2] нами было показано влияние иона NH_4^+ на состав и качество ЭДМ, полученной из водных растворов серноокислых солей марганца и аммония при одновременном получении электролитического марганца и двуокиси марганца в одном электролизере.

Падение выхода по току, ухудшение качества ЭДМ, резкий рост анодного потенциала и заметное уменьшение величины предельного тока характеризуют процесс получения ЭДМ из марганцево-аммонийных электролитов, содержащих 100—150 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

В настоящей работе предпринята попытка методами рентгенографического анализа идентифицировать изменения кристаллической решетки ЭДМ в зависимости от содержания иона NH_4^+ в марганцевом электролите при высоких температурах анолита. Одновременно проведены химические и дериватографические исследования образцов, изучены их термоэлектрические свойства.

Электролиз проводился при температуре 95° и анодной плотности тока — 10 мА/см². Анодами служили титано-марганцевые (образцы 1—5, табл. 1) и свинцово-серебряные сплавы (образцы 6, 7, табл. 1) [3].

В качестве катодов использовались пластинки из сплава ЭП—199 [4].

Электролит содержал сульфат марганца (120 г/л) и серную кислоту (20 г/л). Ионы NH_4^+ вводились в раствор электролита в виде сульфата аммония в количестве от 20 до 150 г/л.

Из данных табл. 2 можно заключить, что присутствие в электролите $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ до 50 г/л не вызывает заметных изменений в содержании MnO_2 в осадках.

Известно, что MnO_2 существует в разных аллотропных модификациях [5]. Наиболее эффективна γ — MnO_2 , но получить гомогенную фазу γ — MnO_2 очень трудно, так как примеси других фаз снижают ее реактивность.

Рентгенографические исследования полученных нами образцов были проведены на рентгеновском аппарате марки «Дрон—3» при медном излучении.

В табл. 1 приведены данные рентгенографического исследования для образцов ЭДМ, полученных из электролитов с различным соотношением $\frac{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}{\text{Mn}}$.

Тесная связь между теоретической и найденной значениями d , A указывает на то, что образцы 1,2 относятся к γ — MnO_2 [6]. Изменение экспериментальной интенсивности рентгеновских рефлексов, приведенных в табл. 1, позволяет однозначно связывать увеличение относительной интенсивности линий α — MnO_2 с возрастанием в электролите содержания $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Результаты рентгенографических исследований образцов 3,6 показывают, что они могут быть классифициро-

Значения межплоскостных расстояний и относительной интенсивности рентгеновских рефлексов для ЭДМ

№№ п/п	образец 1		образец 2		образец 3		образец 4		образец 5		образец 6		образец 7	
	0 г/л, (NH ₄) ₂ SO ₄		20г/л, (NH ₄) ₂ SO ₄		50г/л, (NH ₄) ₂ SO ₄		100г/л, (NH ₄) ₂ SO ₄		150г/л, (NH ₄) ₂ SO ₂		50г/л, (NH ₄) ₂ SO ₄		150г/л, (NH ₄) ₂ SO ₄	
	l	d	l	d	l	d	l	d	l	d	l	d	l	d
1							30	6,94	38	6,96			34	6,92
2							30	4,91	25	4,91			37	4,90
3	29	4,11	42	3,99	45	3,92	35	3,96			45	3,96	24	3,99
4							15	3,53						
5					12	3,08	43	3,09	38	3,11			50	3,11
6							17	2,74						
7			30	2,60										
8	100	2,40	100	2,43	100	2,41					100	2,42	44	2,42
9					70	2,39	100	2,39	100	2,39			100	2,38
10			34	2,34										
11							37	2,14	29	2,14			47	2,14
12	50	2,11	73	2,12	62	2,11					55	2,11	44	2,12
13			17	2,05	19	2,05								
14					12	1,84	40	1,82	38	1,83			32	1,83
15	86	1,62	92	1,63			50	1,63	23	1,64	72	1,63	38	1,63
16			50	1,60	100	1,61								
17					12	1,55			31	1,51			32	1,54
18	19	1,42	27	1,43			30	1,43	31	1,43			25	1,42
19	23	1,36	30	1,36	26	1,36	35	1,36	14	1,36	23	1,36	24	1,35
			32	1,31					15	1,28	30	1,31	13	1,29

ваны как γ — MnO_2 с примесью α — MnO_2 . Образцы ЭДМ (4, 5, 7), полученные из раствора марганцевого электролита, содержащего 100 г/л $(NH_4)_2SO_4$, относятся к α — MnO_2 . На дифрактограммах этих образцов проявляются новые дифракционные максимумы d, А 6,96, 3,99, 3,11, характерные для соединений типа криптомелана [4, 5].

Таблица 2

Влияние концентрации иона NH_4^+ в электролите на состав ЭДМ

№№ п/п	Концентрация $(NH_4)_2SO_4$ в электролите, г/л	Анод свинцово-серебряный				Анод титано-марганцевый			
		$Mn_{\text{общий}}$	MnO_2 окислен.	$N_2, \%$	$SO_4^{2-}, \%$	$Mn_{\text{общий}}$	MnO_2 окислен.	$N_2, \%$	$SO_4^{2-}, \%$
1	0	58,92	89,71	—	0,53	58,44	87,90	—	0,49
2	20	58,83	88,65	0,09	0,51	57,72	86,43	0,10	0,48
3	50	58,47	88,79	0,11	0,53	57,56	86,20	0,10	0,39
4	100	58,00	83,65	0,13	0,49	57,70	84,93	0,13	0,42
5	150	58,14	83,58	0,14	0,52	57,60	82,76	0,13	0,48

В результате изучения термоэлектрических свойств разных образцов ЭДМ с одинаковой степенью отмытки от SO_4^{2-} -ионов, в зависимости от состава электролита кривые температурной зависимости (рис. 1) показывают, что термо-ЭДС (E) падает с ростом в электролите $(NH_4)_2SO_4$. Все исследованные образцы проявили электронную проводимость.

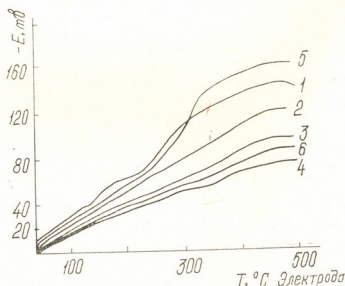


Рис. 1. Температурная зависимость интегральной термо-ЭДС для ЭДМ, полученных из электролитов: 1) 120 г/л $MnSO_4 + 20$ г/л H_2SO_4 ; 2) 120 г/л $MnSO_4 + 20$ г/л $H_2SO_4 + 50$ г/л $(NH_4)_2SO_4$; 3) 120 г/л $MnSO_4 + 20$ г/л $H_2SO_4 + 100$ г/л $(NH_4)_2SO_4$; 4) 120 г/л $MnSO_4 + 20$ г/л $H_2SO_4 + 150$ г/л $(NH_4)_2SO_4$; 5) 120 г/л $MnSO_4 + 20$ г/л $H_2SO_4 + 20$ г/л $(NH_4)_2SO_4$; 6) 120 г/л $MnSO_4 + 20$ г/л $H_2SO_4 + 150$ г/л $(NH_4)_2SO_4$.

Образцы 1—4 (рис. 1) получены на титано-марганцевых анодах, образцы 5,6 (рис. 1) — на свинцово-серебряных анодах.

Термографическое исследование образцов ЭДМ проводили на дриватографе марки ОД—103 в интервале температур 0 — 1000° в воздушной среде. Стандартное сопротивление в цепи ДТА — 1/5, ДТГ — 1/5.



Как видно из рис. 3 и 4, процесс термоллиза образцов ЭДМ, полученных из электролитов, содержащих 20—50 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, протекает практически аналогично и не отличается от исходной $\gamma\text{-MnO}_2$ (рис. 2) [7]. Однако следует отметить, что на кривой ДТА (рис. 4) появля-

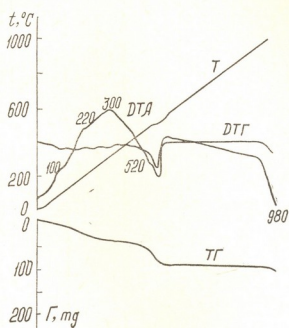


Рис. 2. Дериватограммы (ДТА, ДТГ и ТГ) ЭДМ из электролита; 120 г/л MnSO_4 + 20 г/л H_2SO_4 .

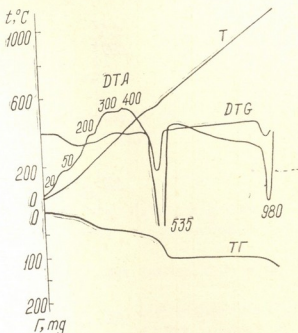


Рис. 3. Дериватограммы (ДТА, ДТГ и ТГ) ЭДМ из электролита; 120 г/л MnSO_4 + 20 г/л H_2SO_4 + 20 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

ется перелом при 500° , который на последующих дериватограммах (рис. 5,6) становится более отчетливым с экстремумом при 520° и 510° .

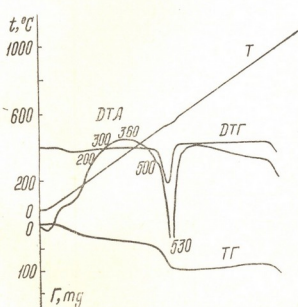


Рис. 4. Дериватограммы (ДТА, ДТГ и ТГ) ЭДМ из электролита: 120 г/л MnSO_4 + 20 г/л H_2SO_4 + 50 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

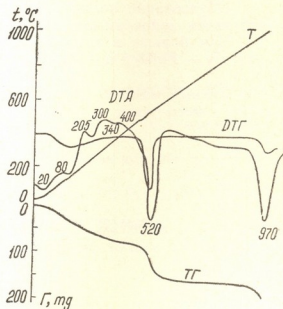


Рис. 5. Дериватограммы (ДТА, ДТГ и ТГ) ЭДМ из электролита: 120 г/л MnSO_4 + 20 г/л H_2SO_4 + 100 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

По данным литературы [5] наличие этого эффекта объясняется примесью полиперманганита марганца. Появление в образцах этой фазы было зафиксировано рентгенографическим анализом в виде $\alpha\text{-MnO}_2$ (табл. 1).

Сопоставление кривых рис. 2 и рис. 5, 6 указывает на резкое различие процесса термического превращения исходного образца ЭДМ и образцов ЭДМ, полученных из растворов сернокислых солей марганца и аммония с высоким содержанием $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. На кривых ДТА

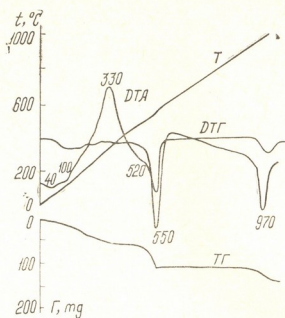


Рис. 6. Дериватограммы (ДТА, ДТГ и ТГ) ЭДМ из электролита: 120 г/л $\text{MnSO}_4 + 20$ г/л $\text{H}_2\text{SO}_4 + 150$ г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

(рис. 5, 6) наблюдаются резко выраженные экзотермические эффекты при 300—360°C, отвечающие окислению закиси марганца в адсорбционном комплексе $\text{MnO} \cdot \text{MnO}_2$ кислородом воздуха [5].

Образование полиперманганита марганца можно объяснить присутствием ионов аммония в электролите для осаждения ЭДМ.

Чем больше в электролите $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, тем легче происходит переход $\gamma - \text{MnO}_2$ в $\alpha - \text{MnO}_2$.

Институт неорганической химии и электрохимии
АН СССР

Поступило 19.05.1983

Б. ზობიშვილი, რ. აბლაძი

ელექტროლიზური მანგანუმის დიოქსიდის ნალექების
ფიზიკურ-ქიმიური შესწავლა

რ ე ზ ი უ მ ე

რენტგენოგრაფიული და დერივატოგრაფიული მეთოდით შესწავლილია NH_4^+ შემცველი მანგანუმ-სულფატის ხსნარებიდან მიღებული ელექტროლიზური მანგანუმის დიოქსიდის მოდიფიკაციის სახეცვლილება.

ამონიუმის სულფატის კონცენტრაციის ცვლილების ზღვრები იყო 20—150 გ/ლ.

დადგენილია, რომ ელექტროლიტში $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -ის კონცენტრაციის შეცვლა იწვევს მიღებული MnO_2 -ის მოდიფიკაციის შეცვლას. ასე, მაგალითად, ხსნარში 20 გ/ლ-მდე $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -ის შემცველობისას გამოილექება მხოლოდ



γ - MnO_2 ; როდესაც ამონიუმსულფატის კონცენტრაცია აღწევს 50 გ/ლ, მიიღება $(\gamma + \alpha)MnO_2$, უფრო მაღალ კონცენტრაციებზე (100—150 გ/ლ) კი ფორმირდება α - MnO_2 მანგანუმის პოლიპერმანგანიტის თანხლებით. ამ ნიმუშების დიფრაქტოგრამაზე შეიმჩნევა კრიპტომელანის ტიპის ნაერთებისათვის დამახასიათებელი ახალი დიფრაქციული მაქსიმუმები.

N. SH. GOGISHVILI, R. I. AGLADZE

PHYSICO-CHEMICAL STUDIES OF PRECIPITATES OF ELECTROLYTIC MANGANESE DIOXIDE (EMD)

Summary

The results of physico-chemical studies of electrolytic manganese dioxide precipitates obtained from manganese sulfate in the presence of NH_4^+ ions are presented.

Radiographic and derivatographic studies were carried out in the concentration range of ammonium sulfate 20—150g/l.

It was found that the EMD modification changed with higher concentrations of $(NH_4)_2SO_4$ in the electrolyte. When $(NH_4)_2SO_4$ content in the solution was 20g/l, γ - MnO_2 precipitated, when it was 50g/l, $(\gamma + \alpha)$ - MnO_2 was formed. At higher concentrations of $(NH_4)_2SO_4$ equal to 100—150g/l, α - MnO_2 with an admixture of manganese polypermananite was formed. On diffractograms of these samples new diffraction maxima, characteristic of compounds of the cryptomelan type, appeared.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Гогішвіლი Н. Ш. Сб. Электрохимия марганца, изд. «Мецниереба», Тбилиси, 5, 1975, 187.
2. Гогішвіლი Н. Ш. Сб. Электрохимия марганца, изд. «Мецниереба», Тбилиси, 7, 1978, 72.
3. Зауаташвили Л. А., Агладзе Р. И., Ванндзе К. Ш. Сб. Электрохимия марганца. изд. «Мецниереба», Тбилиси, 6, 1976, 152.
4. Гогішвіლი Н. Ш., Унгнадзе Э. М. Сб. Электрохимия марганца, изд. «Мецниереба», Тбилиси, 5, 1975, 130.
5. Роде Е. А. Кислородные соединения марганца, изд. АН СССР, М., 1952.
6. Powder Diffraction File, ASTM, 1977.
7. Чагунава Р. В., Отиашвили Д. Г. Тезисы докладов второй республиканской конференции по электрохимии, изд. «Мецниереба», Тбилиси. 1982, 149.



УДК 541.183

О. М. МДИВНИШВИЛИ, Л. В. МАХАРАДЗЕ, Е. А. ХУЧУА

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИЛИКОФOSФАТНОГО АДСОРБЕНТА

Как было показано в нашей работе [1], синтезированный на основе природного диатомита и фосфорного ангидрида силикофосфатный адсорбент характеризуется высокой ионообменной способностью, однако в определенных условиях силикофосфат гидролизуеться, что может привести к частичному разрушению структуры. Поэтому целью наших дальнейших исследований было выяснение влияния рН среды, концентрации растворов и природы анионов различных натриевых солей на степень разрушения кристаллической решетки силикофосфата, синтезированного при различных температурах.

Опыты проводились на образцах силикофосфата, синтезированного при 700° (фаза $\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$) и 1000° (фаза $2\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$). Использовались растворы хлористого натрия, уксусной кислоты, тартрата натрия, карбоната натрия и гидроксида натрия в пределах концентраций от 0,01 до 1,0 н, а также растворы соляной кислоты различной концентрации, что позволяло изучить поведение силикофосфата в широком интервале рН, при различном составе анионов в растворе. Степень разрушения кристаллической решетки оценивалась методом количественного рентгенографического анализа на рентгеновском дифрактометре ДРОН—1,5.

На рис. 1а и б показана степень разрушения кристаллической структуры различных фаз силикофосфата под действием растворов различной природы и концентрации. Для оценки степени разрушения структуры нами условно принят фактор кристаллическости, представляющий собой изменение интенсивности рефлексов, принятой для исходного образца за 100%. Как видно на этих рисунках, разрушение кристаллической решетки обеих изученных кристаллических фаз усиливается с повышением концентрации растворов, однако характер этих изменений различен. Для более низкотемпературной фазы $\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ характерна большая устойчивость кристаллической решетки в интервале значений рН от 1,0 до 7,0 и затем резкое уменьшение стабильности структуры с ростом щелочности раствора. Более высокотемпературная фаза $2\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ характеризуется низкой стабильностью структуры в сильно кислой среде, затем устойчивость структуры возрастает в интервале рН от 2,0 до 5,0, после чего стабильность сильно уменьшается в интервале рН = 5,0—6,5, сохраняет полную устойчивость в узком интервале рН = 6,5—7,5 и резко уменьшается при значениях рН выше 7,5. Нами было высказано предположение, что уменьшение стабильности структуры силикофосфата в интервале рН = 5,0—6,5 является не столько следствием концентрации водородных ионов, сколько влиянием природы аниона соответствующей натриевой соли. Для проверки этого предположения были приготовлены растворы с различными значениями рН, но с использованием только двух веществ — соляной кислоты и едкого натра, когда в

растворах имеются только анионы хлора и гидроксила. Как видно на рисунке 2, при такой обработке силикофосфата (в эксперименте использована менее устойчивая фаза $2\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$) его структура подвержена разрушению только в сильно кислой ($\text{pH} < 2,0$) и щелочной

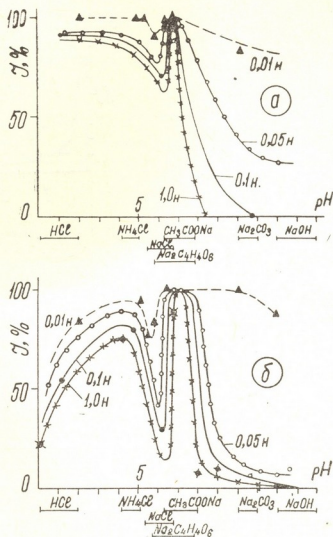


Рис. 1 Изменение содержания кристаллических фаз силикофосфатов состава $\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ (а) и $2\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ (б) в зависимости от концентраций и pH растворов различной природы.

($\text{pH} > 9,0$) средах. Между этими значениями pH силикофосфат даже после трех часов кипячения в соответствующих растворах характеризуется достаточно высокой степенью стабильности (не менее 80%).

На основании полученных данных можно сделать вывод, что на уменьшение стабильности структуры силикофосфатного адсорбента помимо сильнокислотной и щелочной сред существенно влияют также растворы тартрата и ацетата натрия. Если учесть, что все эти факторы оказывают влияние на структуру силикофосфата только при условии кипячения в соответствующих средах, а обработка растворами комнатной температуры очень слабо влияет на уменьшение стабильности структуры (рис. 3), то, меняя температуру, состав и концентрацию обрабатывающих растворов, можно регулировать свойства силикофосфатных адсорбентов. Меняя условия обработки, можно обеспечить различную степень разрушения кристаллической структуры силикофосфата с образованием слабокислотных Si—OH и сильнокислотных P—OH активных центров различной концентрации. Для

оценки свойств силикофосфата, синтезированного при различных температурах, была изучена адсорбционная способность исходных и синтезированных образцов, а также подвергнутых слабо щелочной

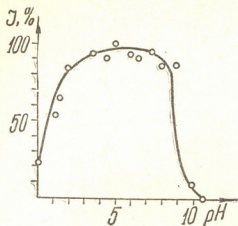


Рис. 2. Влияние кислотности среды на содержание кристаллической фазы силикофосфата $2\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$

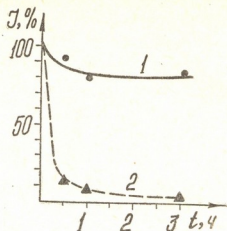


Рис. 3. Влияние времени и условий обработки силикофосфата состава $2\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ на степень его разрушения. 1 — при комнатной температуре; 2 — при кипячении

(CH_3COONa) обработке, по адсорбции молекул воды, н-гексана и аммиака из газовой фазы и ионов меди из раствора.

Полученные результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1

Адсорбционная способность силикофосфата, синтезированного на основе диатомита и фосфорного ангидрида.

Температура синтеза силикофосфата, $^{\circ}\text{C}$	Количество адсорбированного вещества									
	H_2O , % P/P_s 0,1		H_2O , % P/P_s 1,0		н- C_6H_{14} , ммоль/г		NH_3 , ммоль/г		Cu^{2+} , мг-экв/г	
	исх.	обаб.	исх.	обаб.	исх.	обаб.	исх.	обаб.	исх.	обаб.
300	1,33	—	20,47	—	1,84	—	17,23	—	1,7	4,0
700	4,25	—	24,15	—	2,07	—	10,19	—	—	8,8
1000	2,70	0,58	21,60	6,70	1,10	0,54	6,86	5,41	1,2	12,0

Как видно из этой таблицы, при адсорбции из газовой фазы молекул воды и н-гексана наиболее высокими показателями характеризуется образец силикофосфата, синтезированный при 700° , однако адсорбция молекул аммиака с увеличением температуры синтеза адсорбента уменьшается. Наоборот, адсорбция ионов меди из раствора сульфата меди с концентрацией 200 мг/л увеличивается с ростом температуры синтеза силикофосфата.

Необходимо отметить, что опыты по адсорбции ионов железа из раствора не дали положительных результатов. Это говорит о высокой селективности синтезированных сорбентов и возможности поглощения меди из растворов, содержащих медь и железо. Полученные данные представляют, по нашему мнению, интерес с точки зрения возможности получения на основе диатомита и окислов неметаллов новых по строению, составу и свойствам адсорбентов.

სილიკოფოსფატური აღსორბანტის რენტგენოგრაფიული
და ფიზიკურ-ქიმიური გამოკვლევა

რეზიუმე

შესწავლილია pH-ის ფართე დიაპაზონის მომცველი სხვადასხვა კონცენტრაციის ხსნარების გავლენა სინთეზირებული სილიკოფოსფატის $\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ და $2\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ შედგენილობის კრისტალური ფაზის სტრუქტურის სტაბილურობაზე.

დადგენილია, რომ pH $2 \div 9$ მნიშვნელობისას შეინიშნება $2\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ სტრუქტურული ფაზის ძლიერი დაშლა. $\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ ფაზისათვის იგივე პროცესი შეინიშნება მხოლოდ ტუტე არეში.

ნაჩვენებია, რომ სილიკოფოსფატზე ნატრიუმის ტარტრატისა და აცეტატის ხსნარების ურთიერთქმედებისას შეინიშნება მისი ნაწილობრივი პირობები, განსაკუთრებით ინტენსიურად $2\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ ფაზის შემთხვევაში.

შესწავლილია სხვადასხვა ტემპერატურაზე სინთეზირებული საწყისი და დამუშავებული სილიკოფოსფატის აღსორბციული უნარი წყლის ორთქლის, ამიაკის, ნ-ჰექსანისა და სპილენძის იონების მიმართ.

О. М. МДИВНИШВИЛИ, Л. В. МАХАРАДЗЕ, Е. А. ХУЧУА

RADIOGRAPHIC AND PHYSICO-CHEMICAL STUDIES OF
SILICOPHOSPHATE ADSORBENT

Summary

The effect of solutions of acids, salts and alkalis of various concentrations from 0,01N to 1,0 N, covering a wide range of pH, on the stability of the structure of crystalline phases of silicophosphate was studied. The compositions of silicophosphate were $\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ synthesized on the basis of diatomite and phosphoric anhydride, respectively, at 700°C and 1000°. It was found that at pH lower than 2.0 and higher than 9,0 a deep destruction of $2\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ phase structure was observed. The deep destruction of $\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ phase structure was observed only in an alkaline medium. It was shown that hydrolytic splitting of Si—O—P bonds in the pH range 5,0—6,5, especially intensive in the case of $2\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ phase, occurred under the action of sodium tartrate and acetate on silicophosphate. The adsorption ability of the initial and treated samples of silicophosphate, synthesized at various temperatures, on water vapours, ammonia, and n-hexane and also copper ions, was studied.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Мдивнишвили О. М., Махарадзе Л. В., Хучуа Е. А. Изв. АН ГССР, серия химич., 1985, т. 11, 3, 204.



ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 66.097.3(088.8)

Л. И. ГВАСАЛИЯ, Н. А. ДЖВАРЕЛИЯ

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ОКСИДА(II)УГЛЕРОДА НА НАНЕСЕННОМ МЕДЬХРОММАРГАНЦЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

В настоящее время из разных способов очистки отработанных газов двигателей внутреннего сгорания наиболее эффективным является метод каталитического окисления. Для осуществления указанного процесса применимы множество катализаторов с различной вариацией носителей и активных компонентов. Большая часть катализаторов содержат дорогостоящие и дефицитные компоненты (Pt, Pd) [1, 2], чем и обусловлено их ограниченное применение. Поэтому большое значение имеет разработка активных катализаторов для обезвреживания выхлопных газов промышленности (содержащих оксид (II) углерода) и двигателей внутреннего сгорания на базе более дешевых материалов.

С этой точки зрения определенный интерес представляет медь-хроммарганцевый катализатор на шамотном носителе [3] следующего состава (вес. %): CuO — 1,4—3,5; MnO_2 — 10,1—11,6; Cr_2O_3 — 1,3—2; носитель — остальное. Активность катализатора испытывалась на проточной лабораторной установке с использованием искусственной газовой смеси, исходный и конечный составы которой определялись на хроматографе ЛХМ—8Д. Активность образцов катализатора в реакции окисления оценивалась степенью превращения оксида (II) углерода и рассчитывалась по уравнению:

$$\alpha = \frac{100(V - d)}{V(100 + d)}, \quad (1)$$

где V и d — начальное и остаточное содержание оксида (II) углерода.

Для определения оптимальных параметров процесса окисления (температура, объемная скорость, соотношение $\text{O}_2 : \text{CO}$) было применено математическое планирование. На первом этапе для линейного описания степени окисления оксида (II) углерода был использован полный факторный эксперимент типа 2^3 . Условия и матрица планирования полного факторного эксперимента приведены соответственно в таблицах 1 и 2.

Таблица 1

Условия планирования эксперимента

Факторы	-1	0	+1	Интервал варьирования, Δp
T	200	300	400	100
V	20000	30000	40000	10000
n	0,5	1	1,5	0,5

За исходную точку исследования была принята точка с координатами: $T_0 = 300^\circ$; $V_0 = 30000 \text{ час}^{-1}$; $p_0 = 1$. Матрица планирования представляет собой таблицу действительных и кодированных значений варьируемых факторов и содержит всевозможные комбинации уровней варьирования факторов. Переход от натуральных переменных T, V, p к безразмерным кодированным X_1, X_2, X_3 осуществлялся согласно условиям кодирования.

$$X_1 = \frac{T - 300}{100}; \quad X_2 = \frac{V - 30000}{10000}; \quad X_3 = \frac{p - 1}{0,5} \quad (2)$$

Опыты рандомизировались во времени. Результаты опытов приведены в таблице 2, столбец y_0 .

Таблица 2

Матрица планирования в кодированных переменных

z_1	z_2	z_3	x_0	x_1	x_2	x_3	y_0
200	20000	0,5	+1	-1	-1	-1	63,1
400	20000	0,5	+1	+1	-1	-1	64,3
200	40000	0,5	+1	-1	+1	-1	59,7
400	40000	0,5	+1	+1	+1	-1	64,7
200	20000	1,5	+1	-1	-1	+1	76,5
400	20000	1,5	+1	+1	-1	+1	88,5
200	40000	1,5	+1	-1	+1	+1	73,4
400	40000	1,5	+1	+1	+1	+1	81,2

По данным полного факторного эксперимента были рассчитаны коэффициенты линейного регрессионного уравнения в кодированных переменных

$$Y = 70,8 + 6,3X_1 - 2,3X_2 + 7,85X_3 + 0,57X_1X_2 + 0,35X_1X_3 + 0,3X_2X_3 + 0,37X_1X_2X_3 \quad (3)$$

Проверка полученного регрессионного уравнения на адекватность осуществляется по F-критерию. Оценка дисперсии опыта $S^2\{y\}$ вычисленная по данным четырехкратного повторения опытов в центре плана, равнялась 0,7. Так как расчетное значение критерия Фишера $F_p = 9,05$ меньше критического $F_{0,05} = 9,12$ [4], следовательно уравнение (3) адекватно описывает изучаемый процесс. Исключая из уравнения (3) незначимые коэффициенты, получим линейное уравнение

$$Y = 70,8 + 6,37X_1 - 2,3X_2 + 7,85X_3 \quad (4)$$

Из уравнения (4) следует, что с увеличением температуры и соотношения $O_2 : CO$ и с уменьшением объемной скорости степень превращения оксида (II) углерода будет увеличиваться.

Поскольку процесс описывается линейным уравнением, для нахождения области оптимума целесообразно применение метода крутого восхождения. Расчет направления крутого восхождения производился согласно известной методике [5] с использованием шагового процесса движения. Условия нового плана представлены в таблице 3.

Экспериментальная проверка восьми точек линий крутого восхождения показала, что наилучший результат 91,8% достигается во второй точке при $T = 363,7^\circ$; $V = 27700 \text{ ч}^{-1}$; $p = 1,4$. Полученная наилучшая точка была принята за центр нового плана, условия которого представлены в таблице 4, а условия для кодированных переменных — в таблице 5.

Реализация кругого восхождения

Интервал варьирования и уровень факторов	x_1	x_2	x_3	у, %
Основной уровень Ox_1	300	30000	1	89,2
Интервал варьирования ϵ_1	100	10000	0,5	—
Коэффициент регрессии E_1	+6,37	-2,3	+7,85	—
Произведение $E_1 \times b_1$	637	23000	3,9	—
Шаг $\epsilon_1 \times b_1/10$	63,7	2300	0,4	—
Опыты				
2	363,7	27700	1,4	91,8
3	427	24400	1,8	89,75
4	480	23100	2,2	86,6
5	543	20800	2,6	85,1
6	607	18500	3	84,4
7	671	16200	3,4	78,7
8	734	13900	3,8	76,5

Таблица 4

Условия планирования для переопределения направления кругого восхождения

Факторы	-1	0	+1	Интервал варьирования, Δp
T	320	360	400	40
V	25000	28000	31000	3000
p	1	1,4	1,8	0,4

Таблица 5

План второй серии опытов и результаты опытов

Опыт	x_1	x_2	x_3	у, %
1	-1	-1	-1	92,43
2	+1	-1	-1	90,65
3	-1	+1	-1	89,90
4	+1	+1	-1	90,1
5	-1	-1	+1	93,8
6	+1	-1	+1	92,9
7	-1	+1	+1	92,38
8	+1	+1	+1	91,42

По данным этого плана были рассчитаны коэффициенты регрессии и получено новое регрессионное уравнение в кодированных переменных

$$Y = 91,7 - 0,43X_1 - 0,74X_2 + 0,98X_3 + 0,024X_1X_2 + 0,012X_2X_3 + 0,035X_1X_3 + 0,25X_1X_2X_3 \quad (5)$$

Это уравнение адекватно описывает экспериментальные данные, однако коэффициент $B_1 = -0,43$ является незначимым, т. к. по величине он меньше доверительного интервала. Это означает, что в данном интервале (320—400°) влияние температуры на степень превращения незначительно. После исключения незначительных коэффициентов парного взаимодействия уравнение регрессии примет следующий вид

$$Y = 91,7 - 0,74X_2 + 0,98X_3 \quad (6)$$

По всей вероятности, исходная точка для переопределения кругого восхождения находится в почти стационарной области, для которой был реализован ротатальный центральный композиционный план

второго порядка. К реализованному на предыдущем этапе полному факторному эксперименту добавлены «звездные точки» в центре плана. План второго порядка и результаты опытов приведены в таблице 6.

Таблица 6

План второго порядка и результаты опытов

N	x_0	x_1	x_2	x_3	x_1^2	x_2^2	x_3^2	x_1x_2	x_1x_3	x_2x_3	у, %
1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	92,43
2	+1	+1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	-1	+1	90,65
3	+1	-1	+1	-1	+1	+1	+1	-1	+1	-1	89,9
4	+1	+1	+1	-1	+1	+1	+1	+1	-1	-1	90,1
5	+1	-1	-1	+1	+1	+1	+1	+1	-1	-1	93,8
6	+1	+1	-1	+1	+1	+1	+1	-1	+1	-1	92,8
7	+1	-1	+1	+1	+1	+1	+1	-1	-1	+1	92,38
8	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	91,42
9	+1	-1,682	0	0	2,829	0	0	0	0	0	93,27
10	+1	+1,682	0	0	2,829	0	0	0	0	0	94,21
11	+1	0	-1,682	0	0	2,829	0	0	0	0	93,5
12	+1	0	+1,682	0	0	2,829	0	0	0	0	92,8
13	+1	0	0	-1,682	0	0	2,829	0	0	0	91,6
14	+1	0	0	+1,682	0	0	2,829	0	0	0	93,56
15	+1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	93,42
16	+1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	93,4

По данным этого плана по формулам, приведенным в [5], были рассчитаны коэффициенты регрессионного уравнения второй степени

$$Y = 93,27 - 0,13X_1 - 0,5X_2 + 0,72X_3 + 0,23X_1X_2 - 0,03X_1X_3 + 0,021X_2X_3 - 0,2X_1^2 - 0,19X_2^2 + 0,15X_3^2 \quad (7)$$

В полученном уравнении незначительными оказались все коэффициенты регрессии кроме $B_3 = 0,72$, поэтому в качестве математической модели была принята формула

$$Y = 93,27 + 0,72 X_3 \quad (8)$$

Для оптимизации степени превращения было реализовано однофакторное круговое восхождение, результаты которого представлены в таблице 7

Таблица 7
Оптимизация степени превращения оксида углерода (II)

T	V	n	у, %
340	28000	1.4	94.21
340	28000	1.67	94.5
340	28000	1.94	93.9
340	28000	2.21	93.8

Поскольку после опыта 2 степень превращения не увеличивается, можно заключить, что оптимальная точка окисления оксида (II) углерода характеризуется координатами: $T = 340^\circ$, $V = 28000 \text{ час}^{-1}$, $n = 1,67$.

ნახშირბადის ოქსიდის (II) დაჟანგვის პროცესის ოპტიმიზაცია
დაფენილი ტიპის საილემ-პრომ-მანგანუმთან კატალიზატორზე

რეზიუმე

მათემატიკური დაგეგმვის მეთოდის გამოყენებით დადგენილია ნახშირბადის ოქსიდის (II) დაჟანგვის პროცესის ოპტიმალური პარამეტრები (ტემპერატურა, მოცულობითი სიჩქარე, ჟანგბად-ნახშირბადის ოქსიდის (II) თანაფარდობა).

პირველ საფეხურზე ნახშირბადის ოქსიდის (II) დაჟანგვის ხარისხის წრფივი ასახვისათვის გამოყენებულია 2³ ტიპის სრული ფაქტორული ექსპერიმენტი. საწყისი წერტილი და ვარიანტების ინტერვალი განსაზღვრულია წინასწარი ცდების საფუძველზე. მიღებული რეგრესიის განტოლებიდან ჩანს, რომ ტემპერატურისა (T) და თანაფარდობის (n) გაზრდით და მოცულობითი სიჩქარის (V) შემცირებით ვარდაქმნის ხარისხი იზრდება. ნახშირბადის ოქსიდის (II) დაჟანგვის ხარისხის ასამაღლებლად დაგეგმილია ცდების სერია ამოძახილის ზედაიზრზე უსწრაფესი ასვლის მიმართულების განსაზღვრისათვის. მათემატიკური დამუშავების შედეგად დადგენილია, რომ უსწრაფესი ასვლის მიმართულების მსაზღვრელი საწყისი წერტილი თითქმის სტაციონარულ არეშია. ამ არის ასახვისათვის რეალიზებულია მეორე რიგის როტატაბელური ცენტრალური კომპონიციური გეგმა. ამ გეგმის მონაცემების მიხედვით მიღებულია მათემატიკური მოდელი $Y = 93,27 + 0,72X_3$.

ვარდაქმნის ხარისხის ოპტიმიზაციისათვის რეალიზებულია ერთფაქტორიანი უსწრაფესი ასვლა.

ჩატარებული კვლევის საფუძველზე დადგენილია დაფენილი ტიპის სპილენძ-ქრომ-მანგანუმთან კატალიზატორზე ნახშირბადის ოქსიდის (II) დაჟანგვის ოპტიმალური წერტილები: $T = 340^\circ$, $V = 28000$ სთ⁻¹, $n = 1,67$.

L. I. GVASALIYA, N. A. JVARELIA

OPTIMIZATION OF THE PROCESS OF CARBON MONOXIDE
OXIDATION ON THE COPPER-CHROMIUM-MANGANESE CATALYST

Summary

The mathematical planning has been used for the determination of the optimum parameters of the process of carbon monoxide oxidation (temperature—T, volume velocity—V, the ratio O₂:CO, n). In the first stage a complete factor experiment of the type 2³ was used for the linear description of the process. The starting point and the variation interval were determined on the basis of the previous experiments. The obtained regressive equation showed that the degree of carbon monoxide conversion increased with the temperature—T, rise and increase of ratio O₂:CO and with decreasing volume velocity—V. The method of steep ascent was used for increasing of the degree of conversion. This method has shown that in the temperature range 320—400° the effect of temperature on the degree of conversion is negligible.

Then a rotatable central composition plan of the second order was used for increasing of the degree of conversion, and on its basis a mathematical model of the oxidation process was deduced:

$$Y = 93,27 + 0,72X_3$$

A single factor steep ascent was realized for optimization of the degree of conversion. As a result a conclusion can be drawn that the optimum points are: $T = 340^\circ$; $V = 28000 \text{ hour}^{-1}$, $n = 1,67$.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Заявка № 52—64950 (Япония). Катализатор окисления CO до CO₂ (Канэко Нисиро, Сэкимити Осаму) — опубл. 26.12.78.
 2. Попова Н. М., Лыдокова Г. М., Сокольский Д. В. В кн.: Труды Советско-французского семинара по катализу, Тбилиси, 1978, с. 66—70.
 3. Гвасалия Л. И., Эрдзе Л. Д., Джварелия Н. А. Положительное решение по заявке № 3554085/23—04 (195026) от 15.12.83.
 4. ზედგინძე ი. ტექნოლოგიური პროცესების ოპტიმიზაცია. თბილისი, „მეცნიერება“, 1969, 109.
 5. Налимов В. В., Чернова Н. А. Статистические методы планирования экстремальных экспериментов, М., изд. «Наука», 1965, 340.
-

УДК 678.74 : 678.84

В. Я. БУЛГАКОВ, А. А. ГЕЛУТАШВИЛИ, Л. М. ХАНАНАШВИЛИ

ПЕРЕРАБОТКА ВТОРИЧНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ

Сырьевые ресурсы отходов термопластов в нашей стране огромны. Например, отходы только полиэтилена по всей стране ежегодно составляют десятки тысяч тонн. Поэтому нахождение путей их регенерации является важной народнохозяйственной задачей.

Прямая переработка отходов полиэтилена экономически нецелесообразна в связи с очень низким качеством получаемых на их основе изделий. Одним из способов повышения качества вторичного полиэтилена является его химическая модификация кремнийорганическими соединениями [1].

Проведенные нами исследования процесса химической модификации полиолефинов различными кремнийорганическими мономерами и олигомерами [1-5] позволили разработать не только новый путь химической модификации полиолефинов кремнийорганическими соединениями, но и решить вопрос их регенерации [6].

Установленный механизм реакции модификации показывает возможность образования в полимерах по их функциональным группам межмолекулярных мостиковых Si—O—Si связей, приводящих к значительному изменению физико-механических и химических свойств полимеров [1, 2]. А так как во «вторичных» полимерах высокое содержание функциональных групп обеспечивается процессами окислительной деструкции, то образование межмолекулярных Si—O—Si связей по указанным группам «сшивает» разрушенные молекулярные системы, восстанавливая как их эластичность, так и механическую прочность.

В то же время высокая энергия силоксановой связи приводит к повышению теплостойкости модифицированных полимеров и их устойчивости к различным процессам окислительной деструкции [3].

Путем подбора кремнийорганических модификаторов с различными функциональными группами и специальных активирующих добавок можно получать полимерные композиции как с повышенной жесткостью и механической прочностью, так и с повышенной эластичностью [4].

Восстановленные химической модификацией «вторичные» полиолефины могут быть переработаны в изделия любым промышленным методом переработки пластмасс.

При исследовании процессов регенерации вторичных полимеров кремнийорганическими соединениями была разработана опытно-промышленная технология производства высококачественного гранулированного сырья на основе отходов полиэтилена (рис. 1).

Технологический процесс регенерации состоит из следующих стадий:

1. сортировка, дробление и отмывка отходов полиэтилена;
2. обработка отходов в модифицирующей среде при температуре 90÷100° в течение 4—6 час (диффузный метод модификации);

3. сушка модифицированных отходов методом центрифугирования;
4. перегрануляция модифицированных отходов.

На основе полученного сырья может быть осуществлен выпуск труб, емкостей, тары, деталей вентиляторов и других изделий, необходимых народному хозяйству.

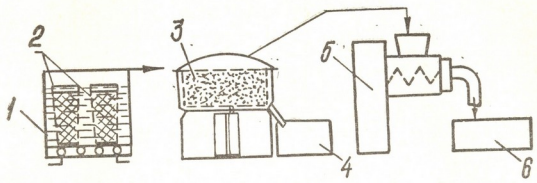


Рис. 1. Технологическая схема модификации полиэтилена: 1 — ванна для термообработки; 2 — корзины из латуновой или стальной сетки для гранул; 3 — центрифуга типа «ТВ» (ГОСТ 8340—57); 4 — приемник жидкости; 5 — червячный гранулятор; 6 — приемник гранул

Свойства регенерированного сырья позволяют значительно расширить область применения изделий на его основе. Так, трубы из регенерированного полиэтилена могут эксплуатироваться в интервале температур $-70 + 120^\circ$ и при контакте с высокоагрессивными средами, что позволяет рекомендовать их для замены стальных труб в горячем водоснабжении, при транспортировке высокоагрессивных геотермальных вод, в химических производствах. Повышенная механическая прочность и устойчивость к биологической коррозии регенерированного полиэтилена позволяет освоить выпуск на его основе напорных дренажных труб для мелиорации.

Выбор изделий, производимых из регенерированных вторичных полимеров, определяется прежде всего технологическими параметрами сырья.

Так как в отходы попадают полимеры различного состава и строения, модификация таких отходов приводит к получению рабочих композиций с широким диапазоном свойств. Исследованиями установлено, что в качестве предопределяющего параметра свойств получаемых композиций с достаточной точностью может быть принят показатель текучести расплава. В таблице 1 приведены свойства регенерированного полиэтилена в зависимости от показателя текучести расплава исходного сырья.

Как видно из данных табл. 1, регенерацию сырья с высоким показателем текучести расплава более целесообразно проводить кремнийорганическим модификатором ГКЖ-94, содержащим активирующий комплекс.

Помимо твердофазной диффузной модификации изучен процесс модификации вторичного полиэтилена в растворе толуола. В этом случае молекулы модификатора контактируют не со структурными образованиями полимера, а непосредственно с его макромолекулами, что приводит к значительному увеличению содержания привитых силоксановых групп и более равномерному их распределению. Технологический процесс заключается в следующем: раздробленные и отмытые отходы полиэтилена загружаются в реактор с мешалкой, содержащий растворитель. Основным условием при выборе растворителя является его химическая инертность по отношению к полимеру.



Физико-механические свойства немодифицированного и модифицированного полиэтилена

Состав полимера	Индекс текучести расплава, г/10 мин	Физико-механические свойства		
		σ раст, МПа	l, %	теплостойкость, °С по ВИКа
Отходы полиэтиленовой пленки с/х: а. немодифицированные	0,2—0,3	12—13	40—50	60—70
	0,4—0,5	11—12	60—80	60—70
	0,6—0,7	10—11	80—120	50—60
	0,8—1,0	8—10	120—140	50—60
б. модифицированные олигоэтилгидросилоксановой жидкостью (ГКЖ-94)	0,2—0,3	15—16	110—130	90—100
	0,4—0,5	14—15	140—170	70—100
	0,6—0,7	13—14	170—210	80—90
	0,8—1,0	11—12	220—260	70—80
в. модифицированные ГКЖ-94 в присутствии активирующего комплекса: дифенилсиландиол - дифенилгуанидин-ферроцен	0,07—0,08	16—18	90—100	100—110
	0,09—0,1	15—16	110—120	100—110
	0,2—0,3	14—15	120—140	100—120
	0,4—0,5	12—14	140—160	100—120
	0,6—0,7	12—14	160—180	100—110
	0,8—1,0	12—14	180—220	90—100

При температуре 100 + 120° и интенсивном перемешивании полимер переводится в раствор и затем в него вводятся кремнийорганические модификаторы в количествах, обеспечивающих практически полное поглощение их полимером. Выдерживание полученного раствора при заданной температуре производится в течение 120 мин, и далее раствор подается в холодную воду, содержащую 0,5% масс. поверхностно-активных веществ. Подача раствора в воду осуществляется при интенсивном перемешивании, что обеспечивает диспергирование частиц выделяющегося полимера. Далее полимер отделяется от растворителя вакуум-фильтрацией, промывается инертным растворителем, горячей и холодной водой и высушивается в вакуум-сушильном шкафу при температуре 60 + 70°.

Дисперсность полученного порошка не должна превышать 20 мкм.

Указанный порошок может быть использован как для переработки в изделия методом ротационного формования, так и для нанесения защитно-декоративных покрытий методом электростатического напыления.

Нами проведены исследования порошковых композиций на основе вторичного полиэтилена следующих составов (таблица 2).

Таблица 2

Состав порошковых композиций

Состав композиций	Содержание компонентов, в весовых частях			
	номера рецептов			
	1	2	3	4
Полиэтилен низкой плотности (исходный)	100	—	—	—
Полиэтилен низкой плотности (вторичный)	—	100	100	100
Полиэтилгидросилоксановая жидкость (ГКЖ-94)	—	—	2	2
Дифенилсиландиол	—	—	—	2
Дифенилгуанидин	—	—	—	0,5
Ферроцен	—	—	—	1
Оксид цинка	5	5	5	5



Свойства покрытий на основе порошковых композиций из вторичного полиэтилена приведены в таблице 3. Для сравнения там же приведены свойства покрытий на основе исходного полиэтилена.

Таблица 3

Свойства покрытий на основе порошковых композиций из вторичного полиэтилена

Показатели	№№ рецептов			
	1	2	3	4
σ раст, МПа	5,5—10,0	7,0—8,8	11,0—12,0	12,0—14,0
l, %	19,0—20,0	5,0—6,0	50,0—60,0	8,0—10,0
Термостабильность, °С (устойчивость к термодеструкции)	160	120	220	270
Устойчивость к удару, не менее	5	5	5	5
Эластичность по Эриксену, мм	10	8—9	10	8—10
σ изг. (по ШГ—1), мм	1	1	1	1
Адгезия методом отслаивания, г/см	200	20	250	600

Как видно из данных табл. 3, пленка покрытия на основе композиции из вторичного регенерированного полиэтилена обладает как повышенной прочностью, так и более высокой эластичностью по сравнению с пленкой покрытия из вторичного нерегенерированного полиэтилена.

Кроме этого, покрытие на основе вторичного полиэтилена, модифицированного полиэтилгидросилоксановой жидкостью (ГКЖ-94) в присутствии структурирующего комплекса (рецепт 4), обладает адгезией, в 30 раз превышающей величину адгезии покрытия на основе вторичного полиэтилена и в 3 раза — величину адгезии исходного полиэтилена. Это же покрытие обладает наиболее высокой термостабильностью.

Таким образом, методом химической модификации олигоэтилгидросилоксановой жидкостью в присутствии активирующих добавок и без них осуществлена регенерация отходов полиэтилена и на их основе разработана опытно-промышленная технология производства высококачественного гранулированного сырья.

Тбилисский государственный университет,

СКТБ НПО «Лакокраскопокрытие».

Грузинский научно-исследовательский институт гидротехники и мелиорации

Поступило 28.07.1983

3. ბულბაკოვი, ა. ბელუბაშვილი, ლ. ხანანაშვილი

ამორეული პოლიმერების გადამუშავება ქიმიური მოდიფიკაციის მეთოდით

რეზიუმე

ნაჩვენებია, რომ „მორეული“ პოლიმერები შეიცავენ ფუნქციონალურ ჯგუფებს, რომლებიც უანგვითი დესტრუქციის პროცესების შედეგად წარმოიქმნება. ამგვარი რეაქციის უნარიანი ჯგუფები ურთიერთქმედებენ სილიციუმ-ორგანულ ნაერთებთან, რომელთა მოლეკულებში რეაქციის უნარიანი ჯგუფებია. რეაქციის შედეგად პოლიმერების მაკრომოლეკულები ერთმანეთთან

Si—O—Si ბმების შემცველი მოლეკულათშორისი ხიდებით არიან დაკავშირებული. ამგვარი მოდიფიკაციის შედეგად პოლიმერების ქიმიური და ფიზიკური-ქიმიური თვისებები მნიშვნელოვნად იცვლება.

V. YA. BULGAQOV, A. A. GELUTASHVILI, L. M. KHANANASHVILI

REPROCESSING OF SECONDARY POLYETHYLENE BY CHEMICAL MODIFICATION METHOD

Summary

Regeneration of polyethylene scraps was practised by method of chemical modification with oligoethylhydrosiloxane liquid in the presence of active addition and without them.

On the base of this regeneration the experiment-industrial technology of high-qualitative granular raw material production is worked out.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Андрианов К. А., Булгаков В. Я., Хананашвили Л. М. Ж. Пластмасы, 1968, № 7, 12.
2. Andrianov K. A., Gul V. E., Khananashvili L. M., Bulgakov V. Ya. International Symposium on Macromolec. Chem., Budapest, IUPAC, 1969, 4, 195.
3. Андрианов К. А., Гуль В. Е., Хананашвили Л. М., Булгаков В. Я. Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, № 4, 797.
4. Khananashvili L. M., Kestelman W. K., Bulgakov V. Ya., Negmatov S. Plaste und Kautschuk, 1979, 26, № 11, 628.
5. Andrianov K. A., Gul V. E., Khananashvili L. M., Bulgakov V. Ja. Plaste und Kautschuk, 1980, 27, № 9, 499.
6. Гелуташвили А. А., Булгаков В. Я. Информ. ГрузНИИТИ, сер. хим. пром., 1981, № 2.
7. Андрианов К. А., Булгаков В. Я., Гуль В. Е., Елагина А. Н., Новиков В. У., Троицкий Н. Д. Труды ВНИИКП, М., изд. «Энергия», вып. 18, 1972, 186.
8. Булгаков В. Я., Гуль В. Е. Тезисы докладов симпозиума «Синтез, модификация и переработка полиолефинов», Баку, изд. АН Аз. ССР, 1967, с. 106.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 621.357.7

Р. И. АГЛАДЗЕ, И. Г. ШАВОШВИЛИ, И. Г. ГВАЛИЯ, О. С. САДУНИШВИЛИ

ВЛИЯНИЕ ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ НА ПРОЦЕСС МАРГАНЦЕВАНИЯ

В процессе получения гальванических покрытий марганцем на аноде образуется анодный шлам в виде диоксида марганца, что чревато осложнениями при эксплуатации гальванической ванны: увеличивается сопротивление электролита, растут потери как электроэнергии, так и ионов марганца. Кроме этого, выделяемый диоксид марганца заполняет электролизер и создает необходимость фильтрации электролита. Вопрос предотвращения образования анодного шлама в процессе марганцевания является весьма актуальным.

Целью настоящей работы является изыскание путей исключения накопления в электролизере анодного шлама без изменения основных характеристик процесса марганцевания. Известно, что предотвращение образования анодного шлама в гидроэлектрометаллургии марганца может быть достигнуто добавкой щавелевой кислоты [1, 2]. Ввиду сходства анодных процессов при марганцевании и гидроэлектрометаллургическом получении марганца, нами были изучены специфические условия применения щавелевой кислоты в процессе электроосаждения марганцевых гальванопокрытий.

Исследование проводилось в ячейке емкостью 500 мл с анодами из свинца. Электролит перемешивался с помощью магнитной мешалки; pH электролита поддерживался с помощью блока автоматического титрования введением раствора едкого натра. Во всех опытах применялся электролит марганцевания, приготовленный из солей марки «ч», следующего состава (г/л): Mn — 30, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — 150, $(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4$ — 0,33, поскольку электролит этого состава применяется для получения гальванопокрытий марганца [3, 4].

Результаты исследования (табл. 1) показали, что уменьшение значения pH электролита марганцевания в присутствии щавелевой кислоты уменьшает образование анодного шлама и полностью предотвращает его при pH=3. В первом приближении этот факт можно было бы объяснить тем, что при малой кислотности электролита основная реакция $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{MnSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2$ подавлена; с увеличением кислотности электролита реакция будет облегчена. В действительности, отсутствие стехиометрии между уменьшением количества образующегося диоксида марганца и вводимой щавелевой кислоты предполагает наличие более сложного механизма этого процесса. Исходя из данных табл. 1, оптимальным значением pH можно считать pH = 3.

Были изучены также зависимости выхода по току марганца от концентрации щавелевой кислоты в электролите при постоянном pH=3 и влияние плотности тока на выход по току марганца в присутствии щавелевой кислоты в количестве 1 г/л (рис. 1). Исследования показали, что увеличение концентрации щавелевой кислоты, как и в гидрометаллургическом процессе, незначительно меняет выход по току марганца, а с повышением плотности тока увеличивается выход по току марганца.

В практике получения марганцевых гальванопокрытий часто прибегают к условиям нестационарного электролиза. Это заключается в том, что электролиз начинают при $\text{pH} \approx 7$ и прекращают при дости-

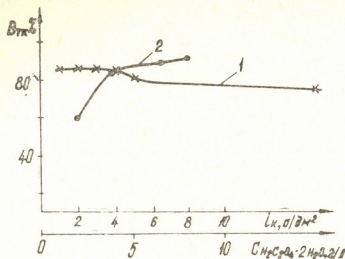


Рис. 1. Зависимость выхода по току марганца: 1—от концентрации щавелевой кислоты, 2—от плотности катодного тока

Таблица 1

Показатели работы ванны марганцевания
 Состав электролита (г/л): $\text{Mn} - 30$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - 150$, $(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4 - 0,33$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - 1$;
 Режим электролиза: $i_k = 4 \text{ A/дм}^2$, $I = 1 \text{ A}$, $\tau = 0,5 \text{ час}$.

рН электролита	Выход по току Мп, %	Количество шлама, г	Примечание
7	92,3	0,543	Без добавки щавелевой кислоты
7	93,0	0,390	С добавкой $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ во всех случаях осаждаются качественные марганцевые гальванопокрытия
6	92,0	0,195	
5	90,0	0,184	
4	88,0	0,031	
3	86,2	нет	

жении $\text{pH} \approx 3$. До достижения такой кислотности успевают нарастить желаемую толщину покрытия, детали извлекаются из ванны, после чего pH доводится до первоначальной величины. Результаты проверки влияния щавелевой кислоты в условиях, приближенных к нестационарному электролизу, приведены в табл. 2.

Таблица 2

Показатели работы ванны марганцевания в условиях нестационарного электролиза
 Состав электролита (г/л): $\text{Mn} - 30$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - 150$, $(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4 - 0,33$,
 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - 1$;
 Режим электролиза: $i_k = 4 \text{ A/дм}^2$, $I = 1 \text{ A}$, $\tau = 0,5 \text{ час}$.

рН		Выход по току Мп, %	Анодный шлам
начальн.	конечн.		
6,8	6,8	92,3	есть
6,8	2,7	92,3	нет
7,0	3,1	90,0	"
"	"	88,0	"
"	"	86,0	"



Исходя из проведенных исследований, можно заключить, что введение в электролит марганцевания щавелевой кислоты не влияет на характер полученных осадков и на выход по току марганца, предотвращая образование и накопление в электролизере анодного шлама и других продуктов реакции, которые представлены, в основном, углекислым газом, выделяющимся из электролита.

Установлено, что расход щавелевой кислоты не превышает 0,3 г на 1 А·ч/л. Оптимальными условиями электролиза являются: pH — 3, добавка щавелевой кислоты в количестве 1 г/л, плотность тока 4 А/дм². Выход по току марганца при этом стабильно устанавливается на уровне 85%.

Грузинский политехнический институт им. В. И. Ленина

Поступило 15.02.1984

რ. აგლაძე, ი. შავოშვილი, ი. გვალია, ო. სადუნიშვილი

შავოშვილის გავლენა მარგანცის კოცინაზე

რეზიუმე

განხილულია მეთუნეებას დანამატის გავლენა მომანგანუმების პროცესზე. დადგენილია, რომ მეთუნეებას დანამატი არ იწვევს მანგანუმის კათოდური დენით გამოსავლის მნიშვნელოვან შემცირებას და არასტაციონალური ელექტროლიზის პირობებში მთლიანად წყვეტს ანოდურ შლამის წარმოქმნას. დაზუსტებულია მეთუნეებას ხარჯი ელექტრობის რაოდენობის მიმართ. შესწავლილია pH-ისა და დენის სიმკვრივის გავლენა კათოდურ დენით გამოსავალზე.

R. I. AGLADZE, I. G. SHAVOSHVILI, I. G. GVALIA, O. S. SADUNISHVILI

THE INFLUENCE OF OXALIC ACID ON THE PROCESS OF MANGANESATION

Summary

The problem of oxalic acid influence on the process of manganesation is considered.

It was established, that oxalic acid doesn't affect the current efficiency of manganese and fully excludes the formation of anode slurry in the conditions of non-stationary electrolysis.

The expenditure of oxalic acid at electrolysis was established.

The influence of pH and current density on the current yield of manganese in the presence of oxalic acid was investigated.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Чикашуа Д. С., Садунишвили О. С. и др. Тезисы докладов II респ. научно-техн. конф. «Совершенствование технологии производства марганцевых сплавов», Тбилиси, 1978.
2. Гофман Н. Т., Садунишвили О. С., Гвალia И. Г. Тезисы докладов XXII респ. конф. преподавательского состава ГПИ им. В. И. Ленина и работников производства, Тбилиси, 1981.
3. Курашвили М. И., Шавошвили И. Г. Сообщения АН ГССР, 1979, 95, № 1, с. 101—104.
4. Курашвили М. И., Шавошвили И. Г. Тезисы докладов II Республ. конф. по коррозии и антикоррозионной защите металлов, Днепропетровск, 1981, с. 101.



УДК 543.544.45.547.262.4.261

М. Б. ЧХАИДЗЕ, З. Н. МОРЧИЛАДЗЕ, М. С. ДОЛИДЗЕ

СИНТЕЗ И АНАЛИЗ НЕКОТОРЫХ ГАЛОИДОПРОИЗВОДНЫХ МЕТАНА, МЕЧЕННЫХ СТАБИЛЬНЫМ ИЗОТОПОМ УГЛЕРОД—13

За последние годы сильно расширилась область применения соединений, обогащенных теми или иными стабильными изотопами. Одни из них имеют важное значение прикладного характера в различных отраслях народного хозяйства, другие перспективны для ядерной физики и современной науки. Галоидопроизводные метана, меченные изотопом углерод-13, привлекли внимание в связи с изучением возможности разделения изотопов углерода в поле лазерного излучения. С этой точки зрения разработка методов синтеза и анализа галоидопроизводных метана, меченного изотопом углерод-13, представляется актуальной.

Целью настоящей работы является разработка технологии синтеза четыреххлористого углерода и дифтордихлорметана, меченных изотопом углерод-13 с учетом тех ограничений, которые накладываются на производство меченых соединений из-за высокой стоимости исходных обогащенных продуктов и особых требований по чистоте в связи с их специальным назначением.

Известны различные способы синтеза четыреххлористого углерода как естественного состава, так и меченного изотопом углерод-13 [1]. Из существующих методов нами выбран путь термического хлорирования метана, меченного изотопом углерод-13. Схема установки приведена на рис. 1.

Для целенаправленного получения $^{13}\text{CCl}_4$ особое значение приобретает выбор оптимальных соотношений $^{13}\text{CH}_4 : \text{Cl}_2$, скорости подачи метана, меченного изотопом углерод-13. Результаты изучения влияния температуры на выход целевого продукта приведены в табл. 1.

Таблица 1

Влияние температуры на выход целевого продукта

Температура, °C	Выход $^{13}\text{CCl}_4$, % по CH_4
200	50
250	55
300	70
400	80
420	взрыв

Из данных таблицы 1 видно, что реакция между метаном и хлором с 50%-ным выходом протекает уже при 200°, однако максимальный выход четыреххлористого углерода наблюдается в пределах 400°. Повышение температуры выше 400° приводило к взрыву.

Изучение влияния скорости подачи исходного обогащенного реагента показало, что в наших условиях для полного превращения метана, меченного изотопом углерод-13, оптимальным является ввод

CH_4 в реакционную зону со скоростью 3,7 мл/мин. Увеличение скорости подачи CH_4 приводит к повышению выхода монохлорида метана.

Установка для получения четыреххлористого углерода

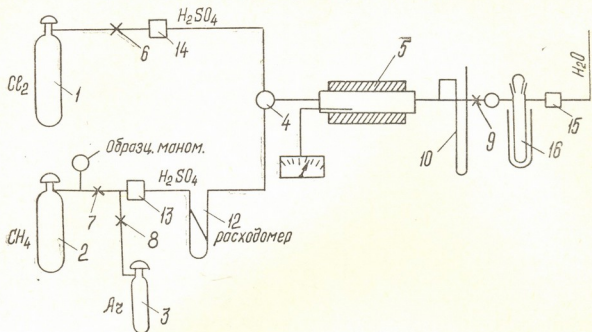


Рис. 1. Установка для получения четыреххлористого углерода: 1—баллон с хлором, 2—баллон с метаном, 3—баллон с аргоном, 4—смеситель, 5—реактор, 6, 7, 8—регулирующие вентили, 9—кран, 10—U-образный манометр, 11—образцовый манометр, 12—расходомер, 13, 14, 15—склянки Тищенко, 16—ловушка

на. На основании полученных данных (температура реакции и скорость подачи $^{13}\text{CH}_4$) была проведена серия опытов по определению объемных соотношений $\text{CH}_4:\text{Cl}_2$, обеспечивающих наилучший выход четыреххлористого углерода. Данные приведены на рис. 2.

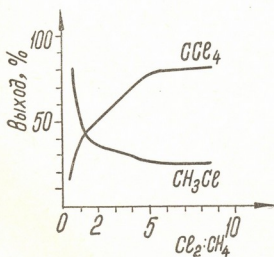


Рис. 2. Изучение влияния скорости подачи исходного обогащенного реагента

метана образовывался карбид алюминия, снижающий выход целевого продукта.

Синтезированный таким образом четыреххлористый углерод, ме-

ченный изотопом углерод-13, был использован в качестве исходного сырья для получения дифтордихлорметана.

По имеющимся данным, синтез дифтордихлорметана естественного состава осуществлялся различными путями, имеющими в основном лишь промышленное значение [2—5].

Для синтеза меченого дифтордихлорметана нами была выбрана реакция между $^{13}\text{CCl}_4$ и трехфтористой сурьмой в качестве фторирующего агента. Эксперименты показали, что указанная реакция протекает бурно при температуре 15—18° и остаточном давлении 50—200 мм рт. ст. С повышением температуры реакции резко увеличивается содержание трифторхлорметана. Исходя из этого, синтез CCl_2F_2 проводили при атмосферном давлении и температуре 10—15°. В качестве катализатора использовали пятихлористую сурьму. Выделившийся газ был сконденсирован в ампулах, охлажденных до -100° . В этих условиях выход продукта достигал 75%.

При получении термическим хлорированием метана четыреххлористого углерода, меченого изотопом ^{13}C , основной примесью является хлороформ, а при синтезе дифтордихлорметана, меченого изотопом углерод-13, основной примесью является трихлорфторметан.

Для хроматографического анализа четыреххлористого углерода и дифтордихлорметана нами были исследованы различные адсорбенты. Лучшие результаты получили при использовании адсорбента сферохром-1—16% трибутилфосфат.

Анализ проводили на хроматографе "Цвет", модель 4—67, с детектором

по теплопроводности. Пробу в хроматограф запускали с помощью микрошприца на 1 мкл.

Условия анализа четыреххлористого углерода с примесью хлороформа следующие: газ-носитель гелий, длина колонки 3 м, диаметр колонки 3 мм, температура колонки 80°, ток детектора 220 мА, скорость газа-носителя 40 мл/мин, скорость диаграммной ленты 180 см/час. Пик четыреххлористого углерода регистрировался через 4-5 мин, а пик хлороформа через 14-15 мин.

Анализ дифтордихлорметана на содержание основного вещества проводили на том же адсорбенте в следующем режиме: длина колонки 6 м, диаметр колонки 3 мм, температура колонки 40°, температура испарителя 110°, ток детектора 200 мА, скорость газа-носителя 20 мл/мин, скорость диаграммной ленты 180 см/час. Пробу в хроматограф запускали микрошприцем. Пик дифтордихлорметана регистрировался через 2'45", а пик трифторхлорметана через 11'45"—11'55". Разделение четкое, соответствующие хроматограммы показаны на рис. 3.

Допустимое стандартное отклонение по основному компоненту 0,1%. Чувствительность прибора по каждому компоненту составляет 0,001%.

Научно-исследовательский институт стабильных изотопов
г. Тбилиси

Поступило 03.06.1983

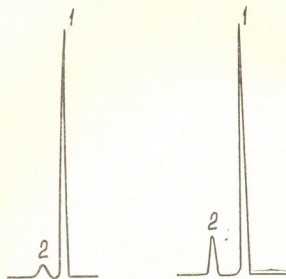


Рис. 3. Хроматограмма четыреххлористого углерода и хлороформа. 1 — четыреххлористый углерод, 2 — хлороформ

რეზიუმე

აღწერილია C—13 სტაბილური იზოტოპით ნიშანდებული მეთანის თერ-
მული დაქლორების გზით ოთხქლორიანი ნახშირბადისა და ამგვარადვე ნიშან-
დებული ოთხქლორიანი ნახშირბადისა და სამქლორიანი დარიშხანის შორის რეაქ-
ციით დიფთორდიქლორმეთანის მიღების მეთოდები.

დადგენილია, რომ მოცემული პროცესისათვის ოპტიმალურია თანფარ-
ლობა $^{13}\text{CH}_4 : \text{Cl} = 1 : 5$ (400° , მეთანის სარეაქციო ზონაში მიწოდების სიჩქარე—
3,7 მლ/წთ.) ნახევრებია, რომ აღნიშნული რეაქცია, $15-18^\circ$ და ვ. წ. სვ. 50—
200 მმ ნარჩენი წნევის დროს, მიმდინარეობს მძაფრად, ამიტომ დიფთორდი-
ქლორმეთანის სინთეზი ტარდება ატმოსფერულ წნევასა და $10-15^\circ$ ტემპერა-
ტურაზე. კატალიზატორად იყენებენ ხუთქლორიან სტიბიუმს.

შერჩეულია გაზურ-თხევადი ქრომატოგრაფიული მეთოდით ოთხქლორიან
ნახშირბადში ძირითადი ნივთიერებისა და მინარევების განსაზღვრის შემდე-
გი ოპტიმალური პირობები: სორბენტი-სფეროქრომ-1 — 16% ტრიბუთილ-
ფოსფატი; სვეტის სიგრძე — 3 მ, დიამეტრი — 3 მმ; ტემპერატურა სვეტისა —
 80° ; ამორთქლებლისა — 140° ; გაზ-გადამტანის (He) სიჩქარე — 40 მლ/წთ-ში;
დეტექტორის (კატარომეტრის) დენი — 200 მა.

დიფთორდიქლორმეთანის ანალიზს აწარმოებენ იგივე სორბენტის გამო-
ყენებით სვეტზე (6 მ \times 3 მმ), ტემპერატურა სვეტისა — 40° , ამორთქლებლი-
სა — 110° , გაზ-გადამტანის სიჩქარე — 20 მლ/წთ და დეტექტორის (კატარო-
მეტრის) დენი — 200 მა.

M. B. CHKHAIDZE, Z. N. MORCHILADZE, M. S. DOLIDZE

SYNTHESIS AND ANALYSIS OF SOME HALOGEN DERIVATIVE
OF METHANE, LABELLED WITH STABLE ISOTOPE—CARBON-13.

Summary

The methods of receiving tetrachloromethane by thermal chlorizati-
on of methane, labelled with stable isotope—carbon-13 and difluorodi-
chloromethane reaction between labelled tetrachloromethane and anti-
mony were described. It was established, that the optimal ratio of
 $^{13}\text{CH}_4 : \text{Cl}$ in the process is 1:5; the temperature of reaction- 400° , the velocity
of methane feeding of the reaction zone—3,7 ml/min.

Experimentally it was shown that the named reaction goes on rapid-
ly at $15-18^\circ$ and the residual pressure—50—200 mm of mer. column. Hence
the synthesis of difluordichloromethane was carried out at atmospheric
pressure and the temperature— $10-15^\circ$. Pentachlorinated antimonate was
used as catalyst. The optimal conditions for the main product determina-
tion and the admixtures in tetrachloromethane were ascertained by gas-
liquid chromatography method.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Мэ́ррей А., Уильямс Д. Л. Синтезы органических соединений с изотопами углерода, М., ИЛ, ч. II, 1962, с. 298.
2. Гудмецкий М. Химия органических соединений фтора, Госхимиздат. 1961, с. 295.
3. Органические реакции, ст. 2, ИЛ, 1950, с. 76.
4. Рапопорт Ф. М., Ильинская А. А. Лабораторные методы получения чистых газов, Госхимиздат, 1963, с. 397.
5. Фтор и его производные. Под редакцией Дж. Саймонса, Издательство, т. 1, 1953, т. 2, 1956.



УДК 621.382.2 : 541.1

М. В. БАХТАДЗЕ, Т. А. ЛАПЕРАШВИЛИ

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД СОЗДАНИЯ ДИОДОВ ШОТКИ НА ОСНОВЕ GaP

Диоды Шоттки, основой которых является выпрямляющий контакт металл-полупроводник [1], широко применяются в радиоэлектронике и используются для определения ряда параметров полупроводниковых кристаллов.

Контакт металл-полупроводник изготавливается либо вакуумным напылением металла на сколотую или травленую поверхность полупроводника, либо химическим или электрохимическим осаждением металла на травленую поверхность полупроводника.

В настоящем сообщении описана методика создания контакта металл-полупроводник электрохимическим осаждением различных металлов (In, Ga, Cu, Ni, Pt и Pd) на травленую поверхность фосфида галлия. Непосредственно перед началом осаждения металла производилась электролитическая очистка поверхности полупроводника.

В экспериментах использовались монокристаллы p-GaP, выращенные методом Чохральского, с ориентацией кристаллографической

Таблица 1

Электрохимическое осаждение металлов на GaP

Наименование металла	Химический состав электролита	Анод	Температура, °С	Кислотность, рН	Плотность тока	Плотность тока, мА/см ²	Время осаждения, мин.
Индий	InCl ₃ 3,8 г/л	Платина	20—30	1,5—2	1 мА/см ²	0,1	15
						2—4	30
						4—8	30
Галлий	GaCl ₃ 4 г/л	Платина	20—30	1,5—2	1 мА/см ²	0,1	15
						2—4	30
						4—8	30
Медь	150 г/л 13 г/л 40 г/л	Медь	20—30	1,5—2	5 мА/см ²	0,1	10
						1—5	20
						10	20
Никель	350—400 г/л	Никель	20—30	1,5—2	5 мА/см ²	1	10
						2	10
						10	15
Платина	4,5—5 г/л 40—45 г/л 220—240 г/л	Платина	20—30	1,5—2	10 мА/см ²	0,1	30
						1	25
						5	25
Палладий	32—35 г/л	Платина	20—30	8—9	1 мА/см ²	0,1	5
						1,0	10

плоскости (111) концентрацией электронов $5,9 \cdot 10^{17} - 1,0 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Вначале на одной стороне пластинки создавался омический контакт путем сплавления индия в атмосфере очищенного водорода при 600° в течение 5 минут. Эти контакты использовались для токоподвода к полупроводнику. Поверхность полупроводника с омическим контактом и проволока для подвода тока покрывались лаком ХСЛ, противоположная сторона полупроводника травилась в смеси $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ (3:1), в дистиллированной воде, и кристалл сразу погружался в электролит для осаждения металла. Как известно [2], после травления в царской водке и промывания в дистиллированной воде на поверхности остаются адсорбированные чужеродные атомы. Для их удаления непосредственно перед началом осаждения производилась электролитическая очистка поверхности полупроводника, для чего на полупроводник подавалось положительное напряжение, и через электролит пропусклся ток порядка $1 - 10 \text{ мА/см}^2$ в течение 3—5 минут. Осаждение металла на поверхность полупроводника производилось при обратной полярности—полупроводник являлся катодом. Току осаждения (несколько мА) предшествовал малый ток $100 - 500 \text{ мкА}$ для предварительного создания на поверхности зародышей металла. Затем для ускорения процесса осаждения металла ток увеличивался до нескольких мА. Составы раствора и режимы осаждения различных металлов приведены в таблице 1.

После осаждения металла пластинка промывалась в дистиллированной воде, просушивалась, лак снимался кипячением в ацетоне, и пластинка раскалывалась на таблетки нужной формы и размеров.

Исследования фотоэлектрических свойств структур, полученных методами, изложенными в работе [3], показали, что вольтамперная и вольтемкостная характеристики хорошо описываются теорией Шоттки [1].

Институт кибернетики АН ГССР

Поступило 17.11.1983

ა. ბახტაძე, თ. ლაპერაშვილი

გალიუმის ფოსფიდის გაზაჟე შოტკის დიოდების მიღების ელექტროქიმიური მეთოდი

რ ე ზ ი მ ე

შემუშავებულია გალიუმის ფოსფიდზე სხვადასხვა მეტალების —In, Ga, Cu, Ni, Pt და Pd-ის ელექტროქიმიური გზით დაფენის მეთოდი. ნახევარგამტარის ზედაპირის ელექტროლიზური გასუფთავება უშუალოდ მეტალის დაფენის წინ და მეტალის დაფენა რამდენიმე ეტაპად საშუალებას იძლევა გალიუმის ფოსფიდის ზედაპირზე მივიღოთ მეტალის ხარისხიანი თხელი ფირები.

მიღებული სტრუქტურის ფოტოელექტრული თვისებები კარგად აღიწერებიან შოტკის თეორიით.

M. V. BAKHTADZE, T. A. LAPERASHVILI

THE ELECTROCHEMICAL METHOD OF SCHOTTKY DIOD CREATION ON THE BASE OF GaP.

Summary

The electrochemical method of Schottky diod creation on the base of GaP by electrochemical deposition of different metals (In, Ga, Cu, Ni, Pt, Pd) has been elaborated.



Preliminary electrolytic cleaning of GaP right before the process and deposition of the metal in a few stages have given the possibility of fabrication of good thin metal films at room temperature. Dependence of capacity and current on voltage of the obtained metal-semiconductor structure are in good agreement with Schottky theory.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Schottki W. Z. Physik, 1939, 113, 367.
2. Somogyi M., Farkas-Janke. Thin Solid Films, 1979, 60, 377.
3. Бахтадзе М. В., Лаперашвили Т. А., Сагинашвили И. Н. Труды ТГУ, 1983, 6, 76.



УДК 666.112

А. В. САРУХАНИШВИЛИ, И. А. КВЕЗЕРЕЛИ-КОПАДЗЕ

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ПЛАНИРОВАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА ДЛЯ СИНТЕЗА ЭМАЛИ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ГОРНОХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

В настоящее время от 50 до 90% природного сырья превращается в процессе его переработки в отходы, часто загрязняющие окружающую среду. В то же время, по своему химическому составу эти отходы представляют собой ценное сырье для производства различных неорганических материалов, в которых нуждается народное хозяйство. Так, использование отходов горнохимического производства позволяет создать качественно новые стекломатериалы. Однако обращение к таким отходам производства влечет за собой необходимость применения и качественно новых методов поиска закономерностей связи между свойствами стекла и его составом. Это должны быть не только расчетные методы, но и методы анализа обширной информации, связанные для стеклообразного состояния с возможностью широкого варьирования химического состава. Одним из таких методов является метод планирования эксперимента.

Аддитивный характер некоторых свойств позволил предложить представленные в [1] парциальные факторы для расчета свойств гомогенных стекол. Однако существующие методы расчета в случае многокомпонентных стекол проблематичны.

Отходы промышленности включают обычно 10—15 оксидов в сочетаниях, которые не всегда позволяют пользоваться парциальными факторами, предлагаемыми в [1]. Помимо этого, каждый вид промышленных отходов, как и исходные горные породы, характеризуется сформировавшейся структурой с установившимися равновесиями и специфическими для конкретных отходов соединениями. Например, отходы производства мышьяковистого ангидрида, содержащие оксиды SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , As_2O_3 , Na_2O , K_2O , CaO , MgO , представлены в виде кварца, анальцима и кальцита; перлит, содержащий SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3 , Na_2O , K_2O , представлен природным кислым вулканическим водосодержащим стеклом.

В этих случаях метод планирования эксперимента может дать новые парциальные факторы, которые позволят с большей точностью определить показатели свойств стекол.

Метод планирования эксперимента нами был применен для синтеза титановой покровной эмали на базе твердых отходов производства мышьяковистого ангидрида.

В условиях неполного знания механизма явлений, происходящих при синтезе покровных эмалей, задача оптимизации решается экспериментально-статистическим методом, для которого связь между входными и выходными параметрами описывается полиномом первой степени [2].

Исследуемая нами система представляет собой смесь 11 компонентов (оксидов). Факторами являются относительные содержания оксидов



каждого компонента X_i ($i = 1, 2, \dots, 11$), которые удовлетворяют условию $\sum_{i=1}^{11} X_i = 1$ ($X_i \geq 0$)

Функциями отклика приняты физические величины, определяемые, в основном, оксидным составом: коэффициент термического расширения (КТР), химическая стойкость, продолжительность варки, температура обжига.

Кроме перечисленных свойств, в качестве параметра оптимизации принята также термостойкость, на которую помимо состава влияют и другие факторы, в том числе напряжения, возникающие в эмалевом слое, нанесенном на металл [3].

Планирование эксперимента проводилось методом нахождения вершин многоугольника [2].

Метод заключался в том, что вначале по всем известным составам белых покровных титановых эмалей нами устанавливались допустимые пределы содержания в них каждого оксида. Далее проводилось варьирование содержания всех оксидов, причем для каждого задавались его минимальное, максимальное и среднее значения. Последний компонент находился по разности между ста и суммой всех остальных оксидов. Из множества составов были выбраны 20 — сумма всех оксидов в которых равнялась ста, и все компоненты по количественному содержанию попадали в ограниченные пределы. Отобранные составы являлись планом эксперимента, они были сварены и изучены. После подстановки результатов 20 серий опытов в полином, была составлена сложная матрица, которая на ЭВМ «Наири» решалась «методом наименьших квадратов».

$$X = \begin{pmatrix} X_{01} & X_{11} & X_{21} & \dots & X_{111} \\ X_{02} & X_{12} & X_{22} & \dots & X_{112} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ X_{0N} & X_{1N} & X_{2N} & \dots & X_{11N} \end{pmatrix}$$

В результате расчета получены парциальные факторы для всех вышеперечисленных свойств. Их значения приведены в таблице 1.

Таблица 1

Парциальные факторы оксидов

Компоненты	КТР $\alpha \cdot 10^{-7}$ (20—400°)	Хим. стойкость, %	Температура обжига, °C	Термостойкость, °C	Продолжительность варки, час	Продолжительность обжига, мин	Пределы содержания компонентов, %
SiO ₂	0,22	1,11	9,73	5,34	0,01	0,06	40—55
Al ₂ O ₃	1,3	0,91	6,56	-4,27	0,004	0,02	5—20
Fe ₂ O ₃	-1,63	7,91	23,78	9,93	0,077	0,04	0,2—1
As ₂ O ₃	10,51	3,75	65,16	18,96	0,116	0,35	0,1—0,5
Na ₂ O	1,7	-0,13	13,21	-0,65	0,05	0,11	9—11
K ₂ O	0,95	-0,11	-2,4	0,77	0,01	-0,02	1—4
CaO	1,72	2,47	5,17	1,33	-0,02	0,05	2—10
MgO	-17,1	-0,34	2,10	4,23	-0,02	0,03	0,2—1
B ₂ O ₃	-0,96	0,78	6,59	8,25	0,002	0,06	5—20
TiO ₂	-0,29	1,37	4,36	4,67	0,003	0,001	6—20
F ⁻	44,31	-0,1	0,03	-0,14	0,001	0,0003	0—4

Для контрольного состава № 21 были рассчитаны свойства по парциальным факторам и сравнены с экспериментом (таблицы 2 и 3). В качестве оптимального был принят состав № 19 из плана эксперимента. Дальнейшая доработка его велась в направлении уменьше-



ния содержания буре с целью удешевления состава и снижения токсичности. В результате синтезированы составы № 19—1 и 19—2, свойства которых рассчитывались по полученным парциальным факторам и были подтверждены экспериментом.

Таблица 2
Составы контрольных эмалей

Компо- ненты	Содержание, масс. %		
	№ 21	№ 19—1	№ 19—2
SiO ₂	40	45	41
Al ₂ O ₃	15	12	16
Fe ₂ O ₃	1	5,76	0,8
As ₂ O ₃	0,5	0,5	0,4
Na ₂ O	10	11	13
K ₂ O	1	0,5	0,6
CaO	2	2	3,07
B ₂ O ₃	20	16,11	15
TiO ₂	6	5	6
F-	4	4	4
MgO	0,5	0,13	0,13

Таблица 3

Свойства составов — рассчитанные и экспериментальные

Показатели	Свойства эмалей					
	№ 21		№ 19—1		№ 19—2	
	рассч.	эксп.	рассч.	эксп.	рассч.	эксп.
КТР 3д·10 ⁻⁷ К ⁻¹	201,1	205	207,32	202	219,5	218
Хим. стойкость в кипящей воде, %	98,4	99,8	96	99,8	95	99,7
Температура обжига, °С	851,4	850	843	840	845	840
Термостойкость, °С	359,7	360	400	400	338	350
Продолжительность варки, час	1,26	1,5	1,4	1,5	1,2	1,2
Продолжительность обжига, мин	5,12	5	4,7	5	5,2	5

Составы эмалей № 21, 19—1, 19—2 приведены в таблице 2, в свойства — в таблице 3.

Таким образом, применение метода планирования эксперимента позволило синтезировать титановую покровную эмаль с заданными свойствами.

Грузинский политехнический институт им. В. И. Ленина

Поступило 14.12.1983

ა. სარუხანიშვილი, ი. კვიციანი-კოხაძე

ქვემოქვეყნის ლაბორატორიის მეთოდის გამოყენება სამთო-
ქიმიური წარმოების ნარკვევებში მინაწერის
სინთეზირებისათვის

რეზიუმე

შესწავლილია ექსპერიმენტის დაგეგმვის მეთოდის გამოყენება და ოპტიმიზაციის ამოცანათა გადაწყვეტა მინის მასალების სინთეზის დროს. ოპტი-

მიზაციის პარამეტრულად აღებულია: სიმკვრივე, თ. გ. კ., ქიმიური მედეგობა, თერმული მედეგობა, ხარშვის ტემპერატურა, ხარშვის ხანგრძლივობა. გამოყენებულმა მეთოდმა წინასწარ გამიზნული თვისებების მქონე ტიტანის ნიანი თეთრი დამფარავი მინანქრების სინთეზირების საშუალება მოგვცა.

A. V. SARUKHANISHVILI, I. A. KVEZERELI-KOPADZE

THE USE OF EXPERIMENT PLANNING METHOD FOR THE SYNTHESIS OF ENAMEL ON THE BASE OF MINE PRODUCTION WASTE

Summary

The possibility of the experiment planning method application for the determination of optimisation problems at glassmaterial synthesis was studied. Density, chemical resistance, thermal coefficient of expansion, thermoresistance, temperature of boiling, duration of boiling were taken as parameters of optimisation.

The applied method made it possible to synthesize a white cover titanium enamel with the qualities given in advance.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Аппен А. А. Химия стекла, Л., изд. «Химия», 1974.
2. Зедгенидзе И. Г. Планирование эксперимента для исследования многокомпонентных систем, М., изд. «Наука», 1976.
3. Бальмаков М. Д. Физика и химия стекла, 1977, т. 3, № 3, стр. 34—36.



УДК 541.183 : 549.67

К. К. ХАЧАТУРЯН, Ш. Д. САБЕЛАШВИЛИ, М. С. МЕРАБИШВИЛИ

**ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ
КЛИНОПТИЛОЛИТОВ ЧУГУЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ**

Как известно, эффективное применение природных высококремнистых цеолитов в качестве промышленных адсорбентов невозможно без достоверной оценки их адсорбционных свойств по отношению к различным типам адсорбатов и, в частности, относительно паров воды.

Объектом данного исследования являлись образцы клиноптилолитсодержащих туфов Чугуевского месторождения Приморского края: проба 1 (КлЧг—1), проба 8 (КлЧг—8) и проба 9 (КлЧг—9). Для сравнения была выбрана клиноптилолитсодержащая порода месторождения Дзегви (участок Хекордзула ГССР, белая разновидность — КлХ—Б).

Так как наиболее перспективной областью применения клиноптилолита является глубокая осушка газовых и жидких сред, то цель работы заключалась в изучении динамической активности природных и модифицированных форм отмеченных выше образцов по парам воды.

Исследуемые образцы отличаются друг от друга по химическому составу: КлЧг—1 относится к калий-кальциевой форме клиноптилолита, в то время как КлЧг—8 и КлЧг—9 — к калий-натриевой форме. Процентное содержание клиноптилолита в исследуемых цеолитах колеблется в пределах 55—80%. Цеолиты Чугуевского месторождения, как и другие цеолиты, полиминеральны; основные сопутствующие им минералы представлены в основном α -кристобалитом, монтмориллонитом, кварцем и полевым шпатом.

Динамика адсорбции паров воды изучалась на лабораторной установке. Условия проведения эксперимента описаны в работе [1].

Полученные данные (см. табл. 1) показывают, что наиболее высокую адсорбционную способность по воде из цеолитов Чугуевского месторождения в естественном виде проявляет проба 9, которая характеризуется наиболее высоким по сравнению с другими образцами содержанием клиноптилолита (80%). Динамическая активность образцов клиноптилолитов Чугуевского месторождения на 10—25% меньше динамической активности КлХ—Б. Следует отметить, что для всех образцов получены довольно высокие значения (не ниже 80%) степени использования равновесной активности слоя сорбента.

Кислотное модифицирование (1 н раствором HCl) исследуемых цеолитов (условия модифицирования описаны в работе [1]) не оказывает существенного влияния на их динамическую активность по парам воды, которая изменяется всего лишь на 3—4%.

Большой интерес представляет изучение стабильности и способности клиноптилолитов к регенерации [2]. С целью исследования влияния количества циклов адсорбции-десорбции на динамическую активность клиноптилолита по парам воды нами было проведено 5 циклов адсорбции-десорбции на клиноптилолите Чугуевского месторождения (проба 9) при температуре адсорбции 25° и температуре десорбции 300°.

Как известно, регенерация клиноптилолита связана с значительным снижением его адсорбционной способности в первых циклах с последующим сохранением постоянной адсорбционной способности в течение длительного времени. В наших опытах снижение динамической активности происходит после первого цикла работы; она падает на ~15%. С нарастанием числа циклов динамическая активность практически не изменяется.

Таблица 1

Динамические характеристики природных и модифицированных кислотой цеолитов по парам воды ($C_0 = 15,1 \pm 0,2$ мг/л)

Наименование образцов	Динамическая активность, мг/см ³	Степень использования равновесной активности слоя сорбента, %
КлЧг — 1	94,76	83,80
НКлЧг — 1	91,19	83,99
КлЧг — 8	104,90	92,53
НКлЧг — 8	108,00	88,50
КлЧг — 9	114,43	92,62
НКлЧг — 9	119,38	90,64
КлХ — Б	127,00	93,00

*) НКл. — модифицированный Ип раствором соляной кислоты

Таким образом, в результате проведенного нами исследования установлено, что природные клиноптилолитсодержащие породы Чугуевского месторождения проявляют высокую адсорбционную способность по парам воды, близкую к адсорбционной способности известного образца клиноптилолита месторождения Дзегви (уч. Хекордзула ГССР), и могут быть с успехом использованы для глубокой осушки газов.

Кавказский институт
минерального сырья,
г. Тбилиси

Поступило 16.02.1984

კ. ხაჩატურიანი, შ. საბელაშვილი, მ. მერაბიშვილი

ჩუგუევის საბადოს კლინოპტილოლითების სორბციული თვისებების გამოკვლევა

რეზიუმე

დინამიკურ პირობებში შესწავლილია წყლის ორთქლის ადსორბცია ჩუგუევის საბადოს კლინოპტილოლითზემცველი ტუფების ბუნებრივ და 1 ნ HCl-ით მოდიფიცირებულ ნიმუშებზე.

ჩატარებული გამოკვლევის საფუძველზე ნაჩვენებია, რომ ეს ნიმუშები ბუნებრივ ფორმაში წყლის ორთქლის მიმართ მაღალი ადსორბციის უნარს ამჟღავნებენ, რაც წარმატებით შეიძლება გამოვიყენოთ გაზების ღრმა გაწმობისათვის. მეფათი მოდიფიცირება არსებით გავლენას არ ახდენს მათ დინამიკურ აქტივობაზე.

INVESTIGATION OF SORBING PROPERTIES OF CLINOPTILOLITES FROM CHUGUJEVO DEPOSIT

Summary

Dynamics of adsorption of water-vapours on the samples of clinoptilolite-containing tuffs from Chuguevo deposit of Primorye territory in the natural and modified form 1 N HCl is investigated.

On the basis of the carried out investigation is shown that the studied samples in the natural form show high adsorption ability on water vapours and can be successfully used for deep drainage of gases. Acid modification doesn't exert considerable influence on their dynamical activity.

ՎՈՅՆԱԳՐԱԳԵՐՈՒ — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Хачатурян К. К., Сабелашвили Ш. Д., Мерабишвили М. С., Мдивнишвили О. М. Известия АН Арм. ССР, Науки о Земле, 1982, 35, 3, 59.
 2. Пигузова Л. И. Высококремнеземные цеолиты и их применение в нефтепереработке и нефтехимии, М., изд. «Химия», 1974.
-

ХРОНИКА

24—25 октября 1985 года состоялась объединенная научная сессия Отделения химии и химической технологии АН ГССР, Института физической и органической химии им. П. Г. Меликишвили АН ГССР, Тбилисского государственного университета и Грузинского отделения ВХО им. Д. М. Менделеева, посвященная 70-летию со дня рождения Георгия Владимировича Цицишвили.

Член Президиума АН Грузинской ССР, академик-секретарь Отделения химии и химической технологии, директор Института физической и органической химии им. П. Г. Меликишвили, редактор журнала «Известия Академии наук Грузинской ССР, серия химическая», председатель Секции цеолитов Научного Совета АН СССР по адсорбции, член Национального комитета советских химиков, член Международной ассоциации по цеолитам, действительный член АН Грузинской ССР, заслуженный деятель науки Грузинской ССР, доктор химических наук, профессор Г. В. Цицишвили является крупным ученым, внесшим существенный вклад в развитие таких важных областей физической химии, как строение вещества и сорбционные процессы.

В работе сессии участвовали гости: Герой Социалистического Труда академик М. М. Дубинин, академик Х. М. Миначев, академик АН Арм. ССР А. Б. Налбандян, член-корр. АН СССР В. Б. Казанский, Герой Социалистического Труда профессор К. М. Николаев, профессора О. Г. Ларионов, К. И. Сакодынский, Ю. И. Ермаков, Н. Т. Султанов, Г. В. Антошин, А. Ю. Цивадзе, доценты З. В. Грязнова, О. С. Банах, М. А. Асанова и др.

Пленарное заседание открыл и выступил с приветствием вице-президент АН ГССР акад. Г. Н. Джибладзе. С докладом о научной, педагогической, научно-организационной и общественной деятельности юбиляра выступил член-корр. АН ГССР Т. Г. Андроникашвили.

С поздравлениями выступили и передали приветственные адреса представители научной общественности нашей страны, крупные ученые, ученики и студенты юбиляра.

На имя Г. В. Цицишвили, а также в адрес Отделения химии и химической технологии АН ГССР поступили поздравления и приветствия.

Юбиляра поздравили Первый секретарь ЦК КП Грузии тов. Д. И. Патиашвили, заместитель председателя Совета Министров ГССР тов. О. Г. Вардзелашвили, Президент АН СССР академик А. П. Александров, вице-президенты АН СССР академики В. А. Котельников и В. А. Коптюг, Госкомитет по науке и технике СССР, Совет по координации научной деятельности академий наук союзных республик.

Академик А. В. Фокин от имени ученых Отделения общей и технической химии Академии наук СССР и от себя лично поздравил и отметил, что «возглавляемый Вами Институт является одним из инициаторов в стране по исследованию и применению в народном хозяйстве важного природного материала цеолита, как академик-секретарь Вы много внимания уделяете развитию химической науки, научно-технического прогресса республики».

Академик Н. М. Жаворонков: «...Вы внесли большой вклад в развитие отечественной науки. Мы глубоко ценим и любим Вас, замечательного человека, патриота, гражданина...».

Директор научно-исследовательского физико-химического института им. Л. Я. Карпова академик Я. М. Колотыркин отметил, что «...Ваша научная деятельность началась в нашем институте, надеемся, основы, заложенные Карповской школой, способствовали Вашему становлению как крупного ученого, мы высоко ценим Ваши замечательные работы...».



Академики Б. П. Никольский, В. В. Коршак, Н. С. Ениколопов, члены-корреспонденты АН СССР П. Г. Романков, Л. Н. Овчинников, В. Б. Алесковский, Н. А. Платэ, А. Н. Тавхелидзе, академики-секретари химических отделений академий наук союзных республик, химические центры, союзные организации, видные ученые и общественные деятели прислали сердечные поздравления с наилучшими пожеланиями юбиляру.

Профессор Ричард Баррер — член Королевского общества Великобритании отмечает «...высокую ценность проделанного Цицишвили пути в науке и его успехи в области химии...».

Профессор Леонард Сенд из США подчеркивает, что «...вклад Цицишвили в изучение и применение клиноптилолита высоко оценивается Международным научным сообществом по цеолитам...».

Профессор Джордж Кери из США написал, что «...тридцать лет работает по цеолитам и тонко чувствует значимость работ и ценный вклад Цицишвили».

Сердечные поздравления и пожелания успехов выразили профессора Рикардо Серсале из Италии, Мицуе Коизуми из Японии, Ловит Риис из США, профессор Вальтер Майер прислал адрес, а профессор Эрик Сааре из Швеции — свои труды с дарственной надписью.

Академик Г. Пфайфер, профессор Лейпцигского университета написал, что «...Вами сделан существенный вклад в исследования сорбционных процессов, особенно при изучении цеолитов, которые получили высокое международное признание. Ваша большая творческая способность привела к созданию под Вашим руководством грузинской адсорбционной школы, широко известной за пределами Вашей страны...».

Профессора Х. Штах, К. Фидлер, Х. Тамм из Берлина отмечают, что «...международное признание получили Ваши пионерские работы по исследованию свойств и возможностей применения природных цеолитов... определили мировой уровень этой области науки...».

Профессор Пиотр Вильде (Польша): — «...Грузинская адсорбционная школа, которую основал Цицишвили, хорошо известна в нашей стране и ее результаты используются в нашем Институте...».

Академик А. Влчек из Чехословакии подчеркивает, что «...высоко ценит научные достижения Цицишвили и его усилия, направленные на дальнейшее углубление сотрудничества и расширения связей между учеными...».

Дружеские слова приветствия прислали профессора Э. Обрадович (Югославия), Дж. Ранто, П. Фейеш, И. Кирич, Г. Шай, Д. Калло, Г. Бейер (Венгрия), академик В. Ширмер, проф. М. Бюлов (ГДР) и др.

Институты системы Академии наук нашей республики, отраслевые научные организации, производственное объединение «Грузгорнохимпром» и производство «Грузцеолит», Республиканское научно-производственное объединение «Грузсельхозхимия», крупные ученые, общественные деятели прислали приветственные адреса и телеграммы.

Указом Президиума Верховного Совета СССР за заслуги в развитии химической науки, подготовке научных кадров и в связи с 70-летием со дня рождения академик АН СССР Георгий Владимирович Цицишвили награжден орденом Дружбы Народов.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ
 ОДИННАДЦАТОГО ТОМА

А

Абашидзе М. М. № 1, 22
 Абашидзе С. Г. № 2, 127
 Абашидзе В. Н. № 3, 209
 Абхазава И. И. № 1, 78
 Агладзе Р. И. № 3, 220, № 4, 278; № 4, 299
 Андроникашвили Т. Г. № 1, 25, 69; № 2, 92; № 4, 267
 Астахов М. В. № 1, 51
 Аспанидзе Л. Г. № 4, 257

Б

Балахишвили Л. И. № 4, 262
 Бахтадзе М. В. № 4, 308
 Безарашвили Г. С. № 3, 191
 Белоглазов В. А. № 3, 180
 Бережани М. Г. № 2, 142
 Беридзе Л. А. № 3, 180
 Бокштейн В. С. № 1, 51
 Бородин Г. В. № 4, 257
 Брочек Ф. И. № 1, 17; № 3, 227
 Булгаков В. Я. № 4, 294

В

Васнев В. А. № 1, 39
 Винокур К. Д. № 3, 186
 Воишев В. С. № 3, 180

Г

Гамисония М. К. № 4, 267
 Гаприндашвили В. Н. № 2, 132
 Гасвиани Н. А. № 4, 247
 Гвалия И. Г. № 4, 299
 Гвасалия Л. И. № 1, 66; № 4, 288
 Гегелашвили Э. С. № 2, 127
 Гелуташвили А. А. № 4, 294
 Гигаური Р. Д. № 1, 29; № 3, 215
 Гигаური Н. Ш. № 1, 29; № 3, 215
 Гогиашвили Т. М. № 1, 29; № 3, 215
 Гогичадзе Л. Д. № 2, 132
 Гогадзе М. А. № 3, 186
 Гогிшვილი Н. Ш. № 4, 278
 Гочелашвили З. А. № 4, 267
 Гоцова М. В. № 1, 17
 Гудушаური Ц. М. № 1, 17

Д

Давиташвили Е. Г. № 4, 252
 Дарцмелия Л. В. № 2, 137

Деканоцишвили Ц. А. № 1, 22
 Дзоецидзе З. Г. № 3, 191
 Джапаридзе К. Г. № 1, 61; № 3, 186
 Джапаридзе Л. Н. № 3, 231
 Джаниманов Т. В. № 2, 132
 Джварелия Н. А. № 4, 288
 Джибладзе Л. И. № 2, 120
 Джиджейшвили Ш. И. № 4, 257
 Долидзе А. В. № 2, 153,
 Долидзе М. С. № 4, 304
 Дохтуршвили Н. С. № 1, 78

З

Заалишвили М. М. № 1, 46
 Заркуа З. Л. № 1, 78
 Зурабашвили З. А. № 3, 167

И

Инджия М. А. № 1, 29
 Имнадзе Р. А. № 2, 155

К

Капанадзе М. Д. № 1, 17
 Кантор Е. А. № 2, 113
 Картвелишвили Т. М. № 1, 46
 Кахнишвили А. И. № 2, 120
 Кацарава Р. Д. № 1, 46
 Качибая Э. И. № 3, 231
 Квезерели—Копадзе И. А. № 4, 311
 Киладзе Т. К. № 1, 72; № 2, 113
 Клдიაшвили Л. Д. № 1, 61
 Кобахидзе Е. И. № 2, 127
 Коданашвили М. В. № 2, 153
 Копылов В. М. № 1, 33
 Коромыслов П. С. № 3, 209
 Қоган В. Е. № 3, 235
 Кузнецова Г. В. № 1, 33
 Кусрашвили М. А. № 1, 66
 Кулумбегашвили В. А. № 2, 103
 Куридзе Л. В. № 2, 127
 Курдадзе Ш. М. № 4, 247
 Кутателадзе М. К. № 3, 180
 Кухарский Р. Н. № 3, 235

Л

Лагидзе Н. И. № 2, 155
 Лаперашвили Л. Я. № 1, 25

Лаперашвили Т. А. № 4, 308
Лордкипанидзе Д. Н. № 3, 191

М

Маглаперидзе А. Н. № 1, 57
Майсурадзе Г. В. № 1, 51
Майсурадзе Н. А. № 1, 78
Махарадзе Л. В. № 3, 204; № 4, 284
Мдивнишвили О. М. № 3, 204; № 4, 284
Мерабишвили М. С. № 4, 315
Мзареулишвили Н. В. № 2, 155
Миронов И. В. № 2, 109
Мирианашвили М. В. № 3, 227
Микадзе И. И. № 3, 172
Миндин В. Ю. № 4, 271
Модебадзе М. Е. № 4, 252
Морчиладзе З. Н. № 4, 257, № 4, 304
Мумладзе Э. А. № 2, 109
Мусеридзе М. Д. № 3, 191

Н

Надарейшвили Л. И. № 1, 61
Нариманидзе А. П. № 1, 22
Наскидашвили Ц. И. № 4, 262

О

Овсянникова Н. Н. № 1, 39
Ознашвили Е. Д. № 1, 75
Окуджавა Н. Г. № 1, 25
Остроумов Э. А. № 2, 103

П

Папава Г. Ш. № 1, 78; № 3, 180
Петриашвили Л. Д. № 2, 149
Петряков П. М. № 2, 92
Пилиашвили Т. С. № 1, 61
Правдин В. Г. № 2, 92
Приходько П. Л. № 1, 33

Р

Размадзе М. Т. № 3, 238
Рамишвили Ц. М. № 2, 124
Рахманкулов Д. Л. № 2, 113
Русадзе А. В. № 4, 267

С

Сабелашвили Ш. Д. № 4, 315
Сагинашвили М. Г. № 1, 72
Садუნიшვილი О. С. № 4, 299
Самсония Ш. А. № 1, 39; № 2, 109
Самойлович А. Г. № 2, 137
Сапожников Ю. М. № 3, 167
Саруханишвили А. В. № 3, 238; № 4, 311
Сираканыя Н. М. № 1, 75
Сираева И. Н. № 2, 113
Соаяк Л. № 1, 69
Суворов Н. Н. № 1, 39; № 2, 109
Супаташвили Д. Г. № 4, 247

Т

Таварткиладзе Я. Н. № 2, 142
Топуридзе Н. С. № 1, 61
Трубников В. И. № 3, 167

У

Уротадзе С. Л. № 2, 99

Ф

Фиговский О. Л. № 2, 137

Х

Хананашвили Л. М. № 1, 33; № 4, 294
Харадзе Д. П. № 1, 46
Харашвили Р. Л. № 4, 247
Хахнелидзе В. В. № 4, 262
Хачатурян К. К. № 4, 315
Хвтиснашвили З. И. № 1, 51
Хучуа Е. А. № 3, 204; № 4, 284

Ц

Цагарейшвили Д. Ш. № 3, 198
Цинцадзе Г. В. № 1, 22; № 2, 124
Цицишвили Г. В. № 1, 51; № 4, 267
Цикарадзе З. Н. № 3, 198
Цквითა В. А. № 4, 257
Цкитишვილი М. Г. № 3, 172
Цхварадзе А. А. № 4, 257

Ч

Чабакаури Б. М. № 3, 235
Чарквиანი М. К. № 2, 124
Чегодаева О. Ф. № 2, 113
Челидзе Т. П. № 1, 22
Чивадзе В. Г. № 1, 17
Чиквандзе И. Ш. № 2, 109
Чиракадзе Г. Г. № 1, 72; № 2, 113
Чилая Г. С. 3, 186
Чивадзе Г. О. № 4, 262
Чрелашვილი М. В. № 3, 172
Чумбуридзе Т. А. № 1, 57; № 2, 146; № 3, 209
Чхандзе М. Б. № 4, 304
Чхеидзе Л. З. № 4, 262

Ш

Шавошвили И. Г. № 4, 299
Шалякина Н. В. № 3, 220
Шенгелия Дж. Г. № 3, 220
Шиниашвили М. Е. № 2, 127

Э

Элашвили З. М. № 1, 61; № 3, 186
Экизашвили Г. Ш. № 2, 137
Эприкашвили Л. Г. № 2, 99
Эрстави М. К. № 2, 142
Эсакия К. Е. № 1, 75

Ю

Юдович В. Б. № 3, 167

Я

Якобашвили Ц. И. № 1, 17

რედაქციის მისამართი:

380060, თბილისი-60, კუტუზოვის ქ. 19, ოთახი 18
ტელ. 37-86-78

Адрес редакции:

380060, Тбилиси-60, Кутузова, 19, комната 18
тел. 37-86-78

Корректор К. Кантария

Сдано в набор 05.08.85; подписано к печати 11.12.1985; УЭ 08272; формат
бумаги 70×108^{1/16}; бумага № 1; высокая печать; усл. печ. л. 7,3; уч.-изд. л. 5,8;
тираж 1100; заказ 2305; 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

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

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.

Резюме и реферат не должны содержать без пояснения термины и формулы, смысл которых можно понять только из текста статьи.

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 написаны 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 калье 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 напечатанном 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, год, том, номер (серия), страница;

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

При ссылке на патентную литературу указываются фамилия автора, наименование охранного документа, его номер, название страны (в скобках), сведения об издании, в котором опубликован документ.

Ссылки на неопубликованные работы (кроме диссертаций) не допускаются.

Использованная литература должна быть расположена в порядке последовательности цитирования.

9. Обозначение и сокращение физических величин должны соответствовать Международной системе единиц «Си». Кроме них можно использовать лишь единицы, допускаемые к применению наравне с единицами Си.

10. К статье должен быть приложен реферат в двух экземплярах, составленный по форме ВИНТИ.

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

12. 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.

13. 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.

666/6



Цена 90 коп.

Индекс 76203