

784-ქ  
1984

ISSN—0132—6074



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

ქიმიკა

სერია  
СЕРИЯ

ХИМИЧЕСКАЯ

1984 N 4

თბილისი - თბილისი  
ТБИЛИСИ - ТБИЛИСИ  
TBILISI - TBILISI

ტომი  
ТОМ  
VOL.

10



საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე  
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИНСКОЙ ССР



# ქიმიის სერია СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ტომი 10, № 4  
Том

ჟურნალი დაარსდა 1975 წელს  
Журнал основан в 1975 году

გამომცემლობა „მეცნიერება“ თბილისი  
ИЗДАТЕЛЬСТВО «МЕЦНИЕРЕБА» ТБИЛИСИ

1984



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. ცისკარიშვილი, კ. ჭაფარიძე (რედაქტორის მოადგილე).

პასუხისმგებელი მდივანი ვ. შუბლაძე

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Р. И. Агладзе, А. Ш. Авалиани, Т. Г. Андроникашвили (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. Melik adze, 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 ა რ ს ი

არამრგანული და ანალიზური ქიმიკა

დუღუშაური ც., ბროუჩეკი ფ., ფირანიშვილი ნ. სპილენძის (II) სორბციის პროცესების შესწავლა საქართველოს სსრ საზღაღოს ფიღბსიტის შემცველ ტუფზე . . . . . 250

ბუაჩიძე ი., ქარჩავა ჯ. pH-ის მნიშვნელობისა და ჰიდროკარბონატ და კარბონატ-იონთა შემცველობის განსაზღვრის თავისებურებათა შესახებ ნახშირმკავა წყლებში.  $H_2O-CO_2$  სისტემა . . . . . 260

ორგანული ქიმიკა

ხანანაშვილი ლ., ვარღოსანიძე ც., გრიღუნოვა გ., შკლოვერი ვ., სტრუჩკოვი ი., მარქარაშვილი ე., წუწუნავა მ. 1,3-დიჰიდროქსი-1,3-დითიენილ-1,3-დიმეთილდისილოქსანის სინთეზი და აღნაგობა . . . . . 267

ლაპიდუსი ა., პიროუკოვი ა., დოლიძე ა., ალავიძე თ. მეთილციკლობენტენებისა და ციკლოპექსენის ნარევის კარბონიღირება ნახშირმკანგის წნევის ქვეშ პალადიუმის კომპლექსების თანაობისას მმარმკავა არეში . . . . . 273

ფიზიკური ქიმიკა

ანდრონიკაშვილი თ., ბერიოზკინი ვ., პეტროაკოვი პ., პოტატუევი ა. სიმკვრივის დეტექტორი გაზური ქრომატოგრაფისათვის . . . . . 279

კვერნაძე თ. აღსორბციისა და ხსნადობის წიღის როღი უძრავ ფაზაზე მოღლეური ნარევის ქრომატოგრაფიული დაყოფისას . . . . . 284

წიკლაური ო., ავაღიანი ა., ხოფერია მ., მასურაშვილი ლ.  $Cu_2S$ -ის ელექტროქიმიური ქცევა  $KCl-NaCl-ZnCl_2$ -ის ლღობიღში . . . . . 290

კობახიძე ე., გეგელაშვილი ე., შიშნიაშვილი მ. ასკანგელის ორგანო-ფიღური მოღფიკაციების ელექტრონოგრაფიული გამოკღევა . . . . . 293

ტმჩნოღობი

ბენაშვილი ე., არეშიძე გ. კრეკინგის პოღბუმის შემცვეღი აღუმოსიღკატური კატალიზატორები . . . . . 299

ღონღაძე ბ., ლომთათიძე გ., ტარუღაშვილი ა., მიქაძე ო. თუჯის ბურბუშელის შემცვეღი მონოკაზმის ბრიკეტების ფიზიკურ-მექანიკური თვისებები . . . . . 305

მოკღე წერიღები

შახტახტინსკი გ., თემიშროვა ე., აღექპეროვა ა., შაქაროვი გ., ტყვის კონცენტრატში ვერცხღის განსაზღვრის ექსტრაქციულ-ფოტომეტრული მეთოღი. . . . . 309

მაიაკოვა ტ., საღენკო ვ., მამარღაშვილი ნ., სიღელნიკოვი ვ., პენტეგოვა ვ., მუჯირი ლ., ლეონტიევა ვ. ღენის საფუკრების ბიომასის ძირითადი ტრიტერპენული ნერთები . . . . . 312

ოზიაშვილი ე., ესაკია კ., სარაჯიშვილი ლ. ბორის განსაზღვრა  $CdO, MgO, ZrO_2, Al_2O_3$  და  $B_2O_3$  შემცველ შენანღბებში . . . . . 316

## СОДЕРЖАНИЕ

### НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Гудушаури Ц. Н., Броучек Ф. И., Пиранишвили Н. В. Изучение процессов сорбции меди (II) на филлипситсодержащем туфе месторождения Грузинской ССР . . . . . 247
- Буачидзе И. М., Карчава Д. Е. Об особенностях определения величины рН и содержания гидрокарбонат- и карбонат-ионов в углекислых водах. Система  $H_2O-CO_2$  . . . . . 252

### ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Хананашвили Л. М., Вардосанидзе Ц. Н., Гридунова Г. В., Шкловер В. Е., Стручков Ю. Т., Маркарашвили Э. Г., Цуцунава М. Ш. Синтез и строение 1,3-дигидрокси-1,3-дитиенил-1,3-диметилдисилоксана . . . . . 262
- Лapidус А. Л., Пирожков С. Д., Долидзе А. В., Алавидзе Т. Г. Карбонилирование смеси метилциклопентенов и циклогексена под давлением окиси углерода в присутствии комплексов палладия в среде уксусной кислоты . . . . . 269

### ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Андроникашвили Т. Г., Березкин В. Г., Петряков П. М., Потатуев А. А. Детектор плотности для газовой хроматографии . . . 274
- Квернадзе Т. К. Роль вклада растворения и адсорбции на неподвижной фазе при хроматографическом разделении модельных смесей . . . 281
- Циклаури О. Г., Авалиани А. Ш., Хоперия М. А., Масурашвили Л. В., Электрохимическое поведение  $Cu_2S$  в расплаве  $KCl-NaCl-ZnCl_2$  . . . . . 286
- Кобахидзе Е. И., Гегелашвили Э. С., Шишнияшвили М. Е. Электронографическое исследование органофильных модификаций аскангеля . . . . . 291

### ТЕХНОЛОГИЯ

- Бенашвили Е. М., Арешидзе М. Л. Гольмийсодержащие алюмосиликатные катализаторы крекинга . . . . . 295
- Гонгадзе Б. В., Ломтатидзе Г. А., Таругашвили А. С., Микадзе О. Ш. Физико-механические свойства брикетов моношихт, содержащих чугунную стружку . . . . . 301

### КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

- Шахтактинский Г. Б., Теймурова Э. А., Алекперова А. А., Шакаров Г. А. Экстракционно-фотометрический метод определения серебра в свинцовом концентрате . . . . . 307
- Маякова Т. И., Саленко В. Л., Мамардашвили Н. Г., Сидельников В. Н., Пентегова В. А., Муджири Л. А., Леонтьева В. Г. Основные тритерпеновые соединения дрожжевой биомассы вина . . 311
- Озиашвили Е. Д., Эсакия К. Е., Сараджишвили Л. А. Определение бора в сплавах на основе  $CdO, MgO, ZrO_2, Al_2O_3, B_2O_3$  . . . 314
- Авторский указатель . . . . . 318

## CONTENTS

### INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

Gudushauri Ts. N., Brouchek F. I., Piranishvili N. V. Studies of the processes of copper (II) sorption on fillipsite containing tuff from a deposit in the Georgian SSR . . . . .	250
Buachidze J. M., Karchava D. E. On peculiarities of pH value determination and hydrocarbonate-and carbonate-ion concentration in carbonated waters. H <sub>2</sub> O — CO <sub>2</sub> system. . . . .	261

### ORGANIC CHEMISTRY

Khananashvili L. M., Vardosanidze Ts. N. Gridunova G. V. Shklover V. E., Struchkov Yu. T., Markarashvili E. G., Tsutsunava M. Sh. Synthesis and structure of 1,3-dihydroxy-1,3-dithienyl-1,3-dimethyl-disiloxane... . . . .	267
Lapidus A. L., Pirozhkov S. D., Dolidze A. V., Alavidze T. G. Carbonylization of the mixture of methylenecyclopentenes and cyclohexene under pressure of carbon oxide in the presence of palladium complexes in the acetic acid medium . . . . .	273

### PHYSICAL CHEMISTRY

Andronikashvili T. G., Beriozkin V. G., Petryakov P. M., Potatuev A. A. Density detector for gas chromatography . . . . .	280
Kvernadze T. K. The role of the contributions made by dissolving and adsorption on the stationary phase at chromatographic separation of model mixtures . . . . .	285
Tsiklauri O. G., Avaliani A. Sh., Khoperia M. A., Masurashvili L. V. Electrochemical behaviour of Cu <sub>2</sub> S in KCl—NaCl—ZnCl <sub>2</sub> melt . . . . .	290
Kobakhidze E. I., Gheghelashvili E. S., Shishniashvili M. E. Electronographic study of the organophilic modifications of askangel . . . . .	294

### TECHNOLOGY

Benashvili E. M., Areshidze M. L. Holmium containing aluminosilicate catalysts of cracking . . . . .	300
Gongadze B. L., Lomtadze C. A., Tarugashvili A. S., Mikadze O. Sh. Physico-mechanical properties of briquettes of monoblends containing cast-iron chips . . . . .	306

### SHORT COMMUNICATIONS

Shakhtakhtinskiy T. V., Teimurova E. A., Alekperova A. A., Shkarov G. A. Extractive-photometric method for the determination of silver in a lead concentrate . . . . .	309
Mayakova T. I., Salenko V. L., Mamardashvili M. G., Sidelnikov V. N., Pentegova V. A., Mudzhiri L. A., Leontieva V. G. The principal triterpene compounds of vinous-yeast biomass . . . . .	312
Oziashvili E. D., Esakia K. E., Sarajishvili L. A. The determination of boron in alloys on the base of CdO, MgO, ZrO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	316





## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.544

Ц. Н. ГУДУШАУРИ, Ф. И. БРОУЧЕК, Н. В. ПИРАНИШВИЛИ

### ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ СОРБЦИИ МЕДИ (II) НА ФИЛЛИПСИТСОДЕРЖАЩЕМ ТУФЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ГРУЗИНСКОЙ ССР

В настоящей работе приводятся результаты, полученные при изучении процессов сорбции меди (II) на природном цеолите-филлипсита месторождения Ахалцихе Грузинской ССР. Сорбент применялся с размером гранул 0,25—1,0 мм, модифицированный катионами натрия путем обработки его 1 н раствором хлорида натрия.

При разработке хроматографических методов разделения одним из важнейших параметров, определяющих возможность осуществления разделения с помощью применяемого сорбента и характеризующих эффективность процесса сорбции, является емкость этого сорбента до начала проскока поглощаемых ионов [1, 2] — динамическая обменная емкость (ДОЕ).

Величина ДОЕ зависит от ряда факторов: типа сорбента, скорости протекания, концентрации и величины рН раствора, размера гранул и температуры [3]. Нами изучалось влияние таких основных факторов, как скорость потока, концентрация медьсодержащего раствора, высота слоя сорбента и рН раствора.

#### 1. ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ ПОТОКА РАСТВОРА

Эксперименты этой серии проводились в динамических условиях. Средние пробы цеолита загружались в стеклянные хроматографические колонки с диаметром 1,6 см и с высотой слоя сорбента 6,5 см. Затем через эти колонки со скоростями потока 0,5; 2,5 и 5,0 см/мин пропускались растворы сульфата меди с концентрацией 0,5 мг/мл и рН 6 до равенства концентраций меди (II) в фильтрате и в исходном растворе. Вытекавшие из колонок фильтраты отбирались фракциями по 10 мл, в которых количественное содержание меди (II) определялось фотометрическим методом [4].

На основании полученных экспериментальных данных были построены выходные кривые сорбции при различных гидродинамических режимах работы сорбционных колонок.

По этим кривым были рассчитаны величины динамических обменных емкостей (ДОЕ) филлипсита до начала проскока меди (II) в фильтрат, которые приведены в таблице 1.

ქ. სსრ ა. მეცნიერებათა  
ს. ს. ს. გეგმვა  
ბიულეტენი

Величины ДОЕ филлипсита по меди (II) при различных гидродинамических режимах работы сорбционных колонок

Условия сорбции	Линейная скорость потока, см/мин		
	0,5	2,5	5,0
	Динамическая обменная емкость, мг-экв/г		
h=6,5 см C=0,5 мг/мл pH=6	0,813	0,446	0,249

Как видно из таблицы 1, с увеличением скорости фильтрации динамическая обменная емкость цеолита по меди (II) понижается.

### 2. ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРА

Для изучения зависимости сорбции меди (II) на филлипситае от ее концентрации в исходном растворе опыты проводились в динамических условиях в колонках с высотой слоя сорбента 6,5 см, через которые со скоростью потока 2,5 см/мин пропускались медьсодержащие растворы с концентрацией 0,1 мг/мл; 0,5 мг/мл и 1 мг/мл.

По экспериментально полученным выходным кривым сорбции рассчитывались величины динамических обменных емкостей (ДОЕ) филлипсита. Результаты представлены в таблице 2.

Т а б л и ц а 2

Зависимость ДОЕ филлипсита по меди (II) от ее концентрации в растворе

Условия сорбции	Концентрация меди (II), мг/мл		
	0,1	0,5	1,0
	Динамическая обменная емкость, мг-экв/г		
h=6,5 см u=2,5 см/мин pH=6	0,600	0,446	0,130

Как видно из таблицы 2, оптимальными концентрациями медьсодержащего раствора в изученных условиях следует считать 0,1 и 0,5 мг/мл.

### 3. ВЛИЯНИЕ ВЫСОТЫ СЛОЯ СОРБЕНТА

Изучение влияния высоты слоя сорбента на процесс сорбции меди (II) на филлипситае проводилось по следующей методике: через сорбционные колонки с различными высотами слоя сорбента (3; 6,5 и 9 см), со скоростью потока 2,5 см/мин пропускают раствор сульфата меди с концентрацией 0,5 мг/мл, pH 6.

По экспериментально полученным выходным кривым сорбции рассчитывались величины динамических обменных емкостей (ДОЕ) филлипсита, которые приведены в таблице 3.

Величины ДОЕ филлипсита по меди (II) при различных высотах слоя сорбента

Условия сорбции	Высота слоя сорбента, см		
	3,0	6,5	9,0
	Динамическая обменная емкость, мг-экв/г		
$C=0,1$ мг/мл $u=2,5$ см/мин $pH=6$	0,078	0,446	0,650

Как видно из представленных в таблице 3 данных, оптимальной высотой слоя сорбента в колонке следует считать 6,5—9 см.

#### 4. ВЛИЯНИЕ ВЕЛИЧИНЫ pH РАСТВОРА

Для изучения зависимости сорбции меди (II) на филлипсите от величины pH фильтруемого раствора опыты проводились по следующей методике: через хроматографические колонки со скоростью фильтрации 2,5 см/мин пропускали растворы сульфата меди с концентрацией 0,5 мг/мл, варьируя величины pH (2; 6 и 10) путем добавления соответствующих количеств серной кислоты и аммиака.

По экспериментально полученным выходным кривым были рассчитаны величины ДОЕ филлипсита при различных величинах pH раствора, которые представлены в таблице 4.

Таблица 4

Величины ДОЕ филлипсита по меди (II) при различных величинах pH раствора

Условия сорбции	pH медьсодержащего раствора		
	2	6	10
	Динамическая обменная емкость, мг-экв/г		
$h=6,5$ см $C=0,5$ мг/мл $u=2,5$ см/мин	0,200	0,446	0,130

Как видно из представленных в таблице 4 данных, оптимальной величиной pH раствора в изученных условиях следует считать pH 6, при котором динамическая обменная емкость достигает максимального значения.

Уменьшение ДОЕ при pH 2 объясняется конкурирующим действием ионов водорода, а при pH 10 — увеличением радиуса комплексных ионов аммиаката меди по сравнению с ионами меди, а также конкурирующим действием  $NH_4^+$ -ионов в исследуемом растворе.

#### 5. К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ КИНЕТИКИ СОРБЦИИ МЕДИ (II) НА ФИЛЛИПСИТЕ

Механизм кинетики изучался методом прерывания процесса сорбции [5, 6] по методике, описанной в [7]. Во всех случаях после прерывания процесса сорбции на выходных кривых сорбции наблюдается

разрыв непрерывности, который позволяет сделать заключение о том, что лимитирующей стадией кинетики процесса сорбции меди (II) на филлипсита является диффузия внутри зерна сорбента.

Полученные результаты свидетельствуют о высокой эффективности и перспективности использования натриевой формы природного цеолита-филлипсита в качестве сорбента для извлечения меди (II) из разбавленных водных растворов с целью ее концентрирования или очистки сточных вод, а также для разработки новых хроматографических методов ее отделения от ряда металлов при анализе сложных природных и синтетических объектов.

Грузинский политехнический  
институт им. В. И. Ленина

Поступило 15.02.1983

ც. ლუღუშაური, ფ. ბროუჩეკი, ნ. ვირანიშვილი

სპილენძის (II) სორბციის პროცესების შესწავლა საქართველოს სსრ საბადოს ფილიპსიტის შემცველ ტუფზე

რეზიუმე

დინამიკურ პირობებში გამოკვლეულია სპილენძის (II) სორბცია ნატრიუმის იონებით მოდიფიცირებულ ბუნებრივ ცეოლითზე — საქ. სსრ ახალციხის საბადოს ფილიპსიტზე.

შესწავლილია დინამიკურ გაცვლით ტევადობაზე სორბენტის ფენის სიმაღლის, ხსნარის ნაკადის სიჩქარის, კონცენტრაციის და pH-ის გავლენა. დადგენილია სორბციის ოპტიმალური პირობები.

სორბციის პროცესის დინამიკურ პირობებში შეწყვეტის მეთოდის გამოყენებით დადგენილია სორბენტის მარცვლის შიგნით დიფუზიის ლიმიტირებული გავლენა ფილიპსიტზე სპილენძის სორბციის კინეტიკის მექანიზმზე.

გამოვლინებულია შესწავლილი სორბენტის გამოყენების პერსპექტიულობა სპილენძის (II) საწარმოო ჩამდინარე წყლებიდან ამოწობისათვის და ამ ლითონის კონცენტრირების და დაცილების ახალი ანალიზური მეთოდების შემუშავებისათვის.

Ts. N. GUDUSHAURI, F. I. BROUCHEK, N. V. PIRANISHVILI

## STUDIES OF THE PROCESSES OF COPPER (II) SORPTION ON FILLIPSITE CONTAINING TUFF FROM A DEPOSIT IN THE GEORGIAN SSR

### Summary

Sorption of copper (II) on modified with sodium cations natural zeolite, fillipsite from the Akhaltsikh deposit in the Georgian SSR, was studied under the dynamic conditions.

The dependence of dynamic exchange capacity on the number of factors the rate of the process, concentration and pH of the solution, was studied. The optimum conditions of sorption have been found.

The limiting role of diffusion within the grain in the mechanism of kinetics of copper (II) sorption on fillipsite was established using the method of the sorption process breaking under the dynamic conditions.

The perspectives of the use of the studied sorbent for copper (II) extraction from the industrial drainage water and for the development of analytical chromatographic methods of copper (II) concentration and separation are shown.

#### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита, М., изд. «Мир», 1976.
2. Салдадзе К. М., Пашков Л. В., Титов В. С. Ионнообменные высокомолекулярные соединения, ГХИ, М., 1960.
3. Самуэльсон О. Ионнообменные разделения в аналитической химии, изд. «Химия», 1966.
4. Марченко З. Фотометрическое определение элементов, М., изд. «Мир», 1971.
5. Хромова Н. П., Легенченко И. А. Украинский химический журнал, 1965, 31, 9, 898.
6. Кокотов Ю. А., Пасечник В. А. Равновесие и кинетика ионного обмена, М., изд. «Химия», 271, 1970.
7. Гудушаури Ц. Н., Броучек Ф. И. Сб. Клиноптилолит, изд. «Мецниереба», Тбилиси, 1977, 113.

УДК 543.3 : 550.461—2

И. М. БУАЧИДЗЕ, Д. Е. КАРЧАВА

### ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЕЛИЧИНЫ рН И СОДЕРЖАНИЯ ГИДРОКАРБОНАТ- И КАРБОНАТ-ИОНОВ В УГЛЕКИСЛЫХ ВОДАХ. СИСТЕМА $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$

Недостаточная изученность системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  и происходящих в ней процессов затрудняет более глубокое и всестороннее исследование природных углекислых вод (для которых система  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  является базовой), что указывает на необходимость дальнейшего углубления исследований в этом направлении.

Растворение  $\text{CO}_2$  в воде при постоянной температуре обычно [1—3] описывается уравнением:

$$[\text{CO}_2] = K \cdot P_{\text{CO}_2}, \quad (1)$$

где  $[\text{CO}_2]$  — концентрация растворенного в воде оксида углерода (IV), л/л;  $K$  — коэффициент абсорбции оксида углерода (IV) в воде (при нормальных условиях  $K = 1,713 \frac{\text{л}}{\text{л.атм}}$  [1—5]);

$P_{\text{CO}_2}$  — равновесное давление оксида углерода (IV) над системой, атм.

Наряду с известными [1—5] ограничениями применимости этого уравнения следует отметить, что касательно растворения  $\text{CO}_2$  в воде представляется весьма желательным указание роли воздействия и температуры на процесс растворения, а также наглядное представление значения рН для этого процесса, тем более, что механизм и кинетику процесса растворения  $\text{CO}_2$  в воде и водных растворах в настоящее время следует считать до конца не выясненными.

Математическая обработка данных [5] по растворимости  $\text{CO}_2$  (при  $P_{\text{CO}_2} = 1$  атм) в воде при разных температурах позволяет предложить уравнение эмпирической зависимости величины коэффициента абсорбции оксида углерода (IV) в воде от температуры:

$$K = 0,0725 \exp(-0,029t), \quad (2),$$

где  $K$  — коэффициент абсорбции  $\text{CO}_2$  в воде для температурного интервала  $0 - 60^\circ\text{C}$  (при  $P_{\text{CO}_2} = 1$  атм),  $\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л.АТМ}}$ ;

$t$  — температура процесса растворения  $\text{CO}_2$ ,  $^\circ\text{C}$ .

Учет эмпирической зависимости (2) в уравнении (1) приводит к усовершенствованной форме закона растворения  $\text{CO}_2$  в воде:

$$[\text{CO}_2] = 0,0725 P_{\text{CO}_2} \exp(-0,029t) \quad (3)$$

$$\text{или } [\text{CO}_2] = K'_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}_2} \exp(-0,029t), \quad (4)$$

где  $K'_{CO_2} = 0,0725 = \exp(-2,624)$  является коэффициентом абсорбции

$CO_2$  в воде с размерностью  $\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}$ , а  $[CO_2]$  — концентрация растворенно-

го в воде оксида углерода (IV) имеет размерность  $\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}$ . Величину

постоянной уравнения (4) для удобства в дальнейшем будем представлять в виде  $\exp(-2,624)$ .

Уравнения (3) и (4) характеризуют процесс растворения  $CO_2$  в воде с учетом воздействия как давления, так и температуры процесса на растворение.

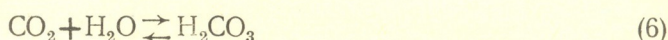
Целесообразно привести здесь же уравнение, выражающее взаимосвязь между концентрацией растворенного в воде  $CO_2$  и величиной pH системы:  $[CO_2] = 0,225 \cdot 10^{7-2 \text{ pH}}$  (5), вывод которого дается ниже. Естественно, что в уравнении (5) должно соблюдаться следующее условие:

$\text{pH} \leq 7$ , чему соответствуют неравенства:  $[CO_2] \geq 2,26 \cdot 10^{-8} \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}$

и  $P_{CO_2} \geq 6,44 \cdot 10^{-7}$  атм (по уравнению (4)).

Здесь же следует отметить, что ввиду недостаточности эмпирических данных, характеризующих температурную зависимость констант гидратации и диссоциации угольной кислоты, полученные нами результаты, характеризующие систему  $H_2O-CO_2$ , являются точными для температурного условия  $t = 25^\circ$ , а в остальных температурных участках они являются менее точными. С учетом того, что, с изменением температуры системы  $H_2O-CO_2$  эффекты воздействия на происходящие в ней процессы изменения величин диэлектрической проницаемости среды и констант диссоциации  $H_2CO_3$  и гидратации  $CO_2$  практически взаимно уравниваются, попытка получения нами в интервале температур  $0-60^\circ$  качественной картины происходящих в системе явлений представляется корректной.

Гидратация  $CO_2$ , осуществляющаяся по мере растворения оксида углерода (IV) в воде, выражается уравнением:



Сложное равновесие (6) характеризуется, прежде всего, величиной константы гидратации оксида углерода (IV)  $K_h$ :

$$K_h = \frac{[H_2CO_3]}{[CO_2]}, \quad (7)$$

где по [6] константа гидратации  $-K_h^{25^\circ} = 2,58 \cdot 10^{-3}$ , величина которой указывает на то, что лишь только 1/388-ая часть суммарно (как физически, так и химически) растворенной в воде  $CO_2$  гидратируется с образованием угольной кислоты, так что

$$[H_2CO_3] = K_h [CO_2], \quad (8)$$

где  $[CO_2]$  — общая концентрация суммарно растворенной в воде  $CO_2$ . Подставляя значение  $[CO_2]$  из уравнений (3—5) в (8), для концентрации угольной кислоты получим

$$[H_2CO_3] = K_h P_{CO_2} \exp(-2,624 - 0,029 t), \quad (9)$$

а также:

$$[H_2CO_3] = 0,225 K_h 10^{7-2 \text{ pH}} \quad (10)$$

Электролитическая диссоциация  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , полученной в результате гидратации  $\text{CO}_2$  по реакции (6), осуществляется в две ступени:



«Угольная кислота — несколько более сильная кислота, чем уксусная.

$$K_{\text{H}_2\text{CO}_3} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad (13)$$

При  $25^\circ$  константа кислотной диссоциации  $K_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 1,74 \cdot 10^{-4}$  ( $\text{pK} = 3,77$ ). Однако в таблицах приводится не константа кислотной диссоциации и не она используется в лабораторных исследованиях при расчетах бикарбонатных буферных растворов. Дело в том, что в лабораторных работах обычно бывает невозможно отличить растворенную  $\text{CO}_2$  от  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , а потому эти вещества не разделяют и всю (курсив наш) растворенную двуокись углерода рассматривают как  $\text{H}_2\text{CO}_3$ .

Константа  $K_1$  первой ступени диссоциации угольной кислоты определяется так:

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{CO}_2]} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3] \left( 1 + \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \right)} \quad (14)$$

Следовательно

$$K_1 = \frac{K_{\text{H}_2\text{CO}_3}}{1 + 1/K_h} \quad (15)$$

Рассчитывая  $K_1$  по значениям  $K_h$  и  $K_{\text{H}_2\text{CO}_3}$  при  $25^\circ$ , приведенным выше, получаем  $K_1 = 4,45 \cdot 10^{-7}$  ( $\text{pK} = 6,352$ ). Именно это значение  $\text{pK}$  определяют при титровании растворенной двуокиси углерода» [6].

Приведенную выше величину  $K_{\text{H}_2\text{CO}_3}$  (уравнение (13)) в дальнейшем будем обозначать через  $(K_1)_{\text{ист}}$ , подчеркивая истинный характер этой величины [6, 7]. Таким образом, приходится дифференцировать величины констант диссоциации угольной кислоты. По данным литературы:

$$(K_1)_{\text{ист}}^{25^\circ\text{C}} = 1,32 \cdot 10^{-4} \quad (\text{pK} = 3,88) \quad [7], \text{ а также}$$

$$(K_1)_{\text{ист}}^{25^\circ\text{C}} = 1,72 \cdot 10^{-4} \quad (\text{pK} = 3,77) \quad [6].$$

В отличие от этих величин, широко представленную в литературе (и применяемую на практике) константу диссоциации будем называть псевдоконстантой диссоциации, значения которой для первой ступени незначительно отличаются друг от друга:  $K_1^{25^\circ} = (4,30 - 4,50) \cdot 10^{-7}$  [5—8].

Для процесса (11) при равновесии

$$[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-]$$

и из уравнения (13) имеем:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{(K_1)_{\text{ист}} [\text{H}_2\text{CO}_3]}, \quad (16)$$



$$\text{т. е. } \text{pH} = -\lg \sqrt{(K_1)_{\text{ист}} [\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad (17)$$

Подставляя сюда значение  $[\text{H}_2\text{CO}_3]$  из уравнения (9), получим:

$$\text{pH} = -\lg \sqrt{(K_1)_{\text{ист}} K_h P_{\text{CO}_2} \exp(-2,624 - 0,029 t)}, \quad (18)$$

а после подстановки численных значений уравнение (18) принимает следующий вид:

$$\text{pH} = 3,747 + 0,0063 t - \frac{1}{2} \lg P_{\text{CO}_2} \quad (19)$$

Из уравнения (5) получаем:

$$\text{pH} = 3,177 - \frac{1}{2} \lg [\text{CO}_2] \quad (20)$$

Как было нами отмечено выше, при равновесии  $[\text{HCO}_3^-] =$

$$= \sqrt{(K_1)_{\text{ист}} [\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

и, поставляя сюда значение  $[\text{H}_2\text{CO}_3]$  из уравнения (9), получим:

$$[\text{HCO}_3^-] = \sqrt{(K_1)_{\text{ист}} K_h P_{\text{CO}_2} \exp(-2,624 - 0,029 t)} \quad (21)$$

или:

$$[\text{HCO}_3^-] = 1,794 \cdot 10^{-4} \sqrt{P_{\text{CO}_2}} \exp(-0,0145 t) \quad (22)$$

С другой стороны, из уравнений (10) и (16) для содержания гидрокарбонат-ионов получим:

$$[\text{HCO}_3^-] = \sqrt{0,225 K_h (K_1)_{\text{ист}} 10^{7-2\text{pH}}}, \quad (23)$$

что после подстановки численных значений (как и следовало ожидать) дает

$$[\text{HCO}_3^-] = 10^{-\text{pH}} \quad (24)$$

По аналогии с равновесием (11) можно рассчитать и равновесие (12). На основе соотношения (15) для истинной константы диссоциации имеем:

$$(K_2)_{\text{ист}} = K_2(1 + 1/K_h) \quad (25)$$

Анализируя имеющиеся [2—8] значения псевдоконстанты диссоциации, принимаем, что  $K_2^{25^\circ} = 4,74 \cdot 10^{-11}$ ; подстановка последнего в (25) дает среднее значение:  $(K_2)_{\text{ист}} = 1,84 \cdot 10^{-8}$ , т. е. для равновесия (12) имеем:

$$(K_2)_{\text{ист}} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad (26)$$

Для содержания в системе карбонат-ионов получим:

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \sqrt{(K_2)_{\text{ист}} [\text{HCO}_3^-]}, \quad (27)$$

но из уравнений (24) и (27) имеем:

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \sqrt{(K_2)_{\text{ист}} 10^{-\text{pH}}} \quad (28)$$

отсюда:

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 1,36 \cdot 10^{-(4+0,5\text{pH})} \quad (29)$$



С другой стороны, подставив значение  $[\text{HCO}_3^-]$  из (22) в (27) и проведя соответствующие упрощения, получим:

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 1,817 \cdot 10^{-6} \sqrt{P_{\text{CO}_2}} \exp(-0,00725 t) \quad (30)$$

Совместно решая уравнения (29) и (30), получим:

$$\text{pH} = 3,747 + \lg \exp(0,0145 t) - \frac{1}{2} \lg P_{\text{CO}_2},$$

что идентично с уравнением (19).

Из уравнения (26) с применением зависимостей (8) и (16) получается:

$$[\text{CO}_2] = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]^4}{K_h(K_1)_{\text{ист}}(K_2)_{\text{ист}}^2}, \quad (31)$$

совместное решение которого с (29) и дает приведенную нами ранее зависимость (5):  $[\text{CO}_2] = 0,225 \cdot 10^{7-2\text{pH}}$

Решая совместно уравнения (19) и (20), получим:

$$[\text{CO}_2] = P_{\text{CO}_2} \cdot 10^{-(1,140 + 0,0126 t)}$$

идентичное с уравнениями (3) и (4).

Вполне определенную ясность вносит при анализе процессов, происходящих в углекислых водах, выяснение характера зависимости количественных соотношений компонентов системы от значений таких параметров, какими представляются: давление  $\text{CO}_2$  над системой, концентрация растворенной в воде  $\text{CO}_2$ , pH и температура системы. Анализ приведенных нами выше выражений для отдельных компонентов приводит к следующим зависимостям для количественных соотношений ингредиентов системы.

а) Соотношения содержания оксида углерода (IV) с концентрациями других компонентов системы:

$$\frac{[\text{CO}_2]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 124,91 \cdot P_{\text{CO}_2} \cdot 10^{2\text{pH}-7} \exp(-0,029 t) \quad (32)$$

$$\frac{[\text{CO}_2]}{[\text{HCO}_3^-]} = 0,225 \cdot 10^{7-\text{pH}}; \quad (33)$$

$$\frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = 1,25 \cdot \sqrt{P_{\text{CO}_2}} \cdot 10^{12-2\text{pH}} \exp(0,00725 t) \quad (34)$$

б) Соотношения концентрации угольной кислоты с концентрациями других компонентов системы:

$$\frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-]} = 1,87 \cdot P_{\text{CO}_2} 10^{\text{pH}-4} \exp(-0,029 t); \quad (35)$$

$$\frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = 1419,9 [\text{CO}_2]^4 \sqrt{P_{\text{CO}_2}} \exp(0,00725 t) \quad (36)$$

в) Соотношение концентрации гидрокарбонат-иона с концентрацией карбонат-иона

$$\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = 1,316 \cdot \sqrt{P_{\text{CO}_2}} \cdot 10^{0,5\text{pH}} \exp(-0,0145 t) \quad (37)$$

$$\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = 0,551 \cdot \sqrt[4]{P_{\text{CO}_2}} \cdot \exp(0,00725 t) \quad (38)$$

(38)



Уравнения: (3—5), (7), (9), (10), (13), (15) и (18)—(38) полностью характеризуют состояние системы  $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ , отображая все особенности растворения оксида углерода (IV) в воде, поэтому мы их в дальнейшем будем называть уравнениями состояния системы  $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ .

Уравнения (32) — (38) показывают, что количественные соотношения компонентов системы  $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$  представляются сложными функциями следующих аргументов:  $P_{\text{CO}_2}$ ,  $\text{CO}_2$ , pH и  $t$  системы, поэтому графическое представление и дополнительная обработка этих зависимостей, естественно, вносит еще большую ясность в сложные процессы, происходящие при растворении  $\text{CO}_2$  в воде. Так например, графическим дифференцированием зависимости соотношения  $[\text{CO}_2] / [\text{H}_2\text{CO}_3]$  (при  $P_{\text{CO}_2} = 0,0003$  атм и  $\text{pH} = 5,67$ ) от температуры (рис. 1) стало возможным выяснить одну особенность характера растворения  $\text{CO}_2$  в

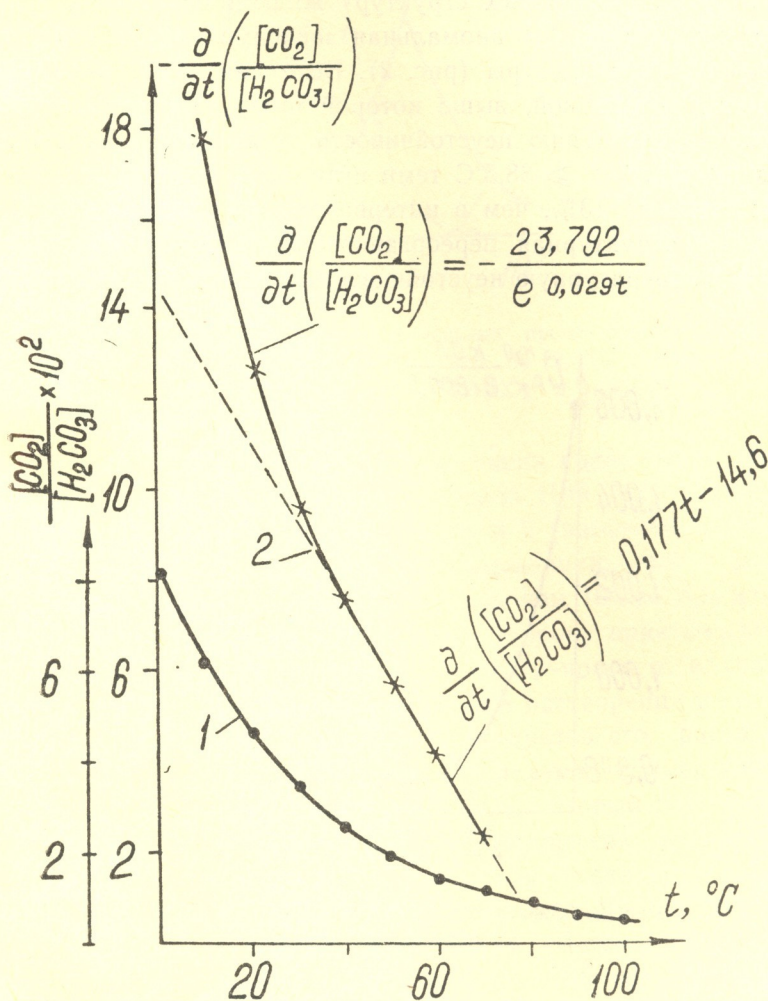


Рис. 1. 1—Зависимость соотношения  $\frac{[\text{CO}_2]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$  от температуры ( $P_{\text{CO}_2} = 0,0003$  атм,  $\text{pH} = 5,67$ ); 2—зависимость производной  $\frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \right)$  от температуры.

воде. Как видно из рис. 1, производная рассматриваемого соотношения сложным образом меняется с изменением температуры, а именно: в интервале температур 0—40° эта зависимость выражается уравнением

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \right) = -23,792 \exp(-0,029 t), \quad (39)$$

в то время, как выше 40° эта зависимость имеет линейный характер:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \right) = 0,177 t - 14,6 \quad (40)$$

Совместное решение уравнений (39) и (40) дает уточненное значение критериальной температуры:  $t_{\text{крит}} \approx 38,5^\circ\text{C}$ , разграничивающей две разные температурные области растворения  $\text{CO}_2$ . Ясно, что в этих двух областях растворение  $\text{CO}_2$  осуществляется по-разному, видимо, вследствие наличия разных структур жидкой воды. Эту мысль подтверждает известная [4] аномальная зависимость удельной теплоемкости воды от температуры (рис. 2). Величина  $t_{\text{крит}} 38,5^\circ\text{C}$  представляется критериальной, выше которой интенсифицируются процессы, приводящие к усилению неустойчивости углекислых вод. Например, при температурах  $t \geq 38,5^\circ\text{C}$  темп интенсификации выделения  $\text{CO}_2$  из системы выше на 13%, чем в интервале температур 0—38,5°С. По-видимому, эта структурная переорганизация определяет, в основном, известную температурную неустойчивость углекислых минеральных вод.

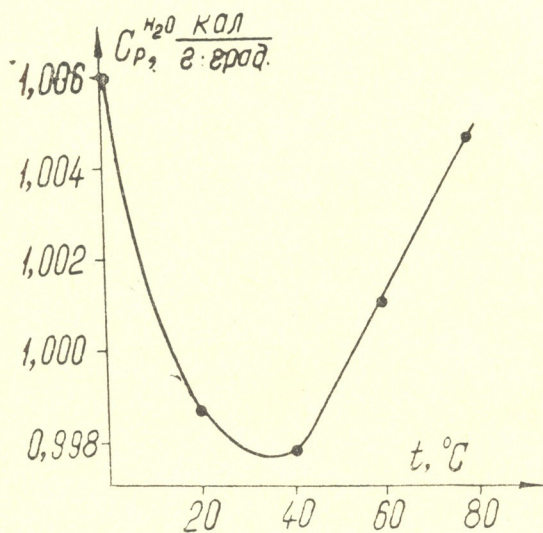


Рис. 2. Зависимость удельной теплоемкости воды от температуры (по [4])

Аналогично можно проследить за изменением содержания  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  в системе  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  с изменением рН (рис. 3): в интервале значений рН 5,0—6,0 содержание  $\text{HCO}_3^-$  находится на уровне 90%, после чего начинается крутой спад на кривой 2, что сопровождается таким же значительным увеличением содержания карбонат-ионов, максимальная величина которого наблюдается в растворах со



значениями  $pH \geq 11,0$  (кривая 3). Примечательно, что карбонат-ионы содержатся в системе со значениями  $pH \geq 2$  (например, при  $pH = 7,0$  мольная процентная доля  $CO_3^{2-}$ -ионов составляет 30,06, а при  $pH = 8,0$  — величина той же характеристики достигает 57,63%). По сравнению с известными [2, 3] данными нами на рис. 3 представлена существенно уточненная картина соотношения основных компонентов системы  $H_2O - CO_2$

17.837

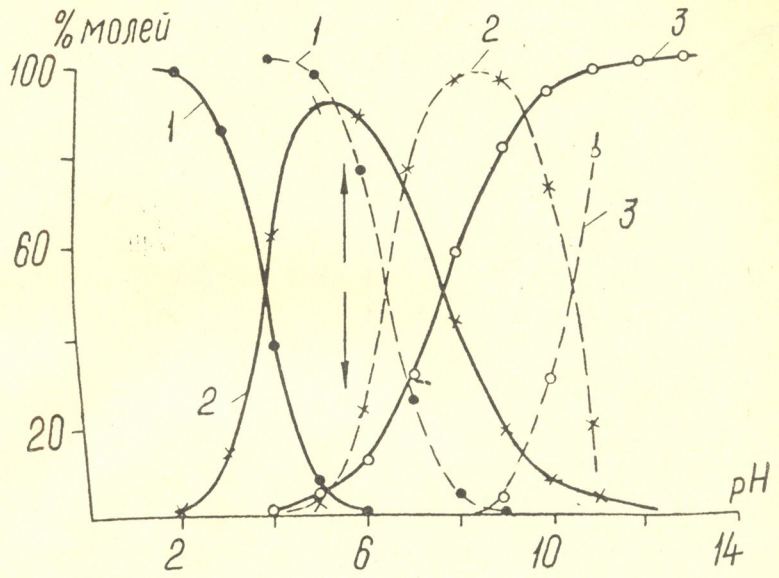


Рис. 3. Зависимость от величины  $pH$  мольных процентов ингредиентов системы  $H_2O - CO_2$  (пунктирные линии по [2, 3], сплошные — рассчитанные нами. 1— $H_2CO_3$ , 2— $HCO_3^-$  и 3— $CO_3^{2-}$ ).

На рис. 4 представлена картина изменения содержания компонентов с изменением давления  $CO_2$  над системой  $H_2O - CO_2$ . Заслуживает особого внимания пологий максимум кривой 2 (напоминающий буферные свойства карбонатных систем), показывающий, что в указанной окрестности значений  $P_{CO_2}$  (0,001 атм) более чем 10-кратное изменение давления  $CO_2$  над системой в ту или иную сторону практически не меняет величину процентной мольной доли  $HCO_3^-$ -ионов, т. е. совместное течение взаимосвязанных сложных процессов растворения и гидратации  $CO_2$  и электролитической диссоциации продуктов его растворения и гидратации обуславливает реализацию механизма саморегуляции (по схеме обратной связи) в системе  $H_2O - CO_2$ , который в свою очередь, является мощнейшим фактором регуляции процессов выветривания и осадкообразования. Подобным же образом меняется содержание  $H_2CO_3$ ,  $HCO_3^-$  и  $CO_3^{2-}$  с изменением  $[CO_2]$  в системе. На рис. 3—4 стрелками указаны области существования системы  $H_2O - CO_2$  при  $P_{CO_2} = 0,0003$  атм, соответствующие нормальному содержанию  $CO_2$  в атмосфере. Данные, представленные на этих рисунках, указывают на решающую роль величины  $pH$ ,  $P_{CO_2}$  и  $[CO_2]$  для системы  $H_2O - CO_2$ , в то время, как изменение значения температуры от 0 до  $80^\circ$  сказывается в значительно меньшей степени на состоянии системы.

ՀՀ Ազգային Գրադարան  
Ե. Ն. Նոս. ԳԳԿԳԾ.

Применение полученных нами результатов с учетом воздействия разных ингредиентов природных углекислых вод на растворение  $\text{CO}_2$ , а также на процессы (6), (11) и (12) будет способствовать выяснению особенностей явлений, осуществляющихся в этих природных водах.

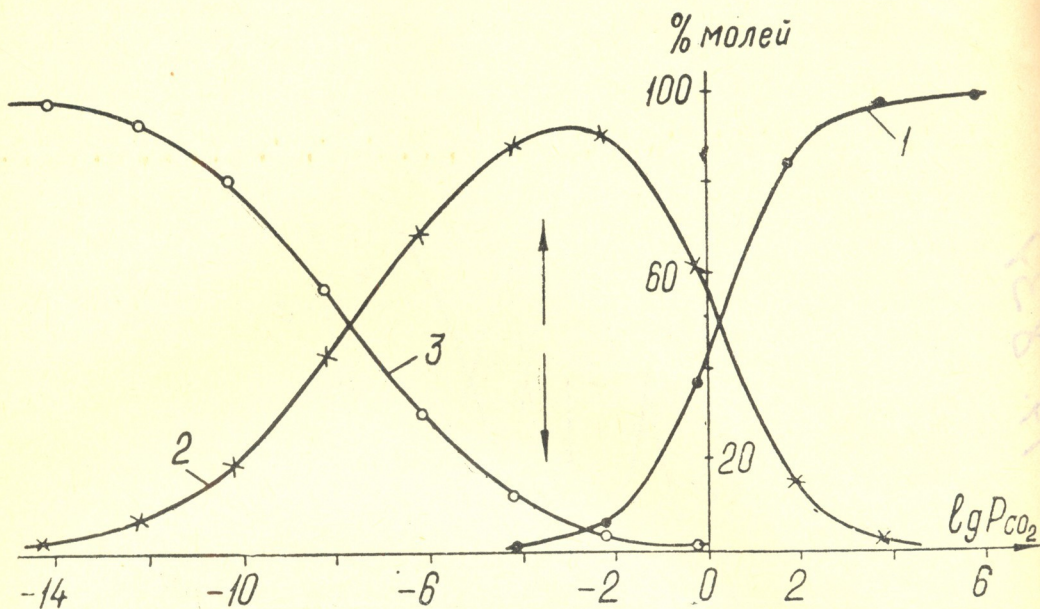


Рис. 4. Изменение мольных процентных долей компонентов системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  с изменением  $P_{\text{CO}_2}$  над системой. 1— $\text{H}_2\text{CO}_3$ , 2— $\text{HCO}_3^-$  и 3— $\text{CO}_3^{2-}$ .

Сектор гидрогеологии и инженерной геологии АН ГССР

Поступило 24.07.1983

О. ბუაჩიძე, ჯ. ქარჩავა

**pH-ის მნიშვნელობისა და ჰიდროკარბონატ- და კარბონატ-იონთა წიხმცვლელობის განსაზღვრის თავისებურებათა შესახებ ნახშირბადაც წყლებში.**

**$\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  სისტემა**

წარმოდგენილია წყალში ნახშირბადის (IV) დიოქსიდის გახსნის კანონზომიერების ამსახველი დამოკიდებულებების სრულყოფილი ფორმა. გამოყვანილია  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  სისტემის კომპონენტთა და pH-ის, აგრეთვე ამ სისტემის კომპონენტთა ურთიერთთანაფარდობების ცვლილებათა ამსახველი ანალიზური დამოკიდებულებანი; არგუმენტად წარმოდგენილია:  $\text{CO}_2$ -ის წნევა სისტემაში, წყალში გახსნილი  $\text{CO}_2$ -ის კონცენტრაცია და სისტემის pH და ტემპერატურა. მნიშვნელოვნად დაზუსტებულია  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  სისტემის კომპონენტთა ( $\text{CO}_2$ ;  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ;  $\text{HCO}_3^-$  და  $\text{CO}_3^{2-}$ ) ურთიერთთანაფარდობების ცვლის სურათი.

ნაჩვენებია, რომ  $38,5^\circ\text{C}$  ტემპერატურა კრიტიკალურია  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  სისტემისათვის და იგი ორ ურთიერთ განსხვავებულ ტემპერატურულ უბნად ყოფს წყალში  $\text{CO}_2$ -ის გახსნას; ეს მოვლენა ახსნილია ამ ორ უბანში წყლის სტრუქტურის სხვადასხვაობით, რაც იწვევს  $\text{CO}_2$ -ის გახსნისა და უკუგამოყოფის განსხვავებას.

# ON PECULIARITIES OF pH VALUE DETERMINATION AND HYDROCARBONATE AND CARBONATE-ION CONCENTRATION IN CARBONATED WATERS

## Summary

An improved form of law of carbon dioxide dissolution in water is brought forward. Analytical expressions for pH and components concentration of  $H_2O-CO_2$  system are shown, where pressure of carbon dioxide above water surface, concentration of solved carbon dioxide in water, temperature and pH value are presented as arguments. Picture of quantitative ratios between the system components has been essentially defined.

The temperature of  $38,5^\circ C$  is shown as criterial. This temperature delimitates two different temperature regions of carbon dioxide dissolution. The above regions differ from each other by mechanism and value of carbon dioxide absorption and desorption.

## ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Берзиня В. К., Буман Р. К. Растворы и химические процессы (метод. указания), Рига, изд. ЛГУ им. П. Стучки, 1977, с. 7.
2. Алекин О. А. Основы гидрохимии, Л., Гидрометеоздат, 1970, с. 74.
3. Самарина В. С. Гидрогеохимия, Л., изд. Ленинградского университета, 1977, с. 161, 172.
4. Справочник химика, издание второе, Л.—М., Гос. научно-техническое изд. химической лит., 1963, т. I, с. 748.
5. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии, М., изд. «Химия», 1979, с. 70, 325.
6. Даниельс Ф., Олберти Р. Физическая химия (пер. с англ.), М., изд. «Мир», 1978, с. 221—22.
7. Рабинович В. А., Хавин Э. Я. Краткий химический справочник, Л., изд. «Химия», 1978, с. 235.
8. Гордон А., Форд Р. Спутник химика (пер. с англ.), М., изд. «Мир», 1976, с. 72.

## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547,245 + 548,737

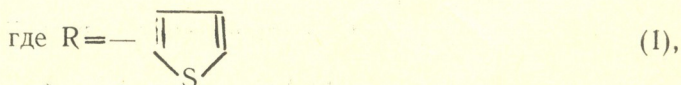
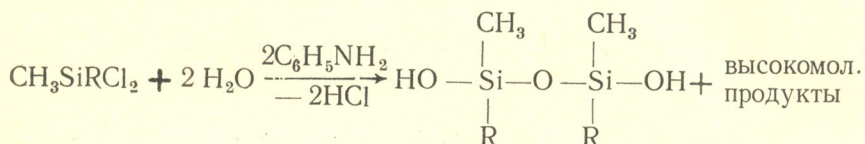
Л. М. ХАНАНАШВИЛИ, Ц. Н. ВАРДОСАНИДЗЕ, Г. В. ГРИДУНОВА,  
 В. Е. ШКЛОВЕР, Ю. Т. СТРУЧКОВ, Э. Г. МАРКАРАШВИЛИ, М. Ш. ЦУЦУНАВА

### СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ 1,3-ДИГИДРОКСИ-1,3-ДИТИЕНИЛ-1,3-ДИМЕТИЛДИСИЛОКСАНА

В литературе описан синтез тиенилсодержащих органоциклоксилоксанов с различными органическими группами у кремния [1, 2].

Однако синтез и строение 1,3-дигидрокси-1,3-дитиенил-1,3-диметилдисилоксана в литературе не описаны.

Синтез 1,3-дигидрокси-1,3-дитиенил-1,3-диметилдисилоксана осуществлен реакцией гидролитической конденсации тиенилметилдихлорсилана в присутствии анилина в среде сухого эфира при температуре 266К. В описанных условиях реакция протекает по схеме:



Соединение 1 — кристаллическое вещество с температурой плавления 389—391 К и хорошо растворимо во многих органических растворителях.

Для подтверждения строения соединения 1, а также в связи с неоднократно обсуждавшейся возможностью реализации в дисилоксанах линейных О-мостиков [3—8] проведено рентгеноструктурное исследование 1.

Кристаллы 1 моноклинные:  $a = 11,854(2)$ ,  $b = 21,436(3)$ ,  $c = 6,3322(4)$  А,  $J = 108,84(1)^\circ$ ,  $V = 1522,7(6)$  А<sup>3</sup>,  $M = 302$ ,  $\alpha_{\text{выч.}} = 1$ ,  $32$  г/см<sup>3</sup>,  $Z = 4$ .  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{S}_2\text{Si}_2$ , прост. группа  $p2_1/b$ .

Параметры элементарной ячейки и интенсивности 1585 отражений с  $I \geq 20$  измерены на четырехкружном автоматическом дифрактометре «Хилгер—Уоттс» ( $\lambda\text{CuK}_\alpha$ , графитовый монохроматор,  $\Theta/20$  — сканирование,  $\Theta \leq 60^\circ$ ), в расчетах использовано 1027 отражений. Структура определена прямым методом по программе MULTAN. Далее проведено блокадигональное уточнение неводородных атомов методом наименьших квадратов, вначале изотропно, а затем анизотропно до  $R = 0,114$ . На этом этапе была обнаружена статистическая неупорядоченность тиенильных колец, аналогичная найденной в работе [9], вызванная сосуществованием в кристалле (в примерном отношении 1:1) молекул с различной ориентацией тиенильных фрагментов, повернутых вокруг связей Si—C на  $180^\circ$  относительно друг друга. С учетом этой неупо-



Координаты атомов ( $\times 10^4$ ; для  $N \times 10^3$ )

Атомы	X	Y	Z	В <sub>экв</sub>	Атомы	X	Y	Z	В <sub>экв</sub>
(1)	7825(2)	4760(1)	2046(3)	4,83(6)	C(5)	6808(10)	3007(5)	-1346(15)	11,23(46)
(2)	7076(2)	5845(1)	-1170(3)	4,83(6)	C(6)	8725(6)	5022(4)	3387(12)	6,93(29)
0	7316(4)	5253(2)	103(9)	6,64(18)	C(7)	6457(7)	6335(4)	526(13)	7,27(30)
0 (1)	6258(4)	4750(2)	3732(7)	6,52(17)	(C)(11)	8654(3)	6771(1)	-4526(5)	6,33(11)
0 (2)	6107(4)	5563(2)	-3014(7)	6,92(18)	C(12)	8523(5)	6315(3)	-2419(11)	5,09(23)
(C)(1)	7287(4)	3776(2)	-1475(6)	8,53(15)	(C)(13)	9771(3)	6285(2)	-1484(7)	8,81(14)
C2	6905(5)	3930(3)	881(10)	4,96(23)	C(14)	10602(6)	6742(4)	-3170(15)	8,39(32)
(C)(3)	6229(3)	3266(2)	2166(7)	8,71(14)	C(15)	10082(8)	6985(4)	-4583(15)	8,67(37)
C4	6250(8)	2765(3)	422(17)	9,78(38)					

Атомы	X	Y	Z	Атом	X	Y	Z
HO (1)	577(5)	480(3)	363(8)	H(6C)	939(5)	497(3)	238(8)
HO (2)	621(5)	533(2)	-363(8)	H(7A)	681(5)	650(2)	146(8)
H (1)	767(9)	402(5)	-163(17)	H(7B)	569(5)	608(2)	153(8)
H (3)	611(10)	335(5)	378(16)	H(7C)	615(4)	664(2)	-33(8)
H (4)	609(5)	232(2)	54(8)	H(11)	817(9)	698(5)	-423(16)
H (5)	691(5)	282(2)	-240(8)	H(13)	1034(10)	583(5)	-169(16)
H (6A)	876(5)	463(2)	442(8)	H(14)	1132(4)	679(2)	-296(8)
H (6B)	867(5)	520(2)	437(8)	H(15)	1032(5)	720(2)	-567(8)

рядоченности дальнейшее уточнение атомов S(C) (1), S(C) (3), S(C) (11) и S(C) (13) проводилось по среднеарифметическим f-кривым ( $f_{sc} = \frac{f_s + f_c}{2}$ ). Атомы водорода выявлены объективно и уточнены с фиксированным  $B_{изо} = 7A^2$  (атомы H при C(1), C(3), C(11) и C(13) уточнены с половинным весом). Окончательное значение факторов расходимости  $R = 0,061$  ( $R_n = 0,069$ ). Все расчеты проведены на ЭВМ «Эклипс — S/200» по модифицированным программам EXTL. Координаты атомов приведены в табл. 1, длины связей даны на рис. 1, валентные углы — в табл. 2.

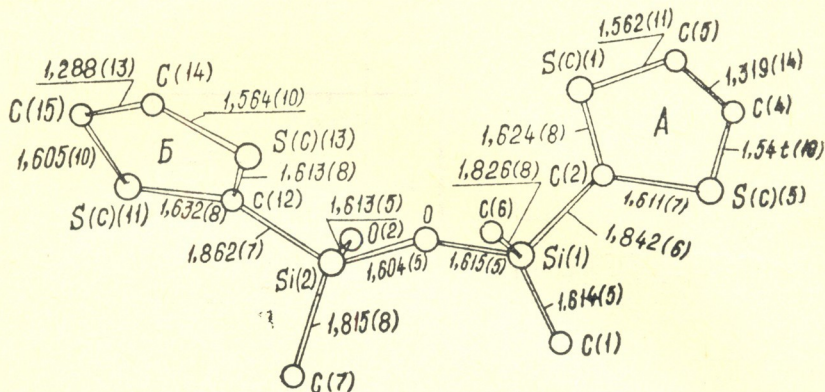


Рис. 1. Строение молекулы I. Атом S в каждом из тиенильных заместителей с вероятностью 1/2 занимает два положения

Т а б л и ц а 2

Валентные углы CO (°)

У г о л	ω	У г о л	ω
Si(1)OSi(2)	158,1(4)	Si(1)C(2)S(C)(1)	124,6(5)
O(1)Si(1)O	111,7(3)	Si(1)C(2)S(C)(3)	123,2(5)
O(1)Si(1)C(2)	107,8(3)	Si(2)C(12)S(C)(11)	124,3(5)
O(1)Si(1)C(6)	108,8(3)	Si(2)C(12)S(C)(13)	121,3(5)
C(2)Si(1)O	105,9(3)	S(C)(1)C(2)S(C)(3)	112,1(4)
C(6)Si(1)O	109,3(3)	C(2)S(C)(3)C(4)	97,9(5)
C(2)Si(1)C(6)	113,4(3)	S(C)(3)C(4)C(5)	116,9(9)
O(2)Si(2)O	110,7(3)	C(4)C(5)S(C)(1)	115,1(9)
O(2)Si(2)C(12)	108,4(3)	C(5)S(C)(1)C(2)	97,9(5)
O(2)Si(2)C(7)	105,9(3)	S(C)(11)C(12)S(C)(13)	114,4(4)
C(12)Si(2)O	105,9(3)	C(12)S(C)(13)C(14)	97,2(5)
C(7)Si(2)O	111,7(3)	S(C)(13)C(14)C(15)	116,1(7)
C(12)Si(2)C(7)	114,3(3)	C(14)C(15)S(C)(11)	117,9(7)
		C(15)S(C)(11)C(12)	94,4(4)

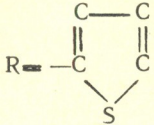
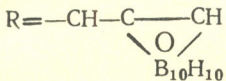
Как видно из рис. 1, исследованное соединение 1 действительно представляет 1,3-дигидрокси-1,3-дитиенил-1,3-диметилдисилоксан. Плоскость цикла A\* (из которой атом Si(1) выходит на 0,113 Å) образует с плоскостью фрагмента Si(1) O Si(2) (B\*) двугранный угол 40,7°.

\* Уравнения плоских фрагментов: A:  $-0,932x + 0,023y - 0,363z + 5,105 = 0$ ;  
B:  $-0,696x - 0,631y - 0,341z + 10,250 = 0$

плоскость цикла Б\* (выход атома Si(2) 0,022 А) образует с плоскостью В угол 55,9°. Из рис. 2 видна ориентация заместителей при атомах кремния относительно дисилоксанового мостика, в частности, промежуточная гош-конформация силанольных групп. В табл. 3 сопоставлены основные молекулярные параметры органодинисилоксанов. Валентный угол SiOSi в I близок к наблюдаемому в двух из трех независимых молекул в структуре II [10], в которой, как и в 1, в кристалле имеется семь водородных связей O—H...O с участием силанольных групп. Длины связей Si—O в 1, в общем, близки к этим расстояниям в II и в других органодинисилоксанах с «нефункциональными» заместителями при атомах [11—13].

Т а б л и ц а 3

Основные молекулярные параметры органодинисилоксанов

Соединение	Ф о р м у л а	Длина связи Si—O, А	Валентный угол SiOSi, А	Литература
I	MeR(OH)SiOSi(OH)RMe 	6,608(9)	158,1(4)	
II	PR <sub>2</sub> (HO)SiOSi(OH)Ph <sub>2</sub>	1,617(2) 1,610(9) 1,616(1)	156,8(2) 161,9(2) 147,6(2)	10
III	H <sub>3</sub> SiOSiH <sub>3</sub>	1,631	142,2(3)	13
IV	Me <sub>3</sub> SiOSiMe <sub>3</sub>	1,626	148,7(1)	13
V	MePh <sub>2</sub> SiOSiPh <sub>3</sub>	1,622	158,9(6)	14
VI	Na <sub>2</sub> [Me <sub>2</sub> (O)SiOSi(O)Me <sub>2</sub> ]·4H <sub>2</sub> O	1,66(1)	145(1)	11
VII	Ph <sub>3</sub> SiOSiPh <sub>3</sub>	1,616	180	1
VIII	Ph <sub>2</sub> SiOSiPh <sub>3</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	1,618(4)	180	2
IX	R <sub>3</sub> SiOSiR <sub>3</sub> , R = —CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1,60	180	3
X	(CH <sub>2</sub> =CH) <sub>3</sub> SiOSi(CH=CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	1,61	180	4
XI	(tBuOO) <sub>3</sub> SiOSi(OOBut) <sub>3</sub>	1,589(1)	180	5
XII	(Me <sub>3</sub> SiO) <sub>2</sub> RSiOSiR(OSiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 	1,596(1)	180	6

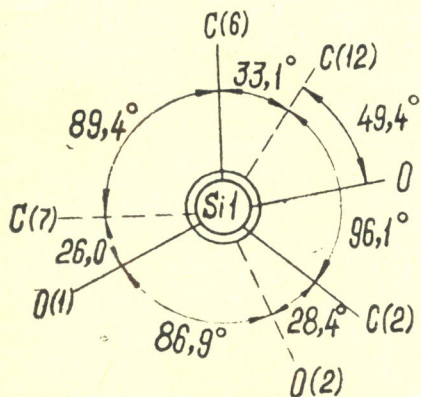


Рис. 2. Ньюменовская проекция вдоль линии Si(1)... Si(2) атомов, связанных с атомами Si (I) и Si(2).

\* Б: 0,195x—0,791y — 0,580 + 8,126 = 0

Возможны несколько объяснений реализации в дисилоксанах линейных О-мостиков [8].

1. В концепции  $p_{\pi}-d_{\pi}$  — взаимодействия значений угла SiOSi при наличии сильно электроотрицательных заместителей при атомах означает достижение атомом О  $sp$ -гибридизации и формальной двоевязности обеих образуемых им связей Si — О [14].

2. Наличие в молекулах  $(R_3Si)_2O$  сокращенных внутримолекулярных невалентных контактов типа  $R...R$  [3].

3. В силу слабой закрепленности и большой конформационной подвижности связей Si—О и углов SiOSi размещение достаточно объемистых заместителей при атомах Si (при отсутствии внутримолекулярной стерической напряженности) оптимально при центросимметричном линейном О-мостике [15].

4. Влияние донорных свойств групп  $R_3Si$  на устойчивость фрагмента SiOSi к изгибу в рамках теории возмущений [16].

5. Неупорядоченность центрального атома О и псевдоцентросимметричное строение молекулы в целом [17].

Молекулы I в кристалле объединяются в центросимметричные димеры вокруг центров симметрии (0,5; 0,5; 0) водородными связями  $O(1) - HO(1) \dots O(2')$  (расстояния 0...0 2,702 (7) Å,  $H...O$  2,14 (6) Å, угол ОНО 150 (6)°). В свою очередь, димеры упаковываются в бесконечные колонки, вытянутые вдоль направления, за счет Н-связей  $O(2) - HO(2) \dots O(1'')$  расстояние 0...0 2,741 (7) Å,  $H...O$  2,14 (6) Å, угол ОНО 162 (6)°.

Таким образом, данные рентгеноструктурного анализа свидетельствуют о том, что оба атома кислорода соединения I участвуют в образовании водородных связей, являясь донорами и акцепторами одновременно.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником, помещали 9,2 г (0,2 моля) анилина, 250 мл сухого эфира и 4,5 г (0,25 моля) воды. При температуре 266 К из капельной воронки прибавляли 10 г (0,1 моля) тиенилметилдихлорсилана в 100 мл эфира. После этого смесь перемешивали в течение двух часов и отгоняли эфир под водоструйным насосом. Из полученной сиропообразной жидкости выпадали белые кристаллы, которые несколько раз промывали толуолом и сушили. Получено 3,46 г (42,5%) кристаллического вещества с температурой плавления 389—391 К представляющего собой I.

В ИК — спектре I наблюдаются полосы поглощения при 780 и 1120  $cm^{-1}$ , характерные для С — S связей тиенильных групп, полосы поглощения при 1268—1270  $cm^{-1}$  характеризуют наличие Si—CH<sub>3</sub> связей, а полосы поглощения в области 3470—3600  $cm^{-1}$  характерны для Si — OH связей.

Найдено, %: С—40,1; Н—4,17; Si—18,13; S—21,4; OH—11,2.  $M = 307,5$  (криоск).  $Si_2C_{10}H_{14}O_3S_2$ . Вычислено, %: С — 39,73; Н — 4,63; Si — 18,5; S — 21,19; OH — 9,2.  $M = 302$ .

1,3-დიჰიდროქსი-1,3-დითიენილ-1,3-დიმეთილდისილოქსანის სინთეზი და უღნაგობა

რეზიუმე

თიენილმეთილდიქლორსილანის ჰიდროლიზური კონდენსაციის რეაქციით ანილინის თანაობისას ეთერის არეში 266—268 K სინთეზირებულია 1,3-დიჰიდროქსი-1,3-დითიენილ-1,3-დიმეთილდისილოქსანი. რომელიც წარმოადგენს კრისტალურ ნივთიერებას ლღობის ტემპერატურით 389—391 K. შესწავლილია მიღებული 1,3-დიჰიდროქსი-1,3-დითიენილ-1,3-დიმეთილდისილოქსანის აღნაგობა რენტგენოსტრუქტურული ანალიზით. ანალიზის შედეგად ნაჩვენებია, რომ Si—O—Si სავალენტო კუთხე ტოლია 158,1(4)°, Si—O ბმის სიგრძე საშუალოდ 1,608(9)° ტოლია, ხოლო კრისტალში მოლეკულები დაკავშირებულია ერთმანეთთან O—H...O წყალბადური ბმებით.

L. M. KHANANASHVILI, Ts. N. VARDOSANIDZE, G. V. GRIDUNOVA,  
V. E. SHKLOVER, YU. T. STRUCHKOV, E. G. MARKARASHVILI,  
M. Sh. TSUTSUNAVA

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF 1,3-DIHYDROXY-1,3-DITHIENYL-1,3-DIMETHYLDISILOXANE

Summary

1,3-dihydroxy-1,3-dithienyl-1,3-dimethyldisiloxane has been synthesized in the presence of aniline in the medium of ether by hydrolytic condensation reaction of thienylmethyldichlorosilane.

By hydrolytic condensation reaction of thienylmethyldichlorosilane in the presence of aniline in the medium of ether 1,3-dihydroxy-1,3-dithienyl-1,3-dimethyldisiloxane, a crystalline substance with melting temperature 389—391 K, has been synthesized. X-ray analysis of the crystal structure of the obtained disiloxane was carried out and it was determined that the valence angle Si-O-Si is 158,1 (4)°, while the lengths of Si-O bonds average 1,608(9)°A. The molecules in the crystal are hydrogen bonded by O...H...O bonds.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

- 1 Hamman N. C., Hobbs C. F., Bauer D. J. J. Am. Chem. Soc., 1967, 32, 2841.
- 2 Южелевский Ю. А., Курлова Т. В., Ларионова О. Н. ЖОХ. 1963, 39, 2372.
- 3 Glidewell C, Liles D. C., Acta crystallogr, 1978, B 34, 124.
- 4 Дубчак И. Л., Шкловер В. Е., Стручков Ю. Т. Ж. структ. химии, 1983, 24, № 5, 121.
- 5 Гусев А. И., Шарапов В. А., Алексеев Н. В., Козюков В. П., Орлов Г. И., Ж. структ. химии, 1983, 24, № 1, 112.
- 6 Гусев А. И., Антипин М. Ю., Юфит Д. С., Стручков Ю. Т., Шелудяков В. Д., Жунь В. И., Власенко С. Д. Ж. структ. химии, 1983, 24, № 3, 178.



7. Шкловер В. Е., Стручков Ю. Т., Гонюшкин А. В. Докл. АН СССР, 1980, 253, 341.
8. Яновский А. И., Дубчак И. Л., Шкловер В. Е., Стручков Ю. Т., Калинин В. Н., Измайлов В. А., Мякушев В. Д., Захаркин Л. И. Ж. структ. химии, 1982, 23, № 5, 88.
9. Дудинов А. А., Юфит Д. С., Стручков Ю. Т., Гольдфарб Я. Л. ХГС, 1982, 1326.
10. Shklover V. E., Struchkov Yu. T., Zachernyuk A. B., Zhdanov A. A. Cryst. Struct. Commun., 1982, 11 4/B 1771.
11. Barrow M. J., Ebsworth A. V., Karding M. M. Acta crystallogr. 1979, В 35, 2093.
12. Воронков М. Г., Нестеров Д. Ю., Гусев А. И., Алексеев Н. В., Лотарев М. Б. Докл АН СССР, 1981, 257, № 6, 1377.
13. Дубчак И. Л., Шкловер В. Е., Антипин М. Ю., Стручков Ю. Т., Копылов В. М., Музафаров А. М., Приходько П. Л., Жданов А. А. Ж. структ. химии, 1982, 23, № 2, 63.
14. Лазарев А. Н. Колебательные спектры и строение силикатов, Л., изд. «Наука», 1968.
15. Шкловер В. Е., Стручков Ю. Т. Усп. химии, 1980, 49, 518.
16. Glidewell C. Inorg. chem. Acta, 1978, 29 № 3, 1283.
17. Bauer W. H., Acta crystallogr, 1980, В 36, 2198.

УДК 547.514.4

А. Л. ЛАПИДУС, С. Д. ПИРОЖКОВ, А. В. ДОЛИДЗЕ, Т. Г. АЛАВИДЗЕ

## КАРБОНИЛИРОВАНИЕ СМЕСИ МЕТИЛЦИКЛОПЕНТЕНОВ И ЦИКЛОГЕКСЕНА ПОД ДАВЛЕНИЕМ ОКСИ УГЛЕРОДА В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ В СРЕДЕ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Одним из перспективных путей превращения олефинов является введение в их молекулы карбонильной группы с образованием кислородсодержащих соединений: карбоновых кислот, их эфиров, ангидридов кислот, спиртов, альдегидов, кетонов, амидов, имеющих большое практическое значение.

С другой стороны, использование окиси углерода для получения ценных продуктов способствует разрешению проблемы защиты окружающей среды, так как в большинстве химических и нефтехимических производств окись углерода выделяется как нежелательный отход производства.

Из многих работ, посвященных карбонилированию циклических олефинов под давлением окиси углерода, следует отметить работы [1—5], в которых проведена реакция карбонилирования циклогексена в присутствии катализаторов  $\text{CO}_2(\text{CO})_8$  и  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ , с получением циклогексанкарбонической кислоты с выходом 78—90%. В работах [6—8] описано карбонилирование циклогексена на катализаторах  $\text{Co}$ /кизельгур и  $\text{CO}_2(\text{CO})_8$  при температуре 165—200° и давлении  $\text{CO}$  200—220 атм. Реакция протекала с низкой селективностью и наряду с получением метилового эфира циклогексанкарбонической кислоты происходило образование многочисленных побочных продуктов.

Более высокую активность и селективность проявили  $\text{Pd}$  — катализаторы; так, в присутствии  $\text{PdCl}_2$  и трифенилфосфина ( $\text{PPh}_3$ ) из циклогексена и  $\text{CO}$  (50 атм, 120°, 5 ч) в бензольнометанольной среде при мольном отношении циклогексена и  $\text{PdCl}_2$ , равном 50, получен метиловый эфир циклогексанкарбонической кислоты с выходом 96% [9].

В проведенной нами работе изучена реакция карбонилирования смеси метилциклопентенов и циклогексена под давлением окиси углерода в присутствии палладиевых катализаторов в среде уксусной кислоты.

Исходная смесь изомерных метилциклопентенов и циклогексена получена дегидратацией циклогексанола при температуре 350° на модифицированном природном клиноптилолите [10]. Палладиевые комплексы приготовлены по известным методикам [11, 12].

Карбонилирование циклических олефинов проводили в автоклаве из нержавеющей стали объемом 150 см<sup>3</sup>, снабженном термопарой и манометром. Реакционную смесь загружали в стеклянную ампулу, помещенную в автоклав. Затем автоклав продували окисью углерода, повышали давление  $\text{CO}$  до необходимого давления и нагревали до температуры опыта. При достижении заданной температуры автоклав вращался в течение 2—8 часов. После охлаждения автоклава до комнатной температуры сбрасывали давление газа и разгружали. Для каждо-

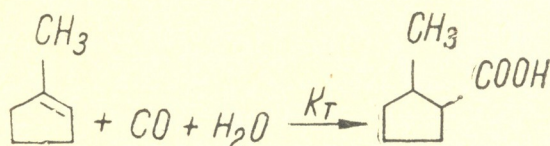
го опыта бралось: 0,1 М (8,2 г) смеси циклических олефинов, 0,1 М (1,8 г) воды, 0,2 М (12 г) уксусной кислоты, 0,2 ммоль Pd-катализатора 0,5 мл (0,8 г) HJ (40%-го раствора). Исходная смесь циклоолефинов содержала: 1-метил-, 3-метил-, 4-метилциклопентены и циклогексен в весовом соотношении 60 : 14 : 13 : 13. Катализат анализировали методом ГЖХ (колонка длиной 3 м, диаметром 3 мм с 15% полиэтиленгликольадипината на Хромосорбе G, детектор пламенно-ионизационный, газ-носитель — гелий). Продукты реакции карбонилирования циклоолефинов — смесь циклических карбоновых кислот выделяли обработкой катализата водным раствором NaOH, в дальнейшем Na — соли карбоновых кислот подкисляли разбавленными кислотами — H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> или HCl.

Т а б л и ц а 1

Влияние температуры реакции на карбонилирование смеси метилциклопентенов и циклогексена в среде уксусной кислоты в присутствии Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>  
(P<sub>CO</sub>=100 атм, мольное отношение катализатор:смесь:H<sub>2</sub>O:AcOH=1:500:500:100, τ = 4 ч, промотор HI)

Температура, °С	Конверсия смеси циклоолефинов, %	Выход кислот от прореагировавшей смеси, %	Содержание циклических карбоновых кислот			
			1-МЦПКК	2-МЦПКК	3-МЦПКК	ЦГКК
90	64,3	47,3	2,8	38,9	43,1	15,2
110	73,1	57,3	1,2	39,6	46,6	12,6
130	74,4	60,0	следы	63,6	25,9	10,3
150	75,6	70,3	„	66,2	24,0	9,8
170	77,8	60,1	„	10,1	53,6	36,3

Из табл. 1 видно, что повышение температуры реакции смеси циклических олефинов с 90 до 170°C при начальном давлении CO 100 атм вызывало возрастание конверсии смеси изомерных метилциклопентенов и циклогексена с 64,3 до 77,8%, при этом выход циклических карбоновых кислот проходил через максимум 70,3% при температуре 150°C. Циклические карбоновые кислоты состояли из смесей 2-метил-, 3-метилциклопентанкарбоновой (2-МЦПКК и 3-МЦПКК), циклогексанкарбоновой (ЦГКК) и небольших количеств 1-метилциклопентанкарбоновой кислоты (1-МЦПКК). Исходная смесь метилциклопентенов превращалась главным образом в две кислоты: 2-МЦПКК и 3-МЦПКК, а циклогексен — в ЦГКК. Из полученных данных видно, что карбонилирование основного компонента исходной смеси циклоолефинов протекает по второму атому углерода с образованием 2-МЦПКК и 3-МЦПКК. При низких (90—110°C) и высокой температуре (170°C) в смеси кислот превалировало содержание 3-МЦПКК (54%), образование которой происходит из 3-метил- и 4-метилциклопентенов. Дополнительное образование 3-МЦПКК (выше 26%), по-видимому, следует объяснить за счет изомеризации 1-метилциклопентена в 3- и 4-метилциклопентены, которые далее карбонируются. Присутствие в смеси кислот лишь очень малых количеств 1-МЦПКК свидетельствует о том, что на направление реакции карбонилирования оказывают большое влияние стерические факторы и карбонилирование 1-метилциклопентена протекает по схеме





Изучение влияния давления окиси углерода в интервале 50—125 атм на карбонилирование смеси циклоолефинов (табл. 2) показало, что с повышением давления окиси углерода возрастает конверсия смеси циклоолефинов с 43,9 до 86,2%, а селективность образования циклических карбоновых кислот проходит через максимум 70,3% при давлении СО 100 атм. В смеси полученных кислот наблюдалось высокое содержание 2-МЦПКК (66,2%) при давлении СО 100 атм. Так же наблюдалось более высокое содержание ЦГКК (20—33,3%) в смесях кислот при давлении 50—75 и 125 атм по сравнению с содержанием циклогексена (14%) в исходной смеси циклоолефинов. Это, по-видимому, связано со сравнительной легкостью карбонилирования циклогексена, стерически менее затрудненного, чем 1-метилциклопентена—1.

Т а б л и ц а 2

Влияние давления окиси углерода на протекание реакции карбонилирования смеси циклоолефинов при 150°

Давление СО, атм	Конверсия смеси, %	Выход кислот от прореагировавшей смеси, %	Содержание циклических кислот			
			1-МЦПКК	2-МЦПКК	3-МЦПКК	ЦГКК
50	43,9	48,0	6,7	25,7	41,6	26,0
75	61,4	54,1	следы	26,0	40,7	33,3
100	75,6	70,3	"	66,2	24,0	9,8
125	86,2	61,2	"	52,3	28,5	20,2

Увеличение времени реакции карбонилирования смеси циклических олефинов (табл. 3) с 2 до 8 часов привело к росту конверсии смеси с 60,8 до 81,4%, при этом выходы циклических кислот также возрастали с 57 до 70%.

Т а б л и ц а 3

Влияние времени реакции на карбонилирование смеси циклоолефинов при  $t=150^\circ$  и  $P_{CO}=100$  атм.

Время реакции, ч	Конверсия смеси, %	Выход кислот от прореагировавшей смеси, %	Содержание циклических кислот			
			1-МЦПКК	2-МЦПКК	3-МЦПКК	ЦГКК
2	60,8	57,0	следы	47,2	38,9	13,9
4	75,6	70,3	"	66,2	24,0	9,8
6	78,3	69,7	"	50,1	29,2	20,7
8	81,4	67,2	"	44,6	32,4	18,0

Изменение мольного отношения катализатора к смеси циклоолефинов от 1 : 250 до 1 : 1000 (табл. 4) при температуре 150° и давлении СО 100 атм. мало влияло на конверсию (60,9—75,6%), однако оказывало сильное влияние на селективность превращения смеси циклоолефинов в кислоты: выход циклических кислот постепенно снижался с 74,2 до 49% при изменении мольного отношения катализатора к смеси циклоолефинов с 1 : 250 до 1 : 1000.

Из полученных данных (табл. 1—4) видно, что в этих условиях для карбонилирования смеси циклоолефинов оптимальными являются условия: температура 150°, давление СО 100 атм время реакции 4 ч,

Влияние концентрации катализатора  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  на карбонилирование смеси циклоолефинов при  $t=150^\circ$ ;  $P_{\text{CO}}=100$  атм,  $\tau=4$  ч., мольное отношение смесь:  $\text{H}_2\text{O}:\text{AcOH}=1:1:2$

Мольное отношен. катализатор: смесь	Конверсия смеси, %	Выход кислот от прореагировавшей смеси, %	Содержание циклических кислот			
			1-МЦПКК	2-МЦПКК	3-МЦПКК	ЦГКК
1 : 250	60,9	74,2	следы	34,5	33,4	32,1
1 : 500	75,6	70,3	"	66,2	24,0	9,8
1 : 750	74,7	60,3	"	31,3	37,0	31,7
1 : 1000	73,1	49,0	"	27,5	48,0	24,5

мольное отношение катализатор: смесь:  $\text{H}_2\text{O}:\text{AcOH}=1:500; 500:1000$ .

Из изученных соединений палладия (табл. 5) в качестве катализаторов реакции карбонилирования наибольшую активность проявляют комплексные катализаторы: в их присутствии конверсия (69,7 —

Таблица 5

Каталитическая активность палладиевых соединений на карбонилирование смеси циклоолефинов при условиях  $t=150^\circ$ ,  $P_{\text{CO}}=100$  атм,  $\tau=4$  ч., мольное отношение катализатор: смесь:  $\text{H}_2\text{O}:\text{AcOH}=1:500:500:1000$

Катализатор	Конверсия смеси, %	Выход кислот от прореагировавшей смеси, %	Содержание циклических кислот			
			1-МЦПКК	2-МЦПКК	3-МЦПКК	ЦГКК
$\text{PdCl}_2$	41,9	42,5	следы	42,0	39,1	18,9
$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	51,3	48,4	"	37,4	49,8	12,8
$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$	75,6	70,3	"	66,2	24,0	9,8
$\text{Pd}[\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3]_2\text{Cl}_2$	89,1	77,1	"	39,3	39,5	21,2
$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{OAc})_2$	69,7	74,6	"	50,0	33,4	16,6
$\text{Pd}_3(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_3$	70,5	85,3	"	39,3	42,5	18,2

89,1%) и селективность (70,3 — 85,3%) выше, чем конверсия и селективность превращения смеси циклических олефинов в присутствии  $\text{PdCl}_2$  либо  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , на основе которых были приготовлены эти комплексы. Как видно из полученных данных, Pd-фосфиновые комплексы являются активными катализаторами реакции карбонилирования циклоолефинов. Однако в целях большего удобства обращения с комплексами, лучше использовать в работе  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ , который стабилен при хранении на воздухе по сравнению с другими комплексами:  $\text{Pd}[\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3]_2\text{Cl}_2$  и  $\text{Pd}_3(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_3$ .

Следует отметить, что в этих условиях при карбонилировании смеси циклических олефинов протекает и побочная реакция полимеризации, по-видимому, обусловленная использованием в качестве среды достаточно сильной органической кислоты — уксусной кислоты.

Изучением реакции карбонилирования метилциклопентенов впервые показана возможность получения соответствующих карбоновых кислот до 85%.

მეთილციკლოპენტენისა და ციკლოჰექსენის ნარევის კარბონილირება  
ნახშირბადის წნევის ქვეშ პალადიუმის კომპლექსების თანაობისა  
ძმარმუხვა არეში

რეზიუმე

შესწავლილია მეთილციკლოპენტენის იზომერებისა და ციკლოპენტენის ნარევის კარბონილირების რეაქცია პალადიუმის კომპლექსების თანაობისა ძმარმუხვა არეში ნახშირის ოქსიდის წნევის ქვეშ.

დადგენილია ციკლოოლენების ნარევის კარბონილირების რეაქციის ოპტიმალური პირობები, რომლის დროსაც კონვერსია აღწევს 89%, ხოლო შესაბამისი ციკლური მუხავების წარმოქმნის სელექტიურობა 85%. დადგენილია, რომ პალადიუმის ფოსფინური კომპლექსები აქტიურ კატალიზატორებს წარმოადგენენ ციკლოოლენების კარბონილირების რეაქციისათვის.

A. L. LAPIDUS, S. D. PIROZHKOVA, A. V. DOLIDZE, T. G. ALAVIDZE

CARBONYLIZATION OF THE MIXTURE OF METHYLCYCLOPENTENES AND CYCLOHEXENE UNDER PRESSURE OF CARBON OXIDE IN THE PRESENCE OF PALLADIUM COMPLEXES IN THE ACETIC ACID MEDIUM

Summary

A reaction of carbonylization of the mixture of methylcyclopentenes and cyclohexene under pressure of carbon oxide in the presence of palladium in acetic acid medium has been studied.

The optimal conditions of the reaction in which the conversion of mixture of cyclic olefins reaches 89% have been found. The selectivity of mixture conversion in the corresponding cyclic acids — 85%. It has been established that palladium phosphine complexes are active catalysts of the reaction of carbonylization of cycloolefins.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Ercoli R. Chim. e. Ind. (Milan), 1955, 37, 1029.
2. Ercoli R., Signorini G., Santambrogio E. Chim. e. Ind. (Milan), 1960, 42, 587.
3. Reppe W., Kröper H. Пат. ФРГ 863194, С. А. 1951, 45, 8551.
4. Reppe W., Kröper H. Liebigs Ann. Chem., 1953, 38, 582.
5. Du Pont G., Pignaniol P., Vialle I., Bull. Soc. Chim. France, 1948, 529.
6. Natta G., Pino P., Mantica E. Chim. e. Ind. (Milan), 1950, 32, 201.
7. Natta G., Pino P., Mantica E. Gazz. Chim. Ital., 1950, 80, 630.
8. Pino P., Ercoli R., Mantica E. Gazz. Chim. Ital., 1951, 81, 635.
9. Vosuida H., Sugita N., Kudo K., Takezani V. Bull. Chem. Soc. Japan, 1976, 49, 8, 2245.
10. Баларджишвили Г. И. Канд. диссертация, Тбилиси, 1981.
11. Malatesta L., Angoletta M. J. Chem. Soc, 1957, 1186.
12. Hidai M., Kokura M., Uchida I., J. of Organ. Chem., 1973, 52, 431.
18. Серия химическая, т. 10, № 4



## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543—544

Т. Г. АНДРОНИКАШВИЛИ, В. Г. БЕРЕЗКИН, П. М. ПЕТРЯКОВ,  
А: А. ПОТАТУЕВ

### ДЕТЕКТОР ПЛОТНОСТИ ДЛЯ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Первая конструкция детектора плотности была разработана [1, 2], с применением в качестве чувствительных элементов термопар. Затем конструкция плотномера была усовершенствована [3]; вместо термопар использовались термисторы и проволочные сопротивления. На базе этих работ, фирмой ГОУ-Мак (США), был предложен промышленный образец плотномера. Подробное изучение динамических характеристик его проведено в [4—7].

Теоретическое обоснование работы плотномера было проведено в [8, 9]. Однако в указанных работах авторы ограничились рассмотрением работы детектора только двумя каналами — сравнительным и рабочим, а не всего плотномера в целом.

С целью рассмотрения работы плотномера в целом и сравнения полученных результатов с литературными данными, нами предложен расчет детектора, основанный на аналогии расчета пневматических и электрических цепей [10].

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Испытания различных конструкций плотномеров проводили на лабораторном хроматографе марки «Цвет—1». В качестве чувствительных элементов применяли вольфрамовые биспирали с длиной нити 15 мм с электрическим сопротивлением 30 Ом и U-образные биспирали длиной нити 10 мм с электрическим сопротивлением 27 Ом. Ток места детектора 110 мА. Температура детектора и ГХ колонки 166°. Величина пробы 5 мкл. Тип газа-носителя и газа-сравнения — азот. Скорость газа-носителя 50 мл/мин, газа-сравнения — 130 мл/мин. Шкала потенциометра 4 мВ.

Условные обозначения и сокращения: L — длина; H — высота; d — внутренний диаметр;  $\rho$  — плотность; M — вязкость; W — линейная скорость; F — объемная скорость; V — геометрический объем; g — гравитационная постоянная; I — сила электрического тока; u — напряжение; E — электродвижущая сила; R — электрическое сопротивление; C — электрическая емкость; ГХ — газохроматографический; ЧЭ — чувствительный элемент. Индексы: 1 — сравнительный канал; 2 — рабочий канал; 3 — выходной канал; C<sub>5</sub> — валериановая кислота; C<sub>6</sub> — капроновая кислота; C<sub>7</sub> — энантовая кислота.

#### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Если принять линейную скорость газа, сопротивление каналов и давление в пневматической цепи адекватными соответственно силе тока, сопротивлению и напряжению в электрической цепи, расчет пнев-

матической схемы можно провести по аналогии с методами расчета электрических цепей [10].

Схемы пневматической цепи плотномера и эквивалентная ей электрическая цепь, представленные на рис. 1. Ввиду симметричности работы детектора по входу сравнительного и анализируемого газов, а также их выхода, для упрощения расчета рассмотрена только его нижняя половина (рис. 1 в, г).

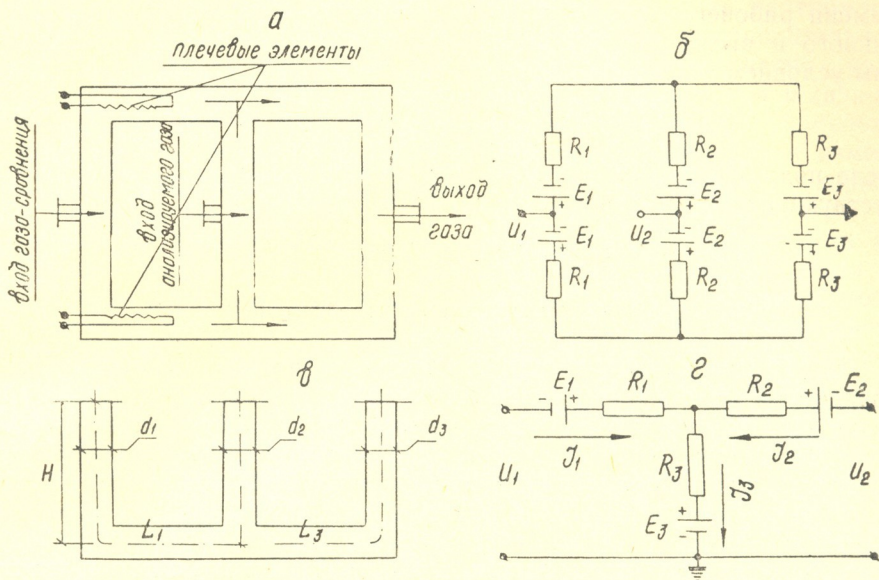


Рис. 1. Принципиальная газовая и эквивалентная электрическая схема детектора плотности

Определение зависимости изменения силы тока в цепи сопротивления  $R_1$  (при наличии и отсутствии анализируемого вещества в рабочем канале плотномера) по законам Кирхгофа и методам наложения [11] приводит к следующему выражению:

$$\Delta I_1 = \frac{(E_2 - E_1) + (E_3 - E_1) \cdot R_2 / R_3}{R_1 + R_2 + R_1 \cdot R_2 / R_3} \quad (1)$$

Рассмотрим зависимость изменения силы тока ( $\Delta I_1$ ) в цепи сопротивления  $R_1$  от сопротивления  $R_3$  в интервале от 0 до  $\infty$ , т. е. изменение скорости газа в сравнительном канале плотномера от величины пневмосопротивления его выходного канала. Максимальное значение функции  $\Delta I_1 = f(R_3)$  является

$$\partial \Delta I_1 / \partial R_3 = 0 \text{ или } \Delta I_1 = \frac{E_2 - E_1}{R_1 - R_2} \text{ при } R_3 \rightarrow \infty, \quad (2)$$

т. е. увеличение пневмосопротивления выходного канала плотномера способствует увеличению чувствительности детектора.

Найдем область, в которой функция (1) максимально приближается к линейной. Условие линейности есть  $\partial^2 \Delta I_1 / \partial R_3^2 = 0$  или

$$\frac{\partial^2 \Delta I_1}{\partial R_3^2} = - \frac{2(R_1 + R_2) \cdot [(E_2 - E_1)R_1 \cdot R_2 - (E_3 - E_1) \cdot (R_1 + R_2)R_2]}{[(R_1 + R_2) \cdot R_3 + R_1 \cdot R_2]^3} = 0 \quad (3)$$

при  $R_3 \rightarrow \infty$

Таким образом, функция  $\Delta I_1 = f(R_3)$  приближается к линейной в области больших значений  $R_3$ .

Переходя в формуле (2) от условных электрических обозначений к соответствующим пневматическим обозначениям по [12], при условии преобладающего влияния сопротивления трения над сопротивлением скоростному напору, получим:

$$\Delta W = (\rho_2 - \rho_1) \cdot g \cdot H / 32 (M_1 L_1 / d_1^2 + M_2 \cdot H / d_2^2) \quad (4)$$

$$\Delta F = \pi \cdot (\rho_2 - \rho_1) g \cdot H d_1^2 / 128 (M_1 L_1 / d_1^2 + M_2 \cdot H / d_2^2) \quad (5)$$

При  $d_1 = d_2$ ,  $L_1 = H$ ,  $M_1 = M_2$  выражение (5) идентично формуле, предложенной в [3], и при  $M_1 = M_2$ ,  $L_1 = H + \Delta L_1$  аналогично выражению, предложенному в [8].

Помимо изложенного выше необходимо также, чтобы постоянная времени рабочего канала была больше постоянной времени сравнительного и выходного каналов плотномера. Для электрической цепи этим условием является

$$R_2 \cdot C_2 > R_1 \cdot C_1 > R_3 \cdot C_3 \quad (6)$$

После подстановки вместо условных электрических обозначений, соответствующих пневматическим [11, 12] получим:

$$V_2 / F_2 > V_1 / F_1 > V_3 / F_3 \quad (7)$$

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальное подтверждение полученных закономерностей проводилось на основании сравнения чувствительности плотномеров, различающихся между собой геометрическими размерами каналов.

С этой целью был изготовлен и испытан плотномер с диаметрами всех его каналов, равными 2 мм при высоте детектора 55 мм. Чувствительность такого детектора была так низка, что газохроматографические пики кислот не были зафиксированы. С увеличением диаметра рабочего канала до 6 мм, чувствительность его была близка к чувствительности детектора по теплопроводности при использовании в качестве газа-носителя азота. С увеличением диаметра сравнительного и выходного каналов до 6 мм чувствительность плотномера увеличивалась, но зависимость его сигнала от величины вводимой пробы была нелинейной. Для данного плотномера с уменьшением диаметра выходного канала с 6 мм до 1 мм повышение чувствительности составило 10% (отн). Дальнейшее увеличение пневмосопротивления выходного канала в два раза не привело к заметному увеличению чувствительности плотномера, которое составило 2÷3% (отн).

Таблица 1

Чувствительность детектора по плотности в зависимости от геометрических размеров его каналов и типа материала

Геометрические размеры и материал детектора	Площадь ГХ пика кислоты, мм <sup>2</sup>					
	Sc <sub>5</sub> :	Sc <sub>5</sub> ·L <sub>1</sub> /H	Sc <sub>6</sub>	Sc <sub>6</sub> ·L <sub>1</sub> /H	Sc <sub>7</sub> :	Sc <sub>7</sub> ·L <sub>1</sub> /H
Длина сравнительного канала, L <sub>1</sub> =56 мм. Высота, H=40 мм. Материал: нержавеющая сталь	211	295	219	306	230	322
Длина сравнительного канала, L <sub>1</sub> =71 мм. Высота, H=55 мм. Материал: нержавеющая сталь	238	307	232	299	253	327
Длина сравнительного канала, L=71 мм. Высота, H=55 мм. Материал: стекло	192		200		216	
Длина сравнительного канала, L <sub>1</sub> =71 мм. Высота, H=55 мм. Материал: медь	262		274		282	

В таблице 1 приведены результаты анализа искусственной смеси жирных кислот на плотномерах, отличающихся друг от друга геометрическими размерами рабочего и сравнительного каналов. Условия газохроматографического анализа поддерживались постоянными. В детекторах использовались одни и те же чувствительные элементы.

Как следует из данных таблицы 1, чувствительность плотномеров в зависимости от изменения высоты детектора и длины сравнительного канала, в основном, определяется отношением  $L_1/H$ . Согласно уравнению (7), при  $F_1 > F_2$ , изменение скорости газа-сравнения и газа-носителя на одну и ту же величину вызовет неравнозначное изменение чувствительности детектора, причем в большей степени — от изменения скорости газа-носителя. Действительно, при постоянной скорости газа-сравнения, равной 130 мл/мин, чувствительность плотмера, определенная по изменению высоты газохроматографического пика валериановой кислоты, с уменьшением скорости газа-носителя с 50 мл/мин до 30 мл/мин увеличилась на 20%. При постоянной скорости газа-носителя, равной 50 мл/мин, увеличение скорости газа-сравнения с 130 мл/мин до 150 мл/мин, привело к увеличению чувствительности детектора лишь на 6%. В случае, когда постоянные времена сравнительного и рабочего каналов детектора близки между собой, регистрация сигнала сопровождается затухающими колебаниями нулевой линии (рис. 2).

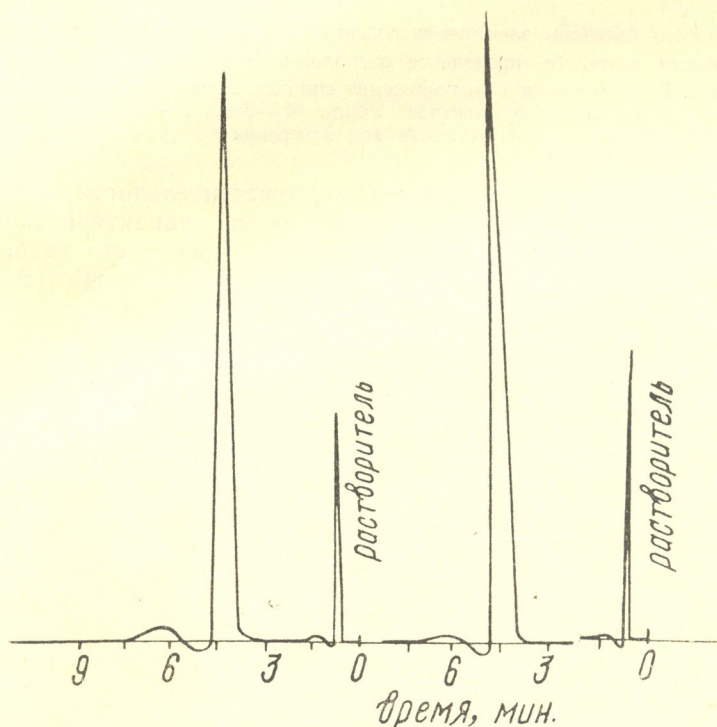


Рис. 2. Хроматограммы анализа энантовой кислоты, полученные на хроматографе с детектором плотности при равенстве постоянных времени сравнительного и рабочего каналов детектора

Поскольку чувствительность плотномеров при использовании в качестве преобразователя для детектирования проволочных термосопротивлений в конечном итоге будет зависеть от условий теплопередачи от источника тепла к стенке, то, согласно [12], на нее должны влиять коэффициенты теплоотдачи и теплопроводности от спиралей плечевых элементов к газу и от газа к стенке. В свою очередь, эти коэффициенты зависят от скорости, направления и режима истечения газа, типа газа

сравнения, материала стенки и состояния ее поверхности по шероховатости, внутреннего диаметра камеры ячейки и т. д. [12, 13].

Результаты нахождения зависимости величины электрического сигнала чувствительного элемента от скорости газа сравнения и его направления к спирали, а также типа материала стенки приведены на рис. 3а, б.

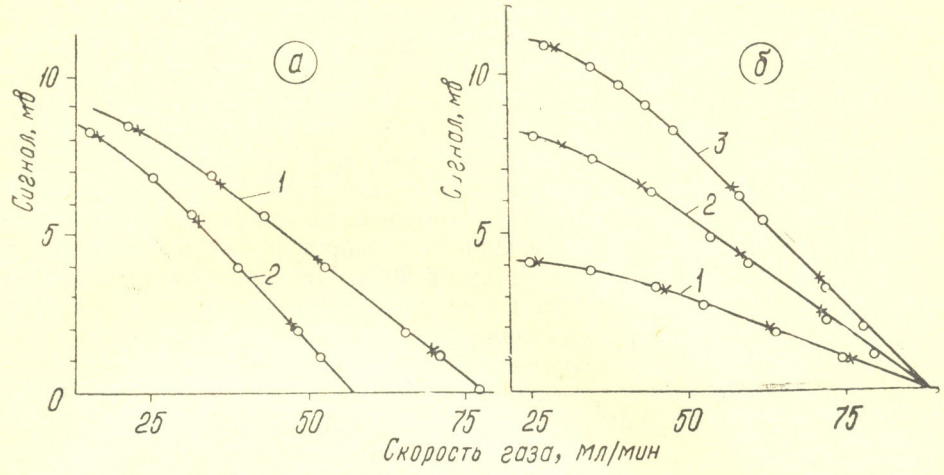


Рис. 3. Зависимости величины электрического сигнала плечевого элемента детектора плотности от скорости азота. 1а—продольное расположение спирали плечевого элемента к оси потока газа. 2а — встречное расположение спирали плечевого элемента к оси потока газа, 1б — стекло; 2б — нержавеющая сталь; 3б — медь. о — прямой ход измерения; х — обратный ход измерения

Как следует из приведенных данных, чувствительность плотномера, определяемая по тангенсу угла наклона кривой, характеризующей зависимость электрического сигнала детектора от скорости газа, может быть увеличена за счет встречного расположения спиралей ЧЭ к потоку газа по сравнению с продольным расположением их и изготовления плотномера из материала с большой теплопроводностью.

Изготовление плотномера с применением U-образных биспиралей, направленных встречно потоку газа, подтвердило увеличение чувствительности детектора на 40% по сравнению с чувствительностью детектора с продольным расположением биспиралей. Данные по чувствительности плотномеров, изготовленных из стекла, нержавеющей стали и меди, приведены в таблице 1. Для плотномера, изготовленного из меди, после увеличения поверхности сравнительного канала и интенсификации теплообмена путем нарезки резьбы 3М7, чувствительность возросла на 10% (отн.).

Дополнительным фактором повышения чувствительности плотномера может быть увеличение диаметра сравнительного канала. Но при этом следует учитывать, что в месте расположения чувствительных элементов он должен быть выбран оптимальным. Как видно из рис. 4а, увеличение диаметра сравнительного канала с 6 мм до 9,5 мм, приведет к снижению чувствительности детектора.

Проверка линейности плотномера, изготовленного с учетом факторов повышения его чувствительности, проведена методом абсолютной калибровки по высотам газохроматографических пиков жирных кислот. Результаты калибровки плотномера по искусственным смесям показали удовлетворительную линейность детектора в значительном диапазоне концентраций кислот в газе-носителе (рис. 4б). По чувствительности такой плотномер выше чувствительности детектора по теплопроводности при применении в качестве газа-носителя гелия и ниже, чем при использовании водорода. На основании экспериментальных данных и



предложенной теории плотмера можно сделать ряд требований по выбору конструкции и параметров его работы: объем рабочего канала детектора должен быть таким, чтобы фиксировалась не интегральная, а дифференциальная плотность анализируемого газа; величина пневмосопротивления выходного канала должна быть значительно больше пневмосопротивления сравнительного и рабочего каналов; выбор скоростей газа-носителя и газа-сравнения должен осуществляться таким

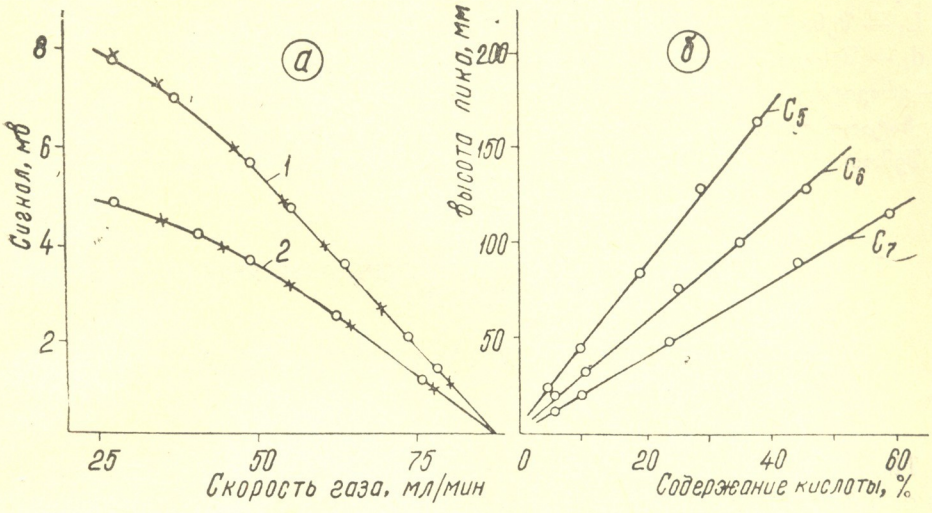


Рис. 4. Зависимости величины электрического сигнала плечевого элемента от скорости азота (а) и высот ГХ пиков валериановой (C<sub>5</sub>), капроновой (C<sub>6</sub>), энантовой (C<sub>7</sub>) кислот от их содержания в искусственной смеси (б). 1. Внутренний диаметр сравнительного канала 6 мм. 2. Внутренний диаметр сравнительного канала 9,5 мм.

образом, чтобы постоянная времени рабочего канала была в 3—10 раз больше постоянной времени сравнительного канала; величина сопротивления трения по сравнению с сопротивлением скоростному напору должна быть преобладающей; детектор должен изготавливаться из материала с наибольшей теплопроводностью; расположение спиралей чувствительных элементов должно быть перпендикулярным к оси потока газа; в месте расположения чувствительных элементов внутренняя поверхность сравнительного канала должна быть шероховатой.

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

Поступило 30.03.1983

თ. ანდრონიკაშვილი, ვ. ბერიოჟკინი, პ. პატრიაკოვი, ა. კობახიძე

სიმკვრივის დეტექტორი გაზური ქრომატოგრაფიისათვის

რეზიუმე

შემოთავაზებულია სიმკვრივის დეტექტორის თეორია, რომელიც დამყარებულია პნევმატური და ელექტრული ჯაჭვების გათვლის ანალოგიაზე. შესადარებელ არხში გაზის სიჩქარის ცვლილების დამოკიდებულება საანალიზო გაზის სიმკვრივისაგან გამოისახება ტოლობით:

$$\Delta F = \frac{\pi \cdot (\rho_2 - \rho_1) \cdot g \cdot H \cdot d_1^2}{128 \cdot (M_1 \cdot L/d_1^2 + M_2 \cdot H/d_2^2)},$$

სადაც

$\Delta F$  — შესადარებელი გაზის მოცულობითი სიჩქარის ცვლილება;

$\rho_2, \rho_1$  — აირ-მატარებლის და შესადარებელი გაზის სიმკვრივეებია;

$M_2, M_1$  — აირ-მატარებლის და შესადარებელი გაზის დინამიკური სიბლანტე;

$H, L$  — შესადარებელი არხების სამუშაო სიმაღლე და სიგრძე;

$d_2, d_1$  — შესადარებელი და სამუშაო არხების სამუშაო დიამეტრები;

$g$  — გრავიტაციული მუდმივა.

ჩატარებულა დეტექტორის მგრძნობიარობის ექსპერიმენტული შემოწმება. შემოთავაზებულა დეტექტორის მგრძნობიარობის გაზრდის ხერხები.

T. G. ANDRONIKASHVILI, V. G. BERIOZKIN, P. M. PETRYAKOV,  
A. A. POTATUEV

## DENSITY DETECTOR FOR GAS CHROMATOGRAPHY

### Summary

The theory of density detector, based on the use of analogical calculation of pneumatic and electric circuits is suggested.

The dependence of gas-rate change in the relative channel on the gas density is expressed by the equation shown in the paper.

The experimental check of the detector sensitivity dependence on the geometrical dimensions and time-constants of its channels was carried out.

The methods of increase of the detector sensitivity by counter arrangement of spirals of the sensible elements relatively to gasstream axis and the selection of detector material with maximum thermal conductivity were suggested.

### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Martin A. J. P. US Patent № 2728219 (Dec. 27, 1955).
2. Martin A. J. P., James A. T. Biochem. J. 1956, 65, 138.
3. Nerheim A. G. Anal. Chem. 1963, 35, № 11, 1640.
4. Guillemin C. L., Auricourt M. F. J. Gas Chromatography, 1963, 1, № 10, 24.
5. Guillemin C. L., et al. J. Gas Chromatogr., 1964, 2, № 5, 156.
6. Guillemin C. L. et al. J. Gas Chromatogr., 1966, 4, № 9, 338.
7. Walsh J. T., Rosie D. M. J. Gas Chromatogr. 1967, 5, № 5, 232.
8. Дацкевич А. А., Ротин В. А., Охотников Б. П., Пирогов Б. А., Розанова Л. И. В сб. Газовая хроматография, М., изд. «Недра», 1970, 173.
9. Фарзани Н. Г., Илясов Л. В. Известия высших учебных заведений. Нефть и газ, Баку, 1967, № 10, 89.
10. Биттнер Г. В. Пневматические функциональные элементы, М., изд. «Энергия», 1970, вып. 410, 77.
11. Справочник по радиоэлектронике. Том. 1. Под общей редакцией А. А. Куликовского, М., изд. «Энергия», 1967, 640.
12. Справочник химика, М.-Л., изд. «Химия», 1966.
13. Касаткин А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии, М., Госхимиздат, 1961, 829.



УДК 543.544

Т. К. КВЕРНАДЗЕ

## РОЛЬ ВКЛАДА РАСТВОРЕНИЯ И АДСОРБЦИИ НА НЕПОДВИЖНОЙ ФАЗЕ ПРИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМ РАЗДЕЛЕНИИ МОДЕЛЬНЫХ СМЕСЕЙ

Аналитическое применение газо-жидкостной хроматографии часто осложняется такими явлениями, как невозпроизводимость величин удерживания и асимметричность хроматографических зон. Одной из основных причин этих осложнений является адсорбция хроматографируемых соединений на поверхности «неподвижная жидкая фаза — твердый носитель» [1].

До последних лет в литературе были сформированы в основном только качественные представления о роли адсорбции на поверхности «НЖФ — твердый носитель» в газо-жидкостной хроматографии. Причем экспериментальные данные и их качественная интерпретация находились в противоречии как с принятой теорией удерживания, так и с существовавшими тогда представлениями о ГЖХ, как о чисто распределительном варианте хроматографии, в котором сорбция разделяемых соединений протекает только в слое НЖФ. В действительности же, реальный сорбент является полифазным. Ввиду этого, развитие равновесной теории удерживания, учитывающей адсорбцию разделяемых соединений, а также проведение экспериментального исследования адсорбционных явлений в газо-жидкостной хроматографии являются важной задачей теории и практики газовой хроматографии [2].

Целью настоящей работы было исследование вклада растворения и адсорбции на поверхности раздела «НЖФ — твердый носитель» на характер раздела модельной смеси.

Хроматографические исследования проводились на универсальном хроматографе марки ЛХМ—72 с пламенно-ионизационным детектором. Расход газа-носителя (азота) — 30 мл/мин. Длина колонки — 1,50 м, диаметр — 0,004 м, температура нагрева хроматографической колонки 140°.

Перед загрузкой в хроматографическую колонку твердые носители активировались нагреванием при 140° в течение 2—3 часов. Температура колонки во время проведения эксперимента менялась в диапазоне 25—140°.

В качестве модельных смесей использовались смеси предельных углеводородов  $C_5$  —  $C_{10}$ , ароматических углеводородов  $C_6$  —  $C_9$  и спиртов  $C_1$  —  $C_5$ .

Влияние природы твердого носителя на эффективность хроматографического разделения изучалось на трех неподвижных жидкостях — апиезоне L (полярность 70—80) и 1, 2, 3-трис ( $\beta$ -цианэток-си)пропане (полярность 90—100), нанесенном в количестве 5, 10 и 15% на твердый носитель.

В наших экспериментах мы исследовали в качестве твердого носителя исходный материал — вулканический шлак месторождений ГССР и полученный на его основе твердый носитель (обр. 1,1a) [3], а также наиболее часто используемые в практике газовой хроматографии твердые носители — Хромосорб W и Цветохром 1 К. Образец 1 отличается от 1a тем, что образец 1 прокален при температуре 700° в течение 8 часов, а образец 1a — при 1000° в течение 8 часов. Исходный образец — вулканический шлак также подвергался термической обработке при 700° в течение 8 часов. Качество твердого носителя в значительной мере зависит от режима термической обработки [4].

Весьма интересные данные были получены по определению долей адсорбции и растворения.

В таблицах 1 и 2 приведены величины долей адсорбции и растворения [5] на различных твердых носителях.

Таблица 1

Доля растворения на различных твердых носителях НЖФ-апиезон L

Стандартные жидкости	Твердый носитель								
	Образец 1a			Хромосорб W			Цветохром 1 К		
	5 %	10%	15%	5 %	10%	15%	5 %	10%	15%
Бензол	45,28	65,87	80,01	46,19	63,17	82,27	34,38	58,17	77,15
Толуол	59,00	70,52	82,51	58,18	68,18	80,55	32,18	52,28	60,18
Этилбензол	63,13	71,28	91,21	62,15	72,19	81,21	41,15	40,05	79,00
Кумол	49,01	80,59	93,58	50,01	69,01	92,53	38,01	59,02	81,58
Псевдокумол	49,55	82,29	87,28	49,55	80,26	91,27	31,01	69,19	80,18
Гексан	52,27	62,16	81,55	50,18	61,19	79,22	49,02	60,21	72,54
Гептан	49,81	59,91	79,18	51,27	60,02	80,01	45,19	58,59	79,11
Октан	62,27	63,58	80,01	60,18	60,19	79,28	51,19	52,27	61,18
Нонан	72,27	65,18	79,95	51,99	62,87	78,27	49,97	55,87	62,28
Декан	40,23	48,18	59,93	40,13	51,27	60,13	39,18	51,18	49,19
Этанол	27,18	30,13	40,00	28,27	30,18	39,18	18,80	29,18	30,13
Пропанол—2	28,21	36,01	40,00	24,18	32,27	40,15	18,80	29,18	33,18
Пропанол	28,21	30,97	38,01	28,27	32,27	36,02	17,58	30,00	32,00
Бутанол—2	28,81	39,98	38,01	29,18	34,02	36,08	20,18	28,05	34,08
Бутанол	21,01	34,78	38,27	29,01	35,27	38,01	65,28	30,87	35,02

Как видно из данных таблицы 1, доля растворения всех исследованных соединений увеличивается, как правило, с ростом степени пропитки и имеет хорошо выраженный максимум для образцов 1a и Хромосорба W, в особенности при нанесении 15% апиезона L.

Из таблицы 2 видно, что вклад адсорбции на образце 1 (прок. при 700°) даже при высоких степенях пропитки гораздо выше, а вклад растворения соответственно меньше, чем на Хромосорбе W и обр. 1a (прок. при 1000°). Исходный образец — вулканический шлак не делит указанные выше смеси.

Отметим, что те же образцы, прокаленные при более высоких температурах (например, 1200°), непригодны в качестве твердых носителей — на них не удерживается неподвижная жидкая фаза. На рис. 1

Доля адсорбции и растворения на различных твердых носителях НЖФ—15% 1, 2, 3—трис ( $\beta$ -цианэтокси) пропан и 15% ПЭГ-2000

Стандартные жидкости	Твердый носитель											
	Образец I				Образец Ia				Хромосорб W			
	I		II		I		II		I		II	
	Д. А.	Д. Р.	Д. А.	Д. Р.	Д. А.	Д. Р.	Д. А.	Д. Р.	Д. А.	Д. Р.	Д. А.	Д. Р.
Бензол	45,82	54,18	53,69	46,91	29,82	70,18	20,58	79,42	24,82	75,19	24,82	75,18
Толуол	39,89	60,11	32,72	67,28	27,85	72,15	13,5	86,5	24,01	75,99	24,19	75,81
Этилбензол	41,88	58,12	40,82	59,18	18,80	81,20	13,79	86,28	15,74	84,26	15,75	84,25
Псевдокумол	60,82	39,18	57,87	42,13	19,99	70,01	19,87	80,13	20,08	79,99	18,14	81,86
Гексан	59,99	40,01	57,85	42,15	20,82	79,18	27,67	72,33	27,94	72,06	40,20	59,70
Октан	46,78	53,92	49,01	50,99	23,87	76,13	20,58	79,42	23,89	76,10	23,74	76,26
Нонан	49,82	50,18	51,87	48,13	33,58	66,42	13,96	86,04	19,00	81,00	13,71	86,21
Декан	47,55	52,45	46,05	53,95	28,66	71,34	18,66	81,34	20,81	79,19	15,95	84,95
Этанол	82,76	17,24	72,82	27,18	42,79	58,21	42,79	58,21	51,51	48,49	51,51	48,49
Пропанол — 2	81,01	18,99	86,79	19,21	38,50	61,50	38,50	61,50	46,98	34,18	34,18	65,12
Пропанол	80,02	19,98	80,01	19,99	42,55	57,45	76,03	75,97	34,98	65,02	42,98	53,12
Бутанол	92,32	7,68	90,09	9,91	45,72	71,18	42,55	57,45	34,98	65,11	26,98	73,02

показано также, что вклад адсорбции на полученном нами образце Ia меньше, а вклад растворения больше, чем на стандартных твердых носителях.

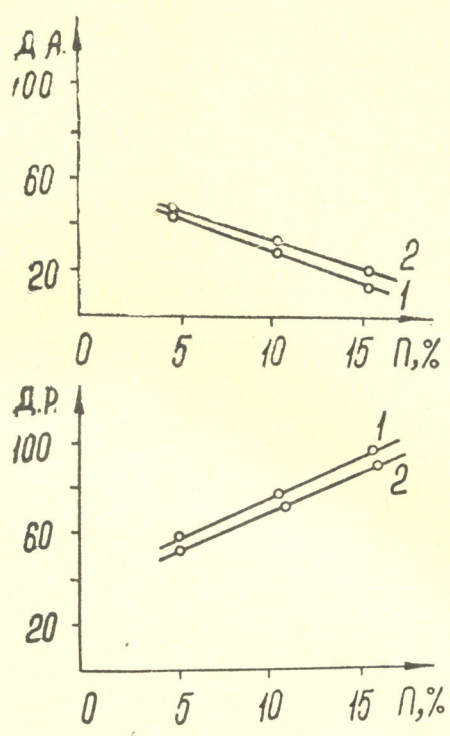


Рис. 1. Зависимость доли адсорбции и растворения (бензола) от степени пропитки НЖФ — ПЭГ-2000. 1. Образец Ia. 2. Хромосорб W.

Таким образом, образцы, полученные путем модификации вулканических шлаков ГССР, могут быть успешно использованы в качестве твердых носителей в газовой хроматографии.

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

Поступило 05.06.1983

თ. კვიციანი

აღსორბციისა და ხსნადობის წილის როლი უძრავ ფაზაზე მოდელური ნარევების კრომატოგრაფიული დაყოფისას

რეზიუმე

შესწავლილია მოდელური ნარევების ქრომატოგრაფიული დაყოფის ხასიათზე აღსორბციისა და ხსნადობის წილის გავლენა. ნაჩვენებია, რომ აღსორბციის წილი ვულკანური წიდებისაგან მიღებულ მყარ სარჩულეებზე ნაკლებია და ხსნადობის წილი მეტია, ვიდრე ხრომოსორბ W და ცვეტობრომ I K-ზე.

ნაჩვენებია, რომ ადსორბციის წილი არომატულ  $C_5-C_9$  და ნაჯერი ნახშირწყალბადებისათვის  $C_6-C_{10}$  უძრავი თხევადი ფაზის დაფენის პროცენტული რაოდენობის გაზრდასთან ერთად მცირდება, ხოლო ხსნადობის წილი იზრდება.

T. K. KVERNADZE

## THE ROLE OF THE CONTRIBUTIONS MADE BY DISSOLVING AND ADSORPTION ON THE STATIONARY PHASE AT CHROMATOGRAPHIC SEPARATION OF MODEL MIXTURES

### Summary

The contributions made by dissolving and adsorption on the interface of a stationary liquid-solid carrier to the character of separation of a model mixture have been studied.

It has been shown that adsorption fraction on solid carriers got on the basis of volcanic slag is smaller, while the fraction of dissolving is greater than those on Chromosorb W and Tsvetochrom IK. It is found that the adsorption fraction for aromatic  $C_5-C_9$  and saturated  $C_6-C_{10}$  hydrocarbons decreases with increasing degree of impregnation of stationary liquid phase, while the dissolving fraction increases.

### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Березкин В. Г., Никитина Н. С., Фатеева В. М. Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 6, 15.
2. Березкин В. Г. В кн. Успехи хроматографии, М., изд. «Наука», 1972.
3. Andronikashvili T. G., Laprashvili L. Ya., Kvernadze T. K. J. Chromatogr., 1980, 191, 323.
4. Андроникашвили Т. Г., Лаперашвили Л. Я., Квернадзе Т. К. Изв. АН ГССР, сер. хим., 1981, 7, 3.
5. Вигдергауз М. С. Расчеты в газовой хроматографии, М., изд. «Химия», 31, 85, 1978.



УДК 541.135.3

О. Г. ЦИКЛАУРИ, А. Ш. АВАЛИАНИ, М. А. ХОПЕРИЯ, Л. В. МАСУРАШВИЛИ  
**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ  $\text{Cu}_2\text{S}$  В РАСПЛАВЕ**  
 $\text{KCl—NaCl—ZnCl}_2$

Исследование электрохимических свойств расплавленных электролитов, содержащих сульфиды металлов, помимо научного, имеет также определенное практическое значение. Последнее обусловлено тем, что общенаучный интерес к ионным расплавам в конечном итоге неизбежно сочетается с решением прикладных проблем и дает возможность прогнозировать соответствующие технологические процессы.

Физико-химическим и электрохимическим свойствам халькогенидных расплавов посвящены некоторые работы [1], однако количественная информация об электрохимическом поведении  $\text{Cu}_2\text{S}$  в расплавах  $\text{KCl—NaCl—ZnCl}_2$  до настоящего времени отсутствует, несмотря на то, что указанный электролит в связи с доступностью и низкой температурой плавления представляется перспективным.

Целью данной работы являлось изучение растворимости и электрохимического поведения  $\text{Cu}_2\text{S}$  в указанном расплаве.

Для решения поставленной задачи были применены полярографический, осциллополярографический и хронопотенциометрический методы исследования. Эксперименты проводились в интервале температур 523—623 К. Была применена трехэлектродная ячейка. Электролит по-

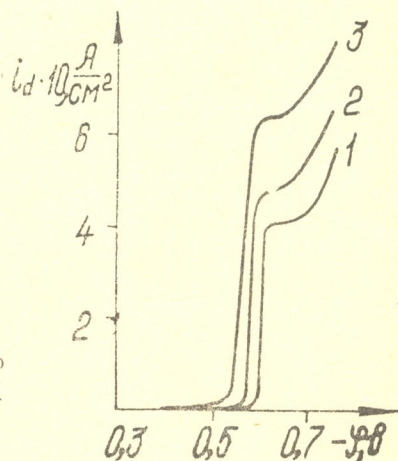


Рис. 1. Катодные полярограммы пирографитового электрода в расплаве  $\text{KCl—NaCl—ZnCl}_2$ ,  $T—573\text{K}$   
 $V—120\text{мВ/мин.}$

мешался в стакан из пирографита, который одновременно служил и вспомогательным электродом. Рабочий электрод представлял собой впаянный в молибденовое стекло торец из пирографита. В качестве электрода сравнения применялся стержень из пирографита, опущенный в чехол из стеклопирекса — с оттянутым капилляром, набитым обожженным асбестом. В чехол электрода сравнения помещалась фоновая эвтектическая смесь.



Поляризационные измерения показали, что на катодных вольтамперных зависимостях наблюдается одна волна, соответствующая электровосстановлению меди (рис. 1). Она не имеет логарифмического вида и в пределах растворимости растет пропорционально концентрации введенного в расплав сульфида (рис. 2). Последнее, как известно, указывает на то, что скорость электродного процесса подчиняется за-

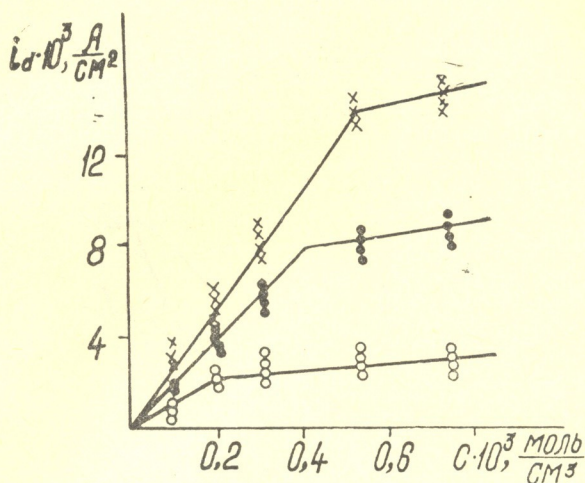


Рис. 2. Зависимость  $i - C_{Cu_2S}$  в расплаве KCl—NaCl—ZnCl<sub>2</sub> при различных температурах: 1—523 К; 2—573 К, 3—623 К,  $V=120$  мВ/мин.

кономерностям диффузионной кинетики. Кривые на рис. 2 дают также количественную информацию о растворимости сульфида меди (1) в исследуемой эвтектике в виде зависимостей предельных токов от концентрации. Изменение температуры оказывает заметное влияние на предел растворимости, что, однако, не наблюдается при замене воздушной атмосферы на инертную. На основе данных стационарных вольтамперных измерений были рассчитаны значения диффузионных констант (таблица 1).

Т а б л и ц а 1

Значения диффузионных констант процесса электровосстановления Cu<sub>2</sub>S в расплаве KCl—NaCl—ZnCl<sub>2</sub>

$C \cdot 10^5$ , моль/см <sup>2</sup>	$i \cdot 10^3$ , А/см <sup>2</sup>	$\alpha = \frac{D}{\delta} \cdot 10^3$ , см/сек
1,0	0,5	0,51
5,0	2,8	0,58
5,5	3,0	0,62
10,0	5,5	0,57
12,0	6,8	0,58
15,0	8,5	0,58
17,0	9,5	0,57
20,0	11,1	0,57

На анодных стационарных поляризационных кривых обнаруживаются две волны, которые, очевидно, соответствуют поочередному окислению меди (1) и серы (после проведения электролиза при анодном потенциале, соответствующем завершению первой волны, в расплаве обнаруживается двухвалентная медь). При этом соотношение высот второй и первой волны равно примерно 6, что указывает на то, что ион серы преимущественно окисляется до высоких степеней, образуя соответствующие хлориды.

Зависимость плотности предельных токов от температуры аппроксимируется уравнением:

$$i = i_0 \exp \left( - \frac{E}{RT} \right) \quad (1)$$

По углу наклона прямой в координатах  $\lg i - \frac{1}{T}$  рассчитана энергия активации электродного процесса, величина которой равна 36,9 ккал/мол.

На рис. 3 представлены катодные циклические осциллополярграммы исследуемого процесса. Последние характеризуются не диффузионными пиками, а предельными значениями их. Взаимное распо-

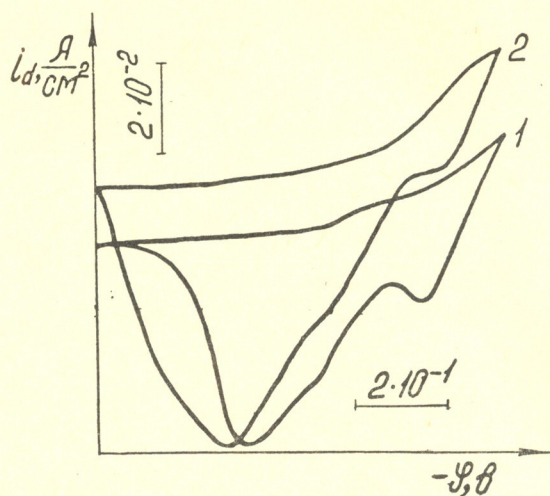


Рис. 3. Циклические осциллополярграммы пирографитового электрода в расплаве  $KCl - NaCl - ZnCl_2$ , содержащем  $5 \cdot 10^{-5}$  моль/см<sup>3</sup>  $Cu_2S$ .  $T = 573$  К. 1— $V = 0,5$  В/сек. 2— $V = 1$  В/сек.

ложение катодных и анодных волн указывает на обратимый характер стадии разряда. При этом обнаруживается двухступенчатое анодное окисление катодно восстанавливающейся меди.

Анализ катодных осциллополярграмм проводился по уравнению обратимых хроновольтамперограмм [2]:

$$i_n = nF \kappa (bt) \sqrt{\pi} C_{ox}^0 D^{1/2} \left( \frac{nFV}{RT} \right)^{1/2}$$

Анализ катодных кривых в координатах  $i_n/V^{1/2} - V^{1/2}$  (рис. 4) подтверждает наличие диффузионного контроля скорости электродного процесса.

Рассчитанный по (1) коэффициент диффузии ионов меди для  $T = 573$  К составляет  $4 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/сек.

С использованием значения диффузионной константы  $\kappa$  (табл. 1) для минимальной исследуемой концентрации была определена толщина диффузионного слоя  $\delta = 7,9 \cdot 10^{-3}$  см.

С целью получения дополнительной информации о характере электродного процесса и достоверности рассчитанного значения коэффициента диффузии, катодный процесс исследовался также в гальваностатическом режиме поляризации.

Анализ полученных хронопотенциограмм в координатах  $i\tau^{1/2} - i$  (рис. 5) показывает, что в пределах применяемых плотностей поляри-

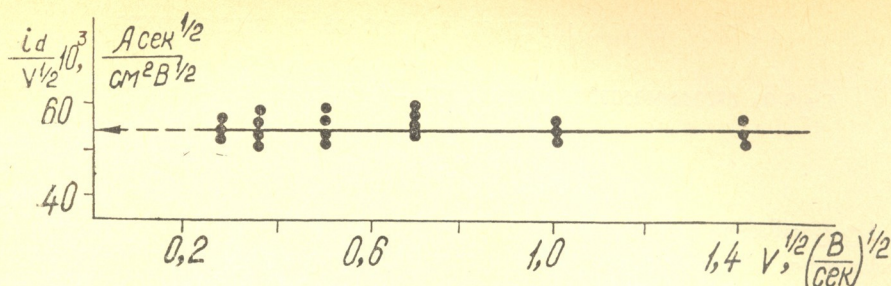


Рис. 4. Зависимость  $i_n/V^{1/2} - V^{1/2}$  процесса электровосстановления  $\text{Cu}_2\text{S}$  в расплаве  $\text{KCl}-\text{NaCl}-\text{ZnCl}_2$ ;  $C_{\text{Cu}_2\text{S}} = 5 \cdot 10^{-5}$  мол/см<sup>3</sup>,  $T = 573$  К.

зующего тока  $i\tau^{1/2}$  практически не зависит от  $i$ , что свидетельствует о диффузионных ограничениях электродного процесса и применимости уравнения Санда для расчета коэффициента диффузии.

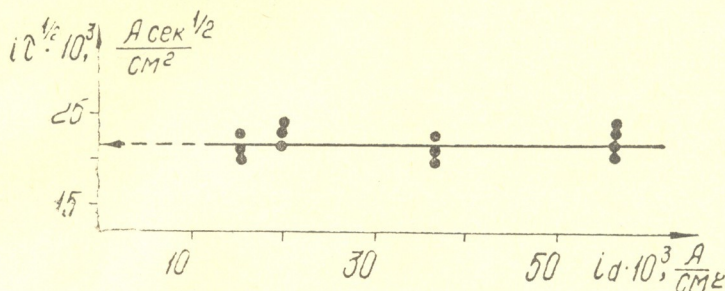


Рис. 5. Зависимость  $i\tau^{1/2}-i$  процесса электровосстановления  $\text{Cu}_2\text{S}$  в расплаве  $\text{KCl}-\text{NaCl}-\text{ZnCl}_2$ ;  $C_{\text{Cu}_2\text{S}} = 5 \cdot 10^{-5}$  моль/см<sup>3</sup>,  $T = 573$  К.

$$i\tau^{1/2} = \frac{(\pi D)^{1/2} n F C}{2} \quad (3)$$

Рассчитанное значение  $D$  для  $T = 573$  К составляет  $7 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/сек, что соответствует величине, полученной методом осциллографической полярграфии.

С использованием рассчитанного значения энергии активации и коэффициента диффузии с помощью уравнения Френкеля:

$$D = \alpha^2 \nu \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (4)$$

(где  $\alpha$  — радиус диффузирующих частиц) было рассчитано время «оседлой» жизни  $\nu$ , которое составляет  $7 \cdot 10^{-8}$  сек.

Коэффициент диффузии был рассчитан также по формуле Стокса-Эйнштейна:

$$D = \frac{RT}{6\pi N r \eta} \quad (5)$$

Расчет коэффициента диффузии по этому уравнению дает значение  $D = 5 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/сек, подтверждающее применимость данного уравнения для исследуемой системы.

$\text{Cu}_2\text{S}$ -ის ელექტროქიმიური ქცევა  $\text{KCl}-\text{NaCl}-\text{ZnCl}_2$ -ის ლღობილში

რეზიუმე

სტაციონარული და არასტაციონარული ელექტროქიმიური მეთოდების (კლასიკური პოლაროგრაფია, ოსცილოპოლაროგრაფია, ქრონოპოტენციომეტრია) გამოყენებით 573 K — 673 K ტემპერატურის ფარგლებში შესწავლილია  $\text{Cu}_2\text{S}$ -ის ხსნადობა და ელექტროქიმიური (კათოდურ-ანოდური) ქცევა  $\text{KCl}-\text{NaCl}-\text{ZnCl}_2$ -ის ლღობილებში.

დადგენილია, რომ კათოდური პროცესი მიმდინარეობს დიფუზიურ რეჟიმში სპილენძის ერთვალენტური იონების განმუხტვით.

ანოდური პროცესი მოიცავს ორ საფეხურს. პირველ საფეხურზე ხდება სპილენძის იონთა დაჟანგულობის ხარისხის ზრდა, ხოლო მეორეზე იჟანგება გოგირდის იონი შესაბამისი ქლორიდების წარმოქმნით.

აღნიშნული მეთოდების შესაბამის თეორიულ კანონზომიერებათა გამოყენებით გათვლილია კათოდური პროცესის პარამეტრები (დიფუზიის კოეფიციენტი, დიფუზიური შრის სისქე, აქტივაციის ენერგია და დიფუნდირებადი იონის დაყოვნების ხანგრძლივობა).

დადგენილია სხვადასხვა მეთოდებით გათვლილი პარამეტრების ურთიერთდამთხვევა ექსპერიმენტის ცდომილების ფარგლებში.

O. G. TSIKLARI, A. SH. AVALIANI, M. A. KHOPERIA, L. V. MASURASHVILI

ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF  $\text{Cu}_2\text{S}$  IN  
 $\text{KCl}-\text{NaCl}-\text{ZnCl}_2$  MELT

Summary

By using stationary and non-stationary electrochemical methods (classical polarography, oscillopolarography and chronopotentiometer) at temperatures 573K—673K the solubility and electrochemical anodic-cathodic behaviour of  $\text{Cu}_2\text{S}$  in  $\text{KCl}-\text{NaCl}-\text{ZnCl}_2$  melt were studied.

It was estimated that the cathodic process of univalent cupric ions proceeds in diffusion regime.

The anodic process includes two stages in different intervals of potentials. On the first stage the degree of oxidation of copper ions increases and on the second stage oxidation of sulphur ions takes place and the corresponding chlorides are formed.

Applying mathematical order of the mentioned methods the parameters of cathodic process (coefficient of diffusion, thickness of diffusion layer, activation energy and time of „settled life“ of diffusive ions). The parameters calculated with the help of different methods are in good accordance with each other.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Великанов А. А. В сб. Ионные расплавы, вып. 3, Киев, изд. Наукова думка, 1975, 3, 97.
2. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. М., изд. Мир, 1974, 255.



УДК 553.611.6 : 778.317

Е. И. КОБАХИДЗЕ, Э. С. ГЕГЕЛАШВИЛИ, М. Е. ШИШНИАШВИЛИ

## ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОРГАНОФИЛЬНЫХ МОДИФИКАЦИЙ АСКАНГЕЛЯ

Глинистые минералы, особенно бентонитовые, обладающие высококоразвитой и реакционноспособной поверхностью, легко подвергаются химическому модифицированию.

В результате исследования адсорбции различных неорганических и органических веществ на глинах выявилась возможность коренного изменения природы поверхности глинистых частиц от высокогидрофильных до органиофильных [1—4]. Это дает возможность получить глины с заданными физико-химическими и технологическими свойствами и расширить сферы их практического применения в качестве сорбентов, катализаторов, пластификаторов, загустителей, наполнителей и др.

Большой научный и практический интерес представляет изучение внутрикристаллического строения глин, а также исследование тех изменений, которые происходят в глинах при их химическом модифицировании.

Для таких исследований широко применяются методы ИК-спектрального, рентгенографического и термогравиметрического анализа. В данной работе показано, что наряду с этими методами целесообразно использовать и электронографический метод.

За последние годы в результате электронографического изучения установлены многие важные детали внутрикристаллического строения глинистых минералов. Прежде всего было доказано, что наиболее мелкие частицы глин, представляющие пластинки размером около 01 мкм и менее, с толщиной в десять раз меньше, имеют кристаллическое строение и во многих случаях столь же совершенное, как обычные кристаллы соли или алмаза [5].

Объектами исследования являлись асканский монтмориллонит — аскангель и его производные.

Ранее нами показано, что при термической (200°) обработке аскангеля в нефтепродуктах (в масляных фракциях нефти и в битумах) получается органопроизводный аскангель, свойства которого совершенно отличаются от первоначального [6].

На основе термографических, ИК-спектральных и рентгенографических исследований, а также изучения коллоидно-химических свойств модифицированных образцов аскангеля до и после экстракции с органическими растворителями, высказано предположение, что органофилизация глинистого минерала обусловлена поверхностно-химическими изменениями, в частности, термической карбонизацией углеводов, адсорбированных на поверхности частиц глин из нефтепродукта [7].

Электроннографическим исследованием также подтверждается, что при термической обработке глинистого минерала в нефтепродуктах изменение внутрикристаллической решетки не происходит.

Исследование проводилось на электронном микроскопе УЭМВ-100.

Исследовались образцы аскангеля с различным составом обменного комплекса — Na-, Ca- и Al-замещенные, модифицированные в солярном масле при различных температурах.

Был получен также электрокарбонизированный аскангель. Сущность метода получения этой модификации заключается в том, что суспензия глины в масле в специальном приборе — электрокарбонизаторе подвергается действию электрической дуги [8]. В результате карбонизации масла образуется сажа, которая прочно связывается с поверхностью глинистых частиц.

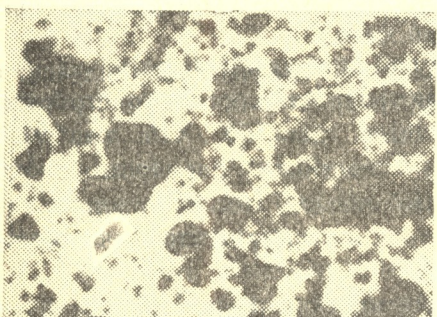
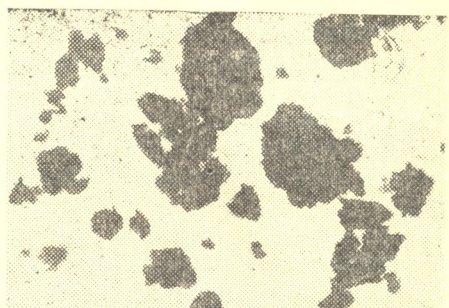
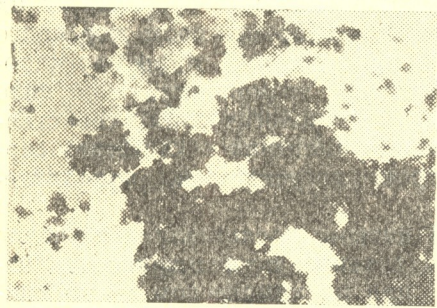


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки (x 5000) модифицированных образцов — а) обогащенного аскангеля, б) Са—аскангеля; в) электрокарбонизированного аскангеля

На рис. 1 приведены электронно-микроскопические снимки органопродуктов образцов аскангеля, а на рис. 2—электроннограммы. На электроннограммах обозначены четкие кольца, что указывает на совершенство кристаллической структуры.

По электроннограммам были рассчитаны межплоскостные расстояния по формуле Вульфа-Брега [9]

$$n\lambda = 2d \sin \varphi$$

где  $d$  — межплоскостное расстояние,  $\varphi$  — угол отражения,  $\lambda$  — длина волны.

На электронограммах измерялись радиусы  $r_1$  и  $r_2$  большого и малого колец, соответственно рассчитывались межплоскостные расстояния. Расчеты показали, что независимо от химического модифицирования, температуры модифицирования и состава обменного комплекса глин, межплоскостные расстояния, не изменяются и составляют 4,44 Å и 2,52 Å; не изменяется структура аскангеля и при электрокарбонизации.

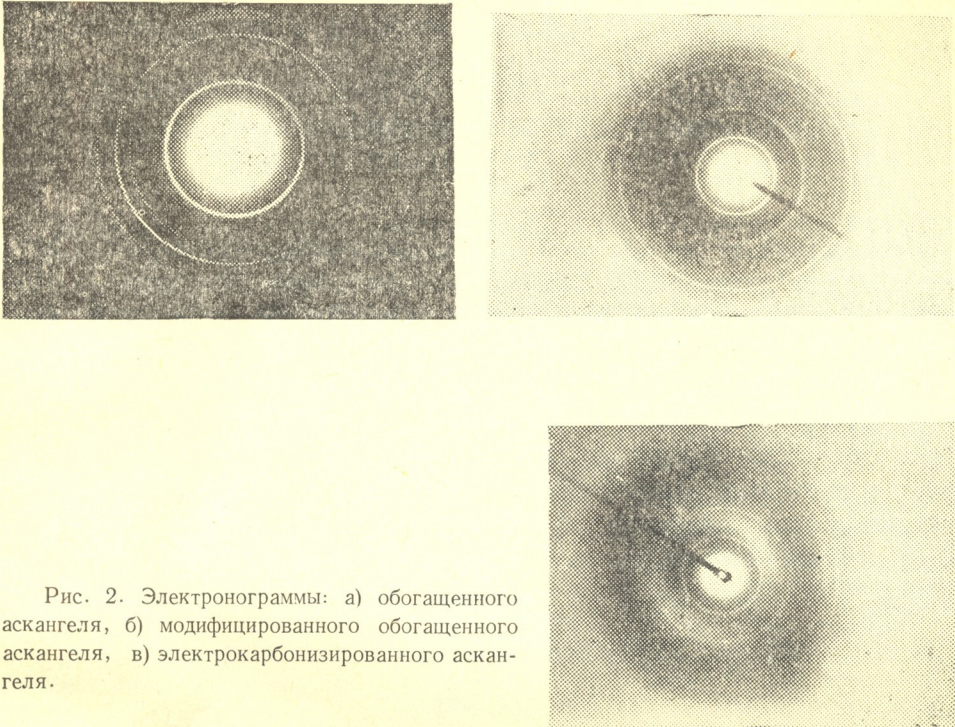


Рис. 2. Электронограммы: а) обогащенного аскангеля, б) модифицированного обогащенного аскангеля, в) электрокарбонизированного аскангеля.

Таким образом, на основании электронографического исследования следует заключить, что термическая органофилизация аскангеля в нефтепродуктах обусловлена поверхностно-химическими изменениями. Эти данные находятся в полном согласии с данными рентгенографического и ИК-спектрального исследований [7].

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

Поступило 14.12.1982

მ. კობახიძე, ე. გეგელაშვილი, ა. ზინინაშვილი

სსსრ-ის ორგანოზღოვანი მოღვივების ელემენტარული გამოკვლევა

რეზიუმე

დამუშავებულია საქართველოს საბადოების ბენტონიტური თიხის — ასკანგელის სხვადასხვა ნავთობპროდუქტებში თერმული მოდიფიკაციისა და ელექტროკარბონიზაციის მეთოდები. ამ მეთოდებით მიღებული ორგანოწარმოებულ თიხები მაღალი ორგანოფილური თვისებებით ხასიათდებიან.

ნავთობპროდუქტებში ასკანგელის ორგანოფილიზაციის პროცესის შესახებ წავლისათვის გამოყენებულია ელექტრონოგრაფიული კვლევის მეთოდი. აღინიშნება, რომ ასკანგელის ორგანოფილიზაცია გაპირობებულია მისი და ორგანული ნაერთების ზედაპირულ-ქიმიური ურთიერთქმედებით. შიგნითურთქმედების აღნაგობაში ცვლილებები არ გამოვლინდება.

E. I. KOBAKHIDZE, E. S. GHEGHELASHVILI, M. E. SHISHNIASHVILI

## ELECTRONOGRAPHIC STUDY OF THE ORGANOPHILIC MODIFICATIONS OF ASKANGEL

### Summary

The methods of thermal modification and electrocarbonization of bentonite clays in various petrochemicals have been developed in this work. The organic derivatives of clays prepared by this method are characterized by high organophilic properties and can be used as fillers in the production of gums and other polymers.

A method of electronographic investigation has been used in order to study the process of organophilization of askangel in petrochemicals. It is shown that askangel organophilization is conditioned by chemical interaction of organic compounds in the clay surface. No changes in the crystal structure were observed.

### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Грим Р. Е. Минералогия глин, М., ИЛ, 1959.
2. Сб. Bentonитовые глины Украины, Киев, изд. АН УССР, 1958, 205.
3. Кобахидзе Е. И., Шиш尼亚швили М. Е. Труды Института химии им. П. Г. Меликишвили АН ГССР, 1962, 16, 133.
4. Овчаренко Ф. Д., Белик Ф. А., Тарасевич Ю. И. Коллоидн. ж., 1970, 32, 1.
5. Звягин Б. Б. Электронография и структурная кристаллография глинистых минералов, М., изд. «Наука», 1964.
6. Сб. Новые модификации аскангеля для применения в народном хозяйстве, Тбилиси, изд. «Мецниереба», 1975, 96.
7. Кобахидзе Е. И., Куридзе Л. В., Джапаридзе Л. Қ., Салуквадзе Э. Ш., Абашидзе С. Г. Изучение процессов органофилизации аскангеля. Тезисы докладов VIII Всесоюзной конф. по коллоидной химии, Ташкент, 1983, 5, 65.
8. Иосебидзе Д. С., Меликадзе Л. Д. Сообщения АН ГССР, 1967, 47, I, 61.
9. Горелик С. С., Расторгуев Л. Н., Скаков Ю. А. Рентгенографический и электронографический анализ металлов, М., государственное н/т изд. литературы по черной и цветной металлургии, 1963, 190.





## ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 665.644

Е. М. БЕНАШВИЛИ, М. Л. АРЕШИДЗЕ

### ГОЛЬМИЙСОДЕРЖАЩИЕ АЛЮМОСИЛИКАТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ КРЕКИНГА

В наших предыдущих работах [1, 2] было показано, что природа катиона редкоземельного элемента (Ce, Ho, Pr, Er), входящего в состав цеолитсодержащего катализатора (ЦСК), оказывает значительное влияние на величину конверсии сырья, выход бензина —  $C_5$  —  $200^\circ$ , газа и кокса.

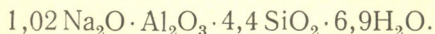
Показано, что наибольшей каталитической активностью в реакциях крекинга керосино-газойлевых фракций обладает ЦСК, содержащий гольмиевую форму цеолита типа Y [1]; остальные формы ЦСК по своей активности можно расположить в следующий ряд:  $ErHNaY > > PrHNaY > CeHNaY$  [1, 2]. Эти различия не коррелируют с изменением атомного веса РЗЭ или силового поля катиона. Возможно, они обусловлены различной степенью обмена и декатионирования цеолита, количеством остаточного натрия и различной локализацией катионов в цеолите.

С целью изучения влияния природы матрицы и способа приготовления гольмийсодержащих цеолитных катализаторов в настоящей работе нами получены и исследованы катализаторы, содержащие гольмиевую форму цеолита типа Y ( $HoNaY$ ,  $HoHNaY$ ) в матрицах активированных глин (с. Гумбри и с. Аскана) месторождений Грузинской ССР.

Катализаторы были приготовлены нижеописанными двумя способами.

1. Воздушно-сухая смесь из 20 % масс. цеолита в гольмиевой или в гольмийводородной форме и 80 % масс. активированных кислотой гумбрина (АГ) или асканита (АК) тщательно перемешивалась и далее смачивалась водой в количестве 3—4 мл на 1 г смеси. После образования тестообразной массы готовились таблетки путем вмазывания в цилиндрические отверстия матрицы из органического стекла или прессованием. После высушивания на воздухе были получены формованные катализаторы с размерами  $2 \times 2$  мм. Они сушились сперва в термостате до  $110^\circ$ , а затем прокаливались в печи до температуры  $500$ — $550^\circ$  в течение 3—4 часов.

Для приготовления гольмиевых форм цеолита был использован порошкообразный цеолит  $NaY$  (П—93) химический состав которого в % масс. следующий:  $SiO_2$  — 47,4;  $Al_2O_3$  — 18,5;  $Na_2O$  — 11,4;  $H_2O$  — 22,5, а молекулярная формула:



В указанный цеолит методом ионного обмена вводился катион гольмия путем его обработки 0,3 н раствором хлористого гольмия в течение получаса трехкратно; на 1 г цеолита было взято 6 мл указан-

ного раствора. Далее цеолит промывался дистиллированной водой отрицательной реакции на ионы хлора и сушился на воздухе. Гольмийводородная форма цеолита Y готовилась аналогичным образом из соответствующей водородной формы цеолита, предварительно полученной из NaY, путем ионного обмена с 1 н раствором хлористого аммония.

Активированный гумбрин и асканит были получены путем обработки природных глин 10%-ной серной кислотой при кипячении на водяной бане в течение 5 часов в условиях постоянного перемешивания, дальнейшей промывки и сушки на воздухе. При этом были получены кислые формы природных алюмосиликатов с их одновременным декаатионированием и деалюминированием.

Химический состав активированных гумбрин и асканита (в оксидной форме) после дегидратации приведен в таблице 1.

Таблица 1

Химический состав активированных глин

Образцы глин	Оксиды, % масс.							Мол. соотношение SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	
АГ	79,13	15,30	1,28	0,21	1,39	1,71	0,96	8,8
АК	76,40	20,17	1,08	—	0,27	1,06	0,95	6,4

II. Способ приготовления ЦСК заключался в следующем: воздушно-сухая смесь исходных NaY или HNaY цеолитов в количестве 20% масс и 80% масс. АГ или АК тщательно перемешивалась и далее обрабатывалась 0,3 н раствором хлорида гольмия, как описано выше, причем на 1 г смеси бралось 6 мл раствора. Таблетирование катализатора производилось вышеуказанным способом.

Гольмийсодержащий активированный гумбрин (HoAG) был получен методом ионного обмена, аналогично HoNaY. Для получения сравнительных данных были исследованы также каталитические свойства 20%-го NaY-содержащего катализатора — NaY/АГ и активированного гумбрин. Данные о содержании оксидов гольмия и остаточного натрия в катализаторах приводим ниже. Гольмийсодержащие цеолитные катализаторы в матрицах АГ и АК, приготовленные по I способу, содержали оксид гольмия в количестве 2,30 — 2,80% масс., а остаточный натрий — 0,54 — 0,80% масс. HoAG и гольмийсодержащие ЦСК в матрице АГ, приготовленные по II способу, содержали приблизительно такое же количество оксида гольмия — 2,83 — 2,92% масс.

Исходным сырьем служила эталонная керосино-газойлевая фракция грозненской нефти нафтенового основания с  $n_D^{20}$  — 1,4834;  $d_4^{20}$  — 0,8728 и следующим фракционным составом: н. к. — 240°; 10% — 259°, 50% — 295°, 90% — 342°, 98% — 348°.

Крекинг проводили в проточной атмосферной установке в условиях, описанных в работах [1, 2], согласно МРТУ—38—1—190—65.

Результаты крекинга представлены в таблице 2.

Как видно из экспериментальных данных, введение гольмия в АГ значительно повышает его крекирующие свойства. Индекс активности (выход бензина н. к. — 200°) возрастает от 5,9 (АГ) до 24,7 — 28,2 (HoAG). Промышленный аморфный стабилизированный алюмосиликат имеет индекс активности 27,8% при 450° и 0,72 ч<sup>-1</sup> [3]. Такой же индекс активности получен нами на HoAG в аналогичных условиях опыта (см. табл. 2), но на последнем выше как конверсия (53,7%), так и селективность по выходу жидких продуктов крекинга (н. к. — 240°),

Результаты крекинга керосино-газойлевой фракции на гольмийсодержащих катализаторах

Катализаторы	Температура, °С	Объёмная скорость, ч <sup>-1</sup>	Конверсия, % масс.	Выход продуктов реакции, % масс.			Выход фракций на исходн. сырье, % масс.		Селективность по крекингу, % масс.	
				жидкий катализат	газ	кокс	бензин н. к.—200°	фракция 200—240°	фракция н. к.—240°	газ
АГ	450	1,4	37,3	77,6	19,1	2,1	5,9	10,2	43,2	51,2
HoAg	450	0,7	53,7	82,8	11,3	4,4	27,6	10,4	70,8	21,0
"	450	1,4	44,3	87,1	7,8	3,2	24,7	8,6	75,2	17,6
"	475	0,7	58,4	80,4	13,0	4,7	28,2	12,5	69,7	22,3
"	475	1,4	48,7	83,7	10,9	4,2	26,1	7,5	69,0	22,4
"	500	1,4	54,0	82,0	12,0	4,7	28,3	9,0	69,1	22,2
NaY/Ag	450	1,4	63,4	81,6	8,7	6,5	31,3	16,9	76,0	13,7
HoNaY/Ag(I)	450	1,4	89,9	72,4	19,0	7,2	58,2	5,5	70,8	21,1
HoHNaY/Ag(I)	450	1,4	93,0	73,9	18,0	5,8	60,4	8,8	74,4	19,4
HoNaY/Ag(I)	450	1,4	80,2	73,3	17,2	6,9	50,5	5,6	70,0	21,5
после термпаровой обработки										
HoNaY/Ag(II)	450	0,7	91,6	71,4	20,4	8,0	54,5	8,7	69,0	22,3
"	450	1,4	89,7	74,6	16,1	6,4	56,8	10,4	74,9	18,0
"	475	1,4	91,1	65,8	23,1	8,4	55,5	4,1	65,4	25,4
"	475	1,8	83,6	72,1	20,2	5,8	49,8	7,8	68,9	24,2
HoHNaY/Ag(II)	450	1,4	92,6	75,2	16,0	6,6	57,2	12,8	75,6	17,3
HoNaY/AK(I)	450	1,4	79,5	82,5	8,3	6,8	58,6	5,8	81,0	10,4
HoHNaY/AK(I)	450	1,4	78,1	85,9	7,6	4,5	59,5	6,5	84,5	9,7

достигающая 71%. При введении в АГ и АК гольмийцеолитных компонентов  $\text{HoNaY}$ ,  $\text{HoHNaY}$  происходит дальнейшее резкое повышение как конверсии (до 90—93%), так и индекса активности катализаторов (до 60%). Катализатор  $\text{NaY/AG}$ , по сравнению с гольмийсодержащими значительно менее активен; конверсия равна 63,4%, а индекс активности почти вдвое ниже (31,3%).

В сравнимых условиях опытов ( $450^\circ$  и  $1,4 \text{ ч}^{-1}$ ) способ приготовления ЦСК почти не влияет на их каталитическую активность, наблюдается некоторое повышение индекса активности (до 60%) при введении гольмийводородной формы в ЦСК в матрицах АГ и АК, согласно 1 способу (см. табл. 2).

Влияние матрицы наиболее ярко выражено для катализаторов  $\text{HoNaY/AK}$  и  $\text{HoHNaY/AK}$ . Матрица из АК понижает (почти вдвое), газообразование при крекинге по сравнению с катализаторами  $\text{HoNaY/AG}$  и  $\text{HoHNaY/AG}$ . Вследствие этого уменьшается конверсия до 78—80%, повышается выход жидких продуктов катализа и значительно возрастает селективность по крекингу (до 81—85%). Этому способствует, по-видимому, более высокая степень декатионирования АК по сравнению с АГ (сумма остаточных щелочных и щелочно-земельных металлов равна 2,28%) и более низкое соотношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  — 6,4, тогда как в случае АГ они равны 4,06% и 8,8 соответственно. Крекинг-газы, полученные на указанных катализаторах, отличаются также по составу, как видно из таблицы 3.

Т а б л и ц а 3

Состав крекинг-газа и выходы углеводородов на исходное сырье

Катализаторы	Выход газа, % масс.	Состав газа, % масс.			Выход на исходное сырье, % масс.			Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>
		изо— $\text{C}_4\text{H}_{10}$	н— $\text{C}_4\text{H}_{10}$	$\Sigma$ $\text{C}_4\text{H}_8$	изо— $\text{C}_4\text{H}_{10}$	н— $\text{C}_4\text{H}_{10}$	$\Sigma \text{C}_4\text{H}_8$	
$\text{HoHNaY/AG}$ свежий	18,0	23,5	8,7	16,9	4,23	1,57	3,04	0,76
$\text{HoHNaY/AK}$ свежий	7,6	18,4	10,2	28,8	1,40	0,78	2,19	0,78
Цеокар—2 свежий	18,4	36,6	11,2	7,5	6,73	2,06	1,38	0,68
Цеокар—2 стабилизир.	13,0	36,2	11,3	12,5	5,71	1,47	1,68	0,68

Приведенные в табл. 3 данные, относящиеся к цеокар—2, взяты нами из работы [3] для сравнения.

Как видно из табл. 3, на  $\text{HoHNaY/AK}$  образуется значительно больше бутиленов — 28,8% и меньше изобутана — 18,4%, чем в случае  $\text{HoHNaY/AG}$ , на котором соответственно получено 16,9 и 23,5%. Сравнение этих данных с полученными на цеокар—2 приводит к заключению, что выход бутиленов на сырье в 1,6 и 2,2 раза выше, чем на гольмийсодержащих цеолитных катализаторах.

Как известно, за последние годы созданы и нашли широкое промышленное применение в каталитическом крекинге ЦСК, содержащие редкоземельные элементы (РЗЭ), что дало возможность значительно повысить выход бензина по сравнению с аморфным алюмосиликатным катализатором. Вместе с тем, применение ЦСК с РЗЭ привело к заметному снижению содержания газообразных олефиновых углеводо-



родов в крекинг-газах, широко используемых в различных процессах нефтехимического синтеза.

В разработанных нами катализаторах, содержащих  $\text{HoHNaY}$  в матрицах активированных природных алюмосиликатов с кислотными свойствами, достигается значительное повышение выхода бензина до 59—60% на сырье с одновременным увеличением содержания олефинов, в частности, тубиленов в газах крекинга и повышение насыпной плотности катализаторов (см. табл. 3).

Бензиновые фракции, полученные на гольмийцеолитсодержащих катализаторах, характеризуются насыщенной природой (содержание непредельных углеводородов — 0,4—2,1%). В крекинг-бензинах, полученных с применением катализатора  $\text{HoAG}$ , содержание непредельных углеводородов значительно выше (14,4—22,1%).

Ниже приводятся некоторые физико-химические показатели крекинг-бензина, полученного на  $\text{HoHNaY/AG}$  в условиях  $450^\circ$  и  $1,4 \text{ час}^{-1}$  объемной скорости. Фракционный состав: н. к. —  $38^\circ$ , 10% —  $61^\circ$ , 50% —  $112^\circ$ , 90% —  $174^\circ$ , 98% —  $194^\circ$ , к. к. —  $198^\circ$ ,  $d_4^{20}$  — 0,7382, йодное число — 4,4 г йода/100 г топлива (содержание непредельных — 1,9%), октановое число моторным методом без ТЭС — 79,5.

В заключение следует отметить, что разработанные нами гольмийсодержащие ЦСК в матрицах АГ и АҚ являются активными и селективными катализаторами крекинга, обеспечивающими высокий выход бензина с одновременным увеличением содержания бутиленов в газах крекинга.

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

Поступило 09.03.1983

ე. ბენაშვილი, მ. არაშიძე

კრეკინგის კოლმიუმის უმცველი ალუმოსილიკატური კატალიზატორები

რეზიუმე

დამუშავებულია კოლმიუმისა და კოლმიუმ-წყალბადური ფორმის Y ტიპის ახალი ცეოლითმემცველი კატალიზატორები მქავათი გააქტივებული გუმბრინის და ასკანტის მატრიცებში. აღნიშნული კატალიზატორები შეიცავენ 2,83—2,92% კოლმიუმის ოქსიდს. შესწავლილია მათი აქტივობა გროზნოს ეთალონური ნავთ-გაზოილის ფრაქციის კრეკინგის რეაქციაში  $450\text{—}475^\circ\text{-ზე}$  და  $0,7\text{—}1,4 \text{ სთ}^{-1}$  მოცულობითი სიჩქარის პირობებში, ნედლეულის კატალიზატორთან 1:3 ფარდობის დროს.

აღნიშნულ ცეოლითმემცველ კატალიზატორებს ახასიათებთ მაღალი მაკრეკირებელი თვისებები. ისინი უზრუნველყოფენ ერთდროულად ბენზინის  $\text{C}_5\text{—}200^\circ$  გამოსავლიანობის გაზრდას 59—60%-დე და ბუთილენების რაოდენობის ზრდას აირში — 16,9—28,8%-დე, ხოლო გამოსავალ ნედლეულზე გადათვლით — 2,19 და 3,04%-დე, რაც 1,6 და 2,2-ჯერ მეტია, ვიდრე სამრეწველო კატალიზატორის ცეოკარ-2-ის შემთხვევაშია მიღებული.

კრეკინგ-ბენზინი ხასიათდება ნაჯერი ბუნებით (უნაჯერი ნახშირწყალბადების შემცველობა — 1,9%) და მაღალი ოქტანური რიცხვი — 79,5, რომელიც განსაზღვრულია მოტორული მეთოდით ანტიდეტონატორის დანამატის

გარეშე. სელექტურობა თხევადი პროდუქტების (დ. დ. —2240°-ე) გამოსავლიანობის მიმართ შეადგენს 81—85%-ს ჰოლმიუმის ცეოლითშემცველ კატალიზატორის შემთხვევაში, რომლის მატრიცას გააქტივებული ასკანიტი წარმოადგენს.

E. M. BENASHVILI, M. L. ARESHIDZE

## HOLMIUM CONTAINING ALUMINOSILICATE CATALYSTS OF CRACKING

### Summary

Zeolite containing catalysts of cracking were prepared on the basis of the Type Y zeolite in the holmium and holmium hydrogen forms in matrices of gumbrin and askanite (clays from the deposits in the Georgian SSR) activated by an acid. These catalysts contain holmium oxides in the amount of 2.83—2.92 wt%.

The cracking of the reference substance of kerosene gas oil fraction of Grozny naphthenic oil was carried out at 450 and 475°, with the bulk speed of 0.7 and 1.4 hour<sup>-1</sup>, the ratio of the raw material to the catalyst was 1:3.

The above mentioned holmium zeolite catalysts are characterized by good cracking properties, they provide high yield of benzene 59—60%, with a simultaneous increase in content of butylenes in the cracking gases to 16.9 and 28.8wt%, recalculated to the starting raw material that gives 2.19 and 3.04% (1.6 and 2.2 times more than that obtained in the presence of the catalyst zeokar-2).

The obtained cracking benzene is of saturated nature (the content of unsaturated hydrocarbons is 1.9 wt%), it has a high octane number—79.5, the latter determined by a motor method without adding of an antiknock compound. The selectivity of the yield of cracking liquid products in the presence of holmium containing catalyst in the activated askanite matrix (starting point of boiling—240°) is 81—85%.

### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Бенашвили Е. М., Арешидзе М. Л. Сообщения АН ГССР, 1977, 87, № 2, 361.
2. Бенашвили Е. М., Арешидзе М. Л. Сообщения АН ГССР, 1980, 97, № 3, 641.
3. Мирский Я. В., Иванова Л. В., Зельцер Я. Н. и др. Цеолиты и цеолит-содержащие катализаторы, часть I, вып. 27, 1974, 122.

УДК 622.798 : 620.17 : 621.745.4

ბ. ვ. გონგაძე, გ. ა. ლომთაიძე, ა. ს. ტარუგაშვილი, ო. შ. მიკაძე

### ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БРИКЕТОВ МОНОШИХТ, СОДЕРЖАЩИХ ЧУГУННУЮ СТРУЖКУ

Расширение сырьевой базы литейного производства и использование отходов металлообрабатывающей промышленности имеют большое народно-хозяйственное значение. Экономически весьма эффективным является применение брикетов чугунной стружки с восстановителем для выплавки литейного чугуна в вагранке [1]. С целью дальнейшего улучшения технико-экономических показателей плавки нами предлагается использовать в вагранке брикеты моношихты, содержащие кроме чугунной стружки и восстановителя железорудный концентрат и известняк.

В настоящей работе поставлена задача установления оптимальных технологических параметров брикетирования на основе изучения физико-механических свойств изготовленных в разных условиях брикетов моношихт.

В качестве шихтовых компонентов использовали дашкесанский железорудный концентрат крупностью менее 0,2 мм, концентрат ткибульского каменного угля, известняк — крупностью 0 ÷ 3 мм и стружку литейного чугуна крупностью 3 ÷ 5 мм. Соотношение компонентов моношихт приводится в таблице 1.

Таблица 1

Соотношение компонентов моношихт

Наименование материала	Состав брикетов моношихты, %		
	Вариант I	Вариант II	Вариант III
Концентрат дашкесанской железной руды	30,0	30,0	30,0
Концентрат ткибульского каменного угля	35,0	30,0	25,0
Стружка литейного чугуна	25,0	30,0	35,0
Известняк	10,0	10,0	10,0

Брикеты моношихт указанных составов готовили на лабораторном прессе. Брикетирование проводили с применением в качестве связующего сульфитно-дрожжевой бражки (СДБ) плотностью 1200 кг/м<sup>3</sup>. Испытания проводили после трехдневной сушки брикетов на воздухе.

Прочность на раздавливание определяли на испытательном прессе УММ—5.

Прочность на сбрасывание определяли четырехкратным сбрасыванием навески брикетов на стальную плиту с высоты 2 м, с последующим рассевом на сите с диаметром отверстий 10 мм. Показателем

оценки прочности брикетов на сбрасывание служил выход фракций + 10 мм в процентах от первоначальной навески.

Истираемость определяли на аппарате Линдера по выходу фракций + 10 мм и фракций 10—1 мм.

Известно, что с повышением давления прессования прочность брикетов растет. Причем характер его влияния на прочность брикетов неоднозначен [2—4].

В наших опытах влияние давления прессования на прочность брикетов исследовали для брикетов I и III вариантов состава. Количество СДБ брали 6% от веса шихтовой смеси и не меняли. Полученные брикеты испытывали на раздавливание и сбрасывание. Результаты этих испытаний, приведенные на рис. 1, показывают, что с увеличением давления прессования прочность брикетов на раздавливание растет почти прямолинейно. Вместе с тем растет и прочность брикетов на сбрасывание. Однако брикеты изготовленные при давлении прессования 200 кгс/см<sup>2</sup>, вполне прочны, и в дальнейшем брикетирование проводили при этом давлении. Из рисунка 1 также видно, что с увеличением количества чугушной стружки в брикетах их прочность растет. Поло-

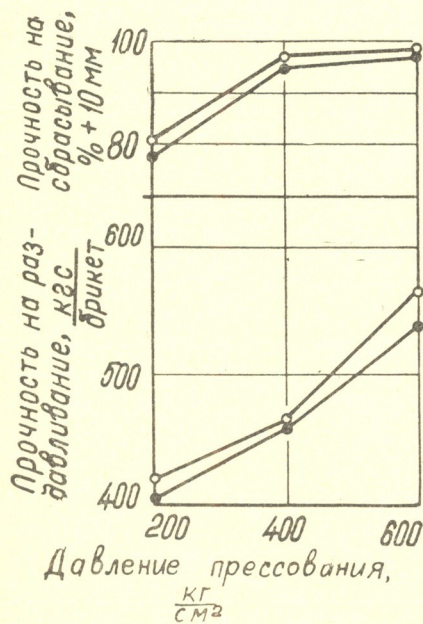


Рис. 1. Влияние давления прессования на показатели прочности брикетов моношихт. ● — I вариант; ○ — III вариант

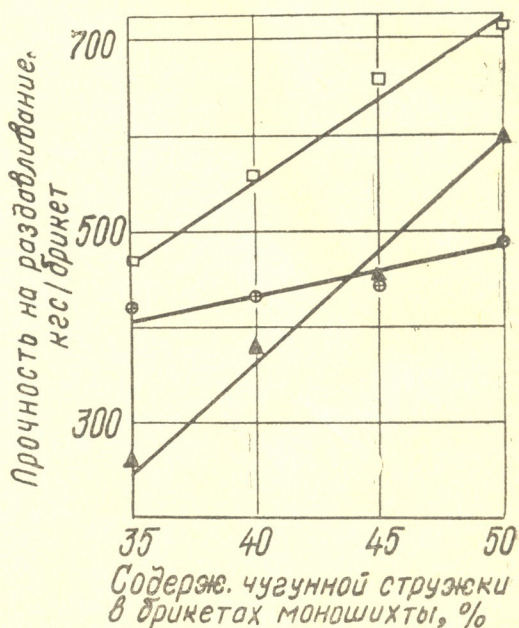


Рис. 2. Влияние количества чугушной стружки в брикетах моношихт на сопротивление раздавливанию. Давление прессования 200 кгс/см<sup>2</sup>: ▲ — дробленая стружка, ⊗ — недробленая стружка. Давление прессования 400 кгс/см<sup>2</sup>. □ — недробленая стружка

жительное влияние чугушной стружки подтверждается также тем, что брикеты моношихты из тех же материалов, не содержащие стружку, в два раза менее прочны [5].

Увеличение механической прочности брикетов при повышенном количестве чугушной стружки подтверждено опытами следующей серии, в которой одновременно изучалось также влияние крупности стружки. В этих брикетах меняли количество руды и стружки, а уголь и известняк соответственно брали 25% и 10%. Результаты этих исследований, представленные на рис. 2 и рис. 3, показывают, что с увеличением ко-



личества стружки в брикетах моношихты прочность брикетов на раздавливание и сбрасывание растет. Дробление стружки не повышает прочностные показатели брикетов моношихты.

Результаты исследования брикетов на истираемость приведены на рис. 4. Из данных этого рисунка видно, что с увеличением количества стружки в брикетах растет выход фракции + 10 мм, а фракции 10 —

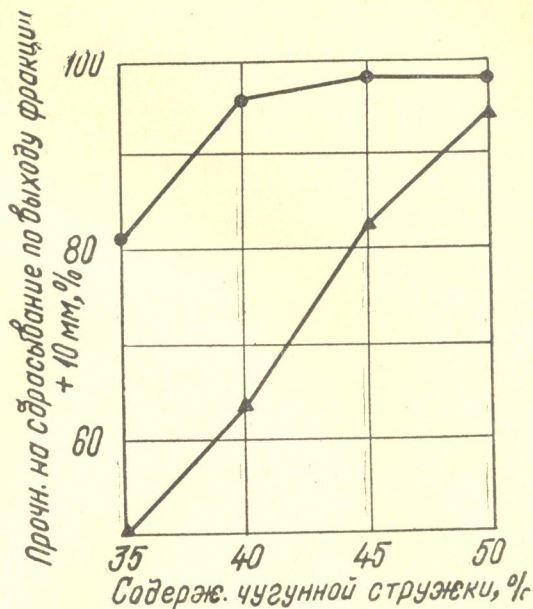


Рис. 3. Зависимость между прочностью и содержанием чугуной стружки в брикетах моношихты. ▲ — дробленная стружка. ● — недробленная стружка.

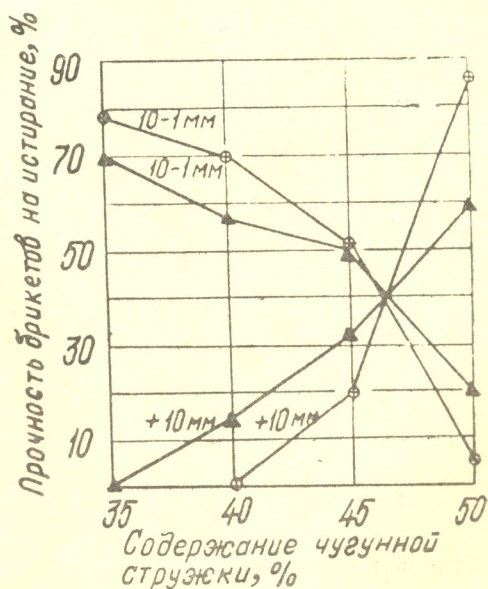


Рис. 4. Влияние чугуной стружки на истираемость брикетов моношихты. ▲ — дробленная стружка. ⊕ — недробленная стружка

1 мм снижаются. При этом брикеты с недробленной стружкой имеют лучшую стойкость, чем брикеты с дробленной стружкой.

Поскольку измельчение стружки не улучшает прочностные показатели брикетов моношихты, то мы в дальнейшем отказались от ее дробления. Это значительно упрощает технологическую схему брикетирования и затраты на производство брикетов.

При исследовании процесса прессования изучали также влияние количества добавок связующего вещества на прочностные показатели брикетов моношихты. Прессование проводили при давлении 200 кгс/см<sup>2</sup>. Результаты исследования представлены на рис. 5. Из этого рисунка видно, что с увеличением количества связующего — водного раствора сульфит-дрожжевой бражки (СДБ) — прочность брикетов на раздавливание сначала растет, а затем уменьшается. Прочность на сбрасывание постоянно растет. Как и ранее, брикеты III варианта имеют большую прочность по сравнению с брикетами I варианта. Это еще раз подтверждает положительное влияние добавок стружки на прочность брикетов. Полученные нами результаты о влиянии СДБ можно объяснить следующим образом. При увеличении количества СДБ шихта переувлажняется, становится пластичной и мягкой. Такие брикеты не выдерживают большую нагрузку на раздавливание. Экстремальный характер влияния влажности шихты на прочность брикетов известен также из литературы [6]. Поэтому полученные нами результаты не вызывают сомнения. Что же касается прочности на сбрасывание, то в этом случае брикеты, благодаря повышенной пластичности при сбрасывании, сплюсчиваются, мало разрушаются и имеют большой выход фракции + 10 мм.

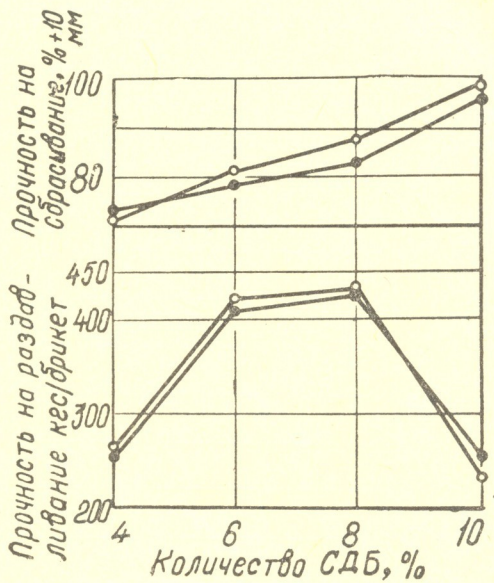


Рис. 5. Влияние количества связующего на прочностные показатели брикетов моношихты.

● — I вариант; ○ — III вариант

При переработке в вагранке брикетов моношихты находящиеся в них окислы железа будут восстанавливаться твердым углеродом каменного угля, а также продуктами его деструкции. Брикеты должны обладать хорошей газопроницаемостью. В противном случае в результате расклинивающего воздействия газов, содержащихся внутри брикетов, произойдет их разрушение. Поэтому представляет

интерес изучение газопроницаемости брикетов моношихт. Для определения этого показателя использовали установку, на которой изучается газопроницаемость литейных смесей. Результаты исследования представлены на рис. 6. Из этого рисунка видно, что с увеличением содержания стружки в брикетах моношихт коэффициент газопроницаемости уменьшается. Однако для исследованных брикетов газопроницаемость достаточно высокая.

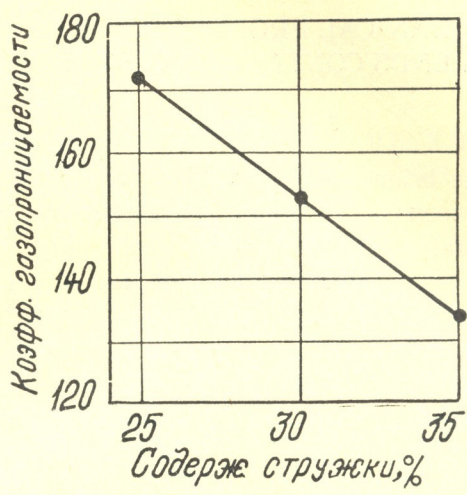


Рис. 6. Влияние содержания чугуной стружки на коэффициент газопроницаемости брикетов моношихт

На основе всего вышесказанного заключаем, что брикеты моношихт изготовленных нами составов по своим физико-механическим свойствам вполне пригодны для переработки в вагранке. В качестве оптимальных параметров брикетирования предлагается давление прессования 200 кгс/см<sup>2</sup> и количество связующего 6—8% от веса шихты. Чугунная стружка должна быть недробленной фракции 3—5 мм.

Грузинский политехнический институт им. В. И. Ленина

Поступило 27.12.1982

ბ. ლონდაძე, ბ. ლომთათიძე, ა. ტარულავილი, ო. მიქაძე

თუჯის ბურბუშელის უმცველი მონოკაზმის ბრიკეტების ფიზიკურ-მექანიკური თვისებები

რეზიუმე

შესწავლილია მონოკაზმის ბრიკეტების ფიზიკურ-მექანიკური თვისებებზე დაბრიკეტების პარამეტრების გავლენა. დაბრიკეტების წნევისა და ბრიკეტებში თუჯის ბურბუშელის რაოდენობის გაზრდით ბრიკეტების სიმტკიცე გაჭყლებას, ჩამოგდებზე და ხეხვაზე იზრდება. შემკვრელი ნივთიერების რაოდენობის გაზრდა ექსტრემალურ გავლენას ახდენს ბრიკეტების სიმტკიცეზე გაჭყლების მიმართ. რეკომენდებულია დაბრიკეტების შემდეგი პარამეტრები: წნევა—

200 კგ/სმ<sup>2</sup>, შემკვრელის რაოდენობა — 6—8 %, თუჯის ბურბუშელის ზომა 3—5 მმ. ამ პარამეტრების შესაბამისად დამზადებული მონოკაზმის ბრიკეტები ვარგისია ბოვში გადასამუშავებლად.

B. V. GONGADZE, G. A. LOMTATIDZE, A. S. TARUGASHVILI,  
O. Sh. MIKADZE

## PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES OF BRIQUETTES OF MONOBLENDS CONTAINING CAST-IRON CHIPS

### Summary

The effect of the briquetting parameters on physico-mechanical properties of briquettes of monoblends containing Dashkesan iron ore concentrate, Tkibuli coal concentrate, limestone and foundry pig iron chips has been studied, briquettes were prepared with the use of a binder sulphite-yeast mash (SYM) of the density of 1200 kg/m<sup>3</sup>. It has been found that when the pressure of moulding is increased, crushing and dumping resistances of briquettes are increased. When the fraction of cast-iron chips in briquettes of monoblends is increased, crushing, dumping and abrasion resistances are increased. An increase in the binder amounts increases dumping resistance and has an extreme effect on crushing resistance. Crushing of cast-iron chips does not improve the strength indices of briquettes. Gas permeability of briquettes decreases with increasing amount of cast-iron chips, it remains, however, rather high for the cupola process. The following optimum briquetting parameters have been found: pressing pressure 200 kgF/cm<sup>2</sup>, the amount of the binder (SYM) 6—8 %, the use of not crushed cast-iron chips.

The briquettes of monoblends prepared with these parameters are quite good for reprocessing in cupola.

### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Башкин Н. Я., Шафранский В. К. Эффективность замены чугунного лома в металлошихте вагранок брикетами с восстановителем, изд. Воронежского университета, Воронеж, 1970, 144.
2. Хвичия А. Т., Тавзарашвили Т. Ш., Ломтатидзе Г. А., Капанадзе З. П., Твалавадзе И. М., Хасиев Т. С. Техническая информация ГРУЗНИИНТИ, Металлургия, 1972, 19.
3. Хвичия А. Т., Капанадзе З. П., Мазмишвили С. М., Джибути Н. М., Хасиев Т. С. Научные труды ГПИ им. В. И. Ленина, Металлургия, 1973, 2 (158), 38.
4. Капанадзе З. П., Ломсадзе Г. И., Гноргобиани Т. А., Мдивანი Л. С., Хвичия А. Т., Папава Г. К., Джанишвили Ш. И. Научные труды ГПИ им. В. И. Ленина. Металлургия черных металлов, 1979, 6 (216), 9.
5. Ломтатидзе Г. А., Твалавадзе И. М., Самхарадзе С. Г., Таругашвили А. С., Микадзе О. Ш. Тезисы докладов XIX Республиканской научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава ГПИ им. В. И. Ленина и работников производства, 1975, ч. II, 86.
6. Крохин В. Н. Брикетирование углей, М., изд. «Недра», 1974, 150.



## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 543.214 × 546.57 × 669.223

Г. Б. ШАХТАХТИНСКИЙ, Э. А. ТЕЙМУРОВА, А. А. АЛЕКПЕРОВА,  
Г. А. ШАКАРОВ

### ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРЕБРА В СВИНЦОВОМ КОНЦЕНТРАТЕ

Определение серебра в полиметаллических рудах является одной из сложных задач химического анализа. Для этой цели чаще всего используют различные варианты экстракционно-фотометрических методов с применением органических реагентов.

Среди многочисленных органических реагентов, используемых для извлечения серебра с последующим его фотометрическим определением, наиболее характерными являются дитизон, диэтилдитиокарбаминат меди и тиурамат меди [1]. Однако они не обладают достаточной селективностью: его определению мешают многие элементы — медь, свинец, цинк, кадмий, золото, железо, сурьма, ртуть, висмут, платиновые металлы, свободная азотная кислота, в связи с чем возникает необходимость либо в использовании малодоступных маскирующих веществ, либо в предварительном отделении серебра. Кроме того, неустойчивость разбавленных растворов дитизона в четыреххлористом углероде и высокая чувствительность ко всяким незначительным загрязнениям реактивов и к температуре воздуха в рабочем помещении резко ограничивают его применение в условиях производственных лабораторий.

Все указанные недостатки известных методом побудили нас разработать новый экстракционно-фотометрический метод определения серебра в свинцовом концентрате полиметаллических руд, чему посвящена настоящая работа.

Метод основан на свойстве монотионафтовых кислот  $[R-(CO)SH]$ , где  $R = C_{12}H_{23}$ ] образовывать с серебром хорошо растворимые в органических растворителях и обладающие интенсивной окраской соединения. Условия образования экстрагируемого комплекса серебра с монотионафтовыми кислотами и его спектрофотометрические характеристики приведены в работе [2].

Монотионафтоновые кислоты экстрагируют серебро в широком интервале концентраций водородных ионов — от pH 8 до 10N  $H_2SO_4$  или 6N  $HNO_3$ , что позволяет осуществить количественное определение серебра непосредственным фотометрированием экстракта.

Анализируемый свинцовый концентрат имел следующий средний химический состав в (%): Pb = 41,48; Zn = 6,47; Cu = 1,78; Fe = 18,4; S = 27,95;  $SiO_2$  = 1,4; Sb = 0,06; As = 0,08; Ca = 0,02; Al = 0,01; Cd = 0,03; Bi = 0,1; Co = 0,003; V = 0,006; Ti = 0,002; Ni < 0,0001; Sn = 0,005; Ga < 0,001; Mg = 0,01; Mn = 0,005; Zr < 0,001; Te — следы, Au — следы.

**Ход анализа.** Навеску 0,20—0,50 г измельченного концентрата обрабатывают 10 мл разбавленной (1:1) азотной кислоты при кипячении до полного растворения. Полученный раствор с 4—5 мл пергидроля выпаривают досуха, охлаждают, прибавляют 50—60 мл воды, кипятят 2—3 мин до полного переведения в раствор всех растворимых

сульфатов. Сульфаты свинца, кальция и окись кремния, плохо растворимые в воде, выпадают в осадок. После охлаждения раствора и отстаивания нерастворимый осадок отфильтровывают через плотный фильтр с фильтробумажной массой. Осадок на фильтре промывают вначале 2 раза холодной водой, подкисленной серной кислотой, а затем — чистой водой до отрицательной реакции на ион  $\text{SO}_4^{2-}$ . Далее фильтрат упаривают до 10 мл, прибавляют 8—10 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и упаривают раствор до обильного выделения густых белых паров серного ангидрида. Эту операцию повторяют до полного удаления азотной кислоты. Сухой остаток после охлаждения растворяют в 15—20 мл 2N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , переносят в мерную колбу на 100 мл и доводят объем до метки добавлением кислоты той же концентрации. Аликвотную часть полученного раствора (50 мл) переносят в делительную воронку, добавляют 1 мл 0,1 M раствора монотионафтенной кислоты (ТНК) в  $\text{CCl}_4$ , 4 мл  $\text{CCl}_4$ , встряхивают содержимое в течение одной минуты. После расслаивания фаз экстракт фильтруют через сухой бумажный фильтр в кювету с толщиной слоя 1 см и измеряют его оптическую плотность на фотоколориметре ФЭК—56 с использованием синего светофильтра. Раствором сравнения служит 0,02 M раствор ТНК в  $\text{CCl}_4$ . Содержание серебра находят по калибровочному графику, построенному аналогичным способом, который прямолинеен в пределах концентраций от 0,05 до 1 мг серебра в 5 мл экстракта.

Ранее было установлено, что проведение экстракции из кислого раствора при 2N концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в конечном объеме способствует устранению мешающего влияния меди [2]. Другие металлы, за исключением палладия, золота и теллура, не мешают определению серебра. Палладий в исследуемом концентрате отсутствует, а золото и теллур присутствуют в количествах ( $< 10^{-6}\%$ ), не укладываемых в предел измерений при определении этих элементов предложенным методом и поэтому не мешают определению серебра.

Математическая обработка полученных результатов свидетельствует о хорошей воспроизводимости и точности тионафтенатного метода определения серебра в свинцовом концентрате (табл. 1). Относительная ошибка метода не превышает 4%.

Таблица 1

Точность и воспроизводимость результатов тионафтенатного метода определения серебра в свинцовом концентрате

$x$	$x_0$	$\lambda$	$\frac{\Sigma\lambda}{n}$	$\bar{x}$	$d$	$d^2$	$S_{\bar{x}}$	$\epsilon_a$	$d = \bar{x} \pm \epsilon_a$
0,200	0,2040	0	0,004	0,208	-0,008	64.10 <sup>-6</sup>	0,0245	0,00775	0,20025 ÷ ÷ 0,21575
0,220		+0,02			+0,012	144.10 <sup>-6</sup>			
0,200		0			-0,008	64.10 <sup>-6</sup>			
0,180		-0,02			-0,028	784.10 <sup>-6</sup>			
0,220		+0,02			+0,012	144.10 <sup>-6</sup>			
					$\Sigma d = 0,028 \approx 0$	$\Sigma d^2 = 12.10^{-4}$			

Для установления содержания серебра в исследуемом концентрате наряду с экстракционно-фотометрическим методом с использованием тионафтенных кислот были использованы различные физико-химические (спектральный, атомно-абсорбционный [3]) методы анализа. Полученные результаты представлены в таблице 2.

Из данных таблицы 2 видно, что имеет место вполне удовлетворительное совпадение результатов определения серебра в различных образцах свинцового концентрата спектральным, атомно-абсорбционным и тионафтенатными методами анализа. Отметим, что колебания в со-

Результаты определения серебра в свинцовом концентрате различными методами

№№ образцов	Спектральный метод, г/т	Атомно-абсорбционный метод, г/т	Тионафтенатный метод, г/т
1	300	480	400
2	400	545	485
3	700	785	680
4	900	940	1130
5	1000	1275	1250

დრჟანიი სერებრა, ობნარუჟენნიე ვიშეპერეჩისლენნიე მეთოდანი, სვიაზანი, პო-ვიდომო, ს სრავნომერნიმ რასპრედელენიემ სერებრა ვ სვინცოვომ კონცენტრატე, ჭო ბლო დოკაზანო მინერალოგიკესკიმ ისსლედო-ვანიემ სოთხვესთვუიჟიხ ობრაცოვ მიკროსკოპიკესკიმ ი მიკრორენტგენო-სპექტრალნიმ მეთოდანი ანალიზა.

Институт неорганической и физической химии АН Азерб.ССР

Поступило 13.03.1983

ბ. შახტახტინსკი, ე. თეიმუროვა, ა. ალექპეროვა, გ. შაკაროვი

ტყვიის კონცენტრატში ვერცხლის განსაზღვრის ექსტრაქციულ-ფოტომეტრული მეთოდი

რ ე ზ ი უ მ ე

შემუშავებულია ვერცხლის განსაზღვრის ექსტრაქციულ-ფოტომეტრული მეთოდი მონოთიონაფტენის მჟავას საშუალებით პოლიმეტალური მადნების ტყვიის კონცენტრატში.

შედარებულია ვერცხლის განსაზღვრის თიონაფტენატური, სპექტრული, ატომურ-აბსორბციული, მიკროსკოპული და მიკრორენტგენოსპექტრული მეთოდები.

შემოთავაზებული მეთოდის საშუალებით დადგენილია, რომ ვერცხლის შემცველობა ტყვიის კონცენტრატში შეადგენს 400–1250 გ/ტ.

მეთოდის ცდომილება არ აღემატება 4 %-ს.

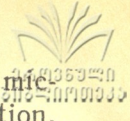
მეთოდი გამოირჩევა ექსპრესულობით, მაღალი სელექტურობით და სიზუსტით.

T. V. SHAKHTAKHTINSKIY, E. A. TEIMUROVA, A. A. ALEKPEROVA  
G. A. SHAKAROV

EXTRACTIVE-PHOTOMETRIC METHOD FOR THE DETERMINATION OF SILVER IN A LEAD CONCENTRATE

Summary

Extractive-photometric method has been developed for the determination of silver in a lead concentrate of polymetallic ores using monothionaphthenic acid.



The results of the thionaphthenate, spectral, atomic-absorption, microscopical and micro X-ray spectral methods, used for silver determination, are compared.

It has been found using the suggested method that silver content in a lead concentrate varies within 400-1250g/t. The error of this method is not higher than 4%.

The method is characterized by the express behaviour, high selectivity, accuracy and good reproductability of the results.

ԼՈՒՅՆՆԵՐՈՒՄ — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Лисицына, Д. Н. Щербаков Д. П. ЖАХ, т. XXVIII; вып. 6, 1178, 1973 .
2. Алекперова А. А., Алекперов Р. А., Золотов Ю. А. ЖАХ, 1970, т. XXV, вып. 12, 2283.
3. Н. Л. Фишнева. Труды ЦНИТРИ, 1972, вып. 102, 178.



УДК 547.914.4 : 663.262

Т. И. МАЯКОВА, В. Л. САЛЕНКО, Н. Г. МАМАРДАШВИЛИ,  
В. Н. СИДЕЛЬНИКОВ, В. А. ПЕНТЕГОВА, Л. А. МУДЖИРИ,  
В. Г. ЛЕОНТЬЕВА

## ОСНОВНЫЕ ТРИТЕРПЕНОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ДРОЖЖЕВОЙ БИОМАССЫ ВИНА

Винодельческая промышленность неизбежно связана с накоплением значительных количеств отходов, в частности, дрожжевой биомассы вина, не находящихся большей частью экономически выгодных способов их утилизации. Возможность создания способов получения ценных биологически активных веществ на основе переработки этого отхода обуславливает необходимость изучения его химического состава.

Ранее нами было установлено, что липидная фракция дрожжевого осадка содержит алифатические углеводороды, алкилферулаты и сложные эфиры высших насыщенных спиртов и стеринов [1]. В настоящем сообщении приведены сведения по исследованию тритерпеновых соединений неомыляемой части (НЧ) гексанового экстракта дрожжевой биомассы вина, производимого из винограда сорта «Ркацители». Омыление экстракта проводили согласно общепринятой методике [2], при этом выход НЧ составил 17,7% от исходного экстракта. Фракция тритерпеновых спиртов была выделена из суммы неомыляемых компонентов методом адсорбционной колоночной хроматографии на силикагеле с применением в качестве элюента системы растворителей петролейный эфир — диэтиловый эфир. Контроль за выделением осуществлялся с помощью ТСХ на силуфол; обнаруживающий реагент — конц.  $H_2SO_4$ . Для повышения эффективности разделения ацетилованные фракции диметилстеринов (ДиМеСТ) и метилстеринов (МеСТ) хроматографировали на колонках с силикагелем, импрегнированным нитратом серебра, при элюировании вышеприведенной смесью растворителей. При этом в ацетилованной фракции ДиМеСТ обнаружены ацетаты  $\beta$ -амирина (1), ланостерина (2), циклоартена (3) и циклоартанола (4). Во фракции МеСТ установлено содержание ацетатов цитрастадиенола (5) и обтузифолиола (6). Для веществ (1) и (2), являющихся доминирующими во фракции ДиМеСТ, и выделенных в индивидуальном виде, записаны ЯМР и хромато-масс-спектры и определены точки плавления ( $240-241^\circ$  и  $130-132^\circ$  для (1) и (2) соответственно). Соединения (3) — (6) идентифицированы на основании данных хромато-масс-спектрометрии (ХМС) сравнением со спектрами аутентичных образцов и приведенными в литературе ((4) [3] и (6) [4]). Следует отметить значительное содержание ланостерина в тритерпеновой фракции исследуемого экстракта. Как правило, он редко встречается в объектах растительного происхождения. Помимо названных соединений среди тритерпеновых спиртов обнаружено еще семь веществ, установление строения которых продолжается.

Температуры плавления выделенных веществ определены на століке Кофлера. ПМР-спектры записаны на приборе LX — 200 (200 МГц)



для растворов в дейтерохлороформе, внутренний эталон — ТМС. ХМС-анализ и идентификация компонентов в смесях проведены на приборе LKB — 2091, система обработки — 2130. Колонка стеклянная капиллярная — 35 м × 0,25 мм, неподвижная фаза — SE-130. Энергия ионизирующих электронов — 70 eV. За время выхода разделенных веществ анализируемых фракций в ЭВМ вводилось порядка десяти спектров на каждое вещество.

Таким образом, из неомыляемой части гексанового экстракта дрожжевой биомассы вина выделено шесть соединений: β-амирин, ланостерин, циклоартеanol, циклоартанол, цитростадиенол и обтузифолиол. Из них первое относится к пентациклическим тритерпеновым спиртам, остальные представляют собой тетрациклические тритерпенолы.

Новосибирский институт органической химии СО АН СССР

НИИ садоводства, виноградарства и виноделия Госкомсельхозпроизводства ГССР

Поступило 11.11.1983

ბ. მანიაკოვა, ვ. სალენკო, ნ. მამარდაშვილი, ვ. სიდელნიკოვი, ვ. პენტეგოვა, ლ. მუჯირი, ვ. ლეონტიევა

**ღვინის საფუვრების ბიომასის ძირითადი ტრიტერპენული ნაერთები**

რეზიუმე

ღვინის საფუვრების ბიომასის ჰექსანის ექსტრაქტის შეუსაბნავი ნაწილიდან გამოყოფილი და იდენტიფიცირებულია ტრიტერპენული ნაერთები.

ტრიტერპენული სპირტები გამოყოფილია შეუსაბნავი კომპონენტების ჯამიდან ქრომატოგრაფიის მეთოდით.

სამუშაოში გამოყენებულია თხელფენოვანი ქრომატოგრაფია, ქრომატომასს-სპექტროსკოპია, ბმრ-სპექტროსკოპია.

საერთო ჯამში ღვინის საფუვრების ბიომასიდან გამოყოფილი და იდენტიფიცირებულია 6-ტრიტერპენოიდული ნაერთი: 1. β-ამირინი, 2. ლანოსტერინი, 3. ციკლოარტენოლი, 4. ციკლოარტანოლი, 5. ციტროსტადიენოლი და 6. ობტუზიფოლიოლი.

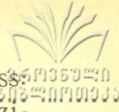
T. I. MAYAKOVA, V. L. SALENKO, N. G. MAMARDASHVILI, V. N. SIDELNIKOV, V. A. PENTEGOVA, L. A. MUDZHIRI, V. G. LEONTIEVA

**THE PRINCIPAL TRITERPENE COMPOUNDS OF VINOUS-YEAST BIOMASS**

Summary

The work presents data on the isolation and identification of triterpene compounds contained in non-saponifying part of hexan extract of vinous-yeast biomass, produced from the grapes of „Rkatsiteli“ sort.

In the process of work thin-layer chromatography, chromato-mass-spectroscopy, NMR were used.



The following combinations were isolated from vinous-yeast biomass:  $\beta$ -amirin, lanosterin, cycloartenol, cycloartanol, cytrostadienol and obtuzioliol.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Алхазашвили Г. Г., Леонтьева В. Г., Қалатозишвили Е. Н., Маякова Т. И., Муджири Л. А., Семенов А. А., Витковский В. Ю. Химия природных соединений, 1983, № 4, 536.
2. Halditch T., Williams P. The Chemical Constitution of Natural Fats, 4ed Chapman Hall, London (1964).
3. Iton T., Tamura T., Matsumoto T. Phytochemistry, 16, 1723 (1977).
4. Iton T., Ishii H., Tamura T. Matsumoto T. Phytochemistry, 17 71 (1979)

УДК 543.062

Е. Д. ОЗИАШВИЛИ, К. Е. ЭСАКИЯ, Л. А. САРАДЖИШВИЛИ

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ БОРА В СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ

$CdO$ ,  $MgO$ ,  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $B_2O_3$

При анализе сплавов  $CdO - MgO - ZrO_2 - Al_2O_3 - B_2O_3$  возникает задача определения бора в присутствии  $Cd(II)$ ,  $Zr(IV)$ ,  $Mg(II)$ ,  $Al(III)$ . При этом соотношение компонентов в сплавах может меняться (сумма металлических составляющих в пределах 85—99, 98%, бор — 15—0,02% соответственно).

В литературе для определения макроколичеств бора (выше 0,1%) рекомендуются титриметрические методы [1]. Но поскольку алкалиметрическому титрованию бора мешает присутствие катионов легкогидролизующихся солей, необходимо их предварительное устранение [2—5] пирогидролизом [6], маскированием [7], ионообменной хроматографией [8—12].

Для отделения катионов от бора нами был выбран метод ионообменной хроматографии.

Однако в литературе отсутствуют данные по отделению борной кислоты от ионов кадмия и магния в присутствии большого количества (15-кратного количества) ионов калия методом ионообменной хроматографии. (Большое количество калия в анализируемый раствор попадает с пересульфатом калия, используемым в качестве плавня при подготовке образцов для анализа).

С целью подбора оптимальных условий отделения бора от ионов кадмия и магния в присутствии ионов калия были изучены процессы сорбции их на катионите КУ—2 × 8, КУ—2 × 20, КРС—12 в  $H^+$ -форме.

Все эксперименты проводились в динамических условиях, диаметр колонки — 13 мм, величина зерен катионитов 0,25—0,5 мм. Фильтраты непрерывно собирались фракциями по 25 мл, которые анализировались на содержание  $Cd(II)$  или  $Mg(II)$  комплексонометрическим методом. Скорость потока варьировалась в пределах 0,5—3 мл/мин, в модельных смесях, приготовленных из  $Cd(NO_3)_2$ ,  $KCl$ ,  $MgCl_2$  и борной кислоты марки х. ч. или ос. ч, концентрация кадмия (II) составляла — 0,036 г/мл, магния (II) — 0,024 г/мл, калия (I) — 0,36 г/мл, борной кислоты — 0,03 г/мл, нормальность раствора — 0,25 н по серной кислоте.

Результаты экспериментов показали, что исследуемые катиониты по эффективности сорбции указанных катионов можно расположить в следующий ряд: КРС — 12 < КУ—2 × 8 — < КУ—2 × 20.

Величины динамической обменной емкости (ДОЕ) КУ — 2 × 20 по кадмию и магнию в присутствии ионов калия (при соотношении 1 : 15), составляют 5,36 мг-экв/г и 3 мг-экв/г соответственно. На основе вышесказанного и результатов, полученных нами ранее (по отделению бора от циркония (IV) и алюминия (III) [12], разработаны опти-

мальные условия отделения бора от Cd(II), Mg(II), Al(III), Zr(IV) при их совместном присутствии.

Экспериментальные данные положены в основу разработки методики определения бора в сплавах на основе CdO, ZnO<sub>2</sub>, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Методика была проверена на модельных смесях, содержащих Al(III), Cd(II), Zr(IV), Mg(II), BO<sub>2</sub><sup>-</sup>(I) в разных соотношениях.

Результаты определения бора (выше 0,5 мг) в модельных смесях (табл. 1) свидетельствуют о достаточной надежности разработанной методики анализа.

Т а б л и ц а 1

Результаты определения бора в модельных смесях после отделения катионов на катионите КУ-2×20 (n=3, p=0,95)

Взято В, мг	Добавлено суммарно Cd, Mg, Zr, Al, мг	Найдено В, мг	Сг
13,5	86,50	13,30±0,15	0,008
6,40	93,60	6,24±0,14	0,016
1,60	93,60	1,56±0,04	0,019
0,50	99,50	0,75±0,25	0,14

Для определения бора ниже 0,5 мг была использована фотометрическая методика [1].

Результаты определения (100—500 мкг) в модельных смесях (табл. 2) свидетельствуют о приемлемости указанной методики для наших целей.

Т а б л и ц а 2

Результаты определения бора в модельных смесях фотометрическим методом (n=3, p=0,95)

Взято В, мкг	Добавлено суммарно Cd, Mg, Zr, Al, мкг	Найдено В, мкг	Сг
540	99,5	500±11	0,016
105	99,9	105±6	0,04

Ход анализа. Для определения бора (0,02—15%) навеску образца 0,1 г сплавляют с 3 г персульфата калия, плав выщелачивают дистиллированной водой, в кварцевую колбу добавляют концентрированный раствор серной кислоты в количестве 1,2 г и растворяют при умеренном нагревании (без кипячения), разбавляя водой до 50 мл. Затем берут аликвотную часть в объеме 25 мл, разбавляют водой до 50 мл и пропускают через ионообменную колонку (l = 150 мм, Ø = 13 мм, со скоростью 2 мл/мин.). Колонку промывают 3—4 раза по 15 мл дистиллированной воды, основной раствор и промывные воды собирают, и содержание бора определяют известным способом—титрованием 0,1 н раствором едкого натра в присутствии маннита и фенолфталеина [1].

При содержании бора 0,1% и ниже приготовленный раствор переносят в фарфоровый стакан, где помещен 1 г NaF, добавляют дистиллированную воду в объеме 50 мл. Смесь кипятят в течение 5 мин. Затем охлаждают до комнатной температуры и разбавляют водой до 50 мл в мерной колбе. Для определения бора берут аликвотную часть объемом 25 мл, заливают в делительную воронку, куда заранее помещают 25 мл криоскопического бензола. Прибавляют 0,5 мл 1%-ного водного раствора кристаллического фиолетового. Энергично взбалты-



ვაიუთ ვ ტეჩენიე 30 სეკ. პოსლე რასლაივანიე ვოდნიი სლოი ვილივუთ, ბენზოლნიი ექსტრატ პერენოსიე ვ სუხი სტაკანი, ნაკრუვუთ ეო ჩასოვი სტეკლი ნ დუთ ექსტრატუ ოტსოიეა დო პოლიო პროსვეტიანიე (40—60 მინ). პოსლე ეტოი ოპრედელიე ოპტიჩესკუი პლოტნოსე ექსტრატა ნა ფოტოკოლორიმეტრე ФЭК—М. При содержании бора 60 мкг, измерение проводят с зеленым светофильтром, а при 60—200 мкг — с красным светофильтром, в кюветах с длиной поглощающего слоя 50 мм. В качестве нулевого раствора применяют криоскопический бензол.

НИИ стабильных изотопов, г. Тбилиси

Поступило 06.01.1982

მ. ოზიასვილი, კ. ესაკია, ლ. სარაჯიშვილი

**ბორის განსაზღვრა CdO, MgO, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> და B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> შემცველ შენადნობებში**

**რეზიუმე**

კადმიუმის, მაგნიუმის, ცირკონიუმის, ალუმინისა და ბორის ოქსიდების შემცველ შენადნობებში ბორის განსაზღვრას ხელს უშლის კადმიუმის, მაგნიუმის, ცირკონიუმის, ალუმინის იონების თანაობა.

საკვირა მათი წინასწარი მოცილება. ამ მიზნით ჩვენს მიერ შესწავლილი იქნა აღნიშნული კატიონების სორბცია კატიონიტების KY — 2×8, KY — 2×20, KPC—12 H<sup>+</sup>-ფორმაზე დიდი რაოდენობა კალიუმის იონების თანაობისას. ექსპერიმენტული მონაცემების საფუძველზე შემუშავებულია ბორის განსაზღვრის ტიტრიმეტრული და ფოტოკოლორიმეტრული მეთოდისა შემოადინებულ შენადნობებში.

მეთოდისა დანერგულია და გამოიყენება ინსტიტუტის პრაქტიკაში.

E. D. OZIASHVILI, K. E. ESAKIA, L. A. SARAJISHVILI

**THE DETERMINATION OF BORON IN ALLOYS ON THE BASE OF CdO, MgO, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

**Summary**

While analysing the alloys, containing ZrO<sub>2</sub>—CdO,—B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—MgO — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, the problem of boron determination in the presence of Cd, Zr, Mg and Al arises.

The ratio of components in the alloys may change (the sum of metall parts—from 85—99, 98%, and boron—15—0,02% accordingly.)

For the selection of optimal conditions of boron separation from cadmium and magnesium ions in the presence of kalium ions the processes of their sorption on cations KY—2×8, KY-2×20 and KPC-12 in H<sup>+</sup>-form were studied.

The quantity of kalium ions with ratio 1:15 in the analysed solution is due to kalium persulphate used as a flux in the preparation of samples for the analysis.

The experimental data made possible to work out titrimetric and photocolorimetric methods of boron determination on the base of CdO, MgO, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in alloys.



1. Немодрук А. А., Каралова З. К. Аналитическая химия бора, М., «Наука», 1964.
2. Kabrt J., Marek Z. Huth Gisty, 1960, 15, 4, 297.
3. Пилипенко А. Т., Кунай А. Н. Украинский химический журнал, 1959, 25, 6, 786.
4. Клитова В. И., Винене Л. Н. Техн. легких сплавов, 1978, 2, 70.
5. Кучай Л. Н., Назарчук Т. Н. Заводская лаборатория, 1971, 37, 9, 1053.
6. Makinley G. J., Wendt H. T. Anal. Chem. 1965, 37, 7, 947.
7. Негина В. Р., Козырева Э. А. Балашкина Л. В. и др. Заводская лаборатория», 1968, 34, 3, 278.
8. Лазарев А. И. Заводская лаборатория, 1952, 18, 6, 666.
9. Занько А. А., Дегтяренко Я. А. Заводская лаборатория, 1952, 18, 1, 49.
10. Эристави Д. И., Броучек Ф. И. Аналитические методы определения бора, Тбилиси, изд. «Мецниереба», 1965.
11. Калинин А. М., Гилева К. Г. Физико-химия стекла, 1976, 2, 4, 378.
12. Озиашвили Е. Д., Эсакия К. Е., Сираканын Н. М. Известия АН СССР, серия химическая, 1979, 5, 1, 20.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ  
ДЕСЯТОГО ТОМА

**А**

- Авалиани М. А. № 1, 31, 76  
Авалиани А. Ш. № 2, 154, № 4, 286  
Аваливили Л. М. № 2, 156.  
Андроникашвили Т. Г. № 1, 67; № 2, 99;  
№ 4, 274  
Андгуладзе Ш. Н. № 2, 148  
Анели Дж. Н. № 2, 11  
Алавидзе Т. Г. № 3, 179; № 4, 269  
Алексеев П. Г. № 3, 188.  
Алекперова А. А. № 4, 307  
Арешидзе М. Л. № 4, 295  
Аспанидзе Л. Г. № 3, 183  
Ахвледiani Р. Н. № 3, 175

**Б**

- Байрамшвили И. А. № 3, 237  
Бакурадзе Р. Ш. № 1, 41  
Бахия Д. Н. № 2, 142  
Бахчиева Ж. Р. № 3, 237  
Бенашвили Е. М. № 4, 295  
Березкин В. Г. № 4, 274  
Берикашвили И. Г. № 3, 209  
Бережiani М. Г. № 3, 223  
Боресков Г. К. № 2, 104  
Бохуа Д. И. № 3, 220  
Броучек Ф. И. № 1, 20; № 3, 167, 216;  
№ 4, 247  
Буачидзе И. М. № 4, 252  
Бузишвили В. И. № 1, 64  
Булешвили М. И. № 1, 73

**В**

- Вардосанидзе Ц. Н. № 4, 262  
Вашакидзе Э. Я. № 1, 41  
Волкова Л. И. № 2, 158

**Г**

- Гаприндашвили В. Н. № 1, 57; № 2, 148;  
№ 3, 209  
Гамисония М. К. № 2, 99  
Гвахария В. Г. № 1, 52  
Гвердцители М. И. № 1, 70  
Гегелашвили Э. С., № 4, 291  
Гейдаров А. А. № 3, 205  
Гогитидзе Н. М. № 1, 67  
Гонгадзе А. А. № 3, 205  
Гонгадзе Б. В. № 2, 129; № 4, 301

- Гогоришвили Р. П. № 2, 148  
Градил И. № 1, 67  
Гридунова Г. В. № 4, 262  
Грязнова З. В. № 1, 45  
Гудушаури Ц. Н. № 4, 247

**Д**

- Давиташвили Е. Г. № 2, 148  
Джаошвили О. А. № 2, 148  
Джашиашвили Т. К. № 1, 31, 76  
Джапаридзе К. Г. № 1, 41  
Димитриади В. Л. № 2, 154  
Долидзе А. В. № 3, 179; № 4, 269  
Долидзе М. С. № 3, 183

**Е**

- Ераксина В. Н. № 3, 175

**Ж**

- Жидомиров Г. М. № 3, 196  
Жинкин Д. Я. № 1, 64  
Жоржолиани Н. Б. № 2, 87

**З**

- Заалишвили М. М. № 2, 156  
Зинновкина Т. В. № 3, 188

**И**

- Иванов В. К. № 1, 52  
Исирикян А. А. № 1, 35

**К**

- Кавтарадзе Л. К. № 3, 229  
Каджая З. Ш. № 3, 209  
Каландаришвили Д. З. № 2, 87  
Карчава Д. Е. № 4, 252  
Кацаравა Р. Д. № 2, 156  
Кобаладзе Е. В. № 1, 35  
Кобахидзе Е. И. № 3, 200; № 4, 291  
Квернадзе Т. К. № 4, 281  
Керкадзе Д. В. № 2, 148  
Коданашвили М. В. № 3, 179  
Коршак В. В. № 3, 214  
Кудрявцев Ю. П. № 3, 214

**Л**

- Лаврецкая Э. Ф. № 2, 158  
Лайхтер А. Л. № 2, 158  
Лапидус А. Л. № 3, 179; № 4, 269



## М

- Майсурадзе Д. П. № 1, 41  
Мамулашвили А. М. № 3, 226  
Мамардашвили Н. Г. № 4, 311  
Маркарашвили Э. Г. № 4, 262  
Марчилашвили К. М. № 3, 214  
Масурашвили Л. В. № 4, 286  
Матушевская М. П. № 3, 214  
Маякова Т. И. № 4, 311  
Махатадзе Ц. Л. № 3, 226  
Мдивнишвили О. М. № 3, 200  
Миндин В. Ю. № 1, 52  
Микадзе И. И. № 2, 87  
Микадзе О. Ш. № 4, 301  
Молчанов Б. В. № 1, 64  
Мchedlishvili Г. С. № 3, 200  
Муджири Л. А. № 4, 311  
Модебадзе М. Е. № 2, 93

## Н

- Надирадзе А. А. № 2, 129  
Нефедова А. Р. № 1, 45  
Нижарадзе Н. А. № 3, 209

## О

- Озиашвили Е. Д. № 4, 314  
Осипова Н. А. № 3, 235  
Отиашвили Д. Г. № 3, 209

## П

- Пентегова В. А. № 4, 311  
Пельменщикова А. Г. № 3, 196  
Петряков П. М. № 4, 274  
Пиранишвили Н. В. № 4, 247  
Пирожков С. Д. № 4, 269  
Поваркин П. И. № 3, 188  
Потатуев А. А. № 4, 274  
Пуларини Ю. И. № 1, 57

## Р

- Руда Л. Г. № 3, 196  
Русадзе А. В. № 2, 99  
Русецкий Г. В. № 3, 239  
Рухадзе В. В. № 1, 57, № 3, 209

## С

- Саленко В. Л. № 4, 311  
Сараджишвили Л. А. № 4, 314  
Саркисян Д. А. № 2, 158  
Саруханишвили А. В. № 2, 135  
Саришвили И. Г. № 3, 200  
Сепашвили Н. О. № 1, 41  
Семина О. В. № 1, 45  
Сидамонидзе Ш. И. № 3, 214  
Сидельников В. Н. № 4, 311

## Т

- Таварткиладзе Я. Н. № 3, 223  
Тананаев И. В. № 1, 31  
Таругашвили А. С. № 2, 129; № 4, 301  
Теймурова Э. А. № 4, 307  
Тохадзе К. Г. № 1, 45  
Топчишвили М. И. № 2, 116  
Туркадзе Г. Г. № 2, 122

## У

- Урушадзе М. В. № 3, 196

## Х

- Хананашвили Л. М. № 1, 64; № 2, 116;  
№ 3, 188; № 4, 262  
Харадзе Д. П. № 2, 156  
Хачидзе М. М. № 3, 175  
Хоперия М. А. № 4, 286  
Хуროшвили Д. В. № 3, 196

## Ц

- Цицишвили Г. В. № 1, 35; № 2, 99; № 3,  
196, 214  
Цинцадзе М. Г. № 3, 226  
Циклаури О. Г. № 4, 286  
Цомая Н. И. № 1, 64  
Цкитишвили М. Г. № 2, 87  
Цуцунава М. Ш. № 4, 262

## Ч

- Чивадзе Г. О. № 3, 232  
Чиракадзе Г. Г. № 3, 220  
Чичуа Г. П. № 2, 142  
Чудинова Н. Н. № 1, 31, 76  
Чумак В. Л. № 1, 73  
Чрелашвили М. В. № 2, 87  
Чхаидзе М. Б. № 3, 183  
Чхеидзе Л. З. № 3, 232  
Чхиквишвили В. Б. № 3, 237

## Ш

- Шакаров Г. А. № 3, 205; № 4, 307  
Шахтактинский Г. Б. № 3, 205; № 4, 307  
Швец Ф. № 1, 67  
Шишнинашвили М. Е. № 4, 291  
Шкловер В. Е. № 4, 262  
Шмуйлович Л. М. № 2, 158  
Шмуйлович Е. Л. № 2, 158

## Э

- Эристави В. Д. № 1, 52; № 2, 142  
Эристави М. К. № 3, 223  
Эсакия К. Б. № 4, 314

**რედაქციის მისამართი:**

380060, თბილისი-60, კუტუზოვის ქ. 19, ოთახი 16.  
ტელ. 37-86-82

**Адрес редакции:**

380060, Тбилиси-60, Кутузова, 19, комната 16.  
тел. 37-86-82

Корректор К. К а н т а р и я

Сдано в набор 10.12.84; подписано к печати 21.12.1984; УЭ 16023; формат  
бумаги 70×108<sup>1</sup>/<sub>16</sub>; бумага № 1; высокая печать; усл. печ. л. 7,0; уч.-изд. л. 5,7;  
тираж 1070; заказ 3707; 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 вписаны четко и аккуратно от руки чернилами или тушью. Особое внимание следует обратить на тщательное изображение индексов и показателей степеней. Во избежание ошибок следует делать ясное различие между прописными и строчными буквами латинского алфавита: заглавные буквы подчеркнуть снизу двумя черточками, а строчные — сверху; греческие буквы обвести красным карандашом.

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

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

Цитируемая литература приводится в следующем порядке:

а) для **журнальных статей**: фамилии и инициалы всех авторов, название журнала, 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 был 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 редакции. 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.

6<sup>98</sup>/24



Цена 90 коп.

Индекс 76203