

784J
1389

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

1989 N4

თბილისი • ომბი
ТБИЛИСИ • ТОМ
TBILISI VOL.

15

ავტორთა საყურადღებოდ

1. ეურნალში „საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია“ იბეჭდება წერილები ძირითადად ქართულ და რუსულ ენებზე, რომლებშიც ასახულია თეორიულ და ექსპერიმენტულ კვლევათა შედეგები თანამედროვე ქიმიის და ტექნოლოგიის მიმართულუბათა მიხედვით და მიმოხილვითი სამეცნიერო წერილები.

პერიოდულად თავსდება ქრონიკა რესპუბლიკაში ჩატარებული კონფერენციების, თათბირების, სემინარებისა და სხვა სამეცნიერო-საორგანიზაციო ღონისძიებათა შესახებ.

2. წერილის მოცულობა ცხრილებით, ნახატებით (სამი ნახატი უტოლდება ერთ გვერდს), ნახატების ქვემო წარწერებით, დამოწმებული ლიტერატურის ნუსხით, რეზიუმეებით (ქართულ, რუსულ და ინგლისურ ენებზე) არ უნდა აღემატებოდეს მანქანაზე ნაბეჭდ 12 გვერდს, 3 მ სივანის მინდვრით მარცხენა კიდეზე.

რეზიუმეები, ლიტერატურის ნუსხა, დასათურებული ცხრილები და ნახატების ქვეწარწერები სრულდება ცალ-ცალკე ფურცელზე.

3. მოკლე წერილის მოცულობა არ უნდა აღემატებოდეს მანქანაზე ნაბეჭდ 4 გვერდს. წერილი შეიძლება ილუსტრირებული იყოს 1—2 ნახატით. მას თან უნდა ერთვოდეს რეზიუმეები.

4. სამუშაო უნდა წარმოდგინდეს ორ ცალად, მას უნდა ახლდეს დაწესებულების ნებართვა, სამეცნიერო საბჭოს (კათედრის, განყოფილების, ლაბორატორიის) გადაწყვეტილება მის გამოქვეყნებაზე, საექსპერტო კომისიის დასკვნა.

პირველ გვერდზე ზემო მარცხენა კუთხეში თავსდება უნივერსალური ათობითი კლასიფიკაციის ინდექსი, ხოლო ზემო მარჯვენა კუთხეში კი მიეთითოს ეურნალის განყოფილება, ტექსტს უნდა უძღვოდეს ავტორთა ინიციალები, გვარები და წერილის დასახელება. სტატიის ბოლოს, მარცხნივ—დაწესებულება, სადაც შესრულდა შრომა. წერილს ხელს აწერს ყველა ავტორი. წერილის ბოლოს სრულად უნდა იყოს აღნიშნული ავტორთა სახელი, მამის სახელი და გვარი, ბინისა და სამსახურის მისამართი და ტელეფონის ნომერი.

5. ექსპერიმენტულ ნაწილს წინ ერთვის მოკლე შესავალი, რომელშიც ასახულია სამუშაოს მიზანი, მხოლოდ მას შემდეგ მიღებული შედეგების განხილვა და დასკვნა. ცხრილები უნდა დასათაურდეს.

6. ფორმულები და ასოითი აღნიშვნები ჩაიწეროს გარკვევით, შავი მელნით ან ტუშით. ყურადღება მიექცეს ინდექსებისა და ზარისხის მარკენაბლების გამოსახვას. მკაფიოდ უნდა განსხვავდებოდეს ლათინური და ბერძნული ანბანის მთავრული და ნუსხური ასოები.

7. ნახატები უნდა შესრულდეს თეთრ ქაღალზე ან კალკაზე ტუშით. ყველა ნახატი უკანა მხარეს ფანქრით უნდა ეწეროს ავტორთა გვარები და სტატიის სათაური. ნახატები და ცხრილები წარმოდგება ორ ეგზემპლარად.

8. დამოწმებული ლიტერატურა იბეჭდება ცალკე ფურცელზე. ავტორთა გვარები წერილის ტექსტში მოცემული უნდა იყოს ძირითადად ტექსტის, ხოლო ლიტერატურის ნუსხაში კი ორიგინალის დაწერილობით. დაცული ჭქნეს ასეთი თანმიმდევრობა: ავტორის გვარი, ინიციალები, თუ დამოწმებულია საეურნალო შრომა, ეუჩვენოს ეურნალის სახელწოდება, გამოცემის წელი, ტომი, ნომერი და გვერდები; თუ დამოწმებულია წიგნი, აუცილებელია ეუჩვენოს მისი სახელწოდება, ქალაქი, გამომცემლობა, წელი და გვერდები. დამოწმებული ლიტერატურა უნდა დალაგდეს დამოწმების შესაბამისი თანმიმდევრობით. გამოუქვეყნებელი მასალების ციტირება (გარდა დისერტაციებისა) დაუშვებელია.

9. ფიზიკური ერთეულების აღნიშვნა უნდა შესასამებოდეს საერთაშორისო ერთეულების სისტემას.

10. ხელნაწერები, რომლებიც არ პასუხობენ აღნიშნულ პირობებს, რედაქციის მიერ არ მიიღება.

11. ეურნალში წერილები იბეჭდება რედაქციაში შემოსვლის რიგის მიხედვით. თუ წერილი მოითხოვს გადამუშავებას, მისი რიგი იკარგება და წერილი შესწორების შემდეგ ახალი რიგით იბეჭდება. ეურნალის ერთ ნომერში შეიძლება დაიბეჭდოს ავტორის ერთი სტატია და ერთი მოკლე წერილი.

12. რედაქცია ავტორს უთანხმებს კორექტურას. ავტორს უფლება აქვს შეასწოროს მხოლოდ სტამბის შეცდომები.

ავტორს უფასოდ ეძლევა წერილის 12 ამონაბეჭდი.



საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მეცნიერებათა აკადემიის

(Сакартвелოს ССР მეცნიერებათა აკადემიის
მაგნი, ხიმის სერია)

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИНСКОЙ ССР

ქიმიის სერია

СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ტომი 15, № 4
Том

ჟურნალი დაარსდა 1975 წლის იანვარში
Журнал основан в январе 1975 года

გამოდის წელიწადში 4-ჯერ
Выходит 4 раза в год

Известия АН ГССР, серия химическая
(на грузинском, русском и английском языках)

Известия АН ГССР
© Серия химическая. 1989

Корректор Б. Григалашвили

Сдано в набор 10.07.89. Подписано в печать 21.11.89.
УЭ 07956. Формат 70×108^{1/16}. Бумага № 1. Высокая печать.
7,0 усл.-печ. л. 7,53 кр.-отт. 5,8 уч.-изд. л.
Тираж 1000 экз. Заказ 1447. Цена 90 коп.

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

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



სარედაქციო კოლეგია

ა. ავალიანი, თ. ანდრონიკაშვილი (რედაქტორის მოადგილე), ფ. ბროუჩეკი (სწავლული მდივანი), ფ. თავაძე, ლ. მელიქაძე, ნ. ფირცხალავა, ვ. ჰემერტელიძე, გ. ციციშვილი (რედაქტორი), პ. ცისკარიშვილი, კ. ჭავჭავაძე (რედაქტორის მოადგილე)

პასუხისმგებელი მდივანი ვ. შუბლაძე

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

Ответственный секретарь В. В. Шубладзе

EDITORIAL BOARD

A. Sh. Avaliani, T. G. Andronikashvili (Associate Editor), F. I. Broucek (Scientific Secretary), K. G. Japaridze (Associate Editor), E. P. Kemertelidze, L. D. Melikadze, N. I. Pirtskhalava, F. N. Tavadze, G. V. Tsitsishvili (Editor), P. D. Tsiskarishvili.

Executive Secretary V. V. Shubladze

რედაქციის მისამართი:

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

Адрес редакции:

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

შინაარსი

არაორგანული და ანალიზური ქიმია

დუდუშაური ე., ბროუჩევი ფ. საწარმოო ჩამდინარე წყლებიდან თუთიის იონების ამოწმობის შესაძლებლობის შესწავლა	249
ავალიანი მ. კონდენსირებულ ფოსფატებში სიანდიუმის განსაზღვრის ოქსიქინოლინური მეთოდი	254

ორგანული ქიმია

პაპავა გ., მაისურაძე ნ., დობტურიშვილი ნ., ხარქუა ზ., გელაშვილი ნ. პოლიურეთანების წარმოქმნის რეაქციის კანონზომიერებათა შესწავლა	259
ბენაშვილი ე., ბაიდოშვილი ო., ჩარკვიანი თ. ტრულულ-იზოოქტანის ნარევის დაყოფა X ტიპის სინთეზურ ცელოფებზე	261

ფიზიკური ქიმია

აბაშიძე ჭ., ეპრიკაშვილი ლ., ანდრონიკაშვილი თ. ქრომატოგრაფიული სექტების სორბენტებით შევსების გავლენა მის ეფექტურობაზე	270
კარიაკინი ნ., საპოქენიკოვი ე., რუსანოვი ა., კორშაკი ვ., ლონტიევა ს., გვერდწითელი მ., ტულუში დ. პოლიბენზოილენ-S-ტრიაზოლის სინთეზის თერმოდინამიკა	276
გიორგაძე ნ., ვედენიაპინი ა., ჩივაძე გ. ნიკელ-პალადიუმის ელექტროკატალიზატორების გამოკვლევა	280
სანანაშვილი ლ., სტოევა ე., ობრეტენოვი ც., ტაბიძე ზ. უმაღლესი ცხიმოვანი აზინებითა და ოლიგოთილიდროსილოქსანური სითხით მოდიფიცირებული ბულგარული ბენტონიტების სტრუქტურის გამოკვლევა	285

ბიქნოლოგია

ზედგინიძე ლ., გოხალიშვილი ე., სამადაშვილი თ., დადიანიძე გ., ცქიტიშვილი ი. მ. ზოგიერთი შენადული ნაერთის კოროზიამდეგობის კვლევა ვინილაცეტატის წარმოების აგრესიულ არეში	290
თოფურიძე ლ., მელიქაძე ლ., ხიტირი გ., ხეცურიანი ნ. ნინოწმინდის საბადოს ნავთობის შესწავლა	291
გვასალია ლ., მჭედლიშვილი მ., გრძელიშვილი ე., ბუჩუქური ნ. ვოგირდორგანული ნაერთების ჰიდრირების პროცესის კვლევა მანგანუმემცეველ კატალიზატორებზე ოპტიმიზაციის მეთოდით	299
ბაკურაძე ი., ფულარიანი ი., რუხაძე ე., გაფრინდაშვილი ვ. ბარიუმის ნიტრატისა და ტიტანის ორფანგის ნარევის შეცხოების პროცესის სტატიკური ოპტიმიზაცია	305
ძაგნიძე ლ., ჩხუბიანიშვილი ნ., კლდიაშვილი რ., ბოჭორიძე მ. გაუმჯობესებული თრომბორეზისტენტული თვისებების მქონე ახალი პოლიმერული კომპოზიციების შექმნა და შეფასება in vitro ცდებით	308

მოკლე წერილები

ჩიჭეიშვილი ნ., მინდელი მ., დგებუაძე მ. ტყიბულის ნახშირების თერმული დესტრუქციის კინეტიკა ვახურების მუდმივი სიჩქარისას	312
გახოკიძე რ., სიღამონიძე ე. ვ-მეტოქსისპროპიონის მეთავეს მიღება	315
კიურჩიხიბაშვილი ნ., ქაჩიბაია ე., იმნაძე რ. ქრომის ანტიდირდის თერმული დაშლის პროდუქტების შესწავლა	318



СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Гудушаури Ц. И., Броучек Ф. И. Изучение возможности извлечения ионов цинка из производственных сточных вод	247
Авалиани М. А. Оксигинолиновый метод определения скандия в конденсированных фосфатах	251

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Папавя Г. Ш., Майсурадзе Н. А., Дохтуришвили Н. С., Заркуа З. Л., Гелашвили Н. С. Изучение закономерностей реакций образования полиуретанов	250
Бенашвили Е. М., Баидошвили О. С., Чарквиани Т. Н. Разделение смесей толуол-изооктана на синтетических цеолитах типа X	263

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Абашидзе К. В., Эприкашвили Л. Г., Андриикашвили Т. Г. Зависимость эффективности хроматографической колонки от способа ее заполнения сорбентом	265
Карякин Н. В., Сапожников В. Н., Русанов А. Л., Коршак В. В., Леонтьева С. Н., Гвердцители М. Г., Тугуши Д. С. Термодинамика синтеза полибензоилен-S-триазола	271
Гиоргадзе Н. Г., Веденияшви А. А., Чивадзе Г. О. Исследование никель-палладиевых электрокатализаторов	277
Хананашвили Л. М., Стоева В., Обретенев Ц., Табидзе З. С. Исследование структуры болгарских бентонитов, модифицированных высшими жирными аминами и олигоэтилгидросилоксановой жидкостью	281

ТЕХНОЛОГИЯ

Зедгинидзе Л. Н., Гозалишвили Э. И., Самадашвили Т. З., Дадиянидзе Г. А., Цкитишвили М. Д. Исследование коррозионной стойкости некоторых сварных соединений в агрессивных средах производства винилацетата	287
Топуридзе Л. Ф., Меликадзе Л. Д., Хитири Г. Ш., Хецуриани Н. Т. Изучение нефти месторождения Ниноцминда	294
Гвасалия Л. И., Мchedlishvili М. И., Грдзелишвили Э. Г., Бучукури Н. Я. Исследование процесса гидрирования сероорганических соединений на марганцевых катализаторах методом оптимизации	296
Бакурадзе И. Г., Пуларияни Ю. И., Рухадзе В. В., Гапридашвили В. Н., Статистическая оптимизация процесса спекания смеси нитрата бария и двуокиси титана	301
Дзагидзе Л. К., Чхубиенишвили Н. З., Кладнашвили Р. Ш., Бочоридзе М. Г. Создание новых полимерных композиций с тромборезистентными свойствами и их оценка в опытах in vitro	306

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Джиджейшвили Н. Ш., Миделли М. П., Дгебуадзе М. К. Кинетика термической деструкции ткибульских углей при постоянной скорости нагрева	310
Гахекидзе Р. А., Сидамонидзе Н. Н. Получение 3-метоксипропионовой кислоты	314
Кюркчибашева Н. Р., Качибая Э. И., Имнадзе Р. А. Изучение продуктов термического разложения хромового ангидрида	316

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

CONTENTS

INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

Gudushauri Ts. N., Brouček F. I. The study of possibility of zinc ions extraction from industrial waste water	250
Avaliani M. A. Scandium definition in the condensed phosphates using oxo-quinolinol method	254

ORGANIC CHEMISTRY

Papava G. Sh., Maisuradze N. A., Dokhturishvili N. S., Zarkua Z. L., Gelashvili N. S. Study of the regularities of polyurethane formation reaction	260
Benashvili E. M., Baidoshvili O. S., Charkviani T. N. Separation of toluene—isoctane mixtures on X-type synthetic zeolites	264

PHYSICAL CHEMISTRY

Abashidze K. V., Eprikashvili L. G., Andronikashvili T. G. The influence of chromatographic column packing on its effectiveness	270
Karyakin N. V., Sapozhnikov V. N., Rusanov A. L., Korshak V. V., Leontieva S. N., Gverdtsiteli M. G., Tugushi D. S. Thermodynamic of polybenzolen-S-triazoles synthesis	276
Giorgadze N. G., Vedenyapin A. A., Chivadze G. O. Study of Ni—PD electrocatalysts	280
Khananashvili L. M., Stoeva V., Obretenov Ts., Tabidze Z. S. The study of Bulgarian bentonites structure, modified by higher fatty amines and oleagoethylhydrosiloxane liquid	286

TECHNOLOGY

Zedginidze L. N., Gozalishvili E. I., Samadashvili T. Z., Dadianidze G. A., Tskitishvili M. D. Investigation of corrosion—resistivity of some welded joints in aggressive medium of vinylacetate production	290
Topuridze L. F., Melikadze L. D., Khitiri G. Sh., Khetsuriani N. T. Study of Ninotsminda oil	295
Gvasalia L. I., Mchedlishvili M. I., Grdzlishvili E. G., Buchukuri N. Ya. The investigation of sulphurorganic compounds hydrogenation process on manganese catalysts by optimization method	300
Bakuradze I. G., Pulariani Yu I., Rukhadze V. V., Gaprindashvili V. N. Statistic optimization of the caking process of barium nitrate mixture and titanium dioxide	305
Dzagnidze L. K., Chkhubianishvili N. Z., Kldiashvili R. Sh., Bochoridze M. G. The creation of new polymeric compositions with improved thromboresistent properties and their evaluation in the experiments <i>in vitro</i>	308

SHORT COMMUNICATIONS

Jijeishvili N. Sh., Mindeli M. P., Dgebuadze M. K. Kinetics of thermal destruction of Tkibuli coals during the roasting at constant speed	313
Gakhokidze R. A., Sidamonidze N. N. Synthesis of 3-methoxypropionic acid	315
Kyurkchibasheva N. P., Kachibaya E. I., Imnadze R. A. The study of thermal destruction products of chromic anhydride	318



НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.541

Ц. Н. ГУДУШАУРИ, Ф. И. БРОУЧЕК

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ ЦИНКА ИЗ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД

Основным источником потерь цинка со сточными водами являются гальванические производства. В этой связи представляет интерес изучение возможности применения природных цеолитов в качестве сорбентов для извлечения цинка из сточных вод гальванических цехов.

С этой целью было изучено сорбционное поведение цинка на природном цеолите — клиноптилолите месторождения Хекордзула Грузинской ССР. В экспериментах использовался гранулированный материал класса 0,25—1,0 мм, модифицированный катионами натрия путем обработки порций сорбента в хроматографических колонках 1 и раствором хлорида натрия [1].

Все эксперименты проводились в динамических условиях на колонках с диаметром 1,6 см. В процессе проведения серий экспериментов отбирались фракции фильтратов по 10 мл, в каждой из которых количество сорбируемого цинка определялось фотометрическим методом [2].

При проведении данной работы нами изучалось влияние таких основных факторов, как скорость потока раствора, высота слоя сорбента, концентрация и pH раствора на величину динамической обменной емкости до начала проскока ионов цинка в фильтрат (ДОЕ), которая является одним из важнейших параметров, определяющих эффективность работы сорбционных колонок.

Для изучения зависимости сорбции цинка на клиноптилолите от скорости протекания раствора средние пробы цеолита загружались в стеклянные хроматографические колонки с высотой слоя сорбента 6,5 см, через которые со скоростями потока 0,5, 2,5 и 5,0 см/мин пропускались цинксодержащие растворы с концентрацией 0,2 мг/мл (pH=6) до равенства концентраций цинка в фильтрате и в исходном растворе.

На основании полученных экспериментальных данных были построены выходные кривые сорбции при различных гидродинамических режимах работы сорбционных колонок, по которым рассчитывались величины динамических обменных емкостей (ДОЕ) клиноптилолита до начала проскока цинка в фильтрат. Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

Величины ДОЕ клиноптилолита по цинку 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=0,2 мг/мл, pH=6	0,720	0,458	0,250

დაქ. სსრ. ა. მეცნიერებათა
 სსრ. სსრ. მეცნიერებათა

19107

Для изучения зависимости сорбции цинка на клиноптилолите от его концентрации в исходном растворе через хроматографические колонки с высотой слоя сорбента 6,5 см, со скоростью фильтрации 2,5 см/мин пропускали цинксодержащие растворы с концентрациями 0,1, 0,2 и 0,5 мг/мл. На основании полученных экспериментальных данных были построены выходные кривые сорбции, по которым рассчитывались величины ДОЕ клиноптилолита по цинку. Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Зависимость ДОЕ клиноптилолита по цинку от его концентрации в растворе

Условия сорбции	Концентрация цинка, мг/мл		
	0,1	0,2	0,5
	Динамическая обменная емкость, мг-экв/г		
$h=6,5$ см, $u=2,5$ см/мин, $pH=6$	0,590	0,458	0,202

Изучение влияния высоты слоя сорбента на процесс сорбции цинка на клиноптилолите проводилось по следующей методике: через стеклянные хроматографические колонки с различными высотами слоя сорбента (3; 6,5 и 9,0 см) со скоростью потока 2,5 см/мин пропускался цинксодержащий раствор с концентрацией 0,2 мг/мл, pH=6. По экспериментально полученным выходным кривым сорбции рассчитывались величины динамических обменных емкостей (ДОЕ) клиноптилолита, которые представлены в таблице 3.

Таблица 3

Величины ДОЕ клиноптилолита по цинку при различных высотах слоя сорбента

Условия сорбции	Высота слоя сорбента, см		
	3,0	6,5	9,0
	Динамическая обменная емкость, мг-экв/г		
$u=2,5$ см/мин, $C=0,2$ мг/мл, $pH=6$	0,158	0,458	0,580

Для изучения зависимости сорбции цинка на клиноптилолите от величины pH фильтруемого раствора опыты проводились по следующей методике: через стеклянные хроматографические колонки со скоростью фильтрации 2,5 см/мин пропускали цинксодержащие растворы с концентрацией 0,2 мг/мл, варьируя величины pH (2 и 6) путем добавления соответствующих количеств азотной кислоты и аммиака.

По экспериментально полученным выходным кривым сорбции были рассчитаны величины динамических обменных емкостей клиноптилолита при различных величинах pH раствора, которые представлены в таблице 4.



Величины ДОЕ по цинку при различных величинах pH раствора

Условия сорбции	pH фильтруемого раствора	
	2	6
	Динамическая обменная емкость, мг-экв/г	
h=6,5 см, C=0,2 мг/мл, u=2,5 см/мин,	0,031	0,458

Как видно из этих таблиц, оптимальной скоростью фильтрации следует считать 0,5—2,5 см/мин, оптимальной концентрацией — 0,1—0,2 мг/мл, pH—6, высотой слоя сорбента—6,5—9,0 см. Величины ДОЕ в оптимальных условиях вполне достаточны для использования клиноптилолита для целей извлечения цинка из разбавленных растворов.

В изученной конкретной системе, как показали эксперименты, проведенные методом прерывания процесса сорбции в динамических условиях, механизм кинетики сорбции определяется диффузией в зерне сорбента [3, 4].

Приведенные выше сравнительные данные по изучению процессов сорбции цинка свидетельствуют о высокой эффективности и перспективности использования клиноптилолита в качестве сорбента для разработки новых хроматографических методов отделения, а также для извлечения и концентрирования цинка из производственных сточных вод, и, в частности, сточных вод гальванических цехов.

Установленные нами оптимальные условия сорбции цинка на клиноптилолите позволили в лабораторных условиях провести эксперименты по выявлению возможности использования клиноптилолита для очистки сточных вод гальванического цеха завода им. Димитрова. Очистке подвергались взятые на месте в цехе после линии цинкования пробы сточных вод, содержащих 4 мг цинка в литре.

Как показали результаты экспериментов, использование натривой формы клиноптилолита позволяет осуществлять практически полную очистку сточных вод от цинка. Сорбированный на цеолите цинк может быть затем извлечен с получением цинксодержащих концентратов, в виде которых цинк может быть возвращен в технологический цикл. В этот цикл может быть возвращена также и очищенная от цинка сточная вода.

Грузинский политехнический институт
им. В. И. Ленина

Поступило 12.11.87

ე. ლუღუშაშვილი, ფ. ბროზიანი

საქართველოს აკადემიური გაცვლითი ტევადობის დამოკიდებულება ისეთ ფაქტორებზე, როგორცაა სორბციის ფენის სიმაღლე, ხსნარის ნაყადის სიჩქარე, კონცენტრაცია და pH.

რ ე ზ ი უ მ ე

დინამიკურ პირობებში, შესწავლილია თუთიის იონების სორბცია საქართველოს სსრ ხეკორძელას საბადოს კლინობტილოლითზე.

შესწავლილია დინამიური გაცვლითი ტევადობის დამოკიდებულება ისეთ ფაქტორებზე, როგორცაა სორბციის ფენის სიმაღლე, ხსნარის ნაყადის სიჩქარე, კონცენტრაცია და pH.

დადგენილია სორბციის ოპტიმალური პირობები.

ზემოთ მიღებული თუთიის იონების კლინოპტილოლითზე სორბციის კინეტიკის ცვლილებების შედეგები მოწმობენ კლინოპტილოლითის სორბენტად გამოყენების შესაძლებლობას, როგორც ახალი ქრომატოგრაფიული მეთოდების შემუშავებისათვის, ასევე თუთიის იონების საწარმოო ჩამდინარე წყლებიდან, კერძოდ, გალვანური წარმოების ჩამდინარე წყლებიდან ამოწმობისა და კონცენტრირებისათვის.

Ts N. GUDUSHAURI, F. I. BROUCHEK

THE STUDY OF POSSIBILITY OF ZINC IONS EXTRACTION FROM INDUSTRIAL WASTE WATER

Summary

The processes of zinc sorbtion on natrium forms of clinoptilolite from Khekordzula deposit have been studied in dynamic conditions with granulas dimension 0,25—1,0 mm.

The dependence of dynamic change-capacity on the hight of sorbent laer, flow-rate, concentration and pH of the solution have been studied, and the optimal conditions of sorbtion were fixed.

The given data of comparison on the study of zinc sorbtion processes proves high effectiveness and perspective of clinoptilolite use as a sorbent for the working out of new chromatographic methods of separation, and the extraction and concentration of zinc from industrial waste-waters, in particular, waste-waters of galvanic shops.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Гудушаури Ц. Н., Броучек Ф. И. Сб.: Природные цеолиты. Тбилиси: «Мецниереба», 1979.
2. Ягодиш Г. А., Ж. Гигиена и санитария, 1970, 11, 62.
3. Хромова Н. П., Легенченко И. А. Украинский химич. журнал, 1965, 31, 9, 898.
4. Кокотов Ю. А., Пасечник В. А. Равновесие и кинетика ионного обмена. М.: Химия, 1970, 271.



УДК 543.544

М. А. АВАЛИАНИ

ОКСИХИНОЛИНОВЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СКАНДИЯ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФОСФАТАХ

Конденсированные фосфаты многовалентных металлов привлекают внимание исследователей как в нашей стране, так и за рубежом, что обусловлено не только интересом к их свойствам и строению, но и возможностью использования этих соединений, как материалов со специфическими свойствами в прогрессивных отраслях современной техники.

С целью получения двойных конденсированных фосфатов нами исследовались системы: $M_2^1O-Ga_2O_3-P_2O_5-H_2O$, $M_2^1O-In_2O_3-P_2O_5-H_2O$ [1, 2], а также $M_2^1O-Sc_2O_3-P_2O_5-H_2O$ [3] при 150–500°.

Результаты определения галлия и индия в двойных конденсированных фосфатах приведены в более ранних публикациях [1, 2].

Общезвестны многочисленные методы определения скандия. Наряду с безусловными достоинствами, каждый из них имеет свои негативные стороны (табл. 1) [4].

Таблица 1
 Весовые методы определения скандия [4]

Метод	Замечания
Осаждение гидроксидной основной тиосульфатной	Осадок должен быть прокален до окиси
Кремнефтористоводородный	Трудно выделить скандий, остается сера
Основной тартратный	Трудно выделить скандий, остается SiF_6^{-2}
Осаждение оксалатов	Осадок должен быть прокален до Sc_2O_3 , имеет высокий весовой фактор
Осаждение с пиридиновым буфером	Не количественный метод
	Осадок должен быть прокален до Sc_2O_3

Оксихинолиновый метод определения был выбран по следующим соображениям:

а) малый размер навески; б) простота в выполнении определения; в) высокая точность анализа.

В литературе встречаются данные об оксихинолиновом методе определения скандия [4], но по нашим данным наблюдается плохая воспроизводимость результатов, вероятно, из-за некоторых недоработок.

Нами предпринята попытка внести коррективы в этот метод и применить его для гравиметрического определения скандия в конденсированных фосфатах.

Влияние количества осадителя и буфера

Таблица 2

Порядковый № опыта	Навеска вещества (г)	К-во окисля (м.д)	К-во буфера (NH ₄ OH или CH ₃ COOH) (м.д)	К-во осадка (г)	pH до осажд.	pH после осажд.	Теоретическое к-во Sc (г) или Sc ₂ O ₃ (%)	Практический выход Sc (г) или Sc ₂ O ₃ (%)	Примечания (или другие факторы)
1	Sc(NO ₃) ₃ 0,2048	5,0	(15 30)	0,0585	6,0	9,0	0,0044 г Sc	0,0042 г	фильтрация горячего р-ра
2	-	6,0	(15 30)	0,0609	6,0	8,0	-	0,0044 г Sc	фильтрация через 30 мкм после осадения
3	-	8,0	(15 30)	0,0567	6,0	8,5	-	0,0041 г	фильтрация сразу после осадения. В горячей воде растворимость комплекса больше, поэтому результат чуть занижен
4	-	8,2	(20 30)	0,0757	6,0	8,0	-	0,0054 г	фильтрация через 2,5 мкм после осадения. Результаты занижены за счет кристаллизации свободного оксид
5	-	9,0	(15 30)	0,0646	6,0	8,0	-	0,0046 г	фильтрация через 15—20 мкм после осадения
6	-	10,0	(15 30)	0,0649	6,0	8,2	-	0,0046 г	
7	-	10,0	(20 30)	0,0649	6,0	8,2	-	0,0046 г	
8	Sc(NO ₃) ₃ 0,2960 г (t° снт. = 230 $^{\circ}$)	10,0	(25 30)	0,0985	1,2	8,5	24,56 % Sc ₂ O ₃	24,6 % Sc ₂ O ₃	
9	-	8,0	(30)	0,100	1,2	8,5	24,56	25,0	-
10	Na ₂ SeP ₂ O ₇ (до от- славления) 0,1613 г (t° снт. = 410 $^{\circ}$)	3,5	(15 30)	0,0142	6,0	8,5	5,2 -	3,6 -	По-видимому, неполное осадение, т.к. при- бавлено недостаточное количество оксид
11	0,1613	4,5	(15 30)	0,0180	6,0	8,5	-	4,1	фильтрация через 3—5 мкм после осадения
12	0,2189	5	-	0,0132	6,2	8,5	-	4,54	
13	0,2187	6	-	0,0119	6,2	8,5	-	4,03	
14	0,2180	6	-	0,0129	6,2	8,5	-	4,17	
15	0,1613	8	-	0,1118	6,2	8,5	-	5,01	фильтрация через 15—20 мкм после осадения
16	0,1613	8	-	0,1121	6,0	8,5	-	5,02	

Осаждение производят из растворов, содержащих ионы скандия.

Синтезированные нами двойные конденсированные фосфаты трехвалентных металлов Sc*, Ga и In — это кристаллические вещества, нерастворимые в воде и по большей части — в кислотах.

С целью получения растворимой формы выделенную твердую фазу сплавливали со щелочью, кипятили с концентрированной соляной кислотой для гидролиза конденсированных фосфатных анионов; раствор разбавляли до 100 мл и из этого объема брали две аликвотные части по 15 мл, прибавляли по 100 мл дистиллированной воды и 4—7 мл приготовленного заранее 5%-ного раствора оксихинолина в 2 N уксусной кислоте [1].

Предварительными опытами установлено, что данное количество реактива оптимально в наших условиях (табл. 2).

Раствор нагревали до 80—90° и вливали буфер, состоящий из 15 мл 2N NH₄OH и 30 мл 2 N CH₃COONH₄ (влияние количества буфера на осадки видно из табл. 2).

Через 30—60 с после прибавления буфера появляется хлопьевидный желтый осадок.

Буфер подобран таким образом, чтобы рН после осаждения был в пределах от 6,5 до 8,5 [4].

Раствор с осадком выдерживали 15—30 мин** (при перемешивании) на водяной бане, после чего отфильтровывали во взвешенных заранее пористых тиглях (G-3 или G-4).

Осадок промывали сперва теплой (~50°), затем холодной водой и сушили при 115—120° в течение полутора-двух часов.

Осадок имеет состав Sc (C₉H₈NO)₃·C₉H₇NO, фактор пересчета на оксид скандия f=0,111.

Для пересчета на процентное содержание Sc₂O₃ использовали следующую упрощенную формулу:

$$\frac{a \cdot 0,111 \cdot 100 \cdot 100}{15 \cdot m}, \text{ где } a \text{ — вес осадка, } m \text{ — взятая навеска}$$

Воспроизводимость опытов хорошая (табл. 2).

На точность анализа и воспроизводимость результатов оказывают влияние различные факторы:

а) размер навески (массу навески конденсированного фосфата мы варьировали в следующих пределах: от 0,02 до 0,3 г. Оптимальные навески от 0,1 до 0,2 г); б) количество буфера (см. табл.); в) количество реактива-осадителя; г) температура осаждения; д) рН до начала осаждения.

В анализируемом растворе не должны присутствовать мешающие ионы, дающие осадок с оксихинолином. Осаждение желательно проводить из слабокислых растворов, хотя в наших случаях рН до начала осаждения равняется ~1. Довлеющее значение имеет количество прибавленного оксина: при недостаточности наблюдается неполное осаждение, при избытке, наряду с образованием оксихинолята возможна кристаллизация свободного оксина, что также крайне нежелательно. (NB: в холодной воде растворимость оксина ниже, чем в горячей) [3].

* Синтез фосфатов скандия проводили по методике [1, 2] совместно с М. К. Гвелеснани.

** Выдерживать осадки более длительное время нецелесообразно, т. к. по прошествии полутора-двух часов происходит кристаллизация некоторого количества свободного оксида, что приводит к завышенным результатам, а при уменьшении количества используемого реактива наблюдается неполное осаждение.

Предпочтительнее заранее рассчитывать необходимое количество оксина и прибавить к ионам Sc^{3+} трехкратный избыток.

В работе [4] указано, что определение скандия возможно производить от 0,04 до 0,6 *ммольей*. Для этого довольно широкого интервала предложено неизменное количество оксина — 10 *мл*. По нашему убеждению, это нецелесообразно, т. к. при определении минимальных количеств ионов скандия (~0,04—0,09 *ммольей*) достаточно прилить 3—5 *мл* оксина, в противном случае, наряду с оксихинолятом кристаллизуется свободный оксихинолин.

По-видимому, оптимально прибавление от 3 до 8 *мл* оксихинолина для 0,15—0,30 *ммольей* скандия соответственно (в расчете на конденсированные фосфаты. Это соответствует 0,10—0,25 *г* навеске).

Ввиду того, что осаждение ионов скандия производилось нами из кислых растворов ($pH \sim 1$), возможно видоизменение методики, предложенной в работе [4], а именно: вначале прилить ~ 4—8 *мл* оксина, нагреть раствор до ~90° и прибавить по каплям, при постоянном перемешивании, концентрированный раствор аммиака. Выделившийся желтый осадок желательно оставить на водяной бане на 15—20 *мин* (pH после осаждения равен ~ 8). После фильтрования через стеклянный фильтр (G-4) осадок сушить при 120° в течение полутора часов.

Институт неорганической химии
и электрохимии АН ГССР

Поступило 24.06.87

В. ავალიანი

ქონდენსირებულ ფოსფატებში სკანდიუმის განსაზღვრის
ოქსიკინოლინური მეთოდი

რეზიუმე

განხილულია მრავალკომპონენტური სისტემებში — $M_2O-Sc_2O_3-P_2O_5-H_2O$ მიღებულ სკანდიუმის ორმაგ კონდენსირებულ ფოსფატებში სკანდიუმის განსაზღვრის შესაძლებლობა ოქსიკინოლინური მეთოდის გამოყენებით (სადაც M — ტუტე მეტალებია).

შესწავლილია სხვადასხვა ფაქტორის (ტემპერატურის, ბუფერული ხსნარებისა და დამლექვეი რეაქტივის რაოდენობათა, ხსნარის საწყისი pH -ისა და სხვ.) გავლენა მეთოდის სიზუსტეზე.

მოცემულია მეთოდური რეკომენდაციები სამვალენტური მძიმე მეტალების ოქსიკინოლინური მეთოდით დალექვის თაობაზე.

M. A. AVALIANI

SCANDIUM DEFINITION IN THE CONDENSED PHOSPHATES USING
OXI-QUINOLINOL METHOD

Summary

The possibility of scandium definition in scandium double phosphates using oxi-quinolinal method is considered. These phosphates have been obtained in multicomponent system $M_2O-Sc_2O_3-P_2O_5-H_2O$ (where M —alkaline metals).

The influence of different factors (temperature, quantity of buffer solutions and precipitants, primary pH of the solution etc.) on the accuracy of the method and the quantity of precipitate have been studied.

Methodical recommendations on the precipitation of trivalent heavy metals using oxi-quinolinol method have been suggested.

წიგნობის სია — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Чудинова Н. Н., Авалиანი М. А., Гузеева Л. С., Тананаев И. В. Изв. АН СССР, ж. неорган. материалы, 1978, т. 14, № 11, с. 2050.
 2. Авалиანი М. А., Чудинова Н. Н., Тананаев И. В. Ж. неорган. материалы, 1984, т. 20, № 2, с. 282.
 3. Авалиანი М. А., Гапридашвили В. Н., Гвелесиანი М. К., Чудинова Н. Н. Сообщ. АН ГССР, 1987, № 3, с. 533.
 4. Сборник переводных статей по аналитической химии скандия, вып. 1, М., 1958.
 5. Берг Р., Применение о-оксихинолина в аналитической химии. М., ОНТИ, 1937, с. 64—65.
-

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 678.674

Г. Ш. ПАПАВА, Н. А. МАЙСУРАДЗЕ, Н. С. ДОХТУРИШВИЛИ,
З. Л. ЗАРКУА, Н. С. ГЕЛАШВИЛИ

ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИУРЕТАНОВ

В работе [1] были описаны полиуретаны на основе диолов кардового типа и диизоцианатов. Путем синтеза полиуретанов с заместителями кардового типа удастся получить полимеры сочетающие высокую теплостойкость с хорошей растворимостью в обычных органических растворителях.

В настоящей работе поставлена задача изучить некоторые закономерности процесса взаимодействия диолов кардового типа с диизоцианатами, а именно: влияние на протекание реакции температуры и продолжительности процесса, концентрации исходных компонентов в реакционной смеси, катализатора, структуры диолов и диизоцианатов.

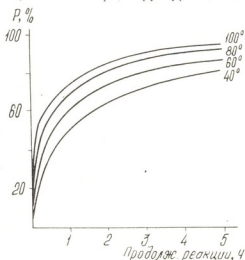


Рис. 1. Кинетические кривые взаимодействия 2,4-толуилنديзоцианата с 3,3-бис(4-(2-гидроксиэтокси)фенил)фталидом в хлорбензоле при разных температурах: 1—40°, 2—60°, 3—80°, 4—100°. Исходная концентрация компонентов—1 моль/л. P—степень превращения

При исследовании были использованы следующие диолы и диизоцианаты: 3,3-бис(4-(2-гидроксиэтокси)фенил)фталид, 9,9-бис(4-(2-гидроксиэтокси)фенил)флуорен, 2,2-бис(4-(2-гидроксиэтокси)фенил)норборнилен, 1,4-бутандиол с 2,4-толуилنديзоцианатом, 4,4'-дифенилметандиизоцианат и гексаметилنديзоцианатом.

Основные закономерности изучали на примере взаимодействия 3,3-бис(4-(2-гидроксиэтокси)фенил)фталид с 2,4-толуилنديзоцианатом.



Реакцию проводили в среде хлорбензола при температурах 40, 60, 80 и 100°, при эквимольарном соотношении исходных компонентов, концентрация — 1 моль/л. Контроль за ходом процесса осуществляли отбором аликвотных проб и определяли в них содержание изоцианатных групп по известной методике [2].

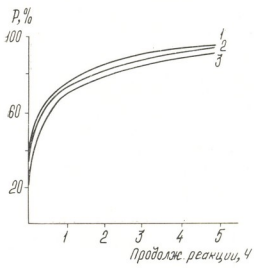


Рис. 2. Кинетические кривые взаимодействия 3,3-бис/4-(2-гидроксиэтоксифенил)фталида с 2,4-толуилендиизоцианатом в хлорбензоле, в зависимости от исходной концентрации реагирующих веществ: 1 — 1 моль/л, 2 — 0,5 моль/л, 3 — 0,1 моль/л. Температура реакции 100°.

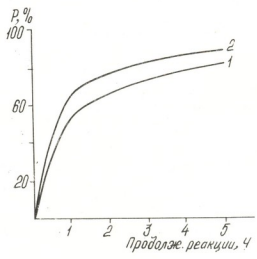


Рис. 3. Влияние катализатора на протекание реакции 3,3-бис/4-(2-гидроксиэтоксифенил)фталида с 2,4-толуилендиизоцианатом в хлорбензоле: 1 — без катализатора, 2 — в присутствии 1 моль % триэтиламина. Исходная концентрация компонентов 1 моль/л.

На рис. 1 приведены кинетические кривые взаимодействия 3,3-бис/4-(2-гидроксиэтоксифенил)фталида с 2,4-толуилендиизоцианатом в хлорбензоле при различных температурах. 17. Серия химическая, т. 15, № 4

натом, при различных температурах. Как следует из приведенных данных, каждой температуре соответствует максимально достигнутая степень превращения изоцианатных групп. При всех исследуемых температурах за первый час наблюдается наиболее интенсивное протекание реакции, затем скорость реакции замедляется, и увеличение продолжительности процесса не приводит к существенному изменению завершенности реакции. Рост температуры от 40 до 100° приводит к заметному увеличению как скорости реакции, так и степени превращения.

Концентрация исходных компонентов в реакционной среде не оказывает существенного влияния на ход процесса. Так, например, уменьшение исходной концентрации в реакционной смеси реагирующих веществ от 1,0 до 0,1 моль/л, скорость реакции и степень превращения уменьшаются незначительно (рис. 2).

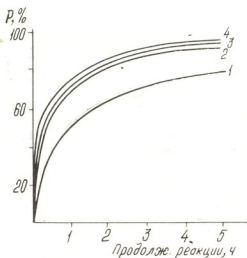


Рис. 4. Кинетические кривые взаимодействия 2,4-толуилдиизоцианата с: 1—1,4-бутандиолом, 2 — 9,9-бис/4-(2-гидроксизтокси)фенил/флуореном, 3—3,3-бис/4-(2-гидроксизтокси)фенил/фталидом, 4 — 2,2-бис/4-(2-гидроксизтокси)фенил/норборнилиденом. Температура реакции—100°. Исходная концентрация компонентов 1 моль/л.

Как и следовало ожидать катализатор (триэтиламин) заметно ускоряет реакцию уретанообразования (рис. 3). Так, при введении триэтиламина степень превращения за 1 ч увеличивается с 50 до 67%, а за 5 ч — с 80 до 87%.

Было изучено влияние природы диолового компонента на реакционную способность при их взаимодействии с диизоцианатом. Для выяснения этого вопроса были использованы диолы как алифатические, так и с бисфенольными фрагментами в молекуле, содержащие в бисфенольном остатке заместители кардового типа — фталидные, флуореновые, норборнанные. Оказалось, что реакция с алифатическим диолом, в частности 1,4-бутандиолом, протекает значительно медленнее, чем с диолом с бисфенольными фрагментами в молекуле. Структура

кардовой группировки при этом заметного влияния не оказывает. (рис. 4).

Исследование влияния структуры диизоцианата на протекание реакции, как и следовало ожидать [3], показало, что в случае исполь-

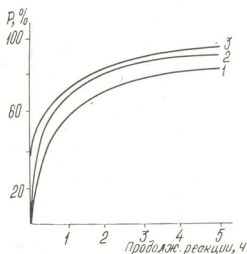


Рис. 5. Кинетические кривые взаимодействия 3,3-бис(4-(2-гидроксиэтоксифенил)фталида с: 1—гексаметилендиизоцианатом, 2—4,4'-дифенилметандиизоцианатом, 3—2,4-толуилендиизоцианатом. Исходная концентрация компонентов 1 моль/л.

зования алифатического диизоцианата—гексаметилендиизоцианата, реакция протекает значительно медленнее, чем в случае применения ароматических диизоцианатов—2,4-толуилендиизоцианата и 4,4-дифенилметандиизоцианата (рис. 5).

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

Поступило 21.11.87

ბ. პაპაძე, ნ. მაისურაძე, ნ. დობჯანიშვილი,
ნ. ზარძა, ნ. ბელაშვილი

პოლიურეთანების წარმოების რეაქციის კინეტიკის შესახებ

რეზიუმე

ქარდული ტიპის დიოლების დიიზოციანატებთან ურთიერთქმედების ობტიმალური პირობების დადგენისათვის 3,3-ბის(4-(2-ჰიდროქსიეთოქსი)-ფენილ/ფტალიდის, 9,9-ბის(4-(2-ჰიდროქსიეთოქსი) ფენილ/ფლუორენის, 2,2-ბის(4-(2-ჰიდროქსიეთოქსი) ფენილ/ნორბორნილიდენის, 1,4-ბუთანდიოლის, 2,4-ტოლუილენდიიზოციანატთან, 4,4'-დიფენილმეთანიდიიზოციანატთან და ჰექსამეთილენდიიზოციანატთან ურთიერთქმედების მაგალითზე შესწავლილია პოლიურეთანის წარმოქმნაზე ტემპერატურის, დროის, სარეაქციო ნარევის კონცენტრაციის, კატალიზატორის, დიოლისა და დიიზოციანატის აგებულიების გავლენა.

STUDY OF THE REGULARITIES OF POLYURETHANE FORMATION REACTION

Summary

To find the optimum conditions of interaction of cardo type diols with diisocyanates, reaction of 3,3-bis/4-(2-hydroxyethoxy) phenyl/phthalide, 9,9-bis/(2-hydroxyethoxy) phenyl/fluorene and 2,2-bis/4-(2-hydroxyethoxy) phenyl/norbornylidenes and 1,4-butandiol with 2,4-toluylendiisocyanate, 4,4-diphenylmethandiisocyanate and hexamethylendiisocyanate has been carried out in order to study the influence of the reaction temperature and duration, the initial components concentration, the catalyst, diol and diisocyanate structure on the polyurethane formation reaction.

შედეგები — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Майсурадзе Н. А., Папава Г. Ш., Доктуришвили Н. С., Заркуа З. Л. Международный микросимпозиум по поликонденсации, 61, Солнечный берег, 1985.
2. Костерина М. Л., Калинин Л. С. Анализ конденсационных полимеров. М.: Химия, 1984.
3. Саундерс Дж. Х., Фриш К. К. Химия полиуретанов, М.: Химия, 1968.



УДК 547.533.547.217.1-66.066:549.67

ბ. ბანაშვილი, ო. ბაილოშვილი, თ. ჩაჩავანიძე

ტოლუოლ-იზოოქტანის ნარევის დაყოფა X ტიპის სინთეზურ ცეოლითებაზე

თანამედროვე ნავთობქიმიური ტექნოლოგია მაღალ მოთხოვნებს უყენებს გამოსავალი ნახშირწყალბადების სისუფთავის ხარისხს. დიდტონაჟიანი ქიმიური წარმოებისათვის აუცილებელია 100%-დე კონცენტრაციის მქონე ინდივიდუალური ნახშირწყალბადების გამოყოფა. არსებული საწარმოო მეთოდების უმრავლესობა (აბსორბცია და ქემოსორბცია, ექსტრაქცია, რექტიფიკაცია — ექსტრაქციული და აზოტროპული) ვერ უზრუნველყოფს მსგავსი ფიზიკურ-ქიმიური კონსტანტების მქონე ინდივიდუალური ნახშირწყალბადების გამოყოფას მათი ნარევიდან. ამ თვალთახედვით, აღსორბციული პროცესების გამოყენება გაცილებით უფრო მიზანშეწონილია ნახშირწყალბადთა დაყოფისა და მათი ფაქიზი გაწმენდისათვის [1—4].

წინამდებარე შრომის მიზანს შეადგენდა იზოოქტანის (2, 2, 3 ტრიმეთილპენტანისა) და ტოლუოლის, რომელთაც თითქმის იდენტური დუდილის ტემპერატურა აქვთ (109,8 და 110,6%), მათი სხვადასხვა კონცენტრაციის მქონე ნარევების (14 და 28% ტოლუოლის მიმართ) აღსორბციული დაყოფის პროცესების გამოკვლევა NaX და CaX სინთეზური ცეოლითების გამოყენებით. ცეოლითები მიღებული იყო ქ. გორკის საცდელი ქარხნიდან, დაყოფა მიმდინარეობდა ორთქლის ფაზაში დინამიკურ პირობებში.

ექსპერიმენტის შედეგად განსაზღვრულია რაფინატების რაოდენობა და მათი შედგენილობა ტოლუოლის გახტომამდე, რომელიც წარმოადგენს 100% სისუფთავის იზოოქტანის ფრაქციას და აღსორბენტების სრული გაჯერების პირობებში აღებული კონცენტრაციის ნარევი. ექსპერიმენტული მონაცემების საფუძველზე გამოთვლილია დინამიკური აქტივობის სიდიდეები A_{Σ} (ტოლუოლის გახტომამდე) და A_{Σ} აღსორბენტის სრული გაჯერების დროს ანუ წონასწორულ პირობებში. ცდები ტარდებოდა შემდეგნაირად: აღსორბერში თავსდება გრანულირებული ცეოლითი 25 მლ რაოდენობით, რომელიც წინასწარ იყო დეჰიდრატირებული 300°-მდე გახურებით. NaX -ის წონა შეადგენდა 17,9 გ, ხოლო CaX -ის — 17,3 გ ნარევების დაყოფა ტარდებოდა 120° და 0,2 სთ⁻¹ მოცულობითი სიჩქარით, რომლებიც წარმოადგენდნენ პროცესის ოპტიმალურ პირობებს და აღსორბციული დაყოფა მიმდინარეობდა აღსორბენტის სრულ გაჯერებამდე საკვლევი ნარევებით, რაც მოწმდებოდა აირთხევადი ქრომატოგრაფიის მეთოდით.

ქრომატოგრაფიული ანალიზი ტარდებოდა JIXM8MD ქრომატოგრაფის გამოყენებით, რომლის სვეტის სიგრძე უდრიდა 200 მმ, დიამეტრი 2 მმ, სვეტში ჩატვირთული იყო 2,25% დიმეთილოქტალეცილამონიუმით გაჯენილი ვერმიკულიტი, 7,4% ვაზელინის ზეთი ქრომატონზე N—AW, რომლის მარცვლების ზომა 0,1—0,125 მმ შეადგენდა. სვეტის ტემპერატურა იყო 82°, ხოლო ამორთქლებლის 150°, დეტექტორი მუშაობდა სითბოს გამტარებლობის



პრინციპით; აირმატარებელს წარმოადგენდა ჰელიუმი. არაადსორბირებულ ფრაქციებიდან ცალკე გროვდებოდა ჯერ 100% იზოოქტანის შემცველ წილი, ხოლო ნარევეში ტოლუოლის გახტომის შემდეგ ვიწრო ფრაქციები, ჭიდრე მათი კონცენტრაცია არ გაუტოლდებოდა საწყისი ნარევის შედგენილობას ე. ი. ადსორბენტის სრულ გაჯერებამდე.

ექსპერიმენტის შედეგები მოცემულია 1 და 2 ცხრილებში.

ადსორბენტი სრული გაჯერების შემდეგ იწმინდებოდა არაადსორბირებულ ნარჩენი ფრაქციისაგან აზოტის ჰაველის საშუალებით, რის შემდეგ ტარდებოდა დესორბცია წყლის ორთქლის ან ეთილის სპირტის გამოყენებით იზოთერმულ პირობებში. გამოყოფილი იყო სხვადასხვა რაოდენობით დესორბატების შემდეგი ფრაქციები — ტოლუოლის შემცველობით 75—85%-მდე, შემდეგ 96—98%-ნი კონცენტრატები და ბოლოს სუფთა ტოლუოლი.

გამოყოფილი ტოლუოლის საერთო რაოდენობა შეესაბამებოდა გატარებულ ნახშირწყალბადთა ნარევეებში მის შემცველობას. ადსორბენტის რაოდენობის გაზრდა, ნახშირწყალბადთა რაოდენობის მიმართ ხელს უწყობს ნახშირწყალბადთა ნარევეების უფრო ზუსტ დაყოფას და მაქსიმალური რაოდენობით 100%-იანი ტოლუოლისა და იზოოქტანის ფრაქციების გამოყოფას.

ცხრილი 1

ტოლუოლ-იზოოქტანის ნარევეების დაყოფის შედეგები

გამოსავალი ნარევის შედგენილობა, მას. %		გატარებულ ნარევის რაოდენობა, გ	ნახშირწყალბადების ნარევის რაოდენობის თანფარდობა ადსორბენტის მასთან	არაადსორბირებული ფრაქციის (რაფინატის) შედგენილობა გაჯერებამდე, მას. %		არაადსორბირებული ფრაქციის (რაფინატის) რაოდენობა გაჯერებამდე, გ
ტოლუოლი	იზოოქტანი			ტოლუოლი	იზოოქტანი	
ცეოლითი NaX						
14,0	86,0	19,4	1,1 : 1	0,0	100,0	13,9
				1,8	98,2	0,71
				5,5	94,5	0,40
				7,4	92,6	0,50
				9,2	90,8	0,22
28,0	72,0	10,7	0,6 : 1	13,9	86,1	0,36
				0,0	100,0	6,00
				15,0	85,0	0,59
				22,9	77,1	0,31
				25,8	74,2	0,23
27,8	72,2	0,17				
ცეოლითი CaX						
14,0	86,0	18,7	1,1 : 1	0,0	100,0	12,87
				2,6	97,4	0,25
				6,3	93,7	0,62
				9,2	90,8	0,58
				13,6	86,4	0,35
28,0	72,0	10,2	0,6 : 1	0,0	100,0	5,59
				1,1	98,9	0,30
				13,1	86,9	0,20
				22,5	77,5	0,31
				23,7	76,3	0,39
				28,3	71,7	0,34

ტოლუოლ-იზოოქტანის ნარევის დაყოფის შედეგები

გამოსავალი ნარევის შედგენილობა, მას. %		რაფინატის მასის თანფარდობა აღსორბენტის მასის მიმართ	რაფინატის მასის თანფარდობა აღსორბენტის მასის მიმართ გაჭერების დროს	დინამიკური აქტივობა, გ/100 გ		ცეოლითის აქტივობის გამო- ყენების ხარისხი, α
ტოლუო- ლი	იზოოქ- ტანი	ტოლუოლის გახ- ტომამდე		A _D	A _H	

ცეოლითი NaX

14,0	86,0	0,78	0,90	12,6	14,4	0,88
28,0	72,0	0,34	0,41	13,0	15,2	0,86

ცეოლითი CaX

14,0	86,0	0,74	0,85	12,1	13,7	0,88
28,0	72,0	0,32	0,41	12,5	15,3	0,82

19101

როგორც 1 და 2 ცხრილების მონაცემებიდან ჩანს, NaX და CaX-ის ცე-
 ლითები ტოლუოლ-იზოოქტანის ნარევის დაყოფის მიმართ დაახლოებით
 ერთნაირი აღსორბციული აქტიურობით ხასიათდება, რასაც ადასტურებს მა-
 თი დინამიკური აქტიურობის მსგავსი მნიშვნელობანი. მცირეოდენ უპირატე-
 სობას ამჟღავნებს NaX-ის ცეოლითი. ასე, NaX-ის გამოყენებით 100%-იანი
 იზოოქტანის გამოყოფის ხარისხი 14 და 28%-იანი ნარევიდან აღწევს 83,3
 და 77,9% გატარებული ნარევის რაოდენობის მიმართ, CaX-ის შემთხვევაში
 კი — 80,0 და 76,1%-ს შესაბამისად.

საქ. სსრ მეცნიერებათა აკადემიის
 პ. მელიქიშვილის სახ. ფიზიკური
 და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

შემოსულია 14.03. 89

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

РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСЕЙ ТОЛУОЛ-ИЗООКТАНА НА
 СИНТЕТИЧЕСКИХ ЦЕОЛИТАХ ТИПА X

Резюме

Исследованы процессы разделения смесей толуол-изооктана (2,2,3-триметилпентана) различной концентрации (14 и 28% по толуолу) на цеолитах NaX и CaX в паровой фазе в динамических условиях до полного насыщения адсорбентов. Вычислены динамическая активность до «проскока» толуола — A_D и равновесная активность при насыщении — A_H. Показано, что NaX и CaX проявляют почти одинаковую высокую адсорбционную активность при разделении исследуемых смесей. Величины A_D для NaX изменяются в пределах 12,6 и 13,0 г/100 г для смесей 14 и 28% по толуолу, а для CaX, в аналогичных условиях, A_D равны 12,1 и 12,5 г/100 г. Величины A_H для NaX составляют 14,4 и 15,2 г/100 г, а для CaX — 13,7 и 15,3 г/100 г соответственно.

საქ. სსრ უ. მარქსის
 სახ. სხ. ე. ს. ს. ს.
 პ. მელიქიშვილის სახ. ფიზიკური
 და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი


საქართველოს
აкадеმიის

E. M. BENASHVILI, O. S. BAIDOSHVILI, T. N. CHARKVIANI
SEPARATION OF TOLUENE-ISOOCTANE MIXTURES ON
X-TYPE SYNTHETIC ZEOLITES

Summary

The process of separation of toluene-isooctane (2,2,3-trimethylpentane) mixtures of different concentrations (14 and 28% against toluene) on NaX and CaX zeolites has been studied in vapor phase under dynamic conditions till complete saturation of the adsorbent. Dynamic activity- A_d has been calculated before „overshoot“ of toluene, and equilibrium activity — A_d , while saturation.

NaX and CaX are shown to prove almost similar high adsorptive activity at separation of the studied mixtures. The values of A_d for NaX change in the range from 12,6 to 13,0 g/100g, and for CaX, under similar conditions, A_d is equal to 12,1 and 12,5 g/100g for the mixtures (14 and 28% against toluene).

The values of A_d for NaX are 14,4 and 15,2 g/100g, and those for CaX — 13,7 and 15,3 g/100g respectively.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА -- REFERENCES

1. Зельвенский Я. Д., Кочетков В. Л. Нефтехимия, т. 3, № 2, 1963, с. 285—295.
 2. Алексеева Р. В., Романков П. Г., Лепилин В. И. Адсорбенты, их получение, свойства и применение. Л.: Наука, 1971, с. 225—228.
 3. Бенашвили Е. М. Исследования в области разделения и термokatалитических превращений углеводородов. Тбилиси: Мецниереба, 1972, 240 с.
 4. Бенашвили Е. М. Разделение углеводородных и гетероатомных соединений нефти. Тбилиси: Мецниереба, 1987, 152 с.
-



ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.544

К. В. АБАШИДЗЕ, Л. Г. ЭПРИКАШВИЛИ, Т. Г. АНДРОНИКАШВИЛИ

ЗАВИСИМОСТЬ ЭФФЕКТИВНОСТИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЙ КОЛОНКИ ОТ СПОСОБА ЕЕ ЗАПОЛНЕНИЯ СОРБЕНТОМ

Активные угли широко используются в газовой хроматографии в качестве адсорбентов для разделения и анализа неорганических и легких углеводородных газов. Геометрическая и химическая неоднородность обычных активных углей приводит к резкому уменьшению эффективности газохроматографического разделения. Более однородные активные угли представляют большой интерес для газовой хроматографии неорганических газов паров легких углеводородов и некоторых их производных благодаря особенностям адсорбции на поверхности углерода. Применение активных углей типа Саран и БАУ в качестве адсорбентов в газовой хроматографии представляет несомненный интерес. Однако более широкому применению их в газовой хроматографии препятствует низкая механическая прочность гранул. Для получения эффективных газо-адсорбционных хроматографических колонок при заданной селективности адсорбента необходимо по возможности уменьшить диффузионные размывания всех видов в колонке и облегчить массообмен с поверхностью адсорбента. В связи с этим, использование в газовой хроматографии адсорбента, представляющего собой инертный твердый носитель, в поры которого введен активный мелкодисперсный сорбент, представляет определенный интерес [1--2]. Адсорбенты такого типа (поверхностно-слоистые сорбенты) позволяют резко увеличить эффективность колонки без увеличения сопротивления потоку газа-носителя.

В поверхностно-слоистых сорбентах за счет сокращения путей диффузии в глубь зерна и соответственно уменьшения времени диффузии хроматографируемого вещества, адсорбционные и разделительные процессы происходят в поверхностном слое небольшой глубины, равном толщине слоя активного сорбента.

В данной работе методом газовой хроматографии были изучены и сравнены адсорбционно-разделительные свойства активных углей типа Саран и БАУ в варианте поверхностно-слоистого и объемного заполнения хроматографической колонки.

Исследования проводились на хроматографе марки ЛХМ 8МД, детектор-катарометр, газ-носитель гелий, оптимальный расход газа-носителя — 50 мл/мин, длина колонки — 1 м. В качестве модельных смесей использовались C_1 — C_4 углеводородные газы. Сравнение свойств сорбентов проводилось в идентичных экспериментальных условиях в изотермическом режиме.

Методика приготовления поверхностно-слоистых сорбентов дана в работе [1].

При применении поверхностно-слоистых сорбентов количество активного адсорбента на единицу объема колонки значительно меньше, чем для обычных объемных сорбентов. Соответственно величина удерживания для колонок с поверхностно-слоистыми сорбентами меньше, чем для колонок с объемными сорбентами. В таблице 1 даны приведен-

Приведенные объемы удерживания (V_R) отдельных компонентов на исследованных сорбентах

Компоненты	75°				125°				220°	
	Саран		БАУ		Саран		БАУ		Саран	БАУ
	об. с.	п. с. с.	об. с.	п. с. с.	об. с.	п. с. с.	об. с.	п. с. с.	об. с.	об. с.
CH_4	58,5	3,33	22,0	3,33	24,17	1,0	6,5	1,83	6,0	1,67
C_2H_6	1808,5	88,50	511,0	69,0	436,5	20,2	110,0	17,67	62,0	15,83
C_3H_8	1133,5	61,50	332,0	51,5	295,0	14,33	80,5	15,2	44,5	13,33
C_4H_{10}	—	806,5	—	755,0	—	128,5	1030,4	149,5	339,5	82,50
C_5H_{12}	—	940,0	—	781,5	—	157,5	1080,5	155,0	381,0	88,50
изо- C_4H_{10}	—	—	—	—	—	874,5	—	530,0	1657,5	328,5
н- C_4H_{10}	—	—	—	—	—	1320,0	—	1262,0	2037,0	471,5

ные объемы удерживания отдельных компонентов на исследованных образцах.

Результаты показывают, что, благодаря малой емкости хроматографических колонок, заполненных поверхностно-слойными сорбентами, анализ смесей высококипящих веществ можно выполнять при меньших температурах, чем на колонках с объемными сорбентами, а также значительно сокращается время анализа (рис. 1).

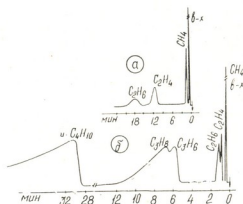


Рис. 1. Хроматограммы разделения смеси газов на: а) объемном сорбенте Саран; б) п. с. с.—Саран—хроматон— N-AW-DMCS . $t_k=100^\circ$, $V_{г-н}=50$ мл/мин.

Одной из основных характеристик целесообразности использования различных сорбентов в газовой хроматографии является разделительная способность сорбентов, которая количественно характеризуется коэффициентом разделения [3]. При сравнении колонок с поверхностно-слойными и объемными сорбентами при условии одинаковых длин колонок трудно сравнительно оценить хроматографическое разделение, т. к. коэффициенты разделения для объемных сорбентов будут тем выше, чем больше время анализа (рис. 2).



В таблице 2 приведены данные удельной характеристики K/t_R — отношение коэффициента разделения к среднему времени выхода компонента для двух близлежащих пиков, характеризующей разделительную способность колонки с учетом времени анализа [4].

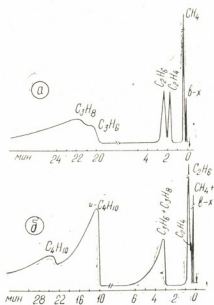


Рис. 2. Хроматограммы разделения смеси газов на: а) объемном сорбенте БАУ; б) п. с. с БАУ — твердый носитель—хроматон—N—WA—DMCS. $t_k = 100^\circ$, $V_T-n = 50$ мл/мин (п. с. с. — поверхностно-слойный сорбент)

Т а б л и ц а 2

Сравнение коэффициентов разделения (K/t_R) отдельных пар компонентов с учетом времени анализа на исследованных сорбентах

Бинарная смесь	75°				125°			
	Саран		БАУ		Саран		БАУ	
	об. с.	п. с. с.	об. с.	п. с. с.	об. с.	п. с. с.	об. с.	п. с. с.
$CH_4 - C_2H_4$	0,01	0,05	0,03	0,06	0,02	0,07	0,00	0,10
$C_2H_4 - C_2H_6$	0,001	0,01	0,002	0,01	0,002	0,01	0,01	0,01
$C_2H_6 - C_3H_8$	—	0,004	—	0,003	—	0,02	0,01	0,02
$C_3H_8 - C_3H_8$	—	0,001	—	0,003	—	0,001	0,001	—
$C_3H_8 - \text{изо} - C_4H_{10}$	—	—	—	—	—	0,002	—	0,001
$\text{изо} - C_4H_{10} - \text{н} - C_4H_{10}$	—	—	—	—	—	0,002	—	0,006

Как видно из табличных данных, разделительная способность колонок с учетом времени анализа на поверхностно-слойных сорбентах значительно выше по сравнению с объемными сорбентами.

В таблице 3 приведены коэффициенты асимметрии отдельных компонентов на исследованных образцах. При работе с поверх-



Коэффициенты асимметричности сорбатов (K_a) на исследованных образцах

Компонент	75°				125°			
	Саран		БАУ		Саран		БАУ	
	об. с.	п. с. с.	об. с.	п. с. с.	об. с.	п. с. с.	об. с.	п. с. с.
CH ₄	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
C ₂ H ₆	1,3	1,04	1,5	1,15	1,0	1,0	1,33	1,0
C ₂ H ₄	1,5	1,0	1,86	1,0	1,33	1,0	1,5	1,0
C ₃ H ₈	—	4,75	—	5,05	—	2,5	4,3	3,06
C ₃ H ₆	—	5,0	—	5,25	—	2,8	4,4	3,1
n.C ₄ H ₁₀	—	—	—	—	—	5,4	—	6,4
i.C ₄ H ₁₀	—	—	—	—	—	7,0	—	6,0

ностно-слойными сорбентами хроматографические пики более симметричны, т. к. процессы сорбции и десорбции происходят лишь в тонком слое активного сорбента. Показателем же установления адсорбционного равновесия является как раз симметричность пиков.

Для взятой модельной смеси на исследованных сорбентах были рассчитаны критерий равномерности $\bar{\Delta}$, являющийся для случая разделения многокомпонентных смесей аналогом коэффициента селективности, и коэффициент быстрогодействия λ [3], значения которых приведены в табл. 4.

Т а б л и ц а 4

Сравнение критериев равномерности ($\bar{\Delta}$) и коэффициентов быстрогодействия модельной смеси на исследованных сорбентах (λ, c^{-1})

Модельная смесь	75°				125°			
	Саран		БАУ		Саран		БАУ	
	об. с.	п. с. с.	об. с.	п. с. с.	об. с.	п. с. с.	об. с.	п. с. с.
	λ, c^{-1}	$\bar{\Delta}$	λ, c^{-1}	$\bar{\Delta}$	λ, c^{-1}	$\bar{\Delta}$	λ, c^{-1}	$\bar{\Delta}$
CH ₄ -C ₂ H ₆ -C ₂ H ₄	4.10 ⁻³	0,02	1.10 ⁻³	0,06	2.10 ⁻³	0,03	1.10 ⁻³	0,06
C ₂ H ₆	—	—	—	—	—	—	—	—
CH ₄ -C ₂ H ₆ -C ₂ H ₄ -C ₃ H ₈ -C ₃ H ₆ -C ₃ H ₈	—	—	—	—	—	—	—	—
	0,65.10 ⁻³	0,037	0,85.10 ⁻³	0,041	0,012.10 ⁻³	0,014	0,024.10 ⁻³	0,022

Коэффициент быстрогодействия, являясь критерием обобщенного типа, определяется селективностью сорбента по отношению к наилучшим образом разделяемой паре компонентов, сорбционной емкостью

колонок, ее эффективностью и равномерностью распределения пиков на хроматограмме.

Как видно из табличных данных, в идентичных условиях эксперимента разделение модельной смеси происходит с лучшими параметрами на поверхностно-слоистых сорбентах, чем на объемных.

При сравнении поверхностно-слоистых сорбентов с объемными, при одинаковой длине колонок количество активного адсорбента в колонке разное, следовательно, разное и время анализа. Чтобы исключить временной фактор для сравнения обоих сорбентов можно использовать величину N/t_R — эффективное число гарелок в единицу времени, предложенную Дести [4]. Эта характеристика дает возможность сравнивать работу колонок с различными типами сорбентов.

Таблица 5

Значение величины N/t_R отдельных компонентов на исследованных сорбентах

Компонент	75°				125°			
	Саран		БАУ		Саран		БАУ	
	об. с.	п. с. с.	об. с.	п. с. с.	об. с.	п. с. с.	об. с.	п. с. с.
CH ₄	1,58	9,17	2,79	5,50	3,02	3,81	3,01	3,81
C ₂ H ₄	0,19	0,75	0,42	0,93	0,45	2,51	2,43	5,20
C ₂ H ₆	0,24	1,39	0,68	1,19	0,65	3,98	2,59	18,97
C ₃ H ₈	—	0,01	—	0,02	—	0,18	0,07	0,24
C ₃ H ₆	—	0,05	—	0,03	—	0,32	0,12	0,25
n-C ₄ H ₁₀	—	—	—	—	—	0,02	—	0,02
n-C ₄ H ₁₀	—	—	—	—	—	0,02	—	0,02

Эффективность колонок, заполненных соответственно поверхностно-слоистыми и объемными сорбентами, оценена величиной N/t_R (табл. 5). Из таблицы явствует, что эффективность колонок, заполненных поверхностно-слоистыми сорбентами, выше по сравнению с объемным заполнением колонок углеродными сорбентами.

Свойства активного сорбента остаются неизменными как при объемном заполнении колонки, так и в варианте поверхностно-слоистого заполнения.

Так, разделительные свойства угля типа Саран лучше, чем угля типа БАУ при объемном заполнении колонки. Эта же картина наблюдается и в случае поверхностно-слоистых сорбентов.

Из проведенной работы видно, что с целью сокращения времени и понижения температуры газохроматографического анализа, а также повышения эффективности колонки и устранения размывания хроматографических зон целесообразно использовать поверхностно-слоистые сорбенты.

რეზიუმე

გაზ-ქრომატოგრაფიული მეთოდით შესწავლილია Саран და БАУ ტიპის გააქტივებული ნახშირების ადსორბციულ-დაყოფითი თვისებები. ქრომატოგრაფიული სვეტების შევსება ხორციელდებოდა ზედაპირულ-ფენოვან და მოცულობით ვარიანტში.

მიღებული შედეგების შედარებამ გვიჩვენა ზედაპირულ-ფენოვანი ვარიანტის უპირატესობა, რომელიც გულისხმობს ქრომატოგრაფიული სვეტის უფრო დაბალ ტემპერატურას, ანალიზის დროის შემცირებას, სვეტის ეფექტურობის გაზრდას და გამოირიცხავს ქრომატოგრაფიული ზონების გადაფარვას.

K. V. ABASHIDZE, L. G. EPRIKASHVILI, T. G. ANDRONIKASHVILI

THE INFLUENCE OF CHROMATOGRAPHIC COLUMN PACKING ON ITS EFFECTIVENESS

S u m m a r y

Method of gas chromatography was used to study adsorptive and separative properties of activated carbons of Saran and BAU type. The variants of column packing were volumetric and surface-layer.

It is shown, that with the purpose to shorten the time and decrease the temperature of gas - chromatographic analysis, and increasing of the column effectiveness, the use of surface-layer sorbents is expedient. The same concerns the removing of chromatographic zones washing-out.

The hydrocarbon gas mixture was found to be separated with better separation parameters and at a lower temperature on the surface-layer sorbents.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

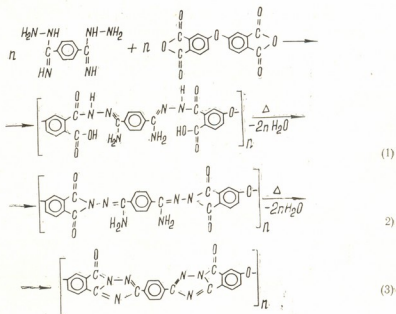
1. Березкин В. Г., Никитина Н. С. Успехи химии, 1971, т. 40, с. 927.
2. Андрикошвили Т. Г., Эприкошвили Л. Г. Сообщения АН СССР, т. 100, № 1, с. 109—111, 1970.
3. Вигдергауз М. С. Расчеты в газовой хроматографии. М., Химия, 1978, с. 21, 23, 31.
4. Никитина Н. С. Канд. диссертация. М.: 1970.

УДК 547.672

Н. В. КАРЯКИН, В. Н. САПОЖНИКОВ, А. Л. РУСАНОВ, В. В. КОРШАК,
 С. Н. ЛЕОНТЬЕВА, М. Г. ГВЕРДЦИТЕЛИ, Д. С. ТУГУШИ

ТЕРМОДИНАМИКА СИНТЕЗА ПОЛИБЕНЗОИЛЕН-S-ТРИАЗОЛА

В ряду полибензоилен-s-триазолов — нового класса частично лестничных полимеров, полученных трехстадийной реакцией взаимодействия [1] бисамидразонов дикарбоновых кислот с бис-(фталевыми ангидридами) [2, 3] — значительное внимание исследователей привлек продукт взаимодействия бисамидраза терефталевой кислоты (БАТФК) с диангидридом 3,3',4,4'-тетракарбосидифенилоксида (ДФТОК). Синтез этого полимера, называемого далее ПБТА, может быть представлен схемой:



Первая стадия синтеза ПБТА состоит в ацилировании бисамидраза терефталевой кислоты (БАТФК) диангидридом 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты (ДФТОК) в растворе диметилсульфоксида (ДМСО) с образованием форполимера поли(о-карбоксо)бензоиламидраза (ПКБА). Вторая стадия осуществляется в твердой фазе при температурах 300—320°, приводит к образованию конечного полимера — ПБТА за счет отщепления молекул воды от повторяющихся звеньев ПКБА. Как видно из приведенной схемы, синтезу ПБТА предшествует стадия образования полиамидиноимида (ПАИ).

По результатам табл. 1 и 2 [в последней приведены термодинамические функции БАТФК, ДФТОК и ПКБА, рассчитанные графическим интегрированием соответствующих экспериментальных зависимостей $C_p^0 = f(T)$ и $C_p^0 = f(\ln T)$] вычислены стандартные термодинамические характеристики реакций (1) для ряда температур (табл. 3).

Как следует из этих данных, реакция синтеза ПКБА из твердых БАТФК и ДФТОК термодинамически разрешена в изученном интер-



Стандартные энтальпии сгорания (ΔH^0_c), энтропия (ΔS^0_f), энтальпия (ΔH^0_f) и функция Гиббса (ΔG^0_f) образования БАТФК, ДФТОК и ПКБА; $T=298$ К.

Соединение	$-\Delta H^0_c$	ΔH^0_f	ΔG^0_f	$-\Delta S^0_f$, Дж/моль. К
	кДж/моль			
БАТФК	4951,8±4,5	88,7± 5,0	430,5± 6,0	1146±4
ДФТОК	6184,0±7,5	-978,2± 8,0	-715,5±10,0	880,7±6
ПКБА	11072 ± 10	-945,0±11,0	-345,2	2004

Т а б л и ц а 2

Теплоемкость и термодинамические функции БАТФК, ДФТОК и ПКБА

Т, К	C_p^0 , Дж/моль·К			S^0 (Т), Дж/моль. К			H^0 (Т)- H^0 (0), кДж/моль		
	БАТФК	ДФТОК	ПКБА	БАТФК	ДФТОК	ПКБА	БАТФК	ДФТОК	ПКБА
60	56,57	79,83	142,2	29,19	50,04	76,27	1,192	1,965	3,107
100	95,31	120,2	232,3	67,53	100,8	171,8	4,255	6,042	10,73
140	132,1	162,8	310,3	107,1	148,4	262,2	8,807	11,897	21,57
180	169,2	196,4	385,8	144,9	193,3	349,4	14,83	18,99	35,49
200	188,3	212,1	423,8	163,7	214,8	391,9	18,41	22,93	43,60
240	224,0	249,6	500,0	201,2	256,8	475,7	26,66	32,19	62,05
280	260,2	289,8	578,2	238,4	298,5	559,0	36,34	43,01	83,60
298,15	276,8	311,8	614,6	255,3	319,2	596,2	41,21	48,78	94,43
340			695,8			677,8			120,6
380			775,7			759,8			150,0
400			817,5			800,4			166,0

Т а б л и ц а 3

Стандартные энтальпии (ΔH^0_p), энтропия (ΔS^0_p) и функция Гиббса (ΔG^0_p) реакции (I) синтеза ПКБА

Т, К	$-\Delta H^0_p$ (Т), кДж/моль	ΔS^0_p (Т), Дж/моль. К	$-\Delta G^0_p$ (Т), кДж/моль
100	52,5	4,00	53,0
150	52,5	8,50	54,0
200	54,5	12,5	57,0
250	54,5	19,0	59,0
298,15	56,5	21,0	63,0

вале температур, и равновесие ее практически полностью сдвинуто в сторону образования полимера. При этом основной вклад в изменение функции Гиббса данной реакции вносит энтальпийное слагаемое (член ΔTS^0_p составляет 1—10% от величины ΔH^0_p , в изученном интервале температур). То, что реакция с заметной скоростью проходит только в среде ДМСО, объясняется лишь кинетическими причинами.

Для расчета термодинамических функций ПКБА, ПАИ и ПБТА изучена теплоемкость этих полимеров в интервале 60—600 К (рис. 1).

В области 370—600 К на кривой теплоемкости ПКБА наблюдается три эндотермических пика, которые относятся к отщеплению воды от повторяющихся групп полимера. Кривая дифференциально-термического анализа ПКБА, полученная нами в атмосфере аргона при скорости нагрева 7—10°/мин, также имеет три эндотермических пика при 413, 502 и 612 К.

Бис-амидразон терефталевой кислоты — кристаллическое вещество дополнительно очищали сублимацией при пониженном давлении ($1,5 \cdot 10^{-3}$ Па).

Поли(о-карбокси)бензоиламидразон получен в растворе диметилсульфоксида при 263 К. После выделения из раствора порошок полимера экстрагировали эфиром для удаления растворителя. Полноту удаления последнего контролировали хроматографически.

Полиамидиноамид получен циклизацией ПКБА при пониженном давлении, при 443 ± 1 К в течение 7 часов.

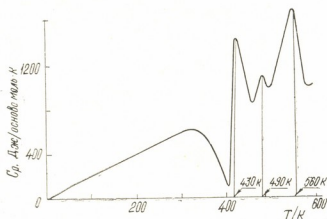


Рис. 1. Теплоемкость полимеров в интервале 60 — 600 К

Полибензоилеи-*s*-триазол получен нагреванием ПАДИ в вакууме при температурах $(573-593) \pm 1$ К в течение 6 часов с последующим прогревом образца при 613 ± 1 К в течение 1 часа.

Строение БАТФК и полимеров подтверждено результатами элементного анализа и ИК-спектрами. По данным рентгенографического анализа полимеры полностью аморфны.

Энтальпия реакции (1) рассчитана по энтальпиям образования реагентов, которые, в свою очередь, определены по экспериментально найденным величинам энтальпий сгорания.

Энтальпия сгорания БАТФК, ДФТОК и ПКБА определены при 298 К в изотермическом калориметре [4], с точностью 0,05%.

Полученные результаты вместе с другими термодинамическими характеристиками изученных веществ приведены в табл. 1.

Для расчета энтропии реакций (1—3) изучена температурная зависимость теплоемкости C_p° исходных веществ и полимеров.

Теплоемкость в интервале 60—300 К определена в адиабатическом вакуумном калориметре [5], с точностью 0,2—0,3%. Теплоемкость реагентов при температурах от 300 до 600 К изучена в адиабатическом калориметре [6] методом непрерывного ввода измеряемого тепла, с точностью 0,7—1,5%.

Энтальпия реакций (2, 3) определена по температурной зависимости равновесного давления пара воды P_{H_2O} над соответствующим полимером в процессе его циклогидратации. Давление пара воды измеряли статистическим методом с применением ртутного тензиметра [7].



Изучение равновесного давления пара воды над ПКБА в процессе его циклодегидратации показало, что в исследованном интервале температуры наблюдаются три прямолинейных участка зависимости $\lg P_{H_2O} = f(T^{-1})$, которые описываются следующими уравнениями:

$$\lg P_{H_2O} = (2,416 - 668,5 \cdot T^{-1}) \pm 0,013 \quad [365 - 423 \text{ K}]$$

$$\lg P_{H_2O} = (2,605 - 904,5 \cdot T^{-1}) \pm 0,001 \quad [450 - 480 \text{ K}]$$

$$\lg P_{H_2O} = (5,121 - 2012 \cdot T^{-1}) \pm 0,024 \quad [480 - 550 \text{ K}]$$

где P — кПа; T — абсолютная температура.

Как уже отмечалось ранее, первая стадия процесса циклодегидратации связана с превращением ПКБА в ПАИ. Энтальпия этого процесса, определенная по графической зависимости $\lg K_p = f(T^{-1})$, равна $\Delta H_p^\circ(395) = 25,6 \pm 0,5$ кДж/2 моля воды.

Полагая, что на второй и третьей стадиях процесса идет реакция превращения ПАИ в ПБТА, имеем $K_p = P_{H_2O}^2$ в интервале 450 — 480 К и $K_p = P_{H_2O}^2$ в интервале 480 — 550 К. Графическое определение энтальпий этих стадий привело к результатам: $\Delta H_p^\circ(465) = 34,6 \pm 0,5$ кДж/2 моля воды и $\Delta H_p^\circ(515) = 77,0 \pm 0,5$ кДж/2 моля воды. Следовательно, среднее значение энтальпии процесса синтеза ПБТА из ПАИ в интервале 450—550 К составляет $\Delta H_p^\circ(500) = 56,0 \pm 1,0$ кДж/2 моля воды.

По формуле: $N_2 = \frac{\Delta H_2^\circ - M_1 \cdot \Delta h_2^\circ}{\Delta h_2^\circ \cdot (M_2 - M_1) + \Delta H_p^\circ(298)}$ [8] выполнен расчет степени циклизации (N_2) изученных образцов ПАИ и ПБТА.

а) Стандартная энтальпия сгорания образца ПКБА, из которого был получен изученный образец ПАИ, равна $\Delta H_2^\circ(298) = -11072 \pm \pm 10$ кДж/моль. Стандартная энтальпия сгорания реального образца ПАИ равна: $\Delta h_2^\circ = -23,37 \pm 0,03$ кДж/г. Энтальпия реакции циклодегидратации ПКБА при 298 К равна: $\Delta H_p^\circ = -77,0$ кДж/2 моля воды. Тогда изученный образец содержал 88% звеньев основного вещества и 12% звеньев ПКБА. Зная степень циклизации ПАИ, нами определены термодинамические функции ПАИ и его энтальпия сгорания в расчете на 100% основного вещества (табл. 4).

Т а б л и ц а 4

Теплоемкость и термодинамические функции ПАИ и ПБТА (100% основного вещества)

Т, К	C_p° , Дж/моль·К		$S^\circ(T)$, Дж/моль·К		$H^\circ(T) - H^\circ(0)$, кДж/моль	
	ПАИ	ПБТА	ПАИ	ПБТА	ПАИ	ПБТА
60	122,3	93,73	62,13	48,33	2,515	1,997
100	190,3	154,1	141,5	111,0	8,845	7,004
140	253,9	210,2	215,7	171,7	17,74	14,28
180	320,5	264,4	287,5	230,7	29,23	23,73
200	350,0	296,7	322,7	260,2	36,90	29,32
240	417,3	353,8	392,3	319,0	51,21	42,26
280	499,6	408,7	462,8	377,6	69,50	57,49
298,15	541,0	433,5	495,4	404,0	78,95	65,10
340	679,5	517,1	574,0	466,5	104,1	84,94
380	1011	556,1	665,3	527,2	137,0	106,8
400	1179	573,6	721,7	555,6	159,1	118,0
500	—	823,0	—	714,2	—	189,5
600	—	771,5	—	863,2	—	271,1



6) Стандартная энтальпия сгорания 100%-ного ПАИ равна $\Delta H_c^\circ = -10995 \pm 11$ кДж/моль. Стандартная энтальпия сгорания реального образца ПБТА равна: $\Delta h_c^\circ = 25,15 \pm 0,05$ кДж/г. Энтальпия реакции циклодегидратации ПАИ при 298 К равна $\Delta H_r^\circ = -5,5$ кДж/2 моля воды. В этом случае установлено, что изученный образец ПБТА содержал 82% звеньев основного вещества и 18% звеньев ПАИ.

Таблица 5

Энтальпия (ΔH_r°), энтропия (ΔS_r°) и функция Гиббса (ΔG_r°) реакции синтеза ПАИ

T, К	$-\Delta H_r^\circ$	$-\Delta G_r^\circ$	ΔS_r° Дж/моль·К
	кДж/моль		
	ПКБА → ПАИ + 2·H ₂ O (ж)		
298,15	77,5	88,0	33,5
350	71,0	90,0	54,5
	ПКБА → ПАИ + 2·H ₂ O (г)		
400	-25,0	98,5	307,5

Таблица 6

Энтальпия (ΔH_r°), энтропия (ΔS_r°) и функция Гиббса (ΔG_r°) реакции синтеза ПБТА

T, К	ΔH_r°	$-\Delta G_r^\circ$	ΔS_r° Дж/моль·К
	кДж/моль		
	ПАИ → ПБТА + 2 · H ₂ O (ж)		
298,15	-6,0	19,0	42,0
350	8,5	10,5	54,5
	ПАИ → ПБТА + 2 · H ₂ O (г)		
400	73,0	19,0	230,0
450	54,5	25,0	178,0
500	54,5	31,5	171,0

В таблице 4 приведены теплоемкость и термодинамические функции ПБТА в расчете на 100% основного вещества.

Полученные результаты использованы для расчета термодинамических характеристик реакций (2,3) синтеза ПАИ и ПБТА (табл. 5, 6).

Приведенные результаты свидетельствуют о том, что изменение функции Гиббса реакций циклизации ПКБА и ПАИ при $P=101,325$ кПа отрицательно, т. е. реакции термодинамически разрешены при комнатных температурах. Однако по кинетическим причинам процесс циклодегидратации ПКБА начинается около 400 К, а реакция циклодегидратации ПАИ — при 480—550 К, когда резко возрастает подвижность полимерных сегментов вследствие расстеклования системы.

პოლიბენზოილენ-ს-ტრიაზოლის სინთეზის თერმოდინამიკა

რეზიუმე

განსაზღვრულია ტერეფთალის მეკავს ბისამიდრაზონის, 3, 3',-4, 4'-ტეტრაკარბოქსიდიფენილოქსიდის დიანჰიდრიდის, პოლი-/*o*-კარბოქსი/ბენზოილ-ამიდრაზონის, პოლიამიდინოიმიდისა და პოლიბენზოილენ-ს-ტრიაზოლის სინთეზის თერმოდინამიკური ფუნქციები და გათვლილია მათი თერმოდინამიკური ფუნქციები.

განსაზღვრულია ამავე ნივთიერებათა წყის სტანდარტული ენთალპიები. მიღებული შედეგების საფუძველზე გათვლილია ზემოხსენებული პოლიმერების სინთეზის რეაქციების სტანდარტული თერმოდინამიკური ფუნქციები.

დადგენილია, რომ პოლი/*o*-კარბოქსი/ბენზოილამიდრაზონის და პოლიამიდინოიმიდის ციკლიზაციის რეაქციები თერმოდინამიკურად შესაძლებელია განხორციელდეს ოთახის ტემპერატურაზე, მაგრამ კინეტიკური მახასიათებლების გამო, პოლი/*o*-კარბოქსი/ბენზოილამიდრაზონის ციკლოდეჰიდრატაციის პროცესი იწყება 400 K-ზე, ხოლო პოლიამიდინოიმიდისა კი 480—550 K-ზე.

N. V. KARYAKIN, V. N. SAPOZHNIKOV, A. L. RUSANOV, V. V. KORSHAK,
S. N. LEONT'EVA, M. G. GVERDTSITELI, D. S. TUGUSHI

THERMODYNAMIC OF POLYBENZOILEN-S-TRIAZOLES SYNTHESIS

Summary

The heat capacity has been studied calorimetrically and thermodynamic functions have been calculated for terephthalic acid bisamidrazone, 3,3', 4,4'-tetracarboxydiphenyloxide dianhydride, poly (*o*-carboxy)-benzoylamidrazone, polyamidino imide and polybenzoylen-S-triazole.

Standard enthalpies of combustion of these compounds have been determined. The standard thermodynamic functions of the synthesis reaction of the studied polymers have been calculated by the obtained data.

It was found, that the cyclization reactions of poly (*o*-carboxy) benzoylamidrazone and polyamidinoimide can be realized thermodynamically at the room temperature. But, on account of kinetic cause, the cyclodehydration of poly (*o*-carboxy) benzoylamidrazone begins at about 400 K and in the case of polyamidinoimide—at 480—550 K.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Русанов А. Л., Леонтьева С. Н., Иремашвили Ц. Г. Успехи химии, 1977, т. 46, вып. I, с. 151.
2. Korshak V. V., Rusanov A. L., Leont'eva, S. N., Jashiashvili T. K. Macromolec., 1975, v. 8, № 5, p. 582.
3. Русанов А. Л., Леонтьева С. Н., Джашашвили Т. К., Коршак В. В. Высокомолек. соед. Серия А, 1975, т. 17, № 2, с. 228.
4. Лебедев Б. В., Литягов В. Я. Термодинамика органич. соединений. Горький. Межвуз. сб. Горьковск. гос. ун-та, 1967, вып. 5, с. 89.
5. Ieadetter A. L. I. Phys. (Proc. soc.) Part C, 1968, p. 1481.
6. Тальной В. И., Кирьянов В. К. Труды по химии и хим. технологии. Горький: Межвуз. сб. Горьковск. гос. ун-та, 1975, вып. 4, с. 109.
7. Лебедев Ю. А., Мирошниченко Е. А. Термодинамика парообразного состояния. М.: Химия, 1981, с. 64.
8. Карякин Н. В., Сапожников В. Н., Рабинович И. Б. Труды по химии и хим. технологии. Горький: Межвуз. сб. Горьковск. гос. ун-та, 1972, вып. 2, с. 134.

УДК 541.128.13:541.13

Н. Г. ГИОРГАДЗЕ, А. А. ВЕДЕНЯНИН, Г. О. ЧИВАДЗЕ

ИССЛЕДОВАНИЕ НИКЕЛЬ-ПАЛЛАДИЕВЫХ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ

Для никель-палладиевых катализаторов характерно проявление синергизма в различных реакциях [1—3]. Нами было показано, что адсорбционные и каталитические свойства катализаторов Ni—Pd/Al₂O₃ неаддитивно изменяются при варьировании соотношения Ni:Pd [4, 5]. Оказывается, что Ni—Pd фаза активнее, чем Ni и Pd, взятые сами по себе. Причиной повышенной активности этих биметаллических катализаторов могут являться как кластерный (структурный), так и лигандный (электронный) эффекты. Если в системе Ni—Pd имеется электронное взаимодействие компонентов, которое может проявиться и в процессе адсорбции одного из участников реакции гидрирования (водорода) на поверхности биметаллического катализатора. Для выяснения этого вопроса нами были исследованы электрохимическими методами иммерсионные Ni—Pd катализаторы различного типа.

Катализаторы получали погружением никелевых электродов в раствор PdCl₂ различной концентрации на 15 с. Электроды представ-

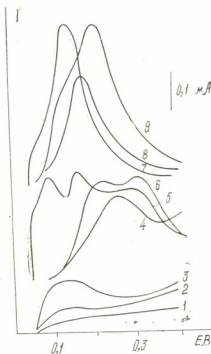


Рис. 1. I, E кривые для катализаторов, нанесенных на графит (1, 5, 7), никелевые пластины (2, 6, 8) и стеклогуглерод (3, 4, 8). Никелевые электроды (1—3), никель-палладиевые катализаторы серии А (4—6), серии Б (7—9).



ляли собой зеркально отполированные никелевые пластины, из стек-
лоуглерода и из графита. В последних случаях на пластины электро-
литически наносили слой Ni. Концентрация PdCl₂ составляла 0,03 г/л
(для серии А) и 10⁻⁴ г-экв/л (для серии Б). Адсорбционные свойства
катализаторов исследовали при помощи потенциостата П-5827, снаб-
женного двухкоординатным и двухканальным самописцами с использо-
ванием методов I, E кривых и кривых заряжения. Измерения прово-
дили в 1 N растворе КОН при комнатной температуре.

На рис. 1. приведены I, E кривые Ni и Ni—Pd катализаторов,
нанесенных на графит. Видно резкое различие между свойствами ни-
келевого и биметаллического катализаторов. Если для Ni I, E кривая
не содержит каких-либо выраженных максимумов, то после выдержи-
вания никелевого электрода в 10⁻⁴ N растворе PdCl₂ на этой кривой
появляются два четких максимума при 0,09 и 0,17 В, а также широ-
кий максимум при 0,29 В. Выдерживание Ni в более концентрирован-
ном растворе PdCl₂ приводит к появлению на I, E кривой одного
лишь большого максимума при 0,14 В. Площадь по I, E кривой
при переходе от катализатора серии А к катализатору серии Б силь-
но увеличивается. Такое возрастание емкости катализатора серии Б
по сравнению с серией А подтверждается также видом приводимых
на рис. 2 кривых заряжения этих электродов: протяженность пологого
участка для Ni—Pd катализатора возрастает примерно втрое при уве-
личении концентрации соли палладия.

Рассмотрение данных, полученных иммерсионной обработкой ни-
келевых пластин для Ni—Pd катализаторов, приводит к заключе-
нию о сходстве их свойств со свойствами аналогичных катализато-
ров, нанесенных на графит. Действительно, на рис. 1 видно, что ката-
лизаторы серии А характеризуются появлением на I, E кривых максимума,
расположенных при довольно высоких анодных потенциа-
лах, а на катализаторах серии Б проявляется только по одному пику,
расположенному при потенциалах меньше 0,2 В. Эти особенности
иммерсионных катализаторов в целом обнаруживаются и у катали-
заторов, нанесенных на стеклоуглерод, с той лишь разницей, что в
этом случае для катализатора серии А обнаружен только один максим-
ум, хотя и расположенный при значительно более положительных
потенциалах, чем пики на I, E кривых катализаторов серии Б. Кро-
ме того, при использовании в качестве носителя стеклоуглерода уда-
лось получить отчетливый пик на I, E кривой исходного никелевого
покрытия с максимумом при 0,13 В. Для катализатора серии Б, I, E
кривая оказалась вполне сходной с такими кривыми для других ката-
лизаторов той же серии (рис. 1).

Таким образом, независимо от генезиса катализаторов иммерсион-
ная обработка никелевых электродов раствором, содержащим
PdCl₂, приводит к появлению нескольких пиков на I, E кривой, рас-
положенных вплоть до 0,3 В, а увеличение концентрации соли палла-
дия в иммерсионном растворе придает никелевому электроду свой-
ства, сходные со свойствами платиновых металлов, характеризую-
щихся отчетливо выраженной тонкой структурой I, E кривых и малыми
токами в области потенциалов, соответствующих двойнослойной
области. Найденные изменения поведения никелевых электродов при
обработке их солью палладия объясняются тем, что во время их им-
мерсионной обработки происходит вытеснение иона палладия из раство-
ра металлическим никелем с последующей фиксацией восстановлен-
ного палладия на поверхности металлического электрода. Большая
концентрация палладия в растворе соответствует и большая кон-
центрация палладия в катализаторе. К этому выводу можно легко
прийти на основе визуальных наблюдений за изменением вида ни-
келевых электродов во время иммерсионной обработки. Катализаторы
серии А сохраняют внешний вид исходного никелевого катализатора
практически неизменным. При этом никелевая пластина полностью

сохраняет зеркальную поверхность. В то же время катализаторы серии Б намного темнее, чем исходная никелевая основа. Никелевая пластина при этом хотя и продолжает сохранять свою зеркальность, но она оказывается покрытой темной вуалью.

Сравнение характеристик катализаторов серии Б с характеристиками палладиевых катализаторов [6, 7] позволяет отнести пик на полученных I, E кривых биметаллических катализаторов к адсорбированному водороду. Растворенного водорода в этих катализаторах практически нет, поскольку на I, E кривых имеется только по одному максимуму, положение которых не зависит от скорости сканирования потенциала в широких пределах. Отсутствие сколько-нибудь значитель-

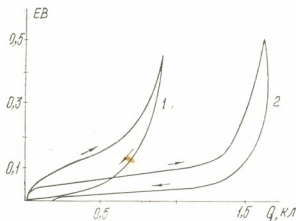


Рис. 2. Кривые заряжения никель-палладиевых катализаторов, нанесенных на графит: 1—серия А, 2—серия Б.

ных токов в области 0,3—0,5 В свидетельствует об отсутствии коррозии металлической поверхности в этих катализаторах. Это отличает их от никелевых электродов, для которых характерно образование фазовых окислов уже при 0,2 В [8]. На легкую окисляемость никеля указывают и I, E кривые, полученные нами (рис. 1). На это указывает то, что при подходе к двойной области токи поляризации никелевых электродов не уменьшаются, как у катализаторов серии Б, а, напротив, растут.

Свойства Ni—Pd катализаторов серии Б отличаются и от свойств никелевых электродов, и от свойств катализаторов серии А. С одной стороны, для катализаторов серии А характерна легкая окисляемость, на что указывают большие токи в интервале 0,3—0,5 В, а с другой стороны, пики, расположенные в области до 0,25 В, характеризуют эти катализаторы как хорошие адсорбенты водорода. В целом же водород на катализаторах серии А адсорбирован, видимо, прочнее, чем на катализаторах серии Б.

Найденная нами неаддитивность способности Ni—Pd катализаторов адсорбировать водород, по сравнению со свойствами индивидуальных никеля и палладия, может свидетельствовать о наличии в этой системе лигандного эффекта, который может, очевидно, проявляться и в процессах гидрирования на таких катализаторах органических соединений.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского АН СССР

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

Поступило 04.04.58

ნიკელ-პალადიუმის ელექტროკატალიზატორების გამოკვლევა

რეზიუმე

მიღებულია Ni-Pd-ის იმერსიული ელექტროკატალიზატორები ნიკელის ფირფიტების, გრაფიტისა და მინანახშირბადზე ნიკელის ელექტროლიტური ნალექის დამუშავებით.

დადგენილია Ni-Pd კატალიზატორების ადსორბციული თვისებების არა-ადიტიურობა ნიკელსა და პალადიუმთან შედარებით.

N. G. GIORGADZE, A. A. VEDENYAPIN, G. O. CHIVADZE

STUDY OF NI-PD ELECTROCATALYSTS

Summary

Immersionity of Ni-Pd electrocatalysts has been obtained with treatment of nickel plates and nickel electrolytic precipitate on glasscarbon and carbon.

The nonadditivity adsorption property of Ni-Pd catalysts has been found as compared with nickel and palladium.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Moss R. L., Pope D., Gibbens H. R. *J. Catalysis*, 1978, **55**, 100.
2. Nizimen D., Frank R. *React. Kinet. Catal. letters*, 1985, **29**, 121.
3. Moss R. L., Pope D., Davis B. I. *J. Catalysis*, 1980, **62**, 161.
4. გიორგაძე ნ. გ., Юшин С. В., Ведыняпин А. А., Чивадзе Г. О., *Сообщ. АН ГССР*, 1988, **131**, № 3, 533.
5. გიორგაძე ნ. გ., Батурова М. Д., Кузнецова Т. И., Арешидзе Г. X., Ведыняпин А. А. *Тез. докл. Первого республ. совещ. по асим-метр. реакциям*, Батуми, 1986, 12.
6. Вальехо Луис А., Петухова Р. П., Подловченко Б. И., Кондрашева В. С. *Электрохимия*, 1976, **12**, 813.
7. Bagotzky V. S., Skundin A. M. *Electrochim. Acta*, 1985, **30**, 485.
8. Падюкова Г. Л., Пушкарева Г. А., Фасман А. Б. *Электрохимия*, 1984, **20**, 963.

Л. М. ХАНАНАШВИЛИ, В. СТОЕВА, Ц. ОБРЕТЕНОВ, З. С. ТАБИДЗЕ

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ БОЛГАРСКИХ БЕНТОНИТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ВЫСШИМИ ЖИРНЫМИ АМИНАМИ И ОЛИГОЭТИЛГИДРОСИЛОКСАНОВОЙ ЖИДКОСТЬЮ

Внедрение новых технологических процессов в химической, нефтехимической и др. отраслях промышленности требует максимального использования природных и модифицированных бентонитов. В связи с этим, большой интерес для практики представляют вопросы, связанные с получением и изучением свойств модифицированных природных сорбентов, а именно органophilных монтмориллонитов.

В литературе имеются данные [1—3] по вопросам, связанным с получением и изучением некоторых монтмориллонитов. На основе болгарских бентонитов были также получены органophilные монтмориллониты и изучены некоторые их свойства [4, 5]. Однако данные о структурных исследованиях бентонитов, модифицированных высшими жирными аминами и кремнийорганическими соединениями, в литературе отсутствуют.

Целью настоящей работы было изучение структурных особенностей болгарских бентонитов, модифицированных уксуснокислыми окта- и гексадециламинами, додецилхлоридом аммония и олигоэтилгид-

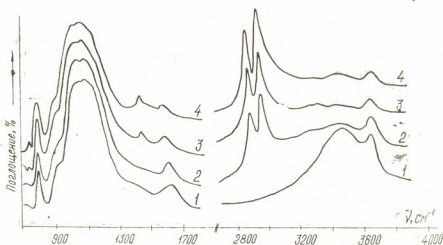


Рис. 1. ИК спектры Кырджалийского белого бентонита: 1 — Na^+ -форма; 2 — додецил-аммониевая форма; 3 — гексадецил-аммониевая форма; 4 — октадецил-аммониевая форма.

росилоксаном (ГКЖ-94) с помощью ИК-спектроскопии и рентгенографического анализа. В качестве исходных бентонитов были использованы Na^+ - и H-формы белого и желтого бентонита месторождения Кырджали (НРБ) и белого бентонита месторождения с. Красен (Варненская область, НРБ). Модификацию Na^+ -формы бентонитов с



высшими жирными аминами проводили по методике, описанной в работе [4], а модификацию Н-формы бензонитов с ГКЖ-94 следующим способом: к 5 г Н-монтмориллонита, высушенного при 110°C, приливается 200 мл 1,5% раствора ГКЖ-94 в бензоле, и смесь нагрева-

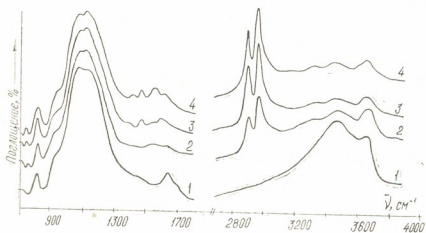


Рис. 2. ИК спектры Кырджалийского желтого бентонита: 1 — Na⁺-форма; 2 — додециламмониевая форма; 3 — гексадециламмониевая форма; 4 — октадециламмониевая форма.

ется в течение 2 ч при температуре кипения бензола. Не сорбированный продукт ГКЖ-94 отмывается бензолом. Затем продукт сушится при 80° в течение 24 ч.

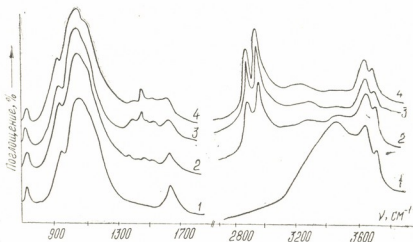


Рис. 3. ИК спектры Красенского белого бентонита: 1 — Na⁺-форма; 2 — додециламмониевая форма; 3 — гексадециламмониевая форма; 4 — октадециламмониевая форма.

ИК-спектры исходных и модифицированных образцов были сняты на двухлучевом инфракрасном спектрофотометре UR-20 в виде таблеток из КВг в диапазонах 4000—700 см⁻¹, а рентгенографические исследования проводили на дифрактометре «ДРОН-1» с анодом из меди.



На рис. 1—3 представлены ИК спектры исходных Na^+ -монтмориллонитов и их модифицированных форм в диапазоне $4000\text{--}700\text{ см}^{-1}$. ИК спектры подтвердили монтмориллонитовый состав исследованных бентонитов, для которых характерны следующие полосы поглощения: хорошо выраженная полоса поглощения с максимумом при 3635 см^{-1} , которая относится к валентным колебаниям свободных OH -групп, связанных с атомами алюминия октаэдрического слоя, т. е. $\nu(\text{H—O—Al})$ [6]. Во всех трех монтмориллонитах наблюдается широкий максимум в области $3300\text{--}3560\text{ см}^{-1}$, который можно отнести к молекулам сорбированной воды или тоннее к межплоскостной воде. Полоса поглощения при 1640 см^{-1} относится к деформационным колебаниям δOH -группы сорбированной воды. $\delta(\text{H—O—Al})$ колебания проявляются при 930 см^{-1} , а широкая полоса с максимумом поглощения при 1050 см^{-1} относится к $\nu(\text{Si—O—Si})$ колебаниям [6, 7].

Сравнительное изучение ИК спектров исходных монтмориллонитов месторождений Кырджали и с. Красен и их алкиламмониевых форм показали, что в ИК спектрах модифицированных монтмориллонитов (рис. 1—3, спектры 2—4) появляются новые полосы поглощения в области $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$, которые можно отнести к валентным колебаниям метиловых и метиленовых групп алкиламмониевых катионов. Для алкиламмониевых форм исследованных монтмориллонитов характерны также и слабо выраженные полосы поглощения при 1470 и 1380 см^{-1} , относящиеся к δCH_2 и δCH_3 колебаниям. Слабовыраженная полоса при 1550 см^{-1} , по-видимому, связана с деформационным колебанием N—H связи алкиламмониевых катионов [8, 9].

Отсутствие широкой полосы с максимумом при 3430 см^{-1} , относящейся к молекулам межплоскостной воды, и появление новых полос поглощения при 2850 , 2925 и 1470 см^{-1} позволяет утверждать, что при взаимодействии монтмориллонита с высшими жирными аминами происходит хемосорбция органических катионов. Последние внедряются в межплоскостное пространство монтмориллонита, что хорошо подтверждается данными рентгенографического анализа, представленными в табл. 1.

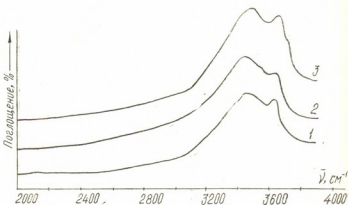
Т а б л и ц а 1

Изменение межплоскостного расстояния в зависимости от природы модифицирующего катиона

Исходные монтмориллониты и их алкиламмониевые формы	Изменение межплоскостного расстояния	
	$d_{0,1001} \text{ \AA}$	$\Delta d = d_{0,1001}^{-0,4}$
Кырджалийский белый бентонит:		
Na^+ -форма	12,4	3,0
Додециламмониевая форма	16,5	7,1
Гексадециламмониевая форма	17,5	8,1
Октадециламмониевая форма	18,4	9,0
Кырджалийский желтый бентонит:		
Na^+ -форма	12,5	3,1
Додециламмониевая форма	16,7	7,3
Гексадециламмониевая форма	17,7	8,3
Октадециламмониевая форма	18,7	9,3
Красенский белый бентонит:		
Na^+ -форма	12,8	3,4
Додециламмониевая форма	16,6	7,2
Гексадециламмониевая форма	17,4	8,0
Октадециламмониевая форма	18,6	9,2

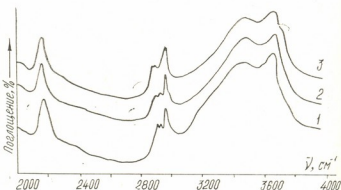
Из данных табл. 1 видно, что при модификации Na^+ -формы всех видов бентонитов высшими жирными аминами наблюдается увеличение межплоскостного расстояния $d_{0,001}$ по сравнению с Na^+ -формами. Это свидетельствует о проникновении больших органических катионов в межплоскостное пространство монтмориллонитов. Кроме того, для всех трех видов монтмориллонита достигается максимально полное замещение Na^+ -катионов на алкиламмонисевые. Доказательством тому является отсутствие основных рефлексов в дифрактограммах исследованных органозамещенных монтмориллонитов, что характерно для Na^+ -формы.

Рис. 4. ИК спектры Н-монтмориллонитов: 1—Кыргалийский белый бентонит; 2—Кыргалийский желтый бентонит; 3—Красенский белый бентонит.



На рис. 4 представлены ИК-спектры исходных Н-монтмориллонитов, а на рис. 5—тех же монтмориллонитов, обработанных бензольным раствором ГКЖ-94 в диапазоне 4000—2000 cm^{-1} . В спектрах всех трех монтмориллонитов, обработанных ГКЖ-94, наблюдаются

Рис. 5. ИК спектры монтмориллонитов, модифицированных олигоэтилгидросилоксаном: 1—Кыргалийский белый бентонит; 2—Кыргалийский желтый бентонит; 3—Красенский белый бентонит.



новые полосы поглощения при 2180 cm^{-1} и в интервале $2800\text{--}3000 \text{ cm}^{-1}$. Полоса при 2180 cm^{-1} соответствует Si-H связи, а те, которые находятся между $2800\text{--}3000 \text{ cm}^{-1}$, по-видимому, относятся к $\delta\text{C-H}$ колебаниям групп CH_2 и CH_3 .

Обработка Н-монтмориллонитов олигоэтилгидросилоксаном, в отличие от обработки Na^+ -монтмориллонитов высшими жирными аминами, не влияет на местоположения рефлексов в плоскости «ав». Как видно из данных табл. 2, местоположение основного рефлекса $d_{0,001}$ не меняется как в исходных, так и в модифицированных монтмориллонитах. Следовательно, при модификации Н-монтмориллонитов бензольным раствором ГКЖ-94 в основном происходит

Межплоскостные расстояния исходных монтмориллонитов и их модифицированных форм

Исходные монтмориллониты и их модифицированные формы	$d_{0,01}$ Å	$d_{0,2}$ Å	$d_{0,1}$ Å
Кырджалийский белый бентонит:			
Природный образец	15,24	4,46	1,499
H-форма	14,7	4,45	1,497
H-форма, обработанная ГКЖ-94	14,7	4,44	1,497
Кырджалийский желтый бентонит:			
Природный образец	15,1	4,46	1,499
H-форма	14,5	4,45	1,498
H-форма, обработанная ГКЖ-94	14,5	4,43	1,496
Красенский белый бентонит:			
Природный образец	15,49	4,46	1,495
H-форма	14,6	4,44	1,495
H-форма, обработанная ГКЖ-94	146,6	4,43	1,496

закрепление молекул указанного модификатора на внешней поверхности твердых частиц минерала, и он не проникает в межплоскостное пространство, по-видимому, из-за больших размеров молекул ГКЖ-94.

Таким образом, методами ИК спектроскопии и рентгенографического анализа изучены структурные особенности болгарских бентонитов, модифицированных высшими жирными аминами и олигоэтилгидросилоксаном (ГКЖ-94) и показано, что в случае модификации Na^+ -монтмориллонитов высшими жирными аминами алкиламмониевые катионы сорбируются как на поверхности минерала, так и в его межплоскостном пространстве, тогда как при модификации H-монтмориллонитов бензольным раствором ГКЖ-94 происходит лишь фиксация молекул на внешней поверхности твердых частиц минерала.

Авторы выражают искреннюю благодарность зав. лабораторией прикладной кристаллохимии Кавказского института минерального сырья, канд. хим. наук Уридия Л. Я. за помощь при снятии ИК-спектров и рентгенограмм.

Тбилисский государственный университет
им. И. Джавахишвили
ВХТИ (г. Бургае, НРБ)

Поступило 04.04.88

ლ. ხანაშვილი, ვ. სომეხა, ვ. მარბიანი, ზ. ბაბიძე

შაბაღაში ცხიროვანი ამინები და ოლიგომთილიროსილოქსანები
სითხით მოდიფიცირებული გულგარული ხანოციტების სტრუქტურის
განოკლება

რ ე ზ ი უ მ ე

ინფრაწითელი სპექტროსკოპიისა და რენტგენგრაფიული ანალიზის გამოყენებით შესწავლილია ძმარმევა ოქტა- და ჰექსადეცილამონიუმით, დოდეცილამონიუმის ქლორიდით და ასევე „ГКЖ-94“ მარკის ოლიგომთილიდროსილოქსანით მოდიფიცირებული ბენტონიტების სტრუქტურული თავისებურებანი.



დადგენილია, რომ Na^+ -მონტმორილონიტისა და უმაღლესი ცხიმოვანი მჟავების ურთიერთქმედებისას, მიმდინარეობს ალკილამონიუმის კატიონების ქე-მოსორბცია მონტმორილონიტის, როგორც შიგნითა შრეებზე, ისე მის გარე ზედაპირზე. ხოლო სითხე „ГКЖ-94“-ისა და H-მონტმორილონიტის ურთიერთქმედებისას სილოქსანური მოლეკულები ფიქსირდება მხოლოდ კრისტალების გარე ზედაპირზე ისე, რომ ხელუხლებელი რჩება მონტმორილონიტის შიდა შრეები.

L. M., KHANANASHVILI V., STOEVA Ts., OBREtenov Z. S. TABIDZE

THE STUDY OF BULGARIAN BENTONITES STRUCTURE, MODIFIED BY HIGHER FATTY AMINES AND OLEAGOETHYLHYDROSILOXANE LIQUID

Summary

Structural peculiarities of Bulgarian bentonites, modified by octa-vinegar and hexadecylamines, chloride of dodecylammonium and by oleagoethylhydrosiloxane of ГКЖ-94 trade-mark, have been studied by IR spectroscopic and roentgenographic analysis.

It was established, that chemisorption of alkylammonium cations takes place during the interaction of higher fatty amines with Na^+ -montmorillonite on the inner and outer surfaces of the last.

During the interaction of ГКЖ-94 liquid with N^+ -montmorillonite molecules of silicoorganic liquid fix only on the outer surface of crystals but don't touch on the inner surface of montmorillonites.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Jordan J. W. J. Phys. and Colloid. Chem., 1947, vol. 53, p. 94; 1950, vol. 54, p. 1196.
2. Theng B. G., Grenland G. J., Quirk I. P. Clay Minerals, 1967, vol. 7, p 1.
3. Походня Г. А., Вдовенко Н. В. Колл. журнал, 1965, т. 27, № 1, с. 54.
4. Стоева В., Павлов Р., Обретенов Ц., Годишник ВХТИ, Бургасъ 1979, т. 14, с. 1.
5. Стоева В., Обретенов Ц., Сб. докл. «Нефть и химия», 1978.
6. Мдивნიшвили О. М. Кристаллохимия поверхности глинистых минералов. Тбилиси, Мецниереба, 1978, 286 с.
7. Farmer V. C., Russell I. D. Spectrochim. Acta, 1964, vol. 2, p. 1149.
8. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. ИЛ, М., 1963.
9. Спасов Ст., Арнаудов М. Приложение на спектроскопията и органичната химия, София: Наука и искусство, 1978.

ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 620.193.621.79

Л. Н. ЗЕДГИНИДZE, Э. И. ГОЗАЛИШВИЛИ, Т. З. САМАДАШВИЛИ,
Г. А. ДАДИАНИДZE, М. Д. ЦКИТИШВИЛИ

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ НЕКОТОРЫХ СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В АГРЕССИВНЫХ СРЕДАХ ПРОИЗВОДСТВА ВИНИЛАЦЕТАТА

В производстве винилацетата (ВА) Ереванского отделения «Пластполимер» в основном эксплуатируются сварные конструкции из нержавеющей стали 08X18N10T, 10X17N13M2(M3)T, сваренные электродами ЭА 400/10у и НЖ-13, имеющими двухфазную структуру. Исследования показали, что сварные соединения имеют низкую коррозионную стойкость. Особенно корродирует металл шва, что является причиной непланового простоя оборудования на ремонт и соответственно отражается на производительности.

Выявление причин преждевременного выхода из строя сварных соединений, подбор электродов, их сварка, обеспечивающая равнозначную прочность и коррозионную устойчивость с основным металлом для агрессивных сред производства ВА, представляют большой интерес. С этой целью проводили исследования коррозионной стойкости ряда нержавеющей сталей, сваренных разными электродами в различных режимах.

Учитывая, что сварное соединение по коррозионной стойкости и механическим свойствам должно быть идентично свариваемому металлу, для сварки стали 10X17N12M2(M3)T, наряду с применяемыми электродами НЖ-13 и ЭА-400/10у, были испытаны электроды с аустенитной структурой ОЗЛ-17у и ОЗЛ-20.

Для предотвращения образования «горячих» трещин в шве металла и околошовной зоне, которые часто наблюдаются при сварке у аустенитных сталей (при сварке листов толщиной 6—12 мм), были использованы такие общепринятые для сварки аустенитных сталей технологические приемы, как наложение мелких швов, уменьшение коэффициента формы шва, минимальная погонная энергия дуги.

Режимы сварки при подборе электродов диаметром 4 мм для соединения листов толщиной 6—8 мм находились в пределах:
 $I_{св} = 110—130 \text{ А}$, $I_{д} = 30—32 \text{ В}$.

Электроды перед сваркой предварительно прокалывали в течение 3 ч при температуре 450°. Сварку производили на постоянном токе обратной полярности короткой дугой.

Металлографические исследования сварных швов стали 10X17N13M2T показали отсутствие трещин, возникающих в процессе сварки.

Микрорентгеноспектральными исследованиями сварных швов установлено, что:

- при сварке электродом ОЗЛ-20 изменения концентрации элементов Cr и Ni в пришовной зоне и в самом шве не наблюдаются;
- при сварке электродом ОЗЛ-17у в пришовной зоне наблюдается повышение содержания Cr и Ni.

Коррозионные испытания проводили в парогазовой смеси ПГС испарителя реактора, который состоит из двух частей:

— сухопарника, среда (%): ацетилен-55,125; CO₂ — 2,421; уксусная кислота (УК) — 34,36; ВА — 1,7; Н₂O — 0,08; ацетон — 0,019; инертные газы — 5—87; крононовый альдегид (КА) — 0,056; ацетальдегид — (АА) — 0,279; t=75—80°C; P=60 атм;
 — куба, среда (%): УК—82,35; ВА — 1,36; Н₂O — 0,12; АА — 0,026; КА — 0,072; бензин — 0,034; ацетон — 0,006; этилидендиацетат (ЭДА) — 1,81; полимеры — 14,23; t—80—35°.

Для каждого образца реализованы две серии опытов с пятью параллельными. Для 5%-го уровня значимости получены воспроизводимые результаты, средние значения которых приведены в таблицах.

Таблица 1

Результаты 4000-часовых коррозионных испытаний сварных соединений стали 10X17H13M2T, выполненных разными электродами, в ПГС испарителя реактора

Электроды для сварки	Скорость коррозии, мм/год	
	в сухопарниках	в кубе
основной металл	0,0050	0,030
ЭА 400/10у	0,0098	0,086
НЖ—13	0,0098	0,065
ОЗЛ—20	0,0052	0,035
ОЗЛ—17у	0,0050	0,030

Таблица 2

Скорости коррозии сварных образцов из нержавеющей стали в парогазовой среде реактора синтеза производства винилацетата

Марка стали	Электрод и вид сварки	Ск. корр., мм/год	Среда, %
О8Х22Н6Т	основной металл	0,0005	УК-20-34; БА-1, 7÷22,2;
О8Х22Н6Т	ЦЛ—11(ЭДС)*	0,0008	АА-0,3÷0,5; КА-0,054;
О8Х22Н6Т	лапша (АДС)**	0,0008	Н ₂ O-0,01÷0,08; CO ₂ -2,4;
12Х18Н10Т	основной металл	0,0015	ЭДА-0,03÷0,09;
12Х18Н10Т	ЦЛ—11	0,0012	ацетилен—49÷55;
12Х18Н10Т	лапша+О8Х18Н10Т	0,0018	инертные газы—5, 8;
О8Х25Г15С	основной металл	0,0022	ацетон—0,01÷0,1;
О8Х25Г15С	лапша (АДС)	0,0025	бензол—0,06;
О8Х25Г15С	спец. электрод (ЭДС)	0,0025	катализатор—
О8Х25Г15С+О8Х22Н6Т	лапша + О8Х22Н6Т	0,0015	ацетат цинка и активированный уголь
О8Х25Г15С+О8Х22Н6Т	лапша + О8Х25Г15С	0,0018	
О8Х25Г15С+12Х18Н10Т	лапша + О8Х25Г15С	0,0020	
О8Х22Н6Т + 12Х18Н10Т	лапша + 12Х18Н10Т	0,0019	

Примечания: *) ЭДС — электродуговая сварка;

**) АДС — аргонодуговая сварка.

Исследованиями сварных образцов стали 10X17H13M2T, выполненных разными электродами: ЭА 400/10у, НЖ—13, ОЗЛ—17у и ОЗЛ—20 в концентрированном кипящем растворе УК ($\omega_{\text{H}_2\text{O}}=2\%$) и в сложной ПГС испарителя реактора производства ВА (табл. 1) установлено, что:

— коррозия сварных образцов протекает равномерно (ск. корр. < 0,040 и 0,0095 мм/год соответственно), по группе стойкости они, как и основной металл, относятся к стойким и весьма стойким материалам (ГОСТ 13819—68);

— более высокую коррозионную стойкость имеют швы сварных соединений стали 10X17H13M2T, выполненные с использованием элект-



родов ОЗЛ-20 и ОЗЛ-17у, легированных в сравнении со сталью большим количеством никеля (28%) и хрома (13%);

— при более низком содержании легирующих элементов (св. ЭА 400/10у) в электроде по сравнению с основным металлом сварные образцы, несмотря на увеличение скорости коррозии в два раза, относятся к химическим стойким материалам.

В табл. 2 приведены результаты 4000-часовых производственных испытаний нержавеющей стали, сваренных разными способами и электродами, в условиях ПГС реактора синтеза при температурах 170—230°. Скорость коррозии сварных образцов сталей 12X18H10T, 08X22H6T и 08X25Г15С [1], приваренными специальными электродами [2], аналогичны результатам образцов, приваренными ланшой*. Сваренные образцы, полученные из двух разных металлов с помощью присадочного материала — ланши одного из приваренных металлов, корродируют равномерно со скоростью коррозии, соответствующей средней величине скорости коррозии металлов обеих марок.

Исследования микроструктуры сварных швов стали 08X25Г15С, сваренных аргонодуговым способом с присадкой ланши из основного металла и электродуговой сваркой с помощью специального электрода, содержащего никель до 5%, повышающий ударную вязкость и РЗМ, который измельчает структуру сварного шва, показали, что в обоих случаях в околошовной зоне вблизи от линии сплавления замечается увеличение зерна с постепенным уменьшением в сторону основного металла с заметным частичным выделением карбидов по границам зерен. При применении ланши сварной шов состоит из феррита и карбидов с микротвердостью 220—240 и 450 кг/мм² соответственно, а околошовная зона — из плетрового феррита с микротвердостью 220—340 кг/мм².

Изучение микроструктур сварных швов, полученных при сварке стали 08X25Г15С со сталями 08X22H6T и 08X18H10T с помощью присадки ланши одного из приваренного металла, показало, что в околошовной зоне со стороны стали 08X25Г15С рост зерна заметнее, чем со стороны стали 08X22H6T; между зернами со стороны стали 08X22H6T отмечается в сварном шве рост зерна, не превышающий роста зерен в околошовной зоне стали 08X25Г15С.

Следовательно, причину разрушения сварных швов в условиях работы реактора синтеза и испарителя производства ВА следует искать в качественном выполнении сварки, что и подтвердил макрометаллографический анализ проб, вырезанных из проржавевших аппаратов, имеющих непроварки, пузыри и другие дефекты, обнаруженные в сварных швах.

С целью повышения коррозионной стойкости сварных соединений стали 10X17H13M2T в агрессивных средах испарителя реактора и в аппарате с кипящим раствором УК ($\omega_{H_2O} = 2\%$) для сварки металла можно рекомендовать электроды ОЗЛ-20, для сварки сталей 08X22H6T, 12X18H10T и 08X25Г15С в малоагрессивных средах производства ВА можно применять специальные электроды или дешевую ланшу одного из основных металлов.

Институт металлургии
им. 50-летия СССР
АН ГССР

Производство винилацетата
Ереванского отделения
«ПЛАСТПОЛИМЕР»

Поступило 25.11.67

* Ланша — отходы из тонколистового материала основного металла (нарезанные на гильотине), применяющиеся во время аргонодуговой сварки как присадочный материал.

ზოგიერთი შენაღული ნაერთის კოროზიამდგომის კვლევა
ვინილაცეტატის წარმოების აგრესიულ არეში

რეზიუმე

მოცემულია ვინილაცეტატის წარმოების რთულ კოროზიულად აგრესიულ გარემოში სხვადასხვა ელექტროდებით (ЭА--400/10y, НЖ--13, ОЗЛ--20, ОЗЛ--17y) შედუღებული უქანგავი ფოლადების (10X17H13M2T; 08X22H6T; 12X18H10T; 08X25Г15C) კოროზიამდგომაზე კვლევის შედეგები.

რეკომენდირებულია შედუღების ოპტიმალური რეჟიმები და შედარებით ეკონომიური და კოროზიამდგომი მასალა.

L. N. ZEDGINIDZE, E. I. COZALISHVILI, T. Z. SAMADASHVILI,
G. A. DADIANIDZE, M. D. TSKITISHVILI

INVESTIGATION OF CORROSION-RESISTIVITY OF SOME WELDED
JOINTS IN AGGRESSIVE MEDIUM OF VINYLACETATE PRODUCTION

Summary

Corrosion-resistivity of stainless steels (10X17H13M2T, 08X22H6T, 12X18H10T and 08X25Г15C) welded by different electrodes ЭА--400/10y, НЖ--13, ОЗЛ-20, ОЗЛ-17y and the addition agent of the basic metal has been studied in the conditions of complex corrosion--aggressive medium of vinylacetate production. The most optimum welding regimes and the most economic materials for electrodes and the addition agent were recommended for preparation of reactor volumes for the synthesis of vinylacetate production.

665.66:547.912

ლ. თოფურაძე, ლ. მელიქაძე, ზ. ხიტინი, ნ. ხმუზურიანი

ნიტრომინდის საბადოს ნავთობის შესწავლა

ახალი საბადოს ნავთობების ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლების, ჯგუფური შედგენილობისა და სასაქონლო თვისებების შესწავლას დიდი მნიშვნელობა აქვს მათი რაციონალური ათვისების მიზნით. ამ მიმართულებით ჩვენს მიერ შესწავლილია ნინოწმინდის საბადოს ნავთობი (საქართველოს სსრ) № 9 ქაბურღელიდან, პეტრორაციის ინტერვალით 2706—2573 მ, ნავთობშემცველი პორიზონტი — შუა ეოცენი.

ვინაიდან ნინოწმინდის ნავთობი მცირე დებიტანია, მისი შესწავლა მიმდინარეობდა შემოკლებული პროგრამის მიხედვით, რომელიც მიღებული იყო 1985 წ. ოქტომბერში, ქ. გროზნოში, ნავთობების კვლევის პროგრამების გაფართოებისა და დაზუსტებისადმი მიძღვნილ საკავშირო კონფერენციაზე.

ნინოწმინდის ნავთობის ფიზიკურ-ქიმიური დახასიათება მოცემულია 1 ცხრილში.

ფრაქციებისა და ნარჩენის პოტენციალური შემცველობა ისაზღვრებოდა ნავთობის გამოხდით, აპარატ АРН—2-ზე.

200°-მდე ატმოსფერულ წნევაზე და 200°-ზე ზემოთ ვაკუუმში გამოხდილი ეიწრო ფრაქციების ფიზიკურ-ქიმიური დახასიათება მოყვანილია 2 ცხრილში.

200°-მდე გამოხდილი ფრაქციების ჯგუფური შედგენილობა ისაზღვრებოდა ანალიზში ხსნადობის კრიტიკული ტემპერატურის დადგენით, დეარომატიზაციამდე და დეარომატიზაციის შემდეგ [1] (ცხრილი 3).

200°-დან 350°-მდე გამოხდილი 50°-იანი ფრაქციების ჯგუფური შედგენილობა ისაზღვრებოდა ადსორბციული დაყოფით АСК-მარკის სილიკატულზე [1]. სტრუქტურულ-ჯგუფური შედგენილობა ისაზღვრებოდა აგრეთვე იწ-და უი-სპექტროსკოპიით. შედეგები წარმოდგენილია 4 და 5 ცხრილებში.

შესწავლილი იყო 350°-ზე ზემოთ ნარჩენის ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები (ცხრილი 8).

როგორც 1 ცხრილიდან ჩანს, ნინოწმინდის ნავთობი წარმოადგენს მცირე გოგირდიან, მცირე ფისოვან პარაფინულ ნავთობს, 350°-მდე ფრაქციის მაღალი შემცველობით (65%).

მესამე ცხრილში მოყვანილი მონაცემები გვიჩვენებენ, რომ 200°-მდე ფრაქციებში სჭარბობს პარაფინული ნახშირწყალბადები. ნაფტენურ ნახშირწყალბადებს უკირავთ შუალედი მდგომარეობა პარაფინულ და არომატულ ნახშირწყალბადებს შორის.

200°-დან 350°-მდე ფრაქციების სტრუქტურულ-ჯგუფურმა ანალიზმა გვიჩვენა, რომ მათში სჭარბობს მეთანო-ნაფტენური ნახშირწყალბადები (ცხ. 4, 5).



ნინოწმინდის ნეთობის ფიზიკო-ქიმიური დახასიათება

ρ, გ/სმ ³	ν, მმ/ს	ტემპერატურა, °C		პარაფინი		S, %	ფისები, %	ასფალტენები, %	V, მგ/გ	Ni, მგ/გ	მყვერი რიცხვი
		გაყინვის	აღუქვბ.	გამოსავალი, %	ლულის ტემპ., °C						
0°—0,8465	0°—93,6	3	6,5	5,9	48,5	0,3	7,07	1,86	0,6·10 ⁻⁵	2,84·10 ⁻³	0,056
10°—0,8378	10°—28										
20°—0,8307	20°—6,5										
30°—0,8277	30°—4,4										
40°—0,8260	40°—3,3										
50°—0,8220	50°—2,8										

ცხრილი 2

ნინოწმინდის ნეთობიდან მიღებული ფრაქციების დახასიათება

ფრაქცია, °C	გამოსავალი, %	P ₄ ²⁰ , გ/სმ ³	n _D ²⁰	მოლეკულური მასა	გაყინვის ტემპერატურა, °C
35—62	1,34	0,6950	1,3900		
62—100	6,89	0,7029	1,4026		
100—120	4,69	0,7345	1,4134		
120—150	8,20	0,7424	1,4230	188	—20
150—200	12,54	0,7757	1,4378	195	—18
200—250	8,29	0,8168	1,4548	217	—12
250—300	14,36	0,8402	1,4670	223	1,0
300—350	9,31	0,8646	1,4800	234	8,5

ცხრილი 3

200°-მდე გამოხდილი ფრაქციების ჯგუფური შედგენილობა

ფრაქცია, °C	ნახშირწყალბადების შემცველობა, %		
	არომატული	ნაფტენური	პარაფინული
62—100	5,75	25,4	68,85
100—120	3,6	34,7	61,7
120—150	7,3	32,4	60,3
150—200	13,29	23,4	63,3

ცხრილი 4

200°-ზე ზემოთ გამოხდილი ფრაქციების ჯგუფურა შეიგენილობა, განსაზღვრული აღსარბციულ-ქრომატოგრაფიული მეთოდით

ფრაქცია, °C	მეთანო-ნაფტენური ნახშირწყალბადებ.		I ჯგ. არომატული ნახშირწყალბად.		II ჯგ. არომატული ნახშ.		III ჯგ. არომატული ნახშ.		IV ჯგ. არომატული ნახშირწყალბად.		ფისები, %
	%	n _D ²⁰	%	n _D ²⁰	%	n _D ²⁰	%	n _D ²⁰	%	n _D ²⁰	
200—250	82	1,4528	6,1	1,5295	5,2	1,5494	4,5	1,5560	—	—	2,2
250—300	87	1,4584	1,8	1,5170	2,8	1,5351	6,0	1,5712	—	—	3,0
300—350	72	1,4608	6,5	1,5126	4,79	1,5316	3,9	1,5854	5,7	1,6036	5,5

ინფრაწითელი და ულტრა-ისფერი სპექტროსკოპიით განსაზღვრული
 სტრუქტურულ ჯგუფური შედგენილობა

ფრაქცია, °C	ნახშირწყალბადების შემცველობა სტრუქტურულ ერთეულებში			არომატული ნახშირწყალბადების შემცველობა, მას. %		
	არომატ.	ნაფტენ.	პარაფინული	ბენზოლის რივის	ნაფტალინის რივის	ფენანტრენის რივის
200—250	9,24	29,47	60,29	6,45	1,95	0,02
250—300	14,53	17,29	68,18	6,34	5,43	0,99
300—350	14,1	11,88	74,12	5,6	2,96	3,09

ცხრილი 6

ბენზინის ფრაქციები

ფრაქცია, °C	გამოსავალი, %	n_D^{20}	ρ_4^{20}	S, %
35—120	12,9	1,4070	0,7169	0,08
35—180	28,4	1,4256	0,7423	0,09

ცხრილი 7

ნეთისა და დიზელის საწვავის ფრაქციების ფიზიკო-ქიმიური დახასიათება

ფრაქცია, °C	გამო- სავალი, %	n_D^{20}	ρ_4^{20}	$\nu_{\text{მეზ/ს}}$	არომა- ტული ნახში, %	არამო- ალის სიმაღლე, მმ	ანილინის წერტილი, °C	დიზელის ინდექსი	ცეტანის რიცხვი
120—230	24,6	1,4344	0,7805	1,33	19,8	25,28	—	—	—
150—280	27,4	1,4510	0,8128	2,98	30	21,05	—	—	—

ნ ა ე თ ი

120—230	24,6	1,4344	0,7805	1,33	19,8	25,28	—	—	—
150—280	27,4	1,4510	0,8128	2,98	30	21,05	—	—	—

დიზელის საწვავი

140—320	42,17	1,4528	0,8142	2,61	—	—	70	64,42	57,12
140—350	47,0	1,4560	0,8208	3,17	—	—	71,3	63,27	55,04
180—350	37,2	1,4650	0,8343	4,53	—	—	74,8	61,8	50,60

ცხრილი 8

350°-ზე ზემოთ ნარჩენიდან აღსობრული მეთოდით მიღებული
 ზეთების დახასიათება

კომპოზიციის დასახელება	გამოსავალი		ρ_4^{20}	n_D^{20}	კინემატიკური სიბლანტე, °C		სობლანტის ინდექსი	განვის ტემპ., °C	S, %
	ნარჩენ- ზე	ნეთ.			50	100			
ნარჩენი 350°-ზე ზემოთ		34,38	0,9350	—				39,5	0,5
მეთანო-ნაფტენური ნახ.	50,5	17,36	0,8801	1,4695	28,19	8,9	120	42,0	0,02
იგივე + I ჯგ. არომატ. ნახ.	61,7	21,21	0,8954	1,4813	29,7	9,16	120	41,1	0,06
იგივე + II ჯგ. არომატ. ნახ.	65,4	22,48	0,8991	1,4891	32,0	11,5	120	40,4	
იგივე + III ჯგ. არომატ. ნახ.	73,96	25,42	0,9105	1,4960	38,6	15,0	120	38,8	
იგივე + IV ჯგ. არომატ. ნახ.	75,16	25,83	0,9180	1,5027	40,1	16,2	100	37,2	
ფისები	24,84	8,5							



ნინოწმინდის ნავთობიდან მიღებული მავუთი 350°-ზე ზემოთ ხასიათდება გოგირდის დაბალი შემცველობით, დაბალი პირობითი სიბლანტით და მაღალი გაყინვის ტემპერატურით, რის გამოც, უკანასკნელის გამოყენებას საწვავად მოითხოვს მის განზავებას მსუბუქი ზეთის ფრაქციით (ცხ. 8).

შესწავლილი იყო აგრეთვე ნინოწმინდის ნავთობიდან სხვადასხვა სასაქონლო ნავთობპროდუქტების მიღების შესაძლებლობა. მეექვსე და მეშვიდე ცხრილებში მოცემულია ბენზინის ფრაქციების, ნავთის და დიზელის საწვავის ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები.

ნარჩენი საბაზო ზეთების პოტენციალური შემცველობის დასადგენად შესწავლილი იყო ნარჩენი საბაზო ზეთების მიღების შესაძლებლობა 350°-ზე ზემოთ ნარჩენიდან. მიღებული ნარჩენი საბაზო ზეთების ფიზიკურ-ქიმიური დახასიათება წარმოდგენილია მერვე ცხრილში.

ჩატარებული კვლევების შედეგად დადგენილია, რომ ნინოწმინდის ნავთობიდან მიღებული ბენზინის ფრაქციები ხასიათდებიან მაღალი გამოსავლით, გოგირდის დაბალი შემცველობით და პარაფინული ნახშირწყალბადების მაღალი შემცველობით, რის გამოც, ისინი წარმოადგენენ ხელსაყრელ ნედლეულს კატალიზური რეფორმინგისათვის.

ფრაქციები 120—230° და 150—280° აკმაყოფილებენ სტანდარტით გათვალისწინებულ მოთხოვნებს გასაანთებელ ნავთზე.

140—320°, 140—350° და 180—350° ფრაქციები ხასიათდებიან მაღალი დიზელის ინდექსით, დაბალი გაყინვის ტემპერატურით და გოგირდის დაბალი შემცველობით, რის გამოც, ნინოწმინდის ნავთობიდან შესაძლებელია დიზელის საწვავის მიღება.

ნინოწმინდის ნავთობიდან მიღებული ნარჩენი საბაზო ზეთები ხასიათდებიან მაღალი გამოსავლით, მაღალი სიბლანტის ინდექსით და მაღალი გაყინვის ტემპერატურით, რაც მიუთითებს ნარჩენი საბაზო ზეთების დამატებით დეპარაფინიზაციის აუცილებლობაზე.

თანახმად ფორმულისა $a + b \cdot c - 2,5d < 0$, სადაც a — ასფალტენების შემცველობაა, b — სილიკაგელური ფისების და c — პარაფინული ნახშირწყალბადების შემცველობა. სახელმწიფო სტანდარტის 11954—66 თანახმად, ნინოწმინდის ნავთობისაგან არ შეიძლება ხარისხიანი საგზაო ბითუმების მიღება.

ამრიგად, დარგობრივი სტანდარტის 3801197—80 მიხედვით ნინოწმინდის ნავთობი (კაბურღილი № 9) ხასიათდება შემდეგი შიფრით: 1 1 2 1 2.

საქ. სსრ მეცნიერებათა აკადემიის
ბ. მელიქიშვილის სახელობის
ფიზიკური და ორგანული ქიმიის
ინსტიტუტი

შემოსულია
10. 03. 89

Л. Ф. ТОПУРИДЗЕ, Л. Д. МЕЛИКАДЗЕ, Г. Ш. ХИТИРИ, Н. Т. ХЕЦУРИАНИ

ИЗУЧЕНИЕ НЕФТИ МЕСТОРОЖДЕНИЯ НИНОЦМИНДА

Резюме

Установлено, что ниноцминдская нефть является малосернистой, малосмолистой и парафинистой нефтью с высоким содержанием фракций, выкипающих до 350° (65%).

Бензиновые фракции, характеризующиеся низким содержанием серы и высоким содержанием парафиновых углеводородов, являются благоприятным сырьем для каталитического риформинга.

Фракции 120—230°, 150—280°, 140—320°, 140—350° и 180—350° удовлетворяют требованиям на осветительный керосин и дизельное топливо.

Остаточные масла характеризуются высоким индексом вязкости и высокой температурой застывания. Следовательно, для получения остаточных качеств базовых масел из ниноцминдской нефти необходима дополнительная депарафинизация.

Остаток выше 350°, являющийся малосернистым и высокопарафинистым, может быть применен в качестве сырья для вторичной переработки.

Так как ниноцминдская нефть является малосмолистой и парафинистой, то из нее не могут быть получены дорожные битумы.

L. F. TOPURIDZE, L. D. MELIKADZE, G. Sh. KHITIRI, N. T. KHETSURIANI

STUDY OF NINOTSMINDA OIL

Summary

It has been established that Ninotsminda crude oil (Georgian SSR) is a low-sulphurous, low-resinous and paraffinaceous-base oil with high content of fractions boiling up to 350°C (65%). Benzene fractions with a low-content of sulphur and a high content of paraffin hydrocarbon are favourable for catalytic reforming. 120—230°, 150—280°, 140—320°, 140—350° and 180—350° fractions satisfy the requirements for illuminating kerosene and diesel fuel.

Residual oils are characterized by high viscosity indices and high solidification temperatures. Hence to obtain high-quality residual basic oils extra deparaffinization is necessary. The low-sulphurous, high-paraffinaceous residue can be used as a raw material for the secondary conversion at temperature higher than 350°C.

In the light of the above said Ninotsminda oil cannot be used for road bitumens.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Методы анализа, исследований и испытаний нефтей и нефтепродуктов, М. ВНИИ НП, 1984, 121, 111.



УДК 66.097.3(088.8)

Л. И. ГВАСАЛИЯ, М. И. МЧЕДЛИШВИЛИ, Э. Г. ГРДЗЕЛИШВИЛИ,
Н. Я. БУЧУКУРИ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРИРОВАНИЯ СЕРООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА МАРГАНЦЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ МЕТОДОМ ОПТИМИЗАЦИИ

В настоящее время с целью очистки природного газа от органической серы применяются в основном кобальт-молибденовые катализаторы различной модификации [1, 2]. Предложено множество видов катализаторов с этой же целью [3]. Однако технология получения как существующих промышленных, так и большинства предложенных катализаторов гидрирования сероорганических соединений довольно сложна. При этом процесс приготовления характеризуется вредными выбросами в атмосферу, что крайне недопустимо с точки зрения охраны окружающей среды. Поэтому вопрос приготовления активных катализаторов на базе дешевого сырья с безотходной технологией является весьма актуальным.

Ранее нами была показана возможность приготовления эффективного марганецсодержащего катализатора на базе гумбрина [4] для гидрирования сероорганических соединений до сероводорода.

Целью настоящей работы являлось определение оптимальных значений параметров, влияющих на степень гидрирования сероорганических соединений до сероводорода, в частности, температуры (T), содержания водорода в газовой смеси (n) и объемной скорости газа (V) методом математического планирования эксперимента.

Количественные определения сероводорода и органической серы производились по стандартной методике [5], а активность катализатора — по уравнению:

$$K, \% = \frac{X_0 - X_1}{X_0} \cdot 100, \quad (1)$$

где K — степень гидрирования, %,

X_0 — содержание в газе серы до реактора, мг/нм^3 ,

X_1 — содержание в газе серы после реактора, мг/нм^3 .

Источник серосодержащего компонента *n*-бутил-меркаптан подавали в систему вместе с газоводородной смесью, содержание серы в приготовленном испытуемом газе изменялось в пределах 10,7–13,5 мг/нм^3 .

На первом этапе для линейного описания степени гидрирования сероорганических соединений был использован полный факторный эксперимент типа 2^3 [6–8]. Условия и матрица планирований полного факторного эксперимента приведены соответственно в таблицах 1 и 2.

Условия планирования эксперимента

Факторы	-1	0	+1	Интервал варьирования, р
T	503	523	543	293
V	2000	2500	3000	500
n	1	3	5	2

За исходную точку исследования была принята точка с координатами $T_0=523$ К, $Y_0=2500$ ч⁻¹, $n_0=3$. Матрица планирования представляет собой таблицу действительных и кодированных значений варьируемых факторов и содержит всевозможные комбинации уровней варьирования факторов. Переход от натуральных переменных T, V, n и безразмерных кодированных X_1, X_2, X_3 осуществлялся согласно условиям кодирования.

$$X_1 = \frac{T - 523}{293}; \quad X_2 = \frac{V - 2500}{500}; \quad X_3 = \frac{n - 3}{2} \quad (2)$$

Опыты рандомизировались во времени. Результаты опытов приведены в таблице 2 (столбец Y_0).

Таблица 2

Матрица планирования в кодированных переменных

X_1	X_2	X_3	X_0	X_1	X_2	X_3	Y_0
503	2000	1	+1	-1	-1	-1	34,16
503	2000	5	+1	-1	-1	+1	40,87
503	3000	1	+1	-1	+1	-1	45,95
503	3000	5	+1	-1	+1	+1	35,06
543	2000	1	+1	+1	-1	-1	49,50
543	2000	5	+1	+1	-1	+1	80,07
543	3000	1	+1	+1	+1	-1	45,19
543	3000	5	+1	+1	+1	+1	69,05

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

$$y = 49,54 + 10,9 X_1 - 1,11 X_2 + 6,35 X_3 \quad (3)$$

Проверка полученного регрессионного уравнения на адекватность осуществляется по F-критерию. Оценка дисперсии опыта $S_{(y)}^2$, вычисленная по данным двухкратного повторения опытов в центре плана, равнялась 0,92. Так как расчетное значение критерия Фишера $F_0 = 3,6$ меньше критического $F_{таб.} = 3,84$ [9], следовательно уравнение (3) адекватно описывает изучаемый процесс.

Из уравнения (3) следует, что с увеличением температуры и соотношения газодородной смеси (n) и уменьшением объемной скорости степень гидрирования будет увеличиваться.

Поскольку процесс описывается линейным уравнением, для нахождения области оптимума целесообразно применение метода крутого восхождения. Расчет направления крутого восхождения производился согласно известной методике [7] с использованием шагового процесса движения. Условия нового плана представлены в таблице 3.

Реализация кругого восхождения

Интервал варьирования и уровень факторов	X_1	X_2	X_3	$Y, \%$
Основной уровень, X_0	523	2500	3	75,20
Интервал варьирования, ΔP	293	500	2	
Коэффициент регрессии, E	+ 10,9	- 1,11	+ 6,36	
Произведение $E \cdot \Delta P$	+319,37	- 585	+12,72	
Шаг, ΔP	293	60	+ 1,2	
Опыты				
2	523	2440	4,2	77,25
3	563	2380	5,4	80,98
4	583	2320	6,6	83,00
5	603	2260	7,8	91,05
6	623	2200	9	95,13
7	643	2140	10,2	93,66
8	663	2080	11,4	91,64
9	683	2020	12,6	90,11
10	703	1960	13,8	88,74

Экспериментальная проверка десяти точек линии кругого восхождения показала, что наилучший результат 95,13%, достигается в шестой точке при $T=623, V=2200 \text{ ч}^{-1}, n=9$. Полученная наилучшая точка была принята за центр нового плана, условия которого представлены в таблице 4, а условия для кодированных переменных — в таблице 5.

Таблица 4

Условия планирования для переопределения направления кругого восхождения

Факторы	-1	0	+1	Интервал варьирования
T	613	623	633	10
V	1900	2200	2500	300
n	1	3	5	2

Таблица 5

План второй серии опытов и их результаты

Опыт	X_1	X_2	X_3	$Y, \%$
1	-1	-1	-1	95,13
2	-1	-1	+1	95,75
3	-1	+1	-1	93,98
4	-1	+1	+1	94,43
5	+1	-1	-1	97,18
6	+1	-1	+1	98,58
7	+1	+1	-1	95,19
8	+1	+1	+1	96,35

По данным этого плана были рассчитаны коэффициенты регрессии и получено новое регрессионное уравнение в кодированных переменных $Y=95,82+X_1-0,84 X_2+0,45 X_3$.

Это уравнение адекватно описывает экспериментальные данные, так как расчетное значение критерия Фишера ($F_{,p}=2,00$) меньше критического ($F_{таб.}=3,84$). Однако коэффициент $B_3=0,45$ является незначимым, т. к. по величине он меньше доверительного интервала. Это означает, что в данном интервале $n=1 \div 5$ влияние соотношения газо-

водородной смеси на степень гидрирования незначительно. После его исключения уравнение регрессии принимает следующий вид:

$$Y = 95,82 + X_1 - 0,84 X_2$$

Для нахождения области оптимума применили метод крутого восхождения. Условия нового плана представлены в таблице 6.

Таблица 6

Реализация крутого восхождения

Интервал варьирования и уровень факторов	X_1	X_2	$Y, \%$
Основной уровень, X_0	623	2200	96,35
Интервал варьирования, ΔP	283	300	
Коэффициент регрессии, E	+ 1	-0,84	
Произведение $E \cdot \Delta P$	283	- 252	
Шаг $E : 1$	283	- 250	
Опыты			
2	633	1950	98,58
3	643	1700	100
4	653	1450	100

Поскольку после опыта 3 степень превращения достигает 100%, можно заключить, что оптимальная точка гидрирования сероорганических соединений до сероводорода на данном катализаторе характеризуется координатами: $T=643 \text{ K}$; $V=1700 \text{ л}^{-1}$; $n=5$.

Грузинский политехнический институт им. В. И. Ленина

Поступило 19.05.1987

ლ. გვისალია, ა. გვილენიშვილი, ე. გიქლიანი, ნ. ბუჩუხიძე

გოგირდორგანული ნაერთების ჰიდრირების პროცესის კვლევა მანვანუშვიტის კაბალიზატორებზე ოპტიმიზაციის მეთოდით

რეზიუმე

შესწავლილია გოგირდორგანული ნაერთების ჰიდრირების პროცესის ოპტიმალური პარამეტრების ტემპერატურის (T), აირნარევი წყალბადის თანაფარდობის (n) და მოცულობითი სიჩქარის (V) მათემატიკური დაგეგმვის მეთოდი.

პირველ საფეხურზე გოგირდორგანული ნაერთების ჰიდრირების პროცესის შესწავლისათვის გამოყენებულია სტანდარტული გეგმა. 2³ ტიპის სრული ფაქტორული ექსპერიმენტი. საწყისი პირობები და ცვლილების ინტერვალები განსაზღვრულია წინასწარი ცდების საფუძველზე. მიღებული წრფივი რეგრესიის განტოლებიდან ჩანს

$$y = 49,54 + 10,9X_1 - 1,11X_2 + 6,35X_3$$

გოგირდორგანული ნაერთების ჰიდრირების ხარისხზე დადებით გავლენას ახდენს ტემპერატურის და აირნარევი წყალბადის თანაფარდობის გაზრდა, მოცულობითი სიჩქარის შემცირება.

წრფივი რეგრესიული მოდელის გამოყენებით გოგირდორგანული ნაერთების ჰიდრირების ხარისხის მაქსიმალური მნიშვნელობის მისაღწევად გამოყენებულია უსწრაფესი ასელის ანუ ბოქს-უილსონის მეთოდი.

ჩატარებული კვლევის საფუძველზე დადგენილია მანვანუშვიტის კატალიზატორზე გოგირდორგანული ნაერთების ჰიდრირების ოპტიმალური წერტილები:

$$T=643 \text{ K}, V=1700 \text{ სთ}^{-1}, n=5.$$

THE INVESTIGATION OF SULPHURORGANIC COMPOUNDS HYDROGENATION PROCESS ON MANGANESE CATALYSTS BY OPTIMIZATION METHOD

Summary

Mathematical planning has been used for the determination of optimal parameters of hydrogenation process of sulphurorganic compounds: T —the temperature, n —hydrogen content in a gas-mixture, V —volume velocity of the gas.

Full factor-experiment of 2^3 type has been tapped for the linear description of hydrogenation degree of sulphurorganic compounds up to sulphuretted hydrogen. The initial point of survey and variance interval were established on the base of experiments.

As it results from the linear equation:

$$y = 49,54 + 10,9X_1 - 1,11X_2 + 6,35X_3$$

The degree of hydrogenation will increase with the rise of temperature $|T|$, with the increase of hydrogen content $|n|$ and decrease of volume velocity of gas $|V|$.

To find the optimum field, the application of high ascent method is expedient.

On the base of the tests the conclusion is drawn, that the optimal point of hydrogenation is characterised by coordinates: $T=643K$; $V=1700h^{-1}$, $n=5$.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Машкина А. В. Гетерогенный катализ в химии органических соединений серы, Новосибирск: Наука, 1977, 338.
2. Справочное руководство по катализаторам для производства аммиака и водорода, Л.: Химия, 1973, 245.
3. Технология катализаторов, изд. 2-е, (под ред. проф. И. П. Мухленова), Л.: Химия, 1979, 325.
4. II Всесоюзное совещание «Каталитические методы глубокого обесеривания газов с утилизацией серы и ее соединений», Баку, 1984, 8—9, II.
5. Блаженнова А. Н., Ильинская А. А., Рапопорт Ф. М. Анализ газов в химической промышленности, М.: Гос. науч.-техн. изд., 1954, 153.
6. ზედგინძე ი. ტექნოლოგიური პროცესების ოპტიმიზაცია, თბილისი: მეცნიერება, 1969, 109.
7. Налимов В. В., Чернова Н. А. Статистические методы планирования экстремальных экспериментов, М.: Наука, 1965, 340.
8. Саутин С. Н. Планирование эксперимента в химии и химической технологии, М.: 1975, 48.
9. Горский В. Г., Адлер Ю. П., Талалай А. М. Планирование промышленных экспериментов, М.: Металлургия, 1978, III.

УДК 661.84422.661.847.2

И. Г. БАКУРАДЗЕ, Ю. И. ПУЛАРИАНИ, В. В. РУХАДЗЕ,
 В. Н. ГАПРИНДАШВИЛИ

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА СПЕКАНИЯ СМЕСИ НИТРАТА БАРИЯ И ДВУОКИСИ ТИТАНА

Задача по достижению максимального выхода титаната бария в процессе спекания шихты, составленной из нитрата бария и двуокиси титана, является экспериментальной, и может быть решена с помощью статистических методов оптимизации и планирования экстремальных экспериментов [1].

В данной работе она сформулирована следующим образом: построить математическую модель для выхода титаната бария в области оптимального ведения процесса спекания шихты, состоящей из $Ba(NO_3)_2$ и TiO_2 .

На процесс спекания в основном влияют температура (ξ_1), продолжительность спекания (ξ_2), соотношение в шихте компонентов (ξ_3), продолжительность стирания шихты (ξ_4).

На основе проведенного ранее исследования [2] выбраны основные уровни факторов $\xi_1=700^\circ$, $\xi_2=90\text{мин}$, $\xi_3=1$, $\xi_4=60\text{мин}$, где $\xi_1, \xi_2, \xi_3, \xi_4$ — натуральные величины переменных факторов, а x_1, x_2, x_3, x_4 — их кодированные значения.

Для проверки воспроизводимости и вычисления ошибки эксперимента проведены предварительные опыты в четырех сериях. Вычисленная среднеквадратическая ошибка эксперимента равняется 0,86%.

На первом этапе исследования реализации полуреплика от ортогонального плана первого порядка типа $N=2^{4-2}$ с определяющим контрастом $x_4=x_1 \cdot x_2 \cdot x_3$ (табл. 1). Интервал варьирования выбран таким образом, чтобы не выходить из области оптимального ведения процесса. Эксперименты рандомизировались во времени с помощью таблицы случайных чисел.

Результаты реализации матрицы (табл. 1) и вычисленные коэффициенты регрессии ($b_0=84,99$; $b_1=3,46$; $b_2=5,32$; $b_3=0,49$; $b_4=3,99$) показывают, что уже достигнута стационарная область факторного пространства. При этом линейная математическая форма зависимости имеет вид:

$$\hat{y} = 84,99 + 3,46x_1 + 5,32x_2 + 0,49x_3 + 3,99x_4$$

Проверка с помощью критерия Фишера показала неадекватность линейного приближения, так как $S_{ag}^2 = 46,0$, $F = \frac{S_{ag}^2}{S_3^2} = 53,3$, следовательно $F_p > F_T$. Кроме того, коэффициенты взаимодействия и разность $(y_0 - b_0)$ указывают на значимый вклад квадратичных членов.

Следовательно, для получения математической модели процесса спекания шихты $Ba(NO_3)_2$ и TiO_2 необходимо переходить на планирование второго порядка и реализовать центральный композиционный рототабельный план второго порядка (табл. 2).



Условия планирования ортогонального плана первого порядка

Натуральные величины факторов		ξ_1 , °C	ξ_2 , мин	ξ_3 , Ba (NO) ₃ ₂ TiO ₂	ξ_4 , мин	Оптимизируемые величины		
Основной уровень		700	90	1	60	Выход титаната бария, %		
Интервал варьирования		50	30	0,1	30			
Верхний уровень		750	120	1,1	90			
Нижний уровень		650	60	0,9	30			
Кодовое обозначение факторов						У _{эк}	\bar{y}	
Эксп.	Порядок реализации	X ₀	Кодированный уровень факторов					
			X ₁	X ₂	X ₃	X ₄		
1	7	+	+	+	+	+	99,55	100,76
2	8	++	-	+	+	-	86,84	81,98
3	3	+++	+	-	+	-	83,12	87,77
4	5	++	-	-	+	+	68,87	72,93
5	4	+	+	+	-	-	99,93	94,84
6	2	++	-	+	-	+	98,83	93,2
7	6	+++	+	-	-	+	92,87	96,75
8	1	+	-	-	-	-	89,86	87,69

Т а б л и ц а 2

Условия планирования ортогонального плана второго порядка

№	X ₀	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₁ ²	X ₂ ²	X ₃ ²	X ₄ ²	X ₁ X ₂	X ₁ X ₃	X ₁ X ₄	X ₂ X ₃	X ₂ X ₄	X ₃ X ₄	У _{эк}
1	+	750	120	1,1	90	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	93,10
2	+	650	120	1,1	90	+	+	+	+	-	-	-	+	+	+	90,36
3	+	750	60	1,1	90	+	+	+	+	+	+	+	-	+	+	87,00
4	+	650	60	1,1	90	+	+	+	+	+	+	+	-	+	+	85,24
5	+	750	120	0,9	90	+	+	+	+	+	-	+	-	+	-	85,73
6	+	650	120	0,9	90	+	+	+	+	+	-	+	-	+	-	93,60
7	+	750	60	0,9	90	+	+	+	+	-	+	+	-	+	-	83,99
8	+	650	60	0,9	90	+	+	+	+	+	+	+	-	+	-	92,12
9	+	750	120	1,1	30	+	+	+	+	+	+	-	+	-	-	81,23
10	+	650	120	1,1	30	+	+	+	+	-	-	+	+	-	-	80,70
11	+	750	60	1,1	30	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	82,90
12	+	650	60	1,1	30	+	+	+	+	+	-	+	+	-	-	88,18
13	+	750	120	0,9	30	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	93,82
14	+	650	120	0,9	30	+	+	+	+	+	+	-	-	+	+	82,47
15	+	750	60	0,9	30	+	+	+	+	-	+	+	-	+	+	84,21
16	+	650	60	0,9	30	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	66,63
17	+	800	90	1	60	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	93,21
18	+	600	90	1	60	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	88,00
19	+	700	150	1	60	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	96,39
20	+	700	30	1	60	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	84,24
21	+	700	90	1,2	60	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	84,64
22	+	700	90	0,8	60	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	99,75
23	+	700	90	1,0	120	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	96,00
24	+	700	90	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	83,96
25	+	700	90	1	60	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	88,67
26	+	700	90	1	60	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	91,09
27	+	700	90	1	60	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	92,98
28	+	700	90	1	60	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	90,20
29	+	700	90	1	60	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	91,31
30	+	700	90	1	60	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	92,22
31	+	700	90	1	60	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	91,55



К полному факторному эксперименту типа $N=2^4$, спланированному вокруг новой точки, были добавлены $n=8$ звездных точек с плечами $\alpha=2,00$ и 7 центральных из условия рототабельности для $K=4$.

На основе полученных экспериментальных данных с помощью решения нормальных уравнений:

$$b_0 = 0,142857(o_y) - 0,035614 \Sigma (ijy)$$

$$b_1 = 0,041667(iy)$$

$$b_{11} = 0,0312250(iiy) + 0,003720 \Sigma iiy - 0,035714(o_y)$$

$$b_{ij} = 0,025(ijy)$$

вычислили коэффициенты регрессии: $b_0 = 93,41$, $b_4 = 1,41$, $b_{44} = 62$, $b_{23} = -1,58$, $b_1 = 5,54$, $b_{11} = -5,05$, $b_{12} = -0,25$, $b_{24} = 1,43$, $b_2 = 3,21$, $b_{22} = 0,12$; $b_{13} = 1,42$, $b_{34} = -0,18$, $b_3 = -3,63$, $b_{33} = 0,39$, $b_{14} = 0,71$. Полученное уравнение регрессии для выхода титаната бария: $y = 93,41 + 5,54x_1 + 3,21x_2 - 3,63x_3 + 1,41x_4 - 5,05x_1^2 - 0,12x_2^2 - 0,39x_3^2 + 0,62x_4^2 - 0,25x_1x_2 + 1,42x_1x_3 + 0,71x_1x_4 + 1,58x_2x_3 + 1,43x_2x_4 - 0,18x_3x_4$.

позволяет наметить кратчайший путь движения к области оптимального ведения процесса спекания в смысле достижения максимума выхода титаната. Судить о форме поверхности отклика легче всего по канонической форме функции отклика. Путем решения системы ли-

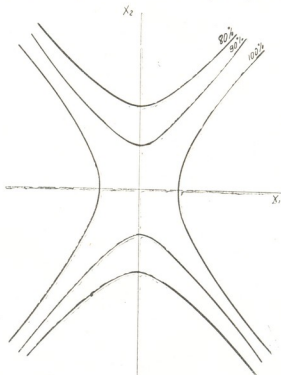


Рис. 1. Двумерное сечение поверхности $X_1 X_2$

нейных уравнений, полученных дифференцированием соответственно по каждому X_i , и приравниванием результата к нулю, определены координаты центральной точки: $X_{s_1} = 0,37$, $X_{s_2} = 1,42$, $X_{s_3} = 0,44$, $X_{s_4} = 2,9$. Выход в этой точке, определенный по уровню $\widehat{y}_s = b_0 + \Sigma b_i X_{s_i}$, равняется 93,87%. Далее путем решения характеристических уравнений определены коэффициенты канонической формы: $B_{11} = 1,38$, $B_{22} = 0,61$, $B_{33} = -0,73$ и $B_{44} = -5,18$.

Таким образом, каноническая форма уравнения имеет вид:

$$y - 93,87 = +1,38x_1^2 + 0,6x_2^2 - 0,32x_3^2 - 5,18x_4^2.$$

Ортогональные линейные преобразования координат показывают, что поверхность отклика имеет вид минимакса. Увеличение выхода титаната бария наблюдается при движении по направлению осей X_1X_2 , и особая точка незначительно удалена от центра эксперимента.

Двумерные сечения поверхности отклика приведены на рис. 1 и 2.

Сечение по X_1X_2 (рис. 1) представляет собой сопряжение гиперболы, т. е. наблюдается минимакс. Для выпоlzания из седловины надо двигаться по направлению осей от седловой точки. При этом увеличение выхода титаната бария наблюдается при движении по направлению оси X_1 , а уменьшение — при движении по направлению оси X_2 .

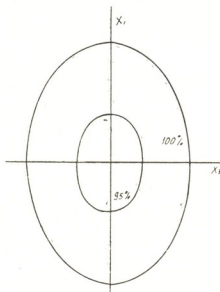


Рис. 2. Двумерное сечение поверхности $X_1 X_2$

Сечение по X_1X_2 (рис. 2) представляет собой эллипс с минимумом в центре, эллипс вытянут по направлению оси X_1 , так как величина B_{11} значительно превышает остальные коэффициенты и для повышения выхода необходимо двигаться от центра. Поэтому представляется целесообразным найти координаты четырех точек 100%-ного выхода. Из таблицы поверхности равного отклика, вычисленного на ЭВМ, берем до 100%-ного выхода точку $X_2=3,16$ и, пользуясь выражениями перехода от одних координат к другим, определяем значения натуральных величин факторов $\xi_1=712^\circ$, $\xi_2=125$ мин, $\xi_3=0,82$, $\xi_4=27$ мин. В этих условиях выход титаната бария близок к 100%-ному выходу. Реализация опыта в данных условиях даст значение выхода титаната бария, равного 96,5%.

Кутаисский комплексный научный
центр института металлургии АН ГССР
Институт неорганической химии
и электрохимии АН ГССР

Поступило 09.07.87

ბარიუმის ნიტრატისა და ტიტანის ორჟანგის ნარევის
შეცვლის პროცესის სტატისტიკური ოპტიმიზაცია

რეზიუმე

ექსპერიმენტების დადგენისა და ოპტიმიზაციის მათემატიკური მეთოდის გამოყენებით დადგენილია ძირითადი ფაქტორების გავლენა ბარიუმის ტიტანატის მიღების პროცესზე ტიტანის ორჟანგისა და ბარიუმის ნიტრატის შეცვლის გზით. მიღებულია ბარიუმის ტიტანატის გამოსავლის მიმართ მათემატიკური მოდელი; დადგენილია ცვლადი ფაქტორების ოპტიმალური სიდიდეები; ტემპერატურა — 712° ; შეცვლის ხანგრძლივობა — 125 წუთი; რეაგენტების თანაფარდობა კაზმში — $Ba(NO_3)_2 : TiO_2 = 0,82$, კაზმის შერევის ხანგრძლივობა — 27 წუთი.

შერჩეულ პირობებში ბარიუმის ტიტანატის გამოსავალი აღწევს 96,5%-ს.

I. G. BAKURADZE, Yu. I. PULARIANI, V. V. RUKHADZE, V. N. GAPRINDASHVILI

STATISTIC OPTIMIZATION OF THE CAKING PROCESS OF BARIUM
NITRATE MIXTURE AND TITANIUM DIOXIDE

Summary

The influence of the main factors on the process of obtaining of barium titanate by caking of barium nitrate and titanium dioxide has been investigated.

Mathematical model for the yield of barium titanate in the field of optimal conducting of the process has been obtained.

The optimal values of the factors have been established—the temperature — 712° , the caking duration—125 min, correlation in charge $Ba(NO_3)_2 : TiO_2 = 0,82$, the duration of charge grinding—27 min.

In the mentioned conditions of the process the yield of barium titanate is 96,5%.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Налимов В. В., Черновая Н. А. Статистические методы планирования экспериментов. М.: Наука, 1965, 245 с.
2. Бакурдзе И. Г., Гаприндашвили В. Г., Рухадзе В. В., Пулარიани Ю. И. Сообщения АН ГССР, 1985, 117, № 3, с. 521—523.



УДК 511.64:612.11

Л. К. ДЗАГНИДZE, Н. З. ЧХУБИАНИШВИЛИ, Р. Ш. КЛДИАШВИЛИ,
М. Г. БОЧОРИДZE

СОЗДАНИЕ НОВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ С ТРОМБОРЕЗИСТЕНТНЫМИ СВОЙСТВАМИ И ИХ ОЦЕНКА В ОПЫТАХ *in vitro*

Изучение полимерных материалов, устойчивых к тромбообразованию или имплантации искусственных органов, является важным фактором прогресса этой области медицины.

Для подбора материалов искусственных изделий, предназначенных для длительного и кратковременного пребывания их в организме, проведена работа по поиску оптимальных условий модификации исходных полимерных материалов физиологически активными веществами с целью улучшения их тромборезистентных свойств.

В качестве исходных материалов использовали полиэтилен высокого давления (ПЭВД) и силиконовую резину (СР). Для улучшения гемосовместимости исходных полимерных материалов применен один из методов химической модификации — объемное диспергирование физиологически активных веществ (ФАВ) с антикоагулянтными свойствами.

Использовали различные концентрации ФАВ: аянтикоагулянт прямого действия (АПД) в соотношении 0,25 в. ч. на 100 в. ч. силиконовой резины и комплекс кремнийорганических веществ под условным названием (ПГМ+ПГН) в соотношении (0,5+0,5) в. ч. на 100 в. ч. ПЭВД.

В соответствии с поставленной целью основными задачами данного исследования были: нахождение оптимальных технологических условий проведения модификаций полимерных материалов путем объемного диспергирования ФАВ и изучение взаимодействия новых полимерных композиций с кровью и ее компонентами *in vitro*.

В первом случае в качестве исходного материала была выбрана силиконовая резина марки 52—336/4, обладающая хорошими физико-химическими и физико-механическими характеристиками.

После объемного диспергирования антикоагулянта в массу СР, пластифицировали на вальцах полимерную композицию с последующим формованием в прессформе и проведением ступенчатой вулканизации.

Во втором случае исходным полимерным материалом был ПЭВД марки 15803—020, в который вводили комплекс кремнийорганических соединений, тщательно перемешивая и затем перерабатывая в изделия экструзией или литьем под давлением при определенном температурном режиме.



Из разработанных новых полимерных композиций изготовлены специальные пробирки, пленки, кюветы, наряду с контрольными, чистых полимерных материалов без ФАВ для предварительной гемокоагуляционной характеристики полученных композиций в экспериментах *in vitro*.

Определялось время свертывающей активности цельной крови кроликов по Ли и Уайту, проводились тромбоэластографические исследования и изучалась адгезивная и агрегационная функция тромбоцитов. В таблице 1 приведены результаты исследований разработанных полимерных композиций с оптимальной концентрацией ФАВ.

Таблица 1

Результаты исследования разработанных композиций на основе СР и ПЭВД с добавкой оптимальных концентраций ФАВ

Наименование тестов	статистич. показат.	Полимерные композиции			
		контр.	СР+ГЕП 100:0,25	контр.	ПЭВД + (ПГМ+ПГН) 100:(0,5+0,5)
Адгезия тромбоц., %	n	10	10	8	8
	M	37,3	20,0	30,500	24,750
	σ	11,12	4,0	5,428	3,357
	m \pm	3,33	2,0	2,329	1,832
	t	—	14,07	—	5,486
	p	—	0,001	—	0,00
Агрегация тромбоцит., с	n	10	10	8	8
	M	17,9	70,0	18,875	70,375
	σ	1,21	33,3	2,982	76,839
	m \pm	1,1	5,77	1,726	8,765
	t	—	28,03	—	16,303
	p	—	0,001	—	0,05
Время свертывания, мин	n	8	8	10	10
	M	8,25	47,56	3,45	7,025
	σ	11,5	8,96	0,413	1,922
	m \pm	3,39	2,09	0,643	1,386
	t	—	26,89	—	7,395
	p	—	0,001	—	0,001
Время реакции, ч	n	8	8	8	8
	M	3,19	11,13	2,775	5,437
	σ	0,42	12,13	0,585	0,102
	m \pm	0,65	3,48	0,765	0,320
	t	—	6,34	—	9,079
	p	—	0,001	—	0,001
скорость сверт. крови, к	n	8	8	8	8
	M	2,06	5,94	2,000	2,937
	σ	0,17	5,39	0,071	0,174
	m \pm	0,42	2,32	0,267	0,417
	t	—	4,64	—	5,351
	p	—	0,001	—	0,01
эластич., ε	n	8	8	8	8
	M	292,63	171,86	218,875	189,125
	σ	3414,27	2910,66	532,982	1504,696
	m \pm	58,43	53,95	23,086	38,790
	t	4,294	4,294	23,086	1,864
	p	—	0,001	—	0,05

Анализируя представленные в таблице 1 данные, можно отметить следующие общие закономерности в изучении характера взаимодействия исходных полимерных материалов с кровью после введения в них методом объемного диспергирования физиологически активных



веществ: увеличение общего времени свертывания крови; удлинение I и II фаз свертывания крови; уменьшение количества адгезированных тромбоцитов; уменьшение агрегационной активности тромбоцитов индуцированной поверхностью полимерного материала.

Наряду с перечисленными методами исследовались физико-механические свойства образцов (относительное удлинение, предел прочности на разрыв, модуль упругости).

Образцы изделий из разработанных полимерных композиций были направлены во Всесоюзный центр по исследованию биоматериалов, где проведены определения относительного показателя адгезии тромбоцитов радиоизотопным методом и степени активации системы комплимента, которые показали, что модификация исходных полимеров ФАВ достоверно снижает количество адгезированных тромбоцитов и степень активации системы комплимента по сравнению с исходными образцами.

Таким образом, опыты *in vitro* показали высокие тромборезистентные свойства новых полимерных композиций с хорошими физико-химическими и физико-механическими свойствами, изделия из которых могут найти применение в сердечно-сосудистой хирургии.

Институт экспериментальной хирургии
им. К. Эристави

Поступило 20.01.83

ლ. ძაგნიძე, ნ. ჯიხუბიანიშვილი, რ. კლდიაშვილი, მ. ბოჩორიძე

გაუქოვანებული თრომბორეზისტენტული თვისებების მქონე პოლიმერული კომპოზიციის შექმნა და შეფასება *in vitro* ცდებით.

რ ე ზ ი უ მ ე

სამედიცინო პოლიმერების (სილიკონური რეზინის და პოლიეთილენის) ფიზიოლოგიურად აქტიურ ნივთიერებებით მოცულობითი დისპერგირების გზით შექმნილია ახალი პოლიმერული კომპოზიციები, რომელთა გაუქობებზე-ბული ანტიკოაგულანტური თვისებები ნათლად გამოვლინდა ჩატარებულ *in vitro* ექსპერიმენტებში.

L. K. DZAGNIDZE, N. Z. CHKHUBIANISHVILI, R. SH. KLDIASHVILI,
M. G. BOCHORIDZE

THE CREATION OF NEW POLYMERIC COMPOSITIONS WITH IMPROVED THROMBORESISTENT PROPERTIES AND THEIR EVALUATION IN THE EXPERIMENTS *IN VITRO*

Summary

By means of volumetric dispersion of medical polymers (silicon-rubber and polyethylene) with physiologically active substances, new polymeric compositions have been created, the anticoagulant properties of which have been clearly demonstrated in the experiments *in vitro*.



1. Чхубианишвили Н. З., Дзагидзе Л. К., Глухова М. П. Сб. трудов НИИЭКХ, Тбилиси, 1986, с. 201—206.
2. Севастьянов В. И. Автореферат д-кт. дис., М., 1981, с. 43—56.
3. Чидая С. М., Ходели Н. Г., Дадияни А. Н., Гуревич В. М., Сахелашვილი Н. Г., Мамал Б. Я. III Советско-Американский симпозиум по искусственному сердцу и вспомогательному кровообращению. М., 1985, с. 29—32.
4. Ioseliani G. D., Chilaya S. M., Guskov I. A., Chkhaidze Z. A., Dvaladze G. A., Khodeli N. G., Khmelevskoi L. E., Artificial Organs., New York, 1987, v. 11, 1 p. 31—38.
5. Гуськов И. А., Затюркин А. Б., Кузнецов Е. П., Кузнецов М. А., Ханин В. И., Антропов А. Б., Бухаров И. Б. III Советско-Американский симпозиум по искусственному сердцу и вспомогательному кровообращению. М., 1985, с. 43—45.
6. Чачибая Л. Ш., Лабахуа Г. Ш., Чхубианишвили Н. З., Немсაძე მ. ვ. Тезის დოკ. XI съезда хирургов Закавказья. Батуми, 1984, с. 312—313.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 662.74

Н. Ш. ДЖИДЖЕЙШВИЛИ, М. П. МИНДЕЛИ, М. К. ДГЕБУАДZE

КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ТКИБУЛЬСКИХ УГЛЕЙ ПРИ ПОСТОЯННОЙ СКОРОСТИ НАГРЕВА

Процесс термической деструкции ископаемых углей, структурные особенности которых невозможно смоделировать в лабораторных условиях, исследуется кинетически.

В последнее время для расчета основных кинетических параметров процесса термической деструкции высокомолекулярных соединений применяется метод с использованием данных термогравиметрического анализа при постоянной скорости повышения температуры [1, 2].

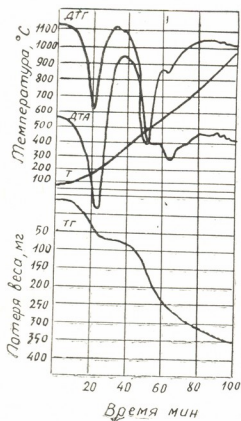


Рис. 1. Дериватограмма ткибульского угля

Исходя из того, что ископаемые угли представляют собой сложные системы соединений переменного состава, а процесс их пиролиза—совокупность множества параллельных и последовательных реакций

[3], установление значений кинетических параметров имеет вспомогательное значение. Однако даже общая кинетическая оценка процесса термической деструкции по данным пести массы позволяет количественно сопоставить протекающие при нагреве углей разного типа термохимические процессы [4]. Учитывая линейную зависимость повышения температуры от времени, можно считать, что процесс проходит при постоянной скорости нагрева 10 град/мин. По этим графикам можно построить график зависимости потери веса от температуры (рис. 2).

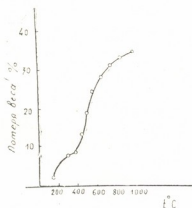


Рис. 2. Термогравиметрическая кривая ткибульского угля

По постоянной кривой были рассчитаны: координаты точки перегиба, концентрация в точке перегиба в безразмерных единицах, скорость разложения в точке перегиба, энергия активации процесса, по-

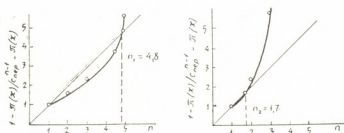


Рис. 3. Пример расчета показателя степени процесса

казатель степени процесса и предэкспоненциальный множитель. Показатель степени процесса определялся графически (рис. 3). Для всех расчетов была использована методика, предложенная в [5].

Следует отметить, что эти величины не могут быть рассмотрены как величины, характеризующие порядок реакции и ее энергию активации, поскольку процесс термического разложения угля является не одной, а суммой многих реакций, сочетание которых существенно влияет на эти показатели. Следует добавить, что расчетные точки подбираются на графике с известной погрешностью, и поэтому рассчитанные показатели надо считать статистическими и весьма приближенными, лишь примерно характеризующими процесс.



Поскольку на термогравиметрической кривой имеется две перегиба, были подсчитаны кинетические параметры для двух ратурных интервалов: до 400° и от 400 до 850°.

Учитывая статистический характер полученных кинетических параметров, представляется интересным рассмотреть их в сравнении с другими углями, взятыми из таблицы 1.

Таблица 1

Значение кинетических параметров для углей разного типа

Уголь	Температура и точка перегиба, °C	Доля неразложившегося угля в точке перегиба, % $\gamma_{пер}$	Скорость разложен. в точке перегиба, $\left(\frac{dc}{dt}\right)_{T=T_{пер}}$	Кинетические параметры процесса разложения		
				показатель степени процесса	энергия активации процесса, кал/моль	предэкспоненциальный множитель, c^{-1}
Ткибульский	320	0,7879	0,0011	4,8	4682	0,004
	500	0,5152	0,003			
Газовый, шахта 237, Лидиевка, пласт	170	0,566	0,0103	2,1	14563	$8.57 \cdot 10^4$
	400	0,762	0,0076			
Сапропелит, шахта 3, Великомяская, пласт	418	0,622	0,0157	3,5	83800	$4.1 \cdot 10^{21}$
Богхед, Подмосковский	107	0,590	0,0091	2,25	9956	$2.11 \cdot 10^3$
	410	0,566	0,0065			

Анализ приведенных в таблице данных показывает, что ткибульский уголь сильно отличается от остальных углей. Общим у них является порядок реакции, не равный целым числам, что говорит только о том, что процесс деструкции углей является суммой положительно-последовательных реакций деструкции и синтеза.

Для ткибульского угля характерна меньшая степень реакции во втором интервале, а также крайне низкое значение предэкспоненциального множителя.

Институт неорганической химии и электрохимии АН СССР

Поступило 27.11.87

ბ. ჯიჯაიშვილი, ა. შინდელი, ა. ლაბაშაძე

ბაიბულის ნახშირბაის თერმული დესტრუქციის კინეტიკა გასურების მუდმივი სიჩქარისა

რეზიუმე

ნაჩვენებია, რომ ტყიბულის ნახშირბაის თერმული დესტრუქციის კინეტიკური პარამეტრები მკვეთრად განსხვავდებიან სხვა წიაღისეული ნახშირბაის შესაბამისი მახასიათებლებისაგან. მათთვის ნიშანდობლივია ექსპონენციალური მამრავლის ძალზე დაბალი მნიშვნელობა და რეაქციის ნაკლები ხარისხი დესტრუქციის მეორე ინტერვალში.

KINETICS OF THERMAL DISTRUCTION OF TKIBULI COALS DURING THE ROASTING AT CONSTANT SPEED

Summary

It was established that thermal distruction parameters of Tkibuli coals sharply differ from the according characteristics of the coals of the other depositions. They are characterized by very low value of exponent multiplier and less degree of reaction in the second interval of distruction.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Doyl C. D. J. Appl. Polymer Sci., 1961, 5, 15, 285—292.
 2. Пялков В. С., Слонимский Г. Л. Высокомолекулярные соединения, 1966, 1, 80—87.
 3. Грязнов Н. С. Пиролиз углей в процессе коксования. М.: Металлургия, 1983, 119.
 3. Грязнов Н. С. Пиролиз углей в процессе коксования. М.: Металлургия, 1983, 1984, 62.
 5. Скляр М. Г., Шустиков В. И., Вирозуб Н. Б. Химия твердого топлива, 1968, 3, 22—32.
-

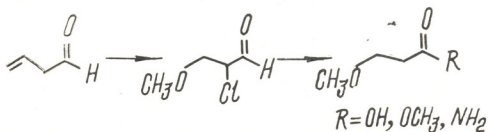
УДК 547.45

Р. А. ГАХОКИДЗЕ, Н. Н. СИДАМОНИДЗЕ

ПОЛУЧЕНИЕ 3-МЕТОКСИПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Задачей настоящего сообщения является изыскание препаративных методов получения производных β -оксикислот. Как известно, β -оксикислоты являются нестойкими соединениями и легко дегидратируются с образованием непредельных кислот, поэтому производные β -оксикислот по карбоксильной группе с сохранением предельного углеродного скелета этих кислот трудно получаются. В связи с этим, представляет интерес разработка способов синтеза простых эфиров β -оксикислот.

Нами обнаружено, что при нагревании до 100° с гидроксидом свинца 2-хлор-3-метоксипропионовый альдегид, получающийся метокси-хлорированием акролеина, образует 3-метоксипропионовую кислоту.



Состав и строение 3-метоксипропионовой кислоты подтверждены данными элементного анализа, ИК- и ЯМР 1H -спектроскопии, а также получением метилового эфира и амида кислоты.

Таким образом, показана новая возможность получения простых эфиров β -оксикислот.

4 г 2-хлор-3-метоксипропионового альдегида (т. кип. $83-84^\circ$, n_D^{20} 1,4400) [1] растворяли в 40 мл воды и добавляли 5,6 г свежеосажденного гидроксида свинца. Смесь нагревали на водяной бане до 100° при сильном перемешивании в атмосфере азота в течение 4 ч (до прекращения положительной реакции на хлор в эфирной вытяжке). Осадок отфильтровывали, промывали несколько раз водой и 50%-ным этанолом. Раствор подкисляли 5%-ной серной кислотой. Кислоту извлекали эфиром. После сушки эфирной вытяжки серноокислым натрием и отгонки эфира остаток перегоняли при $112^\circ/12$ мм. Выход 3-метоксипропионовой кислоты 2,7 г (80,0%), d_4^{20} 1,1028, n_D^{20} 1,41 M_{R_D} 23,6 (вычислено 24,064), кислотное число 54,9 (вычислено 54). По данным литературы [2] т. кип. $126^\circ/30$ мм, d_4^{20} 1,1025. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3200—3600 (ОН), 1715 (C=O), 1040—1090 (C—O—C). Спектр ЯМР 1H (D_2O , δ , м. д.): 3,85 с (3H), 4,34 т (2H)CH₂, 4,70 т (2H)CH₂ — COOH и 5,71

უშ. с. — COOH . Найдено, %: С 45,90, 45,83; Н 7,80, 7,55. $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$. Вычислено, %: С 46,13; Н 7,69.

Получены производные 3-метоксипропионовой кислоты. Метил-овый эфир, т. кип. 140—141°/750 мм, n_D^{20} 1,3992. По данным литературы [3] n_D^{20} 1,4030. Найдено, %: С 51,32; Н 7,86. $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3$. Вычислено %: С 50,84; Н 8,47. Амид, т. пл. 49—50, Найдено, %: С 46,10, 46,23; Н 8,70, 8,52; N 12,89 12,74. $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_2$. Вычислено, %: С 46,60; Н 8,73; N 13,59.

ИК-спектры получены на спектрофотометре UR-20 в таблетках с KBr. Спектры ЯМР ^1H снимали на приборах «Bruker WM-250» с рабочей частотой 250 МГц.

Тбилисский государственный университет
им. И. Джавахишвили

Поступило 10.03.67

რ. ბახრაძე, ნ. სიღამონიძე

3-მეტოქსიპროპიონის მჟავას მიღება

რეზიუმე

მოწოდებულია 3-მეტოქსიპროპიონის მეჯავას სინთეზის ახალი მეთოდი. ნაჩვენებია, რომ 2-ქლორ-3-მეტოქსიპროპიონის მეჯავას ალდეჰიდის იზომერიზაციით ტყვიის ჰიდროქსიდის თანაობისას, 100° ტემპერატურაზე, მიიღება 3-მეტოქსიპროპიონის მეჯავა. მიღებულია ამ მეჯავას შესაბამისი წარმოებულები.

R. A. GAKHOKIDZE, N. N. SIDAMONIDZE

SYNTHESIS OF 3-METHOXYPROPIONIC ACID

Summary

It was found out, that 2-chloro-3-methoxypropionic acid under heating up to 100° with lead hydroxide forms 3-methoxypropionic acid. The derived acids were obtained as well.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Данилов С. Н., Иващенко В. И. ЖОХ, 1957, 27, 2093.
2. Jones L. W., Powers D. H. J. Am. Chem. Soc., 1924, 46, 2518.
3. Словарь органических соединений. М.: ИЛ, 1949, т. II, 602.

УДК 541.12.03

Н. Р. КЮРКЧИБАШЕВА, Э. И. КАЧИБАЯ, Р. А. ИМНАДЗЕ

ИЗУЧЕНИЕ ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ХРОМОВОГО АНГИДРИДА

Термическое поведение хромового ангидрида — CrO_3 изучалось многими исследователями. Процесс термического разложения CrO_3 сложен, число стадий, температуры превращений и химический состав образующихся продуктов фиксируются в зависимости от методики исследования.

Предлагаемая работа посвящена изучению фазового состава продуктов термического разложения хромового ангидрида в интервале $20-1000^\circ$ с использованием дериватографического, рентгенофазового, химического и других методов анализа. Конечной фазой термического разложения CrO_3 является Cr_2O_3 . Физико-химическое изучение систе-

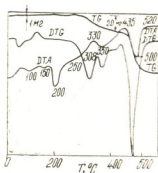


Рис. 1. Дериватограмма CrO_3 , предварительного обработанного при 150°C . Скорость нагрева— 10°град/мин . $P=250$ мг.

мы $\text{CrO}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ показало, что термическое разложение CrO_3 , выражаемое суммарным уравнением: $4\text{CrO}_3 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{O}_2$, в действительности протекает через ряд промежуточных стадий (рис. 1, табл. 1).

Таблица 1
 Фазовый состав продуктов отжига CrO_3 на воздухе

Температура отжига CrO_3 , $^\circ\text{C}$	250°	350°	400°	500°	600°
Фазовый состав продуктов отжига CrO_3 на воздухе	Cr_5O_{12}	Cr_3O_{12} , $\alpha-\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\alpha-\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\alpha-\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\alpha-\text{Cr}_2\text{O}_3$

Незначительное разложение CrO_3 начинается еще в твердом состоянии незадолго до плавления, о чем свидетельствуют ясно выраженные переломы на кривой дифференциального термического анализа (ДТА).

Степень этого разложения зависит от условий и скорости нагревания. Эндотермический эффект с экстремумом при 200°, протекающий без потери веса, отвечает плавлению CrO_3 . При дальнейшем повышении температуры происходит полимеризация жидкой фазы с последующим разложением и образованием монохромата хрома $\text{CrO}_{2,4}(\text{Cr}_5\text{O}_{12})$. Эффект от 250 до 330° соответствует реакции разложения CrO_3 с образованием Cr_5O_{12} (табл. 2), термическое разложение которого возможно уже при 350°. Потеря веса при этом, фиксируемая на кривой изменения веса TG (рис. 1), составляет около 7%.

Таблица 2

Межплоскостные расстояния в кристаллической решётке Cr_5O_{12}

Данные продукта отжига CrO_3 при 250° на воздухе		Данные Cr_5O_{12} по [1]		Данные Cr_5O_{12} по ASTM, 1977 г.	
d, Å	l	d, Å	l	d, Å	l
8,56	70	—	—	8,45	30
6,26	30	6,26	ср.	6,24	70
5,97	40	5,94	сл.	5,95	70
—	—	4,09	сл.	—	—
5,00	5	—	—	5,13	20
3,48	20	3,45	ср.	3,48	50
3,27	100	3,26	о. с.	3,26	100
3,12	30	3,13	ср.	—	—
3,07	10	3,07	о.сл.	3,08	20
2,81	30	2,798	ср.	2,81	50
2,75	10	2,719	ср.	2,75	30
2,13	10	2,127	ср.	—	—
—	—	2,779	сл.	—	—
—	—	2,127	ср.	—	—
—	—	2,089	с.	—	—
1,629	20	1,628	ср.	—	—
1,425	15	1,426	о. сл.	—	—

Фазовый состав продукта отжига CrO_3 при 350° соответствует смеси Cr_5O_{12} и $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$, а при 400° и выше — $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ с ромбоэдрической сингонией (табл. 3). При термическом разложении хромового

Таблица 3

Рентгенографические данные продукта отжига CrO_3 при 600° на воздухе

d, Å	l	h k l
3,64	70	012
2,66	100	104
2,47	85	110
2,26	10	006
2,17	30	113
2,04	5	202
1,87	30	124
1,67	30	116
1,576	5	122
1,465	30	214
1,429	30	300
1,292	15	101
1,237	10	220

ангидрида на воздухе было зафиксировано только одно промежуточное соединение — монохромат хрома Cr_5O_{12} , имеющий рентгенограмму, аналогичную рентгенограмме соединений типа Cr_2O_5 (табл. 2). По



данным литературы такая структура соответствует ферромагнитному состоянию монохромата хрома [2]. При нагревании CrO_3 под давлением кислорода было зафиксировано образование следующих оксидов хрома $\text{CrO}_{2,66}(\text{Cr}_3\text{O}_8)$ при 240° ; $\text{Cr}_3\text{O}_8(270-300^\circ)$, $\text{CrO}_2(300-450^\circ)$; $\text{Cr}_2\text{O}_3(> 450^\circ)$.

В настоящее время оксиды хрома используются в качестве катализаторов, магнитных, а также электродных материалов. В этой связи исследование процессов, протекающих при синтезе оксидов хрома, является актуальной проблемой.

Институт неорганической химии
и электрохимии АН ГССР

Поступило 24.11.87

ბ. კიურკჩიბაშევა, ე. კახიბაია, რ. იმნაძე

ქრომის ანჰიდრიდის თერმული დაშლის პროდუქტების შესწავლა

რეზიუმე

ქრომის ანჰიდრიდის თერმული დაშლა მიმდინარეობს რამდენიმე შუალედურ საფეხურად. CrO_3 -ის დაშლის საბოლოო ფაზას წარმოადგენს $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$. პერზე დაშლისას $20^\circ-1000^\circ$ ტემპერატურათა ინტერვალში დაფიქსირებულია შუალედური ნაერთი — ქრომის მონოქრომატი — Cr_3O_{12} . დადგენილია, რომ CrO_3 -ის გახურებისას უახგაბდის ვარემოში წნევის ქვეშ, გარდა Cr_2O_3 -ისა, მიიღება შემდეგი ოქსიდები: $\text{CrO}_{2,66}(\text{Cr}_3\text{O}_8)$, Cr_2O_3 და CrO_2 .

N. P. KYURKCHIBASHEVA, E. I. KACHIBAYA, R. A. IMNADZE

THE STUDY OF THERMAL DESTRUCTION PRODUCTS OF CHROMIC ANHYDRIDE

Summary

Study of phase compound of thermal destruction products of chromic anhydride has been carried out in the temperature range $20^\circ-1000^\circ$, using derivatographical, roentgenophase and chemical methods of analysis.

It has been established, that thermal destruction of CrO_3 goes on through some interstages.

The resultant phase of CrO_3 destruction is $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ of rhombohedral singonya.

The intermediate monochromate of chrom Cr_3O_{12} is fixed at thermal destruction of chromic anhydride in air, it has the roentgenogram analogous with those of Cr_2O_3 type compounds.

The formation of CrO_2 and chromium oxides: $\text{CrO}_{2,66}(\text{Cr}_3\text{O}_8)$, Cr_2O_3 and CrO_2 has been marked at heating of CrO_3 under pressure of oxygen.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Роде Т. В. Кислородные соединения хрома. М.: изд. АН ГССР, 1962.
2. Неорганические соединения хрома. Справочник. Л.: Химия, 1981.

А

- Абашидзе Т. Г. № 1, 71
 Абашидзе К. В. № 4, 265
 Авалиани М. А. № 2, 91; № 4, 251
 Андронкашвили Т. Г. № 1, 37; № 2, 125;
 № 3, 196; № 4, 265
 Анджапаридзе Д. И. № 1, 29
 Антонова Т. А. № 3, 191
 Атаманенко О. П. № 2, 106; № 3, 191
 Атанелишвили Л. И. № 1, 74
 Ахобадзе Р. Н. № 2, 97

Б

- Багратишвили Г. Д. № 2, 135
 Барабадзе Ш. Ш. № 3, 185
 Баидошвили О. С. № 4, 261
 Бакурадзе И. Г. № 4, 301
 Баларджишвили Г. И. № 2, 102
 Березкин В. Г. № 2, 125
 Берозашвили Ю. Н. № 2, 135
 Бережнани М. Г. № 3, 215
 Бенашвили Е. М. № 4, 261
 Бенев Д. К. № 2, 119
 Бибилашвили М. Ш. № 3, 167
 Биркая Г. Г. № 1, 54
 Бончев А. И. № 2, 119
 Бочоридзе М. Г. № 4, 306
 Богданова О. А. № 2, 119
 Броучек Ф. И. № 2, 87; № 4, 247
 Булейшвили М. И. № 1, 78
 Бучукури Н. Я. № 4, 296

В

- Вардосанидзе Г. О. № 3, 177
 Вашакидзе Э. Я. № 2, 154; № 3, 225
 Вассерберг В. Э. № 2, 106
 Веденяни А. А. № 4, 277
 Винокур К. Д. № 2, 154

Г

- Гасвиани Н. А. № 1, 59
 Гасвиани С. Г. № 1, 59
 Гавашелидзе Э. Ш. № 2, 102
 Гахокидзе Р. А. № 4, 314
 Гаприндашвили В. И. № 2, 91; № 4, 301
 Гвелесиани М. К. № 2, 91
 Гвасалия Л. И. № 2, 150; № 4, 296
 Гведашвили Г. А. № 3, 215
 Гвелесиани Г. А. № 3, 215
 Гвелесиани З. А. № 3, 229
 Гвердцители М. Г. № 4, 271
 Гецадзе Г. Я. № 1, 78
 Гелашвили Н. С. № 4, 256
 Гиоргадзе И. Г. № 3, 211
 Гиоргадзе Н. Г. № 4, 277
 Гогитидзе Н. М. № 1, 37
 Гогоберидзе М. И. № 2, 150
 Гозалов А. Л. № 3, 167
 Гозалишвили Э. И. № 4, 287

- Горшков В. С. № 1, 66
 Градил И. № 3, 196
 Грдзелишвили Э. Г. № 4, 296
 Гудушаури Ц. Н. № 4, 247

Д

- Даднианидзе Г. А. № 4, 287
 Датуашвили М. В. № 2, 102
 Дгебуадзе М. К. № 4, 310
 Дзагидзе Л. К. № 4, 306
 Дзоценидзе З. Г. № 1, 49
 Девадзе Л. В. № 1, 47
 Джапаридзе К. Г. № 1, 47
 Джапаридзе К. К. № 1, 71; № 2, 144;
 № 2, 154; № 3, 225
 Джапаридзе Л. К. № 3, 201
 Джanelidze М. Б. № 2, 135
 Джanelidze Р. Б. № 2, 135
 Джиджейшвили Н. Ш. № 4, 310
 Джорбенадзе Р. Ф. № 1, 24
 Долидзе А. В. № 2, 102
 Дохтуришвили Н. С. № 4, 256
 Дракин Л. А. № 3, 221

Е

- Егiazаров А. С. № 3, 215
З
 Заркуа З. Л. № 4, 256
 Зедгичидзе Л. Н. № 4, 287
 Зурабишвили Ц. И. № 2, 154; № 3, 225

И

- Имнадзе Р. А. № 4, 316

К

- Кадакова В. В. № 3, 171
 Кариаули М. М. № 3, 167
 Карякин Н. В. № 4, 271
 Какришвили Н. Д. № 1, 37; № 3, 195
 Кацитадзе М. М. № 1, 49
 Кацитадзе М. Г. № 3, 171
 Кацнашвили М. Р. № 2, 135
 Качибая Э. И. № 4, 316
 Квернадзе Т. К. № 1, 16
 Кванталиани Л. К. № 2, 113
 Кервалишвили Г. Г. № 1, 54
 Кияненко В. В. № 2, 129
 Кораблев Г. А. № 2, 129
 Козлов Т. В. № 1, 32
 Кочнашвили Л. Ш. № 2, 87
 Кочнашвили Г. Г. № 2, 150
 Кобахидзе Е. И. № 3, 201
 Коршак В. В. № 4, 271
 Каднашвили Р. Ш. № 4, 306
 Куджангшвили Г. С. № 1, 74
 Курдадзе Ш. М. № 1, 69
 Куридзе Л. В. № 3, 201
 Купрашвили Б. Г. № 3, 231
 Ксркчибадзе Н. Р. № 4, 316



Л

- Лаврашвили Л. Я. № 2, 113
- Лапин С. А. № 1, 66
- Лекцишвили Н. Г. № 3, 171
- Леонтьева С. Н. № 4, 271
- Ломадзе И. А. № 1, 59

М

- Майсурадзе Дж. П. № 1, 47
- Майсурадзе Н. А. № 4, 256
- Марченкова Т. Г. № 1, 24
- Махашвили Н. И. № 1, 47
- Месхишвили И. И. № 1, 74
- Меликадзе Л. Д. № 2, 97; № 3, 231; № 4, 291
- Метрели Б. Т. № 2, 106; № 3, 191
- Мдивнишвили О. М. № 1, 66; № 3, 211
- Микадзе И. И. № 1, 7
- Микитасв А. К. № 1, 32
- Миндели М. П. № 4, 310
- Модебадзе М. Е. № 1, 20
- Моисеев Ю. В. № 2, 157
- Мусеридзе М. М. № 1, 49
- Мчедlishvili Г. С. № 1, 66; № 3, 211
- Мчедlishvili И. Дж. № 2, 97
- Мчедlishvili М. И. № 4, 296

Н

- Надирадзе Н. А. № 2, 125
- Накаидзе Л. И. № 3, 171
- Натидзе В. П. № 3, 237
- Нахуцришвили И. Г. № 2, 135
- Новикова Л. А. № 2, 106

О

- Обретенев Ц. № 4, 281
- Окропиридзе Ц. М. № 2, 113
- Осипова Н. А. № 1, 16

П

- Панава Г. Ш. № 2, 102; № 4, 256
- Павленишвили И. Я. № 2, 144
- Пенчев В. Ж. № 2, 119
- Перельман М. Е. № 3, 205
- Порчхидзе А. Д. № 2, 157
- Пуларияни Ю. И. № 4, 301

Р

- Размадзе Г. Б. № 2, 102
- Рудакова Т. Е. № 2, 157
- Русанов А. Л. № 4, 271
- Рухадзе В. В. № 4, 301

С

- Сагинашвили М. Г. № 3, 177
- Сагинадзе Д. И. № 1, 54
- Самсония Ш. А. № 1, 32
- Самадашвили Т. З. № 4, 287
- Саложников В. Н. № 4, 271
- Саришвили И. Г. № 1, 66
- Саришвили З. М. № 2, 102
- Сарджвеладзе Г. Э. № 1, 54
- Салуквадзе Р. Е. № 2, 141
- Сванидзе К. Г. № 3, 234

- Сепашвили Н. О. № 1, 47
- Силакова А. А. № 3, 191
- Сидамонидзе Н. Н. № 4, 314
- Соколова Н. П. № 2, 106; № 3, 191
- Сурмава Г. М. № 3, 234
- Стоева В. № 4, 281

Т

- Табидзе З. С. № 4, 281
- Табашидзе Н. И. № 3, 185
- Тавадзе Ф. Н. № 2, 129; № 3, 234
- Тавзарашвили С. П. № 2, 154
- Таварткиладзе Я. Н. № 3, 215
- Тананаев И. В. № 2, 91
- Тамух Абу-Хеалал № 3, 177
- Торонджадзе Д. Д. № 1, 29
- Топуридзе Л. № 4, 291
- Тугуши Д. С. № 4, 271

У

- Уридия Л. Я. № 3, 211

Х

- Ханашашиვი ლ. მ. № 3, 171; № 4, 281
- Хецуряни Н. № 4, 291
- Хитири Г. № 4, 291
- Хучуа Е. А. № 3, 211

Ц

- Цанава Р. А. № 1, 49
- Цецхладзе Т. В. № 2, 141
- Цейтлаи Г. М. № 2, 157
- Цвишвили Г. В. № 2, 113
- Цвишвили В. Г. № 3, 185
- Цискаришвили П. Д. № 1, 71
- Цкитишвили М. Г. № 1, 7
- Цкитишвили М. Д. № 4, 287

Ч

- Чарквиани Т. Н. № 4, 261
- Чачуа Н. Д. № 3, 177
- Челидзе Г. Ш. № 2, 154
- Чивадзе Г. О. № 2, 106; № 3, 191; № 4, 277
- Чипашвили Д. С. № 2, 113
- Чилая Г. С. № 2, 154
- Чиракадзе Г. Г. № 3, 177
- Чихладзе Т. Г. № 3, 185
- Чудинова Н. Н. № 2, 91
- Чхиквадзе Л. К. № 1, 74
- Чхиквишвили Л. В. № 2, 154; № 3, 225
- Чхубианишвили Н. З. № 4, 306

Ш

- Шарабидзе Ц. Т. № 3, 167
- Швелашвили А. Е. № 1, 7
- Швец Ф. № 3, 196
- Шенгелия Е. Г. № 2, 150
- Шишкин А. П. № 1, 47
- Шишнияшвили М. Г. № 3, 201
- Шогенов В. Н. № 1, 32

Э

- Элашвили З. М. № 2, 154, № 3, 225
- Эрикашвили Л. Г. № 4, 265

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

1. В журнале «Известия АН Грузинской ССР, серия химическая» публикуются статьи в основном на грузинском и русском языках, в которых содержатся результаты исследований теоретического и экспериментального характера по ведущим направлениям современной химии и технологии, а также обзорные статьи.

Периодически публикуется 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, русском и английском языках, не должен превышать 12 страниц машинописного текста, отпечатанного через два интервала. С левой стороны оставляются поля шириной 3 см.

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

3. Объем кратких сообщений не должен превышать 4 страницы машинописного текста. Сообщения могут быть иллюстрированы 1—2 рисунками.

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

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, обсуждение полученных результатов и заключение. Таблицы, приведенные в тексте, следуют озаглавить.

6. Формулы и буквенные обозначения должны быть вписаны тушью. Особое внимание следует обратить на изображение индексов и показателей степеней. Во избежание ошибок следует делать ясное различие между прописными и строчными буквами латинского и греческого алфавита.

7. Рисунки должны быть исполнены на белой бумаге или на кальке тушью. На обороте каждого рисунка карандашом пишутся фамилии авторов, заглавие статьи. Рисунки и таблицы должны быть пронумерованы и представлены в двух экземплярах.

8. Цитируемая литература приводится на отдельной странице. Все ссылки даются в написании оригинала. Иностранные фамилии в статье даются в транскрипции основного текста.

Цитируемая литература приводится в следующем порядке:

а) для журнальных статей: фамилии и инициалы авторов, название журнала, год, том, номер (серия), страница;

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

Ссылки на неопубликованные работы (кроме диссертаций) не допускаются. Используемая литература должна быть расположена в порядке последовательности цитирования.

9. Обозначение и сокращение физических величин должны соответствовать Международной системе единиц.

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

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

12. Редакция согласовывает с автором одну корректуру статьи, в которой исправлению подлежат только ошибки типографии, никакие дополнения или изменения первоначального текста не допускаются.

Редакция бесплатно выдает авторам 12 отдельных оттисков статьи.

Цена 90 коп.

6 233/4

Индекс



4-007

ч
по
оп
пра
пер