

90 / 3
989



თბილისის უნივერსიტეტის ურობეები
ТРУДЫ ТБИЛІССКОГО УНИВЕРСИТЕТА
PROCEEDINGS OF TBILISI UNIVERSITY

287

ISSN 0376—2637

ქ ი მ ი ა
Х И М И Я
CHEMISTRY

140
პ. 282

თბილისის უნივერსიტეტის გამომცემლობა
ИЗДАТЕЛЬСТВО ТБИССКОГО УНИВЕРСИТЕТА
TBILISI UNIVERSITY PRESS



თბილისის უნივერსიტეტის ურომაზი

PROCEEDINGS OF TBILISI UNIVERSITY



287

ქ ი მ ი ა

C H E M I S T R Y

თბილისი 1989 TBILISI

ТРУДЫ ТБИЛИССКОГО УНИВЕРСИТЕТА

287



Х И М И Я

ТБИЛИСИ 1989

სარედაქციო კოლეგია

გახოკიძე რ., გვერდწითელი მ. (მდივანი), სამსონია შ., სიღამონიძე შ., სუპათაშვილი გ. (რედაქტორი)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Гахокидзе Р. А., Гвердцители М. И. (секретарь), Самсония Ш. А., Сидамонидзе Ш. И., Супаташвили Г. Д. (редактор)

EDITORIAL BOARD

R. A. Gakhokidze, M. I. Gverdtsiteli (Secretary), Sh. A. Samsonia, Sh. I. Sidamonidze, G. D. Supatashvili (Editor)



УДК 547.242+546.19

НОВЫЙ ПУТЬ ПОЛУЧЕНИЯ МАГНИЙАММОНИЕВОВОГО АРСЕНАТА

Р. Д. ГИГАУРИ, Н. Ш. ГИГАУРИ, Г. Н. ЧАЧАВА,
М. А. ИНДЖИЯ

19.303

За последнее время к соединениям мышьяка резко возрос интерес исследователей и специалистов разных профессий. Это объясняется тем, что мышьяксодержащие соединения нашли широкое применение в разных отраслях народного хозяйства. Сельское хозяйство, медицина, ветеринария, производство стекла и кожи, полупроводники и лазерные системы, — вот неполный перечень тех областей, в которых металлический мышьяк и его соединения часто исполняют роль незаменимого компонента [1]. Следует иметь в виду, что сфера применения мышьяксодержащих соединений с каждым годом возрастает. Этот факт ставит на повестку дня не только синтез новых, в литературе неизвестных соединений, но и усовершенствование технологических процессов получения уже известных и порой широко применяемых веществ. „Нужны революционные сдвиги — переход к принципиально новым технологическим системам, к технике последних поколений, дающ наивысшую эффективность“ — такую задачу поставил перед народным хозяйством нашей страны апрельский (1985 г.) Пленум ЦК КПСС [2]. Вопрос ускорения научно-технического прогресса, максимального и целенаправленного использования материальных ресурсов были выдвинуты и рассмотрены и на июньском (1985 г.) совещании в Центральном комитете партии.

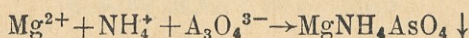
С этой точки зрения, сказанное в полной мере относится и к производству магнийаммониевого арсената. Как известно [3], последний широко применяется в производстве стекла особого назначения. Спрос на этот препарат с каждым годом возрастает. Поэтому, очевидно, разработка нового, более эффективного способа его производства имеет важное практическое значение.

С другой стороны, на территории Союза постепенно накапливаются отходы производства цветных и благородных металлов, содержащие мышьяковистый ангидрид, которые до настоящего времени ни где не при-

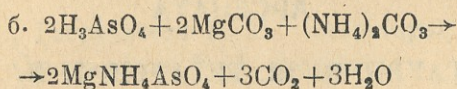
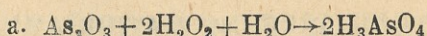
ბაქ. სსრ. კ. შარქიანი
სახ. საბ. რესპუბ.
ბიბლიოთეკა

меняются. Более того, они не так уж редко становятся причиной загрязнения окружающей среды. Чтобы предотвратить это, на многих предприятиях строят специальные могильники, которые обходятся дорого [4]. Естественно, нахождение возможности крупнотоннажного потребления белого мышьяка снимет с повестки дня проблему их захоронений и строительства дорогостоящих спецсооружений.

Известны несколько способов получения магнийаммониевого арсената [3]. Все эти способы, в основном, основаны на ионной реакции.



В последнее время предложен более рациональный способ (с точки зрения технологии и экономики) получения магнийаммониевого арсената, основанный на следующих последовательных реакциях [5]:



Основную реакцию (б) проводят при температуре 35—80° С и рН раствора 7—9.

Недостатком этого способа является то, что целевой продукт не получается в химически чистом виде. Так, по данным количественного анализа синтезированный магнийаммониевый арсенат содержит 37% As_2O_5 , вместо теоретически ожидаемого 39,7%. Этот факт обусловлен, в основном, двумя причинами: а) исходная мышьяковая кислота не является чистой: гидроарсенаты и тем более дигидроарсенаты тяжёлых металлов, которые образуются при окислении белого мышьяка перекисью водорода, при рН = 7—9 выделяются из раствора в виде нерастворимых веществ и создают примеси целевого продукта; б) по упомянутому способу не исключено попадание в целевой продукт и исходного вещества—карбоната магния в том или ином количестве, поскольку последний, как и целевой продукт, является нерастворимым в воде.

Задача настоящей работы—разработка принципиально нового способа получения магнийаммониевого арсената, с помощью которого увеличится степень чистоты целевого продукта.

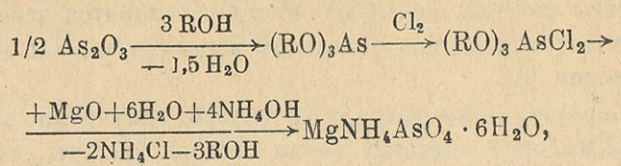
Ранее [6] нами было показано, что взаимодействие высших спиртов с белым мышьяком—реакция избирательная: одноатомные алифатические спирты как-будто „ищут и находят“ мышьяковистый ангидрид, входят с ним в реакцию с образованием эфиров мышьяковистой кислоты, а все остальные примеси остаются на дне реактора в виде ила. Ещё в конце прошлого века Фромм [7] изучал взаимодействие эфиров мышьяковистой кислоты с галогенами и пришел к выводу, что, хотя при этом мышьяк полностью окисляется, выделение продуктов присоединения в химически чистом виде—работа скрупулезная, а иногда становится невозможной.

Ссылаясь на эти два факта, мы постарались использовать триалкиларсениты в качестве исходных материалов для получения магнийаммониевого арсената высокой чистоты.



Как оказалось, целевой продукт в химически чистом виде получается этерификацией белого мышьяка (98%-ного) амиловыми спиртами, полным окислением хлором продуктов взаимодействия без выделения их в индивидуальном состоянии и с последующей обработкой эквивалентным количеством оксида магния и концентрированным гидроксидом аммония до pH=9.

Образование конечного продукта объясняется протеканием следующих последовательных реакций:



где R=C₅H₁₁ или изо—C₅H₁₁.

Как видно из этой схемы, в конце процесса количественно регенерируются соответствующие спирты и, конечно, вновь могут быть применены для получения исходных эфиров мышьяковистой кислоты и т. д. — процесс получает непрерывный и циклический характер. Уместно отметить, что для этой же цели могут быть применены и другие высшие алифатические спирты (R > Am), однако они труднодоступны и, при этом, дорогостоящие. Что касается низкомолекулярных спиртов (R < Am), то последние частично извлекают мышьяковистый ангидрид, вследствие чего очевидно их применение нецелесообразно.

Для лучшего понимания предлагаемого технического решения приводим примеры.

Пример 1. В круглодонной колбе с насадкой Дина-Старка и с обратным холодильником, защищенной хлоркальциевой трубкой, кипятят суспензию из 20,0 г (0,10 моль, 98,0%-ный) мышьяковистого ангидрида и 85,8 мл (70,0 г, 0,79 моль) амилового спирта до полного прекращения выделения воды (8,0 часов). Полученный раствор деkantацией фильтруют в фильтре Шотта (№ 3), а фильтрат насыщают сухим газообразным хлором при охлаждении снаружи (ледяная вода) до придания раствору интенсивного желтого цвета. Хлорирование продолжают еще 10,0 мин, в раствор как можно быстрее вносят 8,0 г (0,20 моль) оксида магния и при интенсивном перемешивании разлагают 100,0 мл хлорной водой. Водный слой отделяют, а спиртовый — тщательно экстрагируют хлорной водой. Объединенные водные вытяжки нейтрализуют концентрированным раствором гидроксида аммония до pH 9, образовавшийся в результате реакции осадок фильтруют, промывают несколько раз бидистиллятом и сушат в вакуумэкссикаторе над пятиокисью фосфора и парафином до постоянной массы. Получают 56,5 г или 0,195 моль (97,7%) магнийаммониевого арсената. Найдено, %: Mg 8,21; 8,02; As 26,47. MgNH₄AsO₄ · 6H₂O. Вычислено, %: Mg 8,30; As 25,95.

Пример 2. В вышеописанных условиях из 40,0 г (0,20 моль) мышьяковистого ангидрида 138,0 г (170,0 мл, 1,566 моль) изоамилового спирта и 16,0 г (0,40 моль) оксида магния получают 112,6 г (0,389 моль, 97,4%) магнийаммониевого арсената. Найдено, % Mg 8,47; As 25,33. MgNH₄AsO₄ · 6H₂O. Вычислено, %: Mg 8,30; As 25,95.

Из приведенных примеров выясняется, что экспериментально найденное процентное содержание элементов в целевом продукте в хорошей согласии с теоретическим, что однозначно указывает о высокой чистоте синтезированного магнийаммониевого арсената. Следует подчеркнуть, что такие же результаты достигаются и при использовании белого мышьяка сравнительно меньшим содержанием (например, 94,0%-ным) основного продукта. Однако в этом последнем случае после обработки белого мышьяка слитками получают промежуточные растворы коричневого цвета, установление конца окисления которых визуальным иногда становится невозможным. Поэтому в таких случаях полное окисление мышьяка хлором определяют химическим методом [8].

Таким образом, нами разработан способ получения магнийаммониевого арсената высокой чистоты. Такая степень чистоты, как уже отмечалось, достигается тем, что взаимодействие мышьяковистого ангидрида высшими одноатомными спиртами алифатического ряда является селективной реакцией.

Применение предлагаемого технического решения получения не только повысит чистоту магнийаммониевого арсената, но и в 3—5 раз уменьшит себестоимость целевого продукта за счет использования в качестве исходных материалов более дешевых реагентов (белого мышьяка, хлора оксида магния).

ЛИТЕРАТУРА

1. Г а м а ю р о в а В. С. Химия и технология элементоорганических соединений и процессов. Межвузовский сборник. Казань, 60—68, 1981.
2. Ц е л и к о в А. И. Незаменимый металл. „Химия и жизнь“, № 7, 2, 1985.
3. Р ц х и л а д з е В. Г. Мышьяк. М., Изд. „Металлургия“, 1969, 188 с.
4. Г и г а у р и Р. Д., Г о г и а ш в и л и Т. М., Г и г а у р и Н. Ш. Известия АН ГССР серия химич. 1985, т. II, № 3, 215—219.
5. П е т р о в Б. А., Б и л а н З. В., М о р о з о в Ф. Ф., С т у л ь М. И., З а в а д с к а я Н. Ф. Способ получения магнийаммониевого арсената. А. С. № 505609, 1976.
6. И н д ж и я М. А., Г и г а у р и Н. Ш., Г и г а у р и Р. Д., Г у р г е н и ш в и л Л. В., В а р а д а ш в и л и А. Ш., С о о б щ. АН ГССР, 1982, т. 105, № 2, 301—302.
7. Р. F g o t t m, Ber., 1895, 28, 620.
8. Р у ч и к А. С. Методы химического анализа мышьяковых руд и продуктов их переработки, М., Госхимиздат, 1958, 110 с.

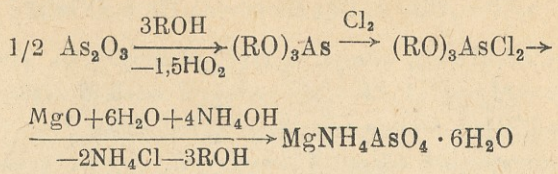
რ. გიბაშრი, ბ. გიბაშრი, ბ. ჩახავა, მ. იწყია

მაგნიამონიუმის არსენატის მიღების ახალი გზა

რ ე ზ ი უ მ ე

დამუშავებულია მაღალი სისუფთავის მაგნიამონიუმის არსენატის მიღების მეთოდი. ნაჩვენებია, რომ მიზნობრივი პროდუქტი მიიღება რაოდენობრივი გამოსავლიანობით დარიშხანოვანი მკვავას ანჰიდრიდისა და მაღალი რივის ერთატომიანი ალკილის სპირტების ურთიერთმოქმედების პროდუქტების ქლორით დაჟანგვის

და მაგნიუმის ოქსიდით შემდგომი დამუშავების შედეგად, თუ მიღებულ ხსნარს გაანეიტრალებენ კონც. ამონიუმის ჰიდროქსიდით pH 9-მდე. პროცესი მიმდინარეობს შემდეგი სქემის მიხედვით:



სადაც R = C₅H₁₁ ან იზო-C₅H₁₁.

Inorganic Chemistry

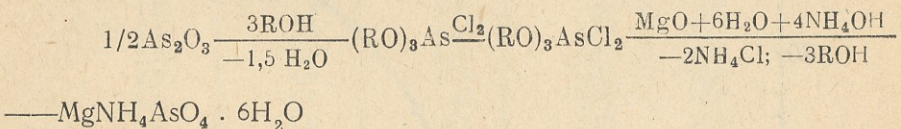
R. GIGAURI, N. GIGAURI, G. CHACHAVA, M. INJIA

NEW WAY OF SYNTHESIS OF MAGNESIUM AMMONIUM ARSENATE

S u m m a r y

A new technique has been developed for synthesizing magnesium ammonium arsenate of high purity. It is shown that the target product is obtained in quantitative yield when the product of interaction of arsenic trioxide and high-molecular monoatomic alcohols are oxidized with chlorine and treated with magnesium oxide, provided the obtained solution is neutralized with concentrated ammonium hydroxide to pH=9.

The process proceeds according to the following equation:

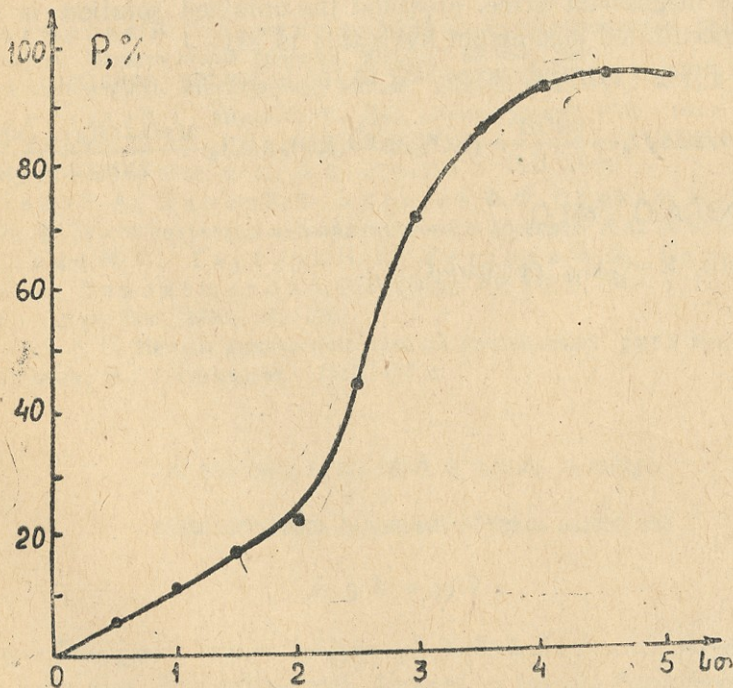


where: R = C₅H₁₁ or iso = C₅H₁₁.

ბერილიუმის არსენატის მიღების შესაძლებლობის გამოკვლევა ელექტროქიმიური მეთოდით

ბ. ჯოხაძე, რ. სირაძე, ნ. სიმონიშვილი

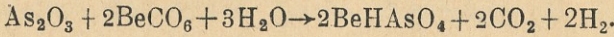
აღრე ჩვენ მიერ ელექტროქიმიური მეთოდით მიღებულ იქნა ტუტე და ტუტე მიწათა მეტალთა არსენატები [1,2]. შევისწავლეთ აგრეთვე ზოგიერთი ფაქტორის გავლენა არსენატების ელექტროქიმიური სინთეზის მიმდინარეობაზე [3] და დადგინო იქნა შედარებით ოპტიმალური პირობები მის განსახორციელებლად. წინამდებარე შრომა ეხება აღნიშნული მეთოდით ბერილიუმის არსენატის მიღების შესაძლებლობის გამოკვლევას. ელექტროქიმიურ სინთეზს ვატარებდით დიაფრაგმიან ელექტროლიზერში ჩვენ მიერ დამუშავებული მეთოდიკის მიხედვით [4]. ანოლიტში შეგვექონდა დარიშხანოვანი ანჰიდრიდისა და ბერილიუმის კარბონატის სუსპენზია, ხოლო კათოლიტში—ნატრიუმის ტუტის განზავებული ხსნარი. ელექტროლი-



ნახ. 1. As(III)-ის დაენგვის ხარისხის (P) ცვლილება ელექტროლიზის მიმდინარეობის შესაბამისად.



ზის შედეგად მიმდინარე პროცესის სრულ ელექტროქიმიურ განტოლებას ბერილიუმის ჰიდროარსენატის სინთეზის შემთხვევაში შემდეგი სახე აქვს:



აქედან გამომდინარე, ანოლიტში შეგვეკონდა თეთრი დარიშხანისა და ბერილიუმის კარბონატის სუსპენზია წონითი შეფარდებით 1,45:1. ელექტროლიზი ტარდებოდა 4—5 ა/დმ² ანოდური დენის სიმკვრივეზე ანოლიტში As(III)-ის რაოდენობის 0,1 გ/ლ-მდე შემცირებამდე. მიღებული შედეგები მოცემულია ცხრილში და გამოსახულია პირველ ნახაზზე.

როგორც მიღებული შედეგებიდან ჩანს, ელექტროლიზის პირველი ორი საათის განმავლობაში იქანება შეტანილი დარიშხანის დაახლოებით 20%, ხოლო შემდეგი ორი საათის განმავლობაში—70%. ეს გამოწვეულია იმით, რომ პირველ ეტაპზე ანოლიტში შექმნილი სუსტი მჟავე არის გამო დენის მნიშვნელოვანი ნაწილი იხარჯება ჟანგბადის გამოყოფაზე, შემდეგ კი ანოლიტის მჟავიანობის თანდათანობით გაზრდის შესაბამისად მკვეთრად მატულობს As(III)-ის დაჟანგვის ინტენსივობა. ელექტროლიზის ბოლო ეტაპზე As(III)-ის დაჟანგვის მკვეთრი შემცირება გამო-

ცხრილი

As(III)-ის ელექტროქიმიური დაჟანგვის დინამიკა

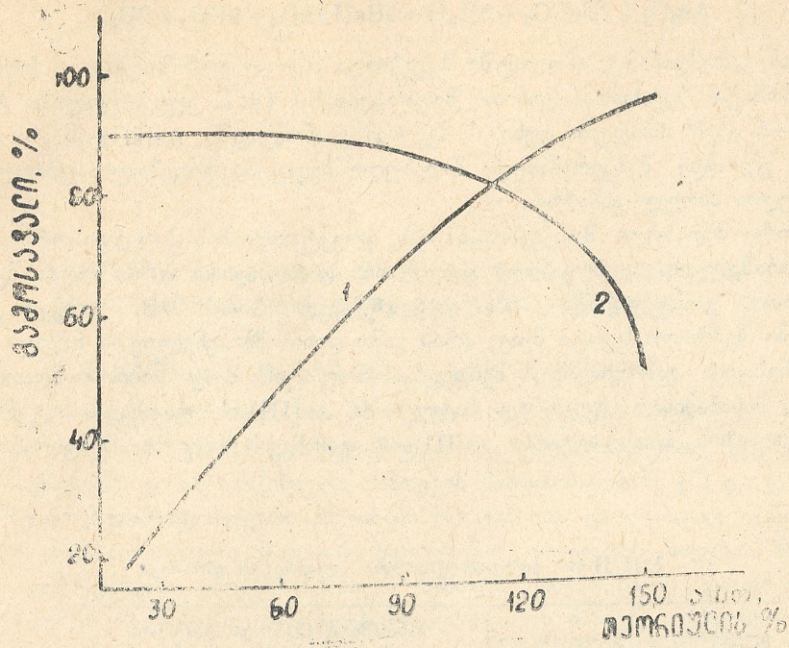
ელექტროლიზის მიმდინარეობა, სთ	გატარებული ელექტრობის რაოდენობა, ა. სთ	სხნარში As(III) და As(V)-ის რაოდენობის ცვლილება		
		As(III), გ/ლ	As(V)	
			გ/ლ	%
0	—	5,70	0,00	—
0,5	0,9	5,39	0,31	5,5
1,0	1,8	4,98	0,62	11,0
1,5	2,8	4,68	0,92	16,5
2,0	3,8	4,29	1,21	22,0
2,5	4,8	3,08	2,42	44,0
3,0	5,9	1,50	3,90	72,2
3,5	7,0	0,76	4,64	86,0
4,0	8,0	0,30	5,00	94,4
4,5	8,9	0,14	5,06	97,3
5,0	9,6	0,11	5,09	97,8

წვეულია ანოლიტში არსენიტ-იონების კონცენტრაციის მკვეთრი შემცირებით. ექსპერიმენტმა გვიჩვენა, რომ აღნიშნულ პირობებში არსენატის დენით გამოსავალი არ აღემატება 18%-ს. ეს გამოწვეულია ელექტროლიზის პირველ ეტაპზე As(III)-ის ჟანგვითი პროცესის დაბალი ინტენსიურობით და აგრეთვე თეთრი დარიშხანისა და ბერილიუმის კარბონატის მცირე სხნადობით [5]. ამის გამო ბერილიუმის კარბონატი შეცვლილ იქნა ბერილიუმის ქლორიდით, რომლის სხნადობაც მნიშვნელოვნად აღემატება კარბონატის სხნადობას [5,6]. ამავე დროს, ამ შემთხვევაში ანოდზე გამოყოფილმა ქლორმა, როგორც ჩვენს მიერ აღრე იქნა დადგენილი [2], უნდა გაზარდოს As(III)-ის დაჟანგვის ინტენსივობა.

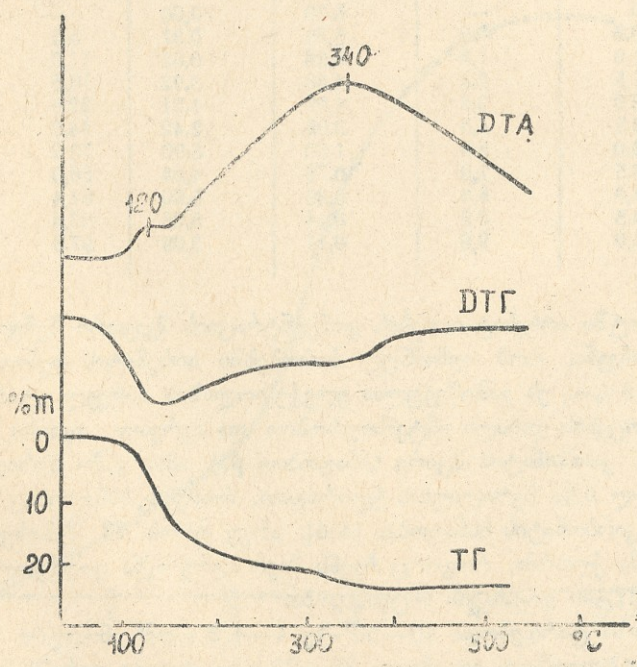
ელექტროლიზი ტარდებოდა 40—50°-ზე 4—4,5 ა/დმ² ანოდური დენის სიმკვრივეზე. საელექტროლიზოდ ვიღებდით 28—32 გ/ლ თეთრი დარიშხანისა და 10—13 გ/ლ ბერილიუმის ქლორიდის შემცველ სხნარს. ელექტროლიზის შედეგები გა-



მოსახულია მე-2 ნახაზზე. როგორც ნახაზიდან ჩანს, თავიდან As(III)-ის ელექტრონული პროცესი ეფექტურად მიმდინარეობს მანამ, სანამ არ დაიქანება As(III)-ის და



ნახ. 2. As(III)-ის დაქანვის ეფექტურობის დამოკიდებულება გატარებულ ელექტრონების რაოდენობაზე. 1—As(V)-ის გამოსავალი; 2—As(III)-ის დენით გამოსავალი.



ნახ. 3. ბერილიუმის ჰიდროარსენატის დერივატოგრაფია.



ახლოებით 70%, შემდეგ კი ხსნარის არსენიტ-იონებით გაღარიბების გამო იგი მცირდება და საბოლოოდ არსენატის დენით გამოსავალი 50%-ის ტოლია.

მიღებული ხსნარიდან შემდეგ გამოყოფილ იქნა ბერილიუმის არსენატი. მარილის გამოსავლიანობა 90—95%-ის ტოლია. ჩატარებულ იქნა მიღებული მარილის ქიმიური და თერმული ანალიზი, რის შედეგადაც დადგენილ იქნა, რომ მიიღება $BeHAsO_4 \cdot 2H_2O$ შედგენილობის მარილი. აღნიშნული მარილის დერივატორამა მოცემულია მე-3 ნახაზზე.

თერმული ანალიზის დიფერენციალურ მრუდზე შეიმჩნევა ორი ეგზოთერმული ეფექტი მაქსიმუმით 120 და 340°-ზე. უნდა აღინიშნოს, რომ ეს ორი ეფექტი ამ მრუდზე თითქმის შერწყმულია. ორივე ეს ეფექტი თავს იჩენს წონის კლების დიფერენციალურ მრუდზე მაქსიმუმებით 120 და 320°-ზე. პირველი ეფექტის შემთხვევაში აღვლილი აქვს წონის კლებას 19,1%-ით, რაც შეესაბამება ორი მოლეკულა კრისტალიზაციური წყლის დაკარგვას, ხოლო მეორე ეგზოთერმულ ეფექტზე წონა მცირდება 5,4%-ით და იგი შეესაბამება ჰიდროარსენატის პიროარსენატში გადასვლას.

ამგვარად ელექტროქიმიური მეთოდით უშუალოდ თეთრი დარიშხანიდან და ბერილიუმის ნაერთებიდან სავსებით შესაძლებელია ბერილიუმის არსენატის მიღება.

არაორგანული და ზოგადი ქიმიის კათედრა

ლიტერატურა


1. Сирадзе Р. В., Джохадзе Г. М., Угулава М. М. Авт. свид. № 542772 (СССР), 1977
2. ჯოხადზე გ., სირადზე რ., ალავიძე თ. თბილ. უნივ. შრ. 1977, 192, გვ. 15.
3. Сирадзе Р. В., Джохадзе Г. М. Изв. АН ГССР, сер. химическая, 1975, I, 1, с. 23.
4. Сирадзе Р. В., Джохадзе Г. М. Труды ТГУ, 1979, 199, с. 9.
5. Справочник химика. Л., „Химия“, 1971, 2, с. 37; 1965, 3, с. 183, 186.
6. Эверест Д. Химия бериллия. М., „Химия“ 1968.

Г. М. ДЖОХАДЗЕ, Р. В. СИРАДЗЕ, И. В. СИМОНИШВИЛИ

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ АРСЕНАТА БЕРИЛЛИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Резюме

Изучена возможность получения арсената бериллия электрохимическим окислением мышьяковистого ангидрида в присутствии соединеный бериллия. Электролиз проводился в диафрагменном электролизере и получен гидроарсенат бериллия. Проведен термический анализ полученного арсената и установлено, что при 120° происходит удаление кристаллизационной воды, а при 340° С — превращение гидроарсената в пироарсенат.



G. JOKHADZE, R. SIRADZE, N. SIMONISHVILI
AN INVESTIGATION OF THE FEASIBILITY OF PRODUCING
BERYLLIUM ARSENATE BY ELECTROCHEMICAL METHOD

S u m m a r y

The feasibility of producing beryllium arsenate by electrochemical oxidation of As_2O_3 in the presence of beryllium compounds was investigated. Electrolysis was conducted in a diaphragmatic electrolyser and beryllium hydroarsenate was obtained. Thermal properties of the obtained hydroarsenate were studied.

УДК 547.9 : 543 : 535.2

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПИРИДИЛАЗОРЕЗОРЦИНА И ИХ ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ

МАНДЖГАЛАДZE О. В., ГРИГАЛАШВИЛИ К. И., ЧАЧУА Э. И.,
БАЗИЕРАШВИЛИ К. Г.

С целью фотометрического определения элементов в практике аналитической химии широко используются гидроксилсодержащие пиридиновые азосоединения [1,2]. Достаточно отметить, что наиболее распространенные из них 1-(2-пиридилазо)-2-резорцин (далее ПАР) и (1-2-пиридилазо) 2-нафтол (ПАН) внесены в рациональный ассортимент эффективных органических реагентов [3], только Журнал аналитической химии опубликовал свыше пятидесяти статей о применении ПАР и ПАН [4]. Ранее мы систематизировали и обобщили материал об использовании пиридилазонафтола в химическом анализе [5], в настоящей же работе представляем данные о практическом использовании комплексных соединений ПАР.

В литературе довольно детально изучены синтез реагента, способы его очистки, проверка чистоты, физические и кислотно-основные свойства, π -электронное строение, таутомерные превращения и поэтому в данной работе эти вопросы не рассматриваем.

ПАР взаимодействует почти* со всеми катионами элементов периодической системы и образует растворимые в воде интенсивно окрашенные комплексные соединения [1,2]. Реакции комплексообразования в основном протекают при комнатной температуре, лишь взаимодействие с катионами никеля, платины, индия и таллия требует нагревания до 60—90°C.

Большинство продуктов реакции окрашено в красный или пурпурный цвет (см. табл.). Комплексные соединения олова и палладия окрашены в желтый цвет, меди и палладия (второй комплекс) — в зеленый, ниобия и осмия — в фиолетовый.

Большинство катионов с ПАР образует по одному соединению; по два комплекса образуют медь, скандий и т. д., шесть — палладий. Соотношение компонентов в соединениях, как правило, равно $Me : R = 1 : 1$. Такой состав имеют, например, оба комплекса платины и все шесть ком-

* За исключением катионов щелочных элементов, хрома (VI), сурьмы, мышьяка (V) и бериллия.

плексов палладия; соединения состава 1:2 дают медь, цинк, кадмий и др. Встречаются и другие соотношения компонентов в комплексах с ПАР, например, марганец образует комплекс с соотношением 1:3, торий же— 1:4.

Тот факт, что при протекании реакции комплексообразования нет необходимости добавления какого-нибудь органического растворителя*, который мог бы изменить спектрфотометрические характеристики аналитической формы, упрощает изучение комплексных соединений. Несмотря на это в литературе существует слишком мало данных, которые объясняют комплексообразующую природу реагента и в общем, химизм реакции с неорганическими ионами. Видимо это можно объяснить существованием таутомерных форм комплексообразующей функционально-аналитической группировки реагента. Существует мнение [1,2], что в процессах комплексообразований участвуют гидроксильная группа, находящаяся в ортоположении к азогруппе, азот пиридилового радикала и тот атом азогруппы, который гораздо дальше находится от гетероциклического азота.

Несмотря на то, что синтез ПАР осуществили еще в 1915 году, в аналитической практике он долгое время не применялся. Лишь только в 1955 году предложили его в качестве аналитического реагента [6]. Сегодня ПАР применяется как для качественного, так и для количественного определения ряда элементов.

В литературе в основном предложены спектрфотометрические методы количественного определения с использованием ПАР. Вместе с тем, для таких элементов как кадмий, скандий, индий и другие (см. табл.) описаны титриметрические методы.

По чувствительности особенно отличаются методы спектрфотометрического определения цинка, кобальта, галлия, никеля и урана; по избирательности— методы определения меди, ниобия, кобальта и платины. Кроме того, интересно отметить, что с помощью ПАР ниобий можно определить в присутствии титана, циркония и железа. Свинец же— в присутствии меди, цинка, кобальта, никеля и железа.

Так же, как и в случае других гетероциклических оксиазосоединений увеличение числа атомов азота в молекуле ПАР, т. е. введение еще одной координационной группы, правда не увеличивает избирательность реагента, но значительно улучшает его аналитические свойства, по сравнению с теми соединениями, которые содержат фенильный радикал. Следует отметить, что с целью фотометрических определений более важными оказались те комплексные соединения, которые образуются при низких значениях pH с соотношением компонентов $Me:R=1:2$.

Кафедра аналитической химии

* Из-за хорошей растворимости в воде ПАР и его комплексные соединения трудно экстрагируются органическими растворителями.

Спектрофотометрические характеристики комплексных соединений ПАР

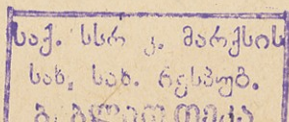
Элемент	Окраска	pH опт.	λ опт. (нм)	Состав Me:R	E.10 ⁴	A=f([Me]) мкг/мл	Лите- ратура
1 Медь***	пурпур.	2—6	522	1:1	1,2—3,2	0,6—6,0	
2 "	"	5—11,5	510	1:2	5,9	—	[7—11]
3 Серебро**	"	10,5	510	1:1	2,03	0,16—1,6	[12]
4 Цинк*	красный	5—11,5	495	1:2	6,34	—	[7,9,13,14]
5 Кадмий***	"	6—11,5	"	"	5,7—8,4	~0,8	[7,9,15]
6 Ртуть**	"	3—6	490—500	—	—	—	[9]
7 Скандий***	пурпур.	2—4	505—530	1:1	2,2—7,2	0,05—2,4	
8 "	"	4—7,3	560	1:2	0,48	0,05—2,0	[16,17]
9 Галлий**	красный	1,5—8,0	490—500	1:1	2,1—2,5	0,04—0,6	
10 "	пурпур.	3—5	500—505	1:2	9,9—10,2	—	[18,19]
11 Индий***	красный	2,5—6	509	1:1	1,8—3,3	0,05—4,8	
12 "	пурпур.	6—8	510	1:2	8,6—9,3	—	[8,20,21]
13 Таллий**	"	1,7—2,2	520—550	1:1	1,9	—	[22,23]
14 Титан***	"	1,7—5,0	520	—	4,5	1—10	[24]
15 Цирконий***	"	0,1—6,0	520—555	1:1	1,3—6,7	0,37—7,4	
16 "	фиолет.	—	605	—	—	—	[25,26]
17 Олово***	"	—	—	1:1	—	—	[27]
18 Свинец***	пурпур.	5—,96	520	1:1	1,1—4,1	—	
19 "	—	—	522	1:2	5,02	—	[7,9,28,29]
20 Торий***	красный	2,3—7,7	500	—	3,8	0,4—8,0	[30,31]
21 Ванадий*	пурпур.	3—10	530—540	1:1	2,8—3,6	0,1—10	[32,33]
22 Ниобий**	фиолет.	5—9,8	550—590	"	3,1—3,9	0,04—4,0	[34,35]
23 "	пурпур.	0,1—	530	"	1,3—3,2	—	
24 "	—	0,2NH ₂ SO ₄	—	"	—	—	
25 Тантал**	—	6—8	515—535	"	1,7—2,04	0,4—4	[36]
26 Висмут*	—	1—6	515	"	1,0	—	[7,9,37]
27 Молибден**	—	6—7	—	"	2,7	—	[38]
28 Уран**	—	7—8	530—540	"	3,8	0,04—16	[39]
29 Марганец***	красный	2,7—11,2	490—500	1:1	7,8—8,7	0,02—0,5	[9,40,41]
30 Кобальт**	пурпур.	2,5—9,0	510	1:2(1:3)	5,5—5,7	0,04—10	[42,43]
31 Никель***	—	5—10	494=520	1:2	7,3	0,05—1,0	[9,10]
32 Палладий**	желт.	0,1—7NH ₂ SO ₄	440	—	1,8	0,05—1,0	[10,44,45]
33 "	голуб.	"	630	1:1	0,9	2—10	
34 "	синий	"	580	"	0,86	—	
35 "	пурпур.	4—7	515	"	1,8—2,68	—	
36 "	—	—	525	"	2,89	0,2—2	
37 "	—	8—4,5	520	"	3,25	—	
38 Осмий**	—	4,7—7,5	533—540	"	2,1	0,4—7,0	[46]
39 "	желт.	2,5—3,5	450	"	2,29	—	
40 Платина**	пурпур.	3,8—4,5	520	"	3,79	—	[47]
41 "	"	—	—	"	—	—	


Примечание: * — титриметрический метод; ** — спектрофотометрический метод;

** — оба вместе.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Бусев, В. М. Иванов. Журн. аналит. химии 1963, т. 18, с. 189; Там же 1964, т. 19, с. 1238.
2. О. А. Татаев, К. Н. Багдасаров. Применение органических реагентов в электрофотометрии—Махачкала, 1972, с. 156—181.
3. Периодическая система элементов Д. И. Менделеева. Рациональный ассортимент органических реактивов для определения неорганических ионов.—М: Химия, 1972
4. Журн. аналит. химии, 1976, т. 31, с. 1660.



- 
5. О. В. Манджгаладзе, Н. Г. Кокрашвили, К. И. Базиерашвили. Труды ТГУ, Химия—биология, 1979, т. 199, с. 28.
 6. K. L. Cheng, K. H. Вгуі. *Analyt. chem.* 1955, vol. 27, p. 782.
 7. U. Hnilickova, L. Sommer. *Coll. Czech chem Comms* 1961, vol. 26, p. 2189.
 8. В. Д. Хадеев. Реф. журн. химии, 1974, 8 Г., 29 (Den.).
 9. P. Z. Wehber. *Analyt. Chem* 1959, vol. 166, p. 186.
 - 10 А. Т. Пилипенко, Л. И. Савранский, Е. Г. Скороход. *Журн. аналит. химии*, 1972, т. 27, с. 1080.
 11. С. И. Гусев, И. Н. Глушкова, Л. А. Кетова. *Журн. аналит. химии*, 1973, т. 28, с. 1064.
 12. M. G. Eshmar, B. Subrahmanyaam "Z. anal. Chem", 1974. vol. 272, p. 44.
 13. G. Kalistatov, A. Pfan, B. Ossawshi. *Anal. chem acta.* 1960, vol 22' p 195
 14. D. Ророва, V. Nenov, N. Lihareva "Talanta" 1976, vol. 23, p. 679.
 15. D. П. Щербов, М. А. Матвеец. Аналитическая химия кадмия—М.; Наука, 1973.
 16. А. И. Бусев, Чхан Фань. Вестник МГУ, серия П, Химия, 1960, т. 6. с. 46.
 17. L. Sommer, M. Hnilickova. *Anal. chim acta* 1962, vol. 27. p. 241.
 18. M. Hnilickova, L. Sommer. *Analyt chem*, 1963, vol. 193, p. 171.
 19. M. Sigoki, M. J. Нерак. *Anal. chim. acta.* 1976, vol. 87, p. 193.
 20. А. И. Бусев, Н. А. Канаев. Научные доклады высших учебных заведений, 1959 с. 299.
 21. Е. А. Бирюк, Р. В. Равицкая. *Журн. аналит. химии*, 1971, т. 26, с. 735
 22. А. И. Бусев, Г. Б. Типцова. *Журн. аналит. химии*, 1960, т. 15, с. 573.
 23. Е. А. Бирюк, Р. В. Равицкая. *Журн. аналит. химии*, 1971, т. 26, с. 1767.
 24. Хот-Бьет-Куй, И. М. Гибало, Ф. И. Лобанов. *Журн. аналит. химии*, 1974, т. 29, с. 269
 25. S. G. Nagarkar, M. C. Eswar. *Microchim acta.* 1974, vol. 5, p. 797.
 26. О. В. Манджгаладзе, Н. С. Мгеладзе, К. Г. Базиерашвили. Известия АН ГССР, серия Химия 1980, т. 6, с. 31.
 27. H. Longchamps, M. Devaud. *C. Z. Acad.* 1974, т. 279, с. 171.
 28. P. Z. Wehber. *Anal. chim. acta.* 1957, vol. 158, p. 10.
 29. Р. Пршибил. Аналитические применения этилендиаминтетрауксусной кислоты и родственных соединений. М: Мир., 1975.
 30. А. И. Бусев, В. М. Иванов. *Укр. хим. журнал*, 1961, т. 4, с. 36.
 31. G. Sangal, S. P. Sangal. *Microchim J.* 1966, т. 11, с. 513.
 32. Н. А. Бабенко, А. И. Бусев, А. И. Симакова. *Журн. аналит. химии*, 1970, т. 25, с. 1539.
 33. Л. С. Мальцева, Г. Г. Шалимова, С. И. Гусев. *Журн. аналит. химии* 1974, т. 29 с. 2053.
 34. С. Б. Елинсон, А. И. Победина. *Журн. аналит. химии*, 1953, т. 18, с. 189
 35. Э. Н. Пилипенко, А. А. Васильева, В. Ф. Мальцева, И. П. Волкова. *Зав. лаб.*, 1973, т. 39, с. 1297.
 36. R. Kajiyama, M. Watanabe. *Japan Analyst* 1966, т. 15, с. 173.
 37. Х. Томиока, К. Терадзима, Бунсеки Качаку, 1967, т. 16, с. 698.
 38. Методы определения микроэлементов в природных объектах. -М:
 39. E. N. Pollard., P. Hanson, N. J. Geary. *Analyt. chim. acta*, 1959, vol. 20, p. 26.
 40. K. уага, U. Ямамото. с. Ээда. *J. chem. Soc. Japan. Pure chem Sec*, 1969, т. 90, p 903.
 41. D. Nenova, B. Evtimova. *Talanta*, 1973, vol. 20, p. 134.
 42. T. Iwamoto, M. Fujimoto „*Anal. chim. acta*“. 1963, vol. 29, p. 282.

* С целью упрощения текста и литературы на отдельные элементы приведены лишь первоначальные и последние публикации.

43. A. И. Бусев, Ж. И. Немцова, В. М. Иванов: Журн. аналит. химии, 1969, т. 24, с. 1376.
44. A. И. Бусев, В. М. Иванов. Журн. аналит. химии, 1964, т. 19, с. 232.
45. T. Iotsuyanagi, H. Hoshino, K. Aomura. Anal. chim. acta, 1974, vol. 71, p. 348.
46. D. Negoiu, A. Kriga, J. Teodosescu. Anal. Univ. Bucuresti ser. Stiint natur, chim, 1963, vol. 12, p. 107.
47. В. М. Иванов, А. И. Бусев, В. Н. Фигуровская. Журн. аналит. химии, 1974, т. 29., с. 2260.

ო. მანჯგალაძე, ძ. გრიგალაშვილი, ე. ჭაჩუა, ძ. ბაზიერაშვილი

პირიდილაზო-რესორცინის კომპლექსური ნაერთები და მათი პრაქტიკული გამოყენება

რეზიუმე

გაანალიზებულია 1-(2-პირიდილაზო)-2-რეზორცინზე (პარ) მოწოდებული მრავალრიცხოვანი ლიტერატურული მასალა და სისტემატიზებულია ყველა მორეაგირებული ქიმიური ელემენტის (~30) ძირითადი სპექტროფოტომეტრული მახასიათებლები; აგრეთვე შეფასებულია არაორგანულ იონებთან პარ-ის კომპლექსწარმოქმნის რეაქციები და რეაგენტის კომპლექსწარმოქმნელი და ანალიზური შესაძლებლობანი

O. MANDJGALADZE, K. GRIGALASHVILI
A. CHACHUA, K. BAZIERASHVILI

**COMPLEX COMPOUNDS OF PYRIDYLAZORESORCINOL
AND THEIR PRACTICAL USE**

S u m m a r y

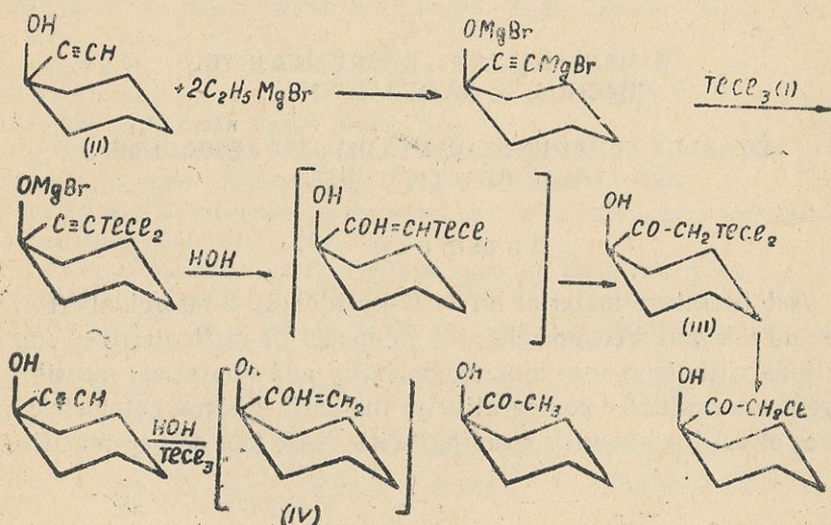
The vast literature material on 1-(2-pyridylazo)-2-resorcinol (PAR) is analysed and relevant recommendations are made. In particular, the complexing reactions with inorganic ions, complexing and analytical possibilities of the agent are evaluated comparatively; the basic spectrophotometric characteristics of all the elements reacting with PAR (30) are systematized.

СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ ТАЛЛИЙСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ ПО РЕАКЦИИ ГРИНЬЕРА И ПРЯМЫМ ВВЕДЕНИЕМ ТАЛЛИЯ В СВЯЗЬ С УГЛЕРОДОМ

И. М. ГВЕРДЦИТЕЛИ, Н. А. РТВЕЛИАШВИЛИ

Продолжая наши работы [1] по изучению металлоорганических соединений таллия, было изучено взаимодействие $TlCl_3(1)$ с оксидциклогексил-ацетиленом (II). Реакция, проведенная по методу Гриньяра, протекает по аналогии 3-метил-1-пентинол-3[1].

Образовавшийся I-дихлорталлиметилкарбонил-1-оксидциклогексан (III), очевидно, частично диспропорционируется по схеме:

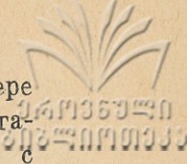


В результате гидратации исходного третичного ацетиленового спирта в качестве побочного продукта образуется небольшое количество оксикетона (IV).

Возможно в процессе реакции оксидциклогексил-ацетилен легко гидратируется в оксикетон (IV) водой и сильными минеральными кислотами.

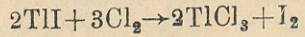
Конфигурация полученного соединения I-дихлорталлиметилкарбонил-1-оксидциклогексан установлена при помощи ИК-спектра поглощения.

Имеются характерные полосы поглощения в области $3500-3450 \text{ см}^{-1}$, $1641-1690 \text{ см}^{-1}$, которые указывают на наличие OH и CO групп в соединении.

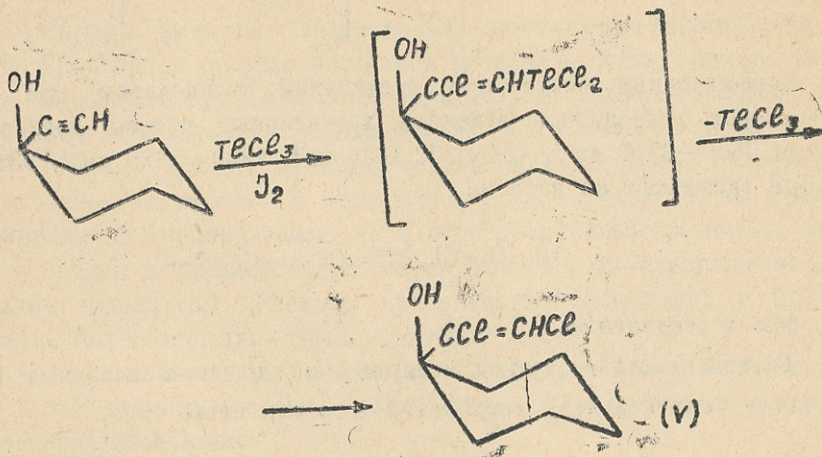


Нами также описана реакция прямого введения таллия на примере оксидциклогексилацетилена. Были сделаны попытки получить таллийорганические соединения при взаимодействии оксидциклогексилацетилена с $TlCl_3$.

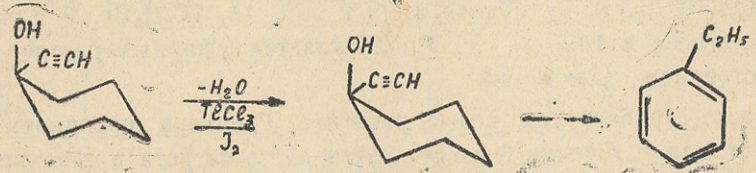
Исследовано взаимодействие указанных соединений в присутствии йода. При действии $TlCl_3$, полученного путём хлорирования TlI по схеме:



на оксидциклогексилацетилен, происходит не только присоединение по тройной связи,

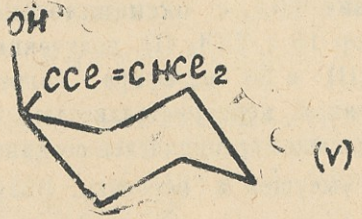


но и перегруппировка третичного ацетиленового спирта в ароматическое ядро по схеме [3, 4]

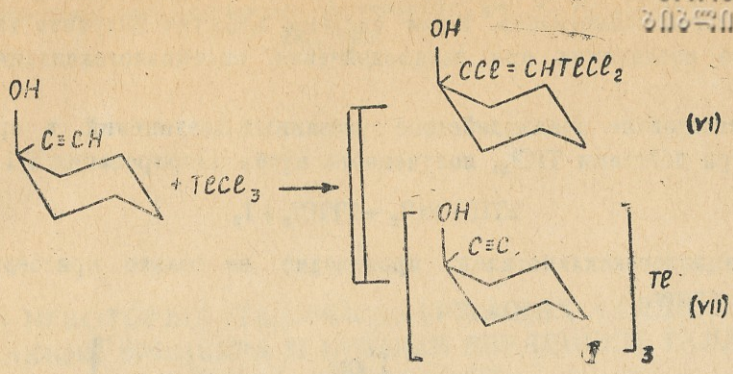


Такого рода превращения для солей таллия не известны.

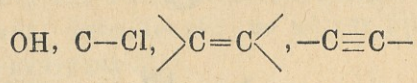
Реакция оксидциклогексилацетилена с трихлористым таллием, проведенная без присутствия йода, протекает иначе; образуется 2-(1-оксициклогексил)-2-хлор-этен-1-дихлорталлин и три-оксидциклогексилацетилен-таллий [5]. В качестве побочного продукта обнаружено соединение (V),



образующееся в результате частичного восстановления треххлористого таллия в однохлористый



Конфигурации полученных соединений установлены при помощи ИК-спектров поглощения. Имеются характерные полосы поглощения в области $3500-3450\text{ см}^{-1}$, 650 см^{-1} , 1680 см^{-1} , $2820-2980\text{ см}^{-1}$, 3320 см^{-1} которые указывают на наличие



жир. рад. в соединении.

В зависимости от взятых молярных соотношений исходных продуктов могут быть получены соединения того или иного типа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Взаимодействие TiCl_3 с оксидциклогексилацетиленом по методу Гриньяра. К раствору Гриньяра (3 г Mg, 15, $7\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, 9 г оксидциклогексилацетилен и 100 мл. ТГФ) добавляется эфирный раствор 20 г. (I) при постоянном охлаждении.

После прибавления всего реактива Гриньяра реакционную смесь перемешивали в течение 3 часов. Затем смесь нагрета в течение 16 часов на водяной бане. Реакционная масса при охлаждении разлагалась подкисленной ледяной водой. После разложения смесь фильтровали вместе с образовавшейся солью одновалентного таллия. Осадок промывали водой, эфиром и перекристаллизовали из горячего пиридина. Выделено вещество (III) т. пл. 310°C (с раз.) и оксикетон (IV) (т. кип. $203-205^\circ\text{C}$), что соответствует известным данным. [2]

Взаимодействие TiCl_3 с оксидциклогексилацетиленом в присутствии йода. Раствор 10 г TiCl_3 (I), полученный из ТИ и 12 г оксидциклогексилацетилена (II) в 50 мл эфира, нагревался в течение 48 часов. Продукт отфильтрован и перекристаллизован из пиридина. В результате очистки таллийсодержащее органическое соединение не обнаружено. Эфирный раствор был высушен и перегнан. Получено 1,2-дихлор-2-(1-оксидциклогексил-1)-этен-1, т. кип. $192-194^\circ\text{C}$. Найдено %: С 49,0; Н 7,00; Сl 37,00; $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{OCl}_2$. Вычислено %: С 49,4; Н 6,1; Сl 36,4;

В ИК спектрах рассматриваемого соединения наблюдаются три основные полосы валентных колебаний — $\text{C}=\text{C}$ —, $\text{C}-\text{Cl}$, OH .

Действие TlCl_3 на оксидциклогексилацетилен. Эфирный раствор 10 г. TlCl_3 (I) и 12 г. оксидциклогексилацетилена (II) нагревался в течение 48 часов при $30-35^\circ$: Выпавший осадок отфильтрован, затем обработан ацетоном и эфиром для удаления избытка оксидциклогексилацетилена и пиридином— TlCl . Осадок после соответствующей очистки (VI) имел т. пл. 290°C (с разл.) и (VII) темп. пл. 345°C (с раз.).

В ы в о д ы

Изучена реакция таллирования оксидциклогексилацетилена по методу Гриньяра и прямым введением металла в связь с углеродом.

По методу Гриньяра образуется таллийсодержащее карбонильное соединение I-дихлорталлийметилкарбонил-I-оксидциклогексан (III).

Реакции прямого введения таллия описаны также на примере оксидциклогексилацетилена. В присутствии йода происходит не только присоединение по тройной связи, но и перегруппировка третичного ацетиленового спирта в ароматическое ядро. Такого рода превращения для солей таллия неизвестны. Реакция оксидциклогексилацетилена с TlCl_3 , проведенная без присутствия йода, протекает иначе.

Выделены следующие непредельные таллийсодержащие соединения:

2-(1-оксидциклогексил)-2-хлор-этен-1-дихлорталлии и три-оксидциклогексилацетиленталлии.

Таблица

Константы и элементарный состав полученных соединений

№ п/п	Выход %	Т. пл. или раз. $^\circ\text{C}$	Найдено %				Вычислено %				
			C	H	Cl	Tl	Брутто формула	C	H	Cl	Tl
III	25	310°	24,71 24,49	5,00 4,31	17,25 16,99	51,5 51,25	$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{OTlCl}_2$	24,00	3,25	17,75	51,00
IV	22	290°	21,96 21,79	3,00 3,11	24,00 24,21	48,00 49,88	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{OTlCl}_3$	22,12	2,76	24,42	48,91
V	18	345°	50,59 50,30	5,00 4,99	—	36,00 36,48	$\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{O}_3\text{Tl}$	50,80	4,76	—	35,91

ЛИТЕРАТУРА

- Гвердцители И. М., Ртвелиашвили Н. А., Труды ТГУ, т. 104.
- Назаров И. Н., Торгов И. В., Изв. АН СССР, 129, 1943
- Hamlet J., Henbest H., Jones R., J. Chem. Soc. 2552, 1951.
- Зелинский Н., Веч. 57, 1066, 1924.
- Зелинский Н., Веч. 58, 185, 1925.
- Gucos H., Herper F., Am. Chem. Soc. 3102, 1934.

რ ე ზ ი უ მ ე

შესწავლილია თალიუმის რეაქცია ორი მეთოდით: გრინიარის რეაქციით და თალიუმის მარილების პირდაპირი ურთიერთქმედებით უჯერო ბმასთან. ოქსიციკლოჰექსილაცეტილენზე $TiCl_3$ -ის ურთიერთქმედებისას გრინიარის რეაქციით გამოყოფილ და შესწავლილ იქნა 1-დიქლორთალიუმმეთილკარბონილ-1-ოქსიციკლოჰექსანი (III), უშუალო თალიუმის რეაქცია ჩატარებულ იქნა იოდის თანდასწრებით და მის გარეშე. აღნიშნული რეაქციებისას გამოყოფილ იქნა როგორც სამმაგ ბმასთან მიერთებით პროდუქტი 2-(1-ოქსიციკლოჰექსილ)-2-ქლორეთენ-1-დიქლორთალიუმი (VI), აგრეთვე ტრი-2-(1-ოქსიციკლოჰექსილ)-1-ეთინ-1-თალიუმი (VII).

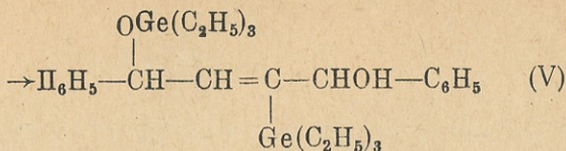
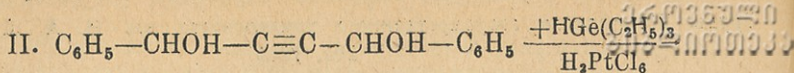
დადგენილია აგრეთვე Tl^{3+} იონის კატალიზური თვისებები.

I. M. GVERDTSITELI, N. A. RTVELIASHVILI

**SYNTHESIS OF SOME THALLIUM-CONTAINING COMPOUNDS
BY GRIGNARD REACTION AND BY DIRECT CONNECTION
OF THALLIUM WITH CARBON**

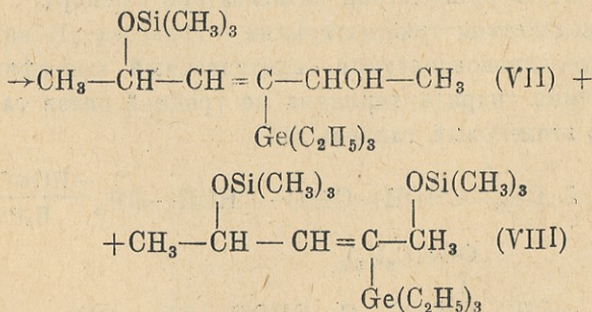
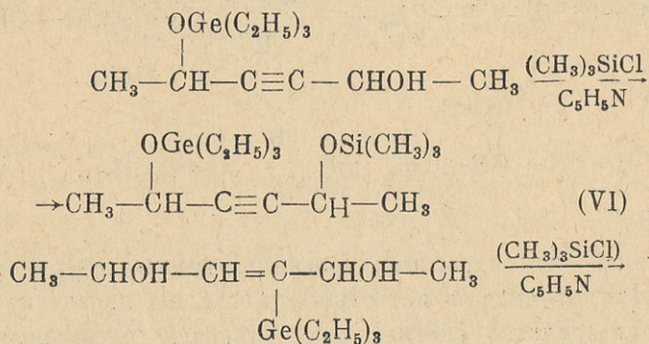
S u m m a r y

The reaction of thalliation was studied by two methods: (a) Grignard reaction and (b) direct interaction of thallium salts with unsaturated bonds. By the former method 1-dichlorothalliummethylcarbonyl-1-oxycyclohexane was isolated and studied. By the latter method 2-(1-oxycyclohexyl)-2-chloroethane-1-dichlorothallium and tri-2-(1-oxycyclohexyl)-ethine-1-thallium were isolated. The catalyst properties of Tl^{3+} ions are established.



Строение полученных веществ подтверждено спектральным анализом. В ИК спектре соединения (III) наблюдается полоса поглощения, характерная для ОН-группы в области 3200—3600 см⁻¹, а также полосы поглощения С—Ge, С—О—Ge и Ge(C₂H₅)₃ групп соответственно при 570 см⁻¹, 840 см⁻¹ и 1245 см⁻¹. В аспекте соединения (IV) имеется интенсивное поглощение при 3200—3600 см⁻¹ (ОН группа), а также 580 см⁻¹, 1240 см⁻¹ и 1620 см⁻¹ (С—Ge, Ge(C₂H₅)₃ и С=С группы). В спектре соединения (V) имеются полосы поглощения в области 3200—3600 см⁻¹, 580 см⁻¹, 1230 см⁻¹, 840 см⁻¹, 3040 см⁻¹ и 1610 см⁻¹, характерные для О—Н, С—Ge, Ge(C₂H₅)₃, С—О—Ge, С_{ар}—С_{ар} и С=О связей.

Нами проведена также этерификация соединений (III) и (IV) триэтилхлорсиланом в среде пиридина. В результате выделены соответствующие эфиры (VI), (VII) и (VIII):



В спектре полученных соединений (VI, VII, VIII) дополнительно появились полосы поглощения в области 1090 см⁻¹ и 1250 см⁻¹, характерные для Si—O—C и Si(CH₃)₃ групп.

Константы синтезированных соединений приведены в таблице.

Взаимодействие триэтилгермана с гликолем (I). К 3,2 г гликоля (I) добавляли 4,5 г триэтилгермана и 0,2 мл катализатора Спейера. Смесь

Константы полученных соединений



№№ соедин- нений	Выход в %	Температура кипения P в мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено			Формула	Вычислено				
					MRД	%			MRД	%			
						С	Н			GeSi	С	Н	GeSi
III	51	151—153°/1	1,4818	1,1113	69,51	54,24 54,54	8,36 8,28	26,61 26,07 26,84	$C_{12}H_{24}GeO_3$	68,58	54,41	8,12 9,48	26,47 26,26
IV	16	197—200°/1	1,4874	1,1378	69,31	52,31 52,72	9,15 9,72	26,47 26,35	$C_{12}H_{26}GeO_2$	68,58	52,56	7,89	26,03
V	46	220—212°/1	1,5546	1,1346	150,16	60,64 60,21	7,33 7,52	26,43 28,83	$C_{20}H_{44}Ge_2O_2$	148,87	60,32	9,30	29,07
VI	32	129—130°/1	1,4600	0,9868	93,09	52,74 52,55	9,84 9,64	29,28 28,55	$C_{15}H_{32}GeSiO_2$	95,4	52,32	9,82	28,90
VII	26	135—137°/1	1,4590	0,9970	94,88	51,82 52,15	9,16 9,65	28,80 30,35	$C_{15}H_{34}GeHiO_2$	94,81	52,02	10,04	30,62
VIII	8	148—150°/1	1,4638	0,9914	122,23	51,21 51,79	9,77 10,07	30,83	$C_{18}H_{42}GeSi_2O_2$	121,04	51,67		

нагревали в течение пяти часов при температуре 90—100°C. Перегонкой в вакууме выделены продукты (III) и (IV).

Взаимодействие триэтилгермана с гликолем (II). Брали 4,9 г гликоля (II), добавляли 7 г триэтилгермана и 0,2 мл катализатора Спейера. Реакцию проводили при температуре 90—100° в течение 7 часов. Получен продукт (V).

Этерификация соединений (III) и (IV) триметилхлорсиланом. К смеси 2,72 г германийсодержащего эфира (III) и 2,72г пиридина по каплям добавляли 2,2 г хлорсилана. Затем смесь нагревали в течение 3,5 часов при 120°C, после чего разлагали водой, экстрагировали эфиром, высушивали и перегоняли. Получен эфир (VI).

Аналогично из гликоля (IV) получены соответствующие эфиры (VII) и (VIII).

ЛИТЕРАТУРА

1. Гвердцители И. М., Буачидзе М. А., Сообщ. АН ГССР, т. 37, № 1 59—64 1965.

მ. ბუაჩიძე, თ. ბუნცაძე

მეორეული აცეტილენური გლიკოლების ჰიდროგენირება

რეზიუმე

აღწერილია ცხიმოვანი და არომატული რიგის მეორეული აცეტილენური გლიკოლების ჰიდროგენირება. გამოყოფილი და შესწავლილია როგორც

მიერთების, ისე დეჰიდროკონდენსაციის და მიერთება-დეჰიდროკონდენსაციის პროდუქტები.

ჩატარებულია სინთეზირებული გერმანიუმმემცველი ნაერთების ეთერფიკაცია ტრიმეთილქლორსილანით.

გამოყოფილია შესაბამისი ეთერები.

M. A. BUACHIDZE, T. GUNTSADZE

HYDROGERMILATION OF SECONDARY ACETYLENE GLYCOLS

S u m m a r y

The hydrogermilation of saturated and aromatic secondary acetylene glycols is described. The products of addition, dehydrocondensation and addition-dehydrocondensation were isolated.

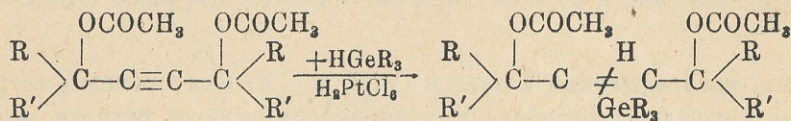
The esterification of the synthesized germanium compounds was carried out by trimethylchlorosilane. Corresponding esters were isolated.

УДК 547.362+547.345

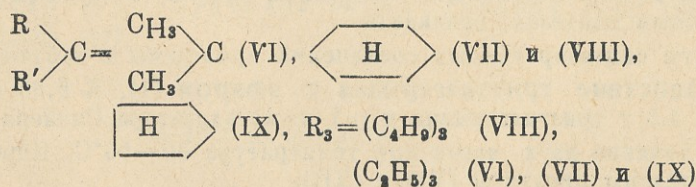
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГИДРИДОВ ГЕРМАНИЯ С АЦЕТИЛЕНОВЫМИ И ДИАЦЕТИЛЕНОВЫМИ ЭФИРАМИ

М. А. БУАЧИДЗЕ, Т. П. ГУНЦАДЗЕ

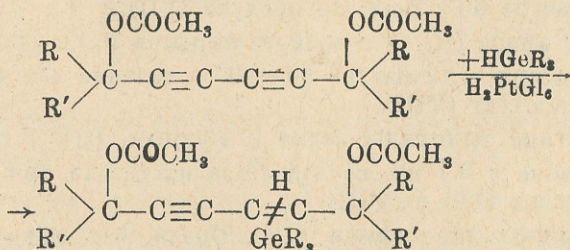
Ранее нами было изучено гидросилирование ацетатов тетраметил-
 бутиндиола (I) и ди(1-оксициклогексил) ацетилен (II) [1]. В настоящей
 работе нами было проведено взаимодействие гидридов германия с выше-
 указанными эфирами (I) и (II), а также с ацетатами ди(1-оксициклопент-
 ил) ацетилен (III), 1,4-ди (1-оксициклопентил)ацетилен (IV) и 1,4-ди
 (1-оксициклогексил)-ацетилен (V). Реакции проводились в присутствии
 катализатора Спейера. Во всех случаях реакция протекает за счет трой-
 ных связей эфиров (I, II, III) с образованием (VI), (VII), (VIII), (IX):



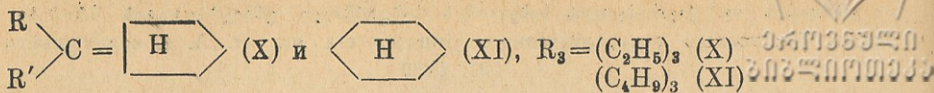
где



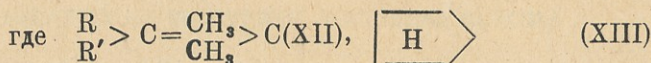
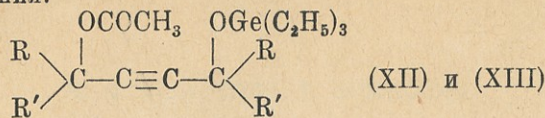
Аналогично проходит гидрогермирование диацетиленовых эфиров
 (IV) и (V)



Образуются винилацетиленовые эфиры (X) и (XI)



Помимо аддуктов в двух случаях выделены продукты конденсации следующего строения:



Строение полученных веществ подтверждено спектральным анализом. В ИК спектре (VI), (VII), (VIII) и (IX) имеется полоса поглощения при 580 см^{-1} , что соответствует C—Ge связи, полоса поглощения при 1590 см^{-1} , соответствующая Ge—C=C связи, а также полоса поглощения при 1760 см^{-1} (фрагмент $-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$).

В спектре соединений (X) и (XI) наблюдается интенсивное поглощение в области $2800-3000 \text{ см}^{-1}$ и 1460 см^{-1} , что обусловлено колебанием CH_2 -групп в циклопентильном и циклогексильном радикалах, кроме того, присутствуют полосы поглощения при 1760 см^{-1} ($-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$), 580 см^{-1} (C—Ge) и 1600 см^{-1} , 1630 см^{-1} (сопряженные связи).

В спектре соединений (XII) и (XIII) имеются полосы поглощения в области 580 см^{-1} (C—Ge), 1220 см^{-1} (Ge— C_2H_5), 1760 см^{-1} , ($-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$), а также полоса поглощения при 840 см^{-1} , характерные для O—Ge связи, отсутствует поглощение в области 1590 см^{-1} , соответствующее Ge—C=C связи.

С целью идентификации аддуктов (VIII) и (IX) был проведен встречный синтез. Сначала синтезировали германийсодержащие гликоли, а затем проводили их ацетилирование. Константы эфиров, полученных основным и вторичным синтезом, совпадали.

Константы синтезированных соединений приведены в таблице.

Взаимодействие триэтилгермана с эфиром (I). К $5,65 \text{ г}$ эфира (I) добавляли $4,5 \text{ г}$ триэтилгермана и $0,1 \text{ мл}$ катализатора Снейера. Смесь нагревали в течение двух часов при температуре $60-65^\circ\text{C}$. Перегонкой в вакууме выделены продукты (VI) и (XII).

Гидрогермилирование эфира (II). Брели $9,3 \text{ г}$ эфира (II), $4,5 \text{ г}$ триэтилгермана и $0,2 \text{ мл}$ катализатора. Смесь нагревали в течение 4-х часов при температуре 50° . Выделен продукт (VII).

Смесь $6,12 \text{ г}$ эфира (II), 5 г трибутилгермана и $0,2 \text{ мл}$ катализатора Снейера нагревали при температуре $60-80^\circ$ в течение 4-х часов. Перегонкой выделили продукт (VIII).

Взаимодействие триэтилгермана с эфиром (III). 7 г эфира (III), $4,5 \text{ г}$ триэтилгермана и $0,1 \text{ мл}$ катализатора нагревали при температуре 60° 2 часа. Выделены (IX) и (XIII).

Гидрогермилирование эфира (IV). Брели 6 г эфира (IV), $3,5 \text{ г}$ триэтилгермана и $0,2 \text{ мл}$ катализатора. Смесь нагревали на кипящей водяной бане 2 часа. Полученную вязкую массу растворяли в петролеиновом

эфире и пропускали через хроматографическую колонку. Выделили продукт (X).

Гидрогермилирование эфира (V). 6,6 г эфира (V), 5 г трибутилгермана и 0,2 мл катализатора нагревали на кипящей водяной бане 2 часа. Получили продукт (XI).



Т а б л и ц а

Константы полученных соединений

	Выход в %	Температура кипения P в мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено			Формула	Вычислено				
					MR _D	%			MR _D	%			
						C	H			Ge	C	H	Ge
VI	44	214°	1,4574	1,0613	99,97	55,32	8,49	21,34	C ₁₆ H ₃₀ GeO ₄	101,48	55,88	8,78	21,16
VII	36	176—178°/4	1,4850	1,0724	124,68	55,63	8,61	21,57	C ₂₄ H ₄₂ GeO ₄	123,75	61,73	9,00	15,54
						62,74	8,44	15,71					
VIII	18	175—176°/2	1,5201	1,104	151,73	66,00	9,45	13,12	C ₃₀ H ₅₄ GeO ₄	151,76	65,38	9,80	13,20
						65,81	10,12	13,36					
IX	33	168—170°/2	1,4816	1,09	114,54	60,33	8,78	16,87	C ₂₂ H ₃₈ GeO ₄	114,53	60,19	8,67	16,55
						60,42	8,84	16,69					
X	28	172—174°/2	1,4935	1,0967	122,69	62,53	8,64	16,00	C ₂₄ H ₃₈ GeO ₄	122,26	62,25	8,21	15,7
						62,60	8,45	15,56					
XI	20	208—210°/2	1,5382	1,1221	160,19	67,10	9,50	12,42	C ₃₂ H ₅₄ GeO ₄	159,48	66,82	9,39	12,63
						67,33	8,62	12,45					
XII	16	188°	1,4496	1,0521	87,4	55,15	8,50	18,20	C ₁₈ H ₃₄ GeO ₃	88,6	55,88	8,79	18,73
						55,56	8,75	18,49					
XIII	13	145—146°/2	1,4750	1,0882	102,38	60,64	8,95	18,69	C ₂₀ H ₃₄ GeO ₃	101,87	60,83	8,62	18,68
						61,00	8,67	18,71					

ЛИТЕРАТУРА

1. Гвердцители И. М., Буачидзе М. А., Гунцадзе Т. П. Труды ТГУ 192, с. 23—26, 1977.

ა. ზუახიძე, თ. ზუნცაძე

გერმანიუმის ჰიდრიდის ურთიერთქმედება აცეტილენურ და დიაცეტილენურ გლიკოლუბთან

რ ე ზ ი უ მ ე

აღწერილია ტრიეთილ-და ტრიბუტილგერმანიუმის ჰიდრიდების ურთიერთქმედების რეაქციები აცეტილენის და დიაცეტილენის რიგის რთულ ეთერებთან. გამოყოფილი და შესწავლილია გერმანიუმის ჰიდრიდების ეთერების სამმაგ ბმასთან მიერთების პროდუქტები და აგრეთვე დეჰიდროკონდენსაციის პროდუქტები.

M. A. BUACHIDZE, T. P. GUNTSADZE



**INTERACTION OF GERMANIUM HYDRIDES WITH
ACETYLENE AND DIACETYLENE ESTERS**

S u m m a r y

The reactions of triethyl- and tributylgermanium hydrides with acetylene and diacetylene esters are described. The products of addition of germanium hydrides to the triple bond of esters and the products of dehydrocondensation were isolated and studied.



где: Δ_i —значение детерминанта ПНС-матрицы реагента, Δ_f —значение детерминанта ПНС-матрицы продукта, Δ_r —изменение значения детерминанта в процессе превращения. Расчеты показывают, что для рассмотренного процесса:

$$\Delta_r = 164 - 140 = 24 > 0$$

Таким образом можно заключить, что процесс нитрозо-изонитрозо таутомерии сопровождается увеличением значения детерминанта ПНС-матриц.

Кафедра органической химии

Таблица
Некоторые типы триадной прототропной таутомерии

Название таутомерии	Схема таутомерного равновесия
Нитрозо-изонитрозо	$\text{>CH-N=O} \rightleftharpoons \text{>C=N-OH}$
Нитро-изонитро	$\text{>CH-N} \begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \text{=} \\ \diagdown \text{O} \end{matrix} \rightleftharpoons \text{>C=N} \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \diagdown \text{O} \end{matrix}$
Кето-енольная	$\text{-CH}_2\text{-C(=O)-} \rightleftharpoons \text{-CH=C(OH)-}$
Лактим-лактимная	$\text{-NH-C(=O)-} \rightleftharpoons \text{-N=C(OH)-}$
Азо-гидразо	-N=N-CH=NH-N=C-
Ален-ацетиленовая	$\text{-CH=C=CH-} \rightleftharpoons \text{-C}\equiv\text{C-CH}_2\text{-}$

ЛИТЕРАТУРА

1. С л а н и н а З. Теоретические аспекты явления изомерии в химии. М., 1984.
2. Г в е р д ц и т е л и М. И. Принципы номенклатуры органических соединений. Изд ТГУ, 1983.
3. Г в е р д ц и т е л и М. И., Д е в д а р и а н и Р. О. Сообщ. АН ГССР, т. 121, 325 (1986).

ა. ჰვარციანი

ნიტრო-იზონიტროზო ტაუტომერიის ალგებრული დახასიათება

რეზიუმე

შემუშავებულია ორგანული ნაერთების ჩაწერის მეთოდი კვადრატული სიმეტრიული მატრიცების სახით. ამ მიდგომის ფარგლებში ჩატარებულია ნიტროზო-იზონიტროზო ტაუტომერიის ალგებრული დახასიათება.

M. GVERDTSITELI

ALGEBRAIC ANALYSIS OF NITROSO-ISONITROSO
TAUTOMERISM

S u m m a r y

An algebraic method has been developed for recording, organic compounds (writing) in the form of square symmetric matrices. An algebraic analysis of the process of nitroso-isonitroso tautomerism has been carried out in terms of this approach.

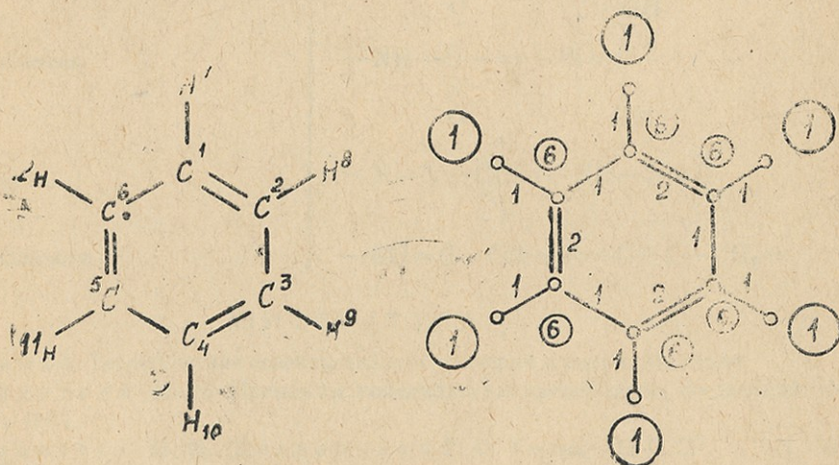


ФОРМАЛЬНО-АЛГЕБРАИЧЕСКИЙ СПОСОБ ОЦЕНКИ ПОРЯДКА СВЯЗЕЙ В БЕНЗОЛЕ

М. И. ГВЕРДЦИТЕЛИ, Р. О. ДЕВДАРИАНИ

Разработана методика записи органических молекул в виде квадратных симметричных матриц [1], диагональными элементами которых являются порядковые номера химических элементов, а недиагональными элементами—кратность химических связей. (Назовем их матрицами порядковых номеров и связей—ПНС-матрицы).

На примере бензола рассмотрим методику построения ПНС-матрицы. Ниже приведены: структурная формула бензола с нумерацией входящих в нее атомов и соответствующий ей граф [2]. В вершинах (кружочках) графа записаны порядковые номера химических элементов, а вдоль граней—кратность связей:



Соответствующая ПНС-матрица имеет вид:

6	2	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0
2	6	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
0	1	6	2	0	0	0	0	1	0	0	0
0	0	2	6	1	0	0	0	0	1	0	0
0	0	0	1	6	2	0	0	0	0	1	0
1	0	0	0	2	6	0	0	0	0	0	1
1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	6
0	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
0	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0
0	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0
0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0
0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	1

Первый столбец ПНС матрицы соответствует атому, пронумерованному в структурной формуле цифрой "1", второй столбец—атому, пронумерованному цифрой "2" и т. д. В первом столбце цифры означают: "6"—порядковый номер углерода; "2"—кратность связи между углеродами "1" и "2"; три цифры "0"—углерод "1" не связан с углеродами "3", "4" и "5"; "1"—кратность связи между углеродами "1" и "6"; „1“—кратность связи между углеродом „1“ и водородом "7"; пять цифр "0"—углерод "1" не связан с водородами "8", "9", "10", "11" и "12". Аналогично составлены и другие столбцы. (Заметим, что значение детерминанта ПНС-матриц инвариантно от порядка нумерации атомов). Значение детерминанта для вышеприведенной ПНС-матрицы равняется $\Delta_i = 8400$. Для бензола "Дьюара" $\Delta_{ii} = 7744$.

Собственная волновая функция шести π -электронной системы бензола в методе ВС записывается как комбинация пяти волновых функций взаимодействующих валентных структур:

$$\Phi = a_I + b\psi_{II} + c\psi_{III} + d\psi_{IV} + e\psi_V \quad (1)$$

где ψ_I , ψ_{II} —соответствуют структуре "Кекуле" а ψ_{III} , ψ_{IV} и ψ_V —структуре „Дьюара“. По аналогии с формулой (1) запишем:

$$\Delta_* = \frac{1}{5} [(\Delta_I + \Delta_I) + \alpha(\Delta_{II} + \Delta_{II} + \Delta_{II})] \quad (2)$$

Если для всех углерод-углерод связей в бензоле принять порядок, равным 1,5, значение соответствующей ПНМ-матрицы равняется $\Delta^* = 8281$. Коэффициент α в формуле (2) будет равен: $\alpha = 1,0284$. Если порядок углерод-углеродных связей принять за искомый параметр, при помощи сложной алгебраической процедуры получим, что $\alpha = 1$, когда $p_{ij} = 1,52$.

ლიტერატურა

1. Гвердцители М. И. Принципы номенклатуры органических соединений, изд. ТГУ, 1983.
2. Оре О. Теория графов. М. «Наука», 1980.

მ. ზვარცვითელი, რ. ღვზარიაძე

ბენზოლის ბენზოლის სისხლვადის ფორმალურ-ალგებრული მეთოდი

რ ე ზ ი უ მ ე

შემუშავებულია ბენზოლის სისხლვადი ელექტრონული სტრუქტურების ფორმალურ-ალგებრული დახასიათების მეთოდი კვადრატული მატრიცების სახით. ამ მიდგომის ფარგლებში განსაზღვრულია ნახშირბად-ნახშირბად ბმების რიგი.

M. GVERDTSITELI, R. DEVDARIANI

**FORMAL-ALGEBRAIC METHOD OF ESTIMATION OF
THE ORDER OF BONDS IN BENZENE**



S u m m a r y

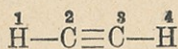
A formal algebraic method has been developed for describing the boundary electron structures of benzene in the form of square matrices. The order of carbon-carbon bonds has been determined in terms of this approach.

აცეტილენის დიჰაირიზაციის და ციკლოდჰაირიზაციის
 პროცესების ალგებრული დახასიათება

მ. გვარდუთელი, რ. დავარიანი

ჩვენ მიერ შემუშავებულია [1, 2] ორგანული მოლეკულების ჩაწერის ალგებრული მეთოდი კვადრატული მატრიცების სახით, დაფუძნებული ორ ფუნდამენტურ პარამეტრზე—ქიმიური ელემენტების რიგობრივ ნომერზე და ქიმიური ბმების ჯერადობაზე. ამ მეთოდის ფარგლებში შესაძლებელია ქიმიური პროცესის ფორმალურ-ალგებრული დახასიათება.

მატრიცების (მათ რნბ—მატრიცებს ვუწოდებთ [3]) აგების მეთოდი განვიხილოთ აცეტილენის მაგალითზე. ქვემოთ მარცხნივ მოყვანილია აცეტილენის სტრუქტურული ფორმულა მასში შემავალი ატომების ნუმერაციით, მარჯვნივ—შესაბამისი გრაფი [4], წრეებში ჩაწერილია ქიმიური ელემენტების რიგობრივი ნომერი, წიბოების გასწვრივ—ბმების ჯერადობა.



მატრიცის პირველი სვეტი შეესაბამება ატომს, რომელიც სტრუქტურულ ფორმულაში დანომრილია ციფრით „1“ (წყალბადი), მეორე სვეტი—ატომს, რომელიც სტრუქტურულ ფორმულაში დანომრილია ციფრით „2“ (ნახშირბადი) და ა. შ.

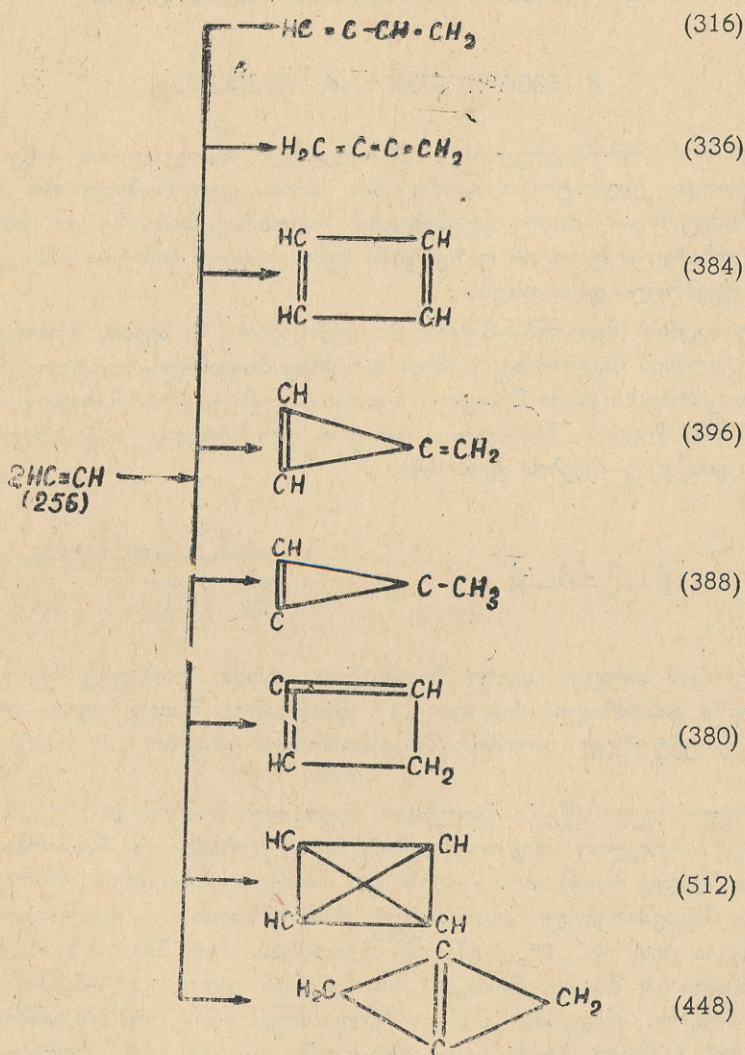
პირველი სვეტი იწყება წყალბადის რიგობრივი ნომრით ($z = 1$), მას მოსდევს ციფრი „1“, რომელიც აფიქსირებს, რომ ბმა წყალბადსა და ნახშირბადს შორის ერთმაგია; შემდეგ მოდის ორი ციფრი „0“, რომელიც მიანიშნებს, რომ „1“ წყალბადი არაა შეკავშირებული არამეზობელ ნახშირბადთან და წყალბადთან. მეორე სვეტი იწყება ციფრით „1“, რომელიც მიუთითებს, რომ ბმა ნახშირბადსა და მეზობელ წყალბადს შორის ერთმაგია, მას მოსდევს ციფრი „6“—ნახშირბადის რიგობრივი ნომერი; შემდგომ—„3“—რომელიც მიუთითებს, რომ ბმა ნახშირბადატომებს შორის სამმაგია, მეორე სვეტი მთავრდება ციფრით „0“, რომელიც მიუთითებს, რომ „2“ ნახშირბადი არაა შეკავშირებული არამეზობელ წყალბადთან. ანალოგიურად ჩაიწერება სხვა სვეტებიც, ქვემოთ მოყვანილია ეს მატრიცა:

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 6 & 3 & 0 \\ 0 & 3 & 6 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

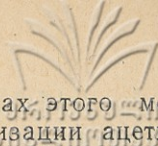
მისი დეტერმინანტი შესაბამისად ტოლია $\det=16$.

ზავგასმით აღვნიშნავთ, რომ დეტერმინანტის მნიშვნელობა ინვარიანტულია ატომთა ნუმერაციის რიგისაგან.

ქვემოთ მოყვანილია აცეტილენის დიმერიზაციის და ციკლომერიზაციის რეაქციის სქემა. რეაქციების პროდუქტებს მარჯვნივ ფრჩხილებში მიწერილი აქვთ ზემოთ განხილული მეთოდით შედგენილი შესაბამისი მატრიცების დეტერმინანტების მნიშვნელობა.



ამ რეაქციების დახასიათების სადემონსტრაციოდ ჩვენი მეთოდის ფარგლებში, ქვემოთ მოყვანილია აცეტილენისაგან ვინილაცეტილენის წარმოქმნის



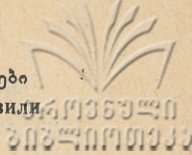
ми элементами — кратность химических связей. В рамках этого метода исследованы процессы димеризации и циклодимеризации ацетилена.

M. GVERDTSITELI AND R. DEVDARIANI

ALGEBRAIC CHARACTERIZATION OF THE REACTIONS OF DIMERIZATION AND CYCLODIMERIZATION OF ACETYLENE

S u m m a r y

An algebraic method of notation of organic molecules in the form of square matrices has been developed. The reactions of dimerization and cyclodimerization of acetylene are analysed in terms of this method.



ЗАКОНОМЕРНОСТЬ В ИЗМЕНЕНИИ ПОТЕНЦИАЛА ИОНИЗАЦИИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

В. А. КАЦИТАДЗЕ, М. И. ГВЕРДЦИТЕЛИ

Потенциал ионизации является важной физико-химической характеристикой элементов. На рис. 1 приведены значения первых потенциалов ионизации U_1 для щелочных металлов [1] и теоретическая кривая, которая является графиком функции:

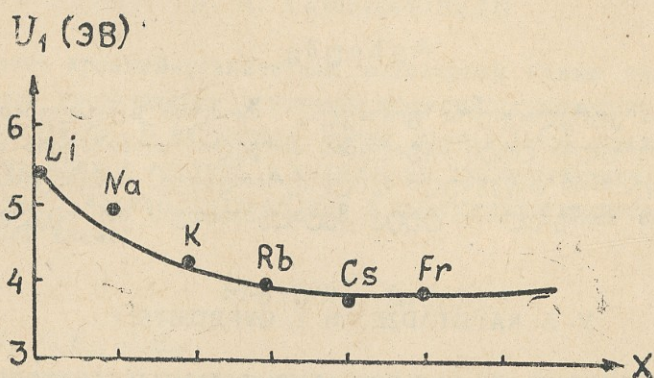


Рис. 1. График зависимости первого потенциала ионизации от номера периода для щелочных металлов

$$U_1 = 1,95(X-1)^{-2} - 0,61(X-1)^{-1} + 4,05, \quad (1)$$

где X —номер периода.

В таблице 1 приведены экспериментальные значения U_1 для щелочных металлов и теоретические значения, полученные на основании аппроксимирующей функции (1).

Таблица 1

Значения U_1 эксп. и U_1 теор. для щелочных металлов

Элемент	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr	эка—Fr
U_1 эксп. (ЭВ)	5,37	5,09	4,32	4,19	3,86	—	—
U_1 теор. (ЭВ)	5,39	4,23	4,06	4,02	4,01	4,00	4,00

Как видно из таблицы, для щелочных металлов VIII и последующих периодов U_1 остается практически неизменным. Таким образом, можно предположить, что, начиная с восьмого периода, периодичность в изменении первого потенциала ионизации для щелочных металлов исчезает.

Схожие результаты получены при анализе закономерности изменения потенциала ионизации и для элементов других главных подгрупп периодической системы.

Кафедра органической химии

ЛИТЕРАТУРА

1. Горюновский И. Т. Назаренко Ю. И., Некряч Е. Ф., Краткий справочник по химии. Изд. АН УССР, Киев, 1963.

ვ. კაციტაძე, მ. გვერდსიტელი

ბუნებრივი მეტალების იონიზაციის პოტენციალების ცვალებადობის კანონზომიერება

რ ე ზ ი უ მ ე

მიღებულია კორელაციური ფორმულა, რომლის საშუალებით თეორიულად განსაზღვრულია ტუტე მეტალების პირველი იონიზაციის პოტენციალები. აღმოჩნდა, რომ დაწყებული მერვე პერიოდიდან, იონიზაციის პირველი პოტენციალების მნიშვნელობა ტუტე მეტალებისათვის არ იცვლება.

V. A. KATSITADZE, M. I. GVERDSITELI

THE REGULARITY OF THE IONISATION POTENTIAL CHANGES IN ALKALI METALS

Summary

A correlation formula has been derived by which theoretical values of the first ionization potential of alkali metals were calculated. Beginning with the eighth period, the value of the first ionization potentials for alkali metals does not change.

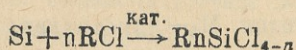
УДК 541.124/128

Технология

ПРЯМОЙ СИНТЕЗ МЕТИЛХЛОРСИЛАНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОБРАЗЦОВ ФЕРРОСИЛИЦИЯ

Л. Г. МЦХВЕТАДЗЕ, Р. В. ЧЕДИЯ, Н. И. ЦОМАЯ,
Л. М. ХАНАНАШВИЛИ

Развитие кремнийорганической полимерной химии тесно связано с увеличением производства основных кремнийорганических мономеров—органохлорсиланов. В настоящее время производство органохлорсиланов основано на прямом синтезе, а именно, на взаимодействии кристаллического кремния с алкил-арилхлоридами в присутствии медного катализатора (1) по общей схеме:



где $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$.

Однако дальнейшее развитие кремнийорганической подотрасли тормозится в связи с дефицитом кристаллического кремния. Поэтому изыскание новых источников сырья и расширение сырьевой базы для получения хлор- и органохлорсиланов имеет большое практическое значение.

Настоящая работа посвящена изучению возможности использования промышленных образцов ферросилиция для синтеза метилхлорсиланов (МХС).

Синтез МХС проводили в U-образном кварцевом реакторе ($\varnothing = 20$ мм) со стационарным содержанием ферросилиция, медного катализатора и хлорида цинка. Сушку контактной массы КМ проводили при температуре синтеза $320^\circ\text{--}330^\circ\text{C}$ в течение одного часа. После сушки КМ в реактор подавали хлористый метил со скоростью 10 г/час. Продукты синтеза конденсировали в ловушке и анализировали с помощью ГЖХ.

В литературе имеются сведения о применении ферросилиция (содержащих 60, 75%, 85% масс. Si) для получения МХС (2), однако этот метод не нашел применения в производстве из-за низкого выхода целевых продуктов. В настоящей работе исследовано влияние различных факторов и ком-

понтентов контактной массы на выход основного продукта прямого синтеза — диметилдихлорсилана. В качестве катализаторов применяли порошковую медь (ПМ), полученную распылением расплава меди водой, электролитическую медь (ПМС—2) и окисленный медный порошок, содержащий ~ 20% масс. Cu_2O . В таблице приведен состав конденсата, образующийся при прямом синтезе МХС в присутствии различных катализаторов (см. таблицу).

Таблица

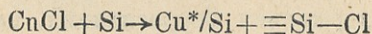
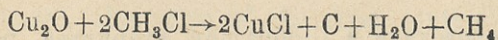
Влияние состава КМ на производительность (Р) и селективность процесса по метилхлорсиланам

№	Состав КМ	Масса компонентов, г.	Р, г. МХС / кг. КМ ч.	Состав конденсата, % масса.						
				М ₁	М ₂	М ₃	ЧХК	МДХС	ДМХС	ТХС
1	Fe—Si	19,0	56	55,5	30,9	3,3	2,3	6,4	1,0	0,4
	Cu(ПМС-2)	0,5								
	ZnCl ₂	0,5								
	Fe—Si	19,0	54	50,1	28,4	1,7	5,1	7,8	3,0	0,9
	Cu(ПМ)	0,5								
	ZnCl ₂	0,5								
3	Fe—Si	19,0	120	23,8	69,5	3,3	—	1,4	1,7	—
	Cu	0,4								
	Cu ₂ O	0,1								
	ZnCl ₂	0,5								
4	Fe—Si	19,5	40	31,4	18,3	0,1	13,1	2,3	—	34,6
	ZnCl ₂	0,5								

Температура синтеза—320°C, скорость подачи хлористого метила—10г/час, время синтеза—4 часа.

М₁—метилтрихлорсилан, М₂—диметилдихлорсилан, М₃—триметилхлорсилан, ЧХК—четырёххлористый кремний, МДХС—метилдихлорсилан, ДМ ХС—диметилхлорсилан, ТХС—трихлорсилан.

Как видно из данных таблицы максимальной производительностью и наиболее высокой селективностью по диметилдихлорсилану обладает КМ, содержащая окисленную медь (опыт 3). Этот факт можно объяснить тем, что из Cu_2O в процессе прямого синтеза на поверхности ферросилиция легко образуется каталитически активная металлическая фаза по схеме:



Cu^* , нанесенная на поверхность ферросилиция, и является активным катализатором прямого синтеза. Это подтверждается также литературными данными (3,4), где изучались каталитические свойства CuCl в прямом синтезе МХС.

В дальнейшем нами были использованы только окисленный порошок меди, содержащий ~20% Cu_2O . С увеличением содержания окисленного медного катализатора в контактной массе выход диметилдихлорсилана



401036340
302-70101033

возрастает и при содержании 4—6% (масс.) меди достигает максимума. Одновременно, с увеличением количества меди в контактной массе, производительность МХС возрастает, но указанная зависимость имеет экстремальный характер (рис. 1).

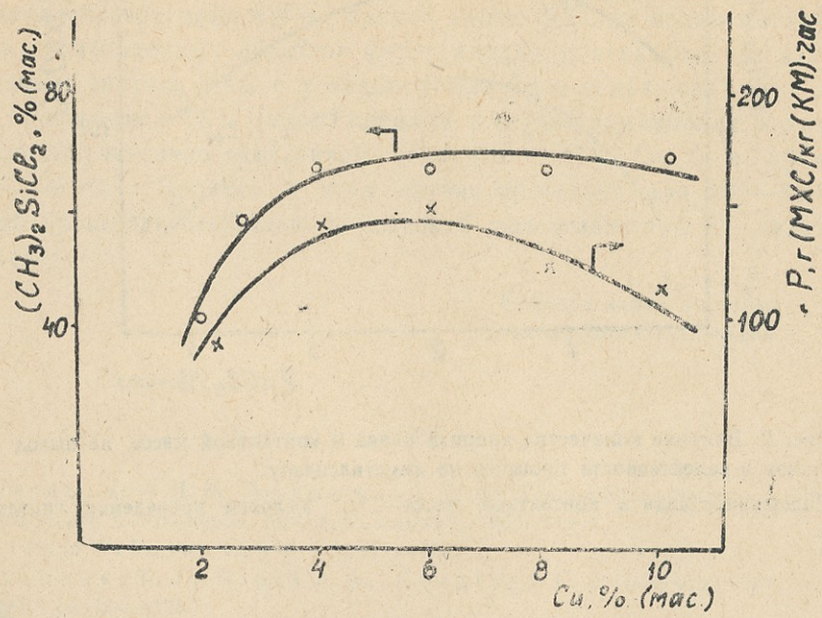
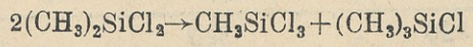


Рис. 1. Влияние количества меди в контактной массе на выход метилхлорсиланов и селективность процесса по диметилдихлорсилану.

Температура синтеза—320°С, количество КМ—20 г, скорость подачи хлористого метила—10 г/час., количество хлорида цинка—0,5 г, время синтеза—4 часа.

При дальнейшем увеличении содержания меди (выше 6%) в КМ наблюдается распад хлористого метила на меди, вызывающий заулерживание поверхности ферросилиция с одновременным увеличением выхода газообразных продуктов распада хлористого метила (HCl, CH₄, H₂).

Как показали эксперименты, выход МХС и селективность по М₂ сильно зависит также от количества ZnCl₂ в контактной массе (рис. 2). Наиболее оптимальным является содержание в КМ 1—2% ZnCl₂. Увеличение содержания ZnCl₂ вызывает диспропорционирование (CH₃)₂SiCl₂ по схеме:



Кроме того, пиролиз хлористого метила ускоряется и соответственно падает выход МХС. С увеличением температуры прямого синтеза выход диметилдихлорсилана уменьшается, а производительность возрастает (рис. 3). Однако увеличение производительности процесса связано с образованием трихлорсилана и четыреххлористого кремния.

Следует отметить, что активность КМ в течение 1—4 ч. не умень-

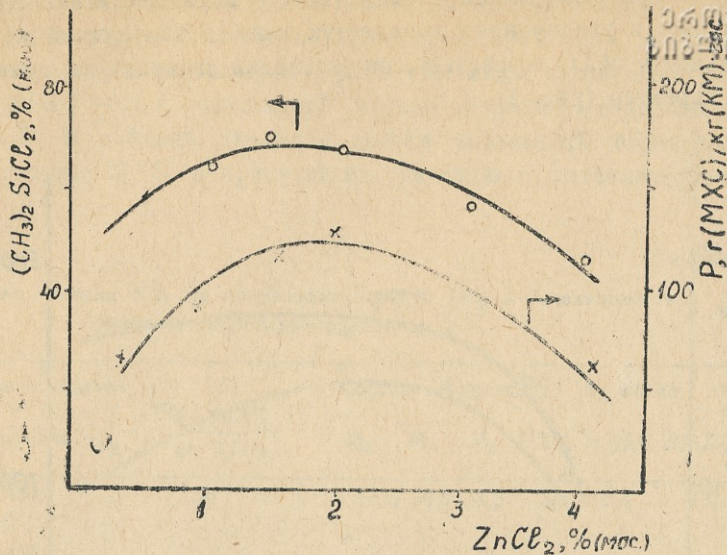


Рис. 2. Влияние количества хлорида цинка в контактной массе на выход метилхлорсиланов и селективности процесса по диметилсилану.

Содержание меди в контактной массе—5%. Условия проведения синтеза (см. рис. 1).

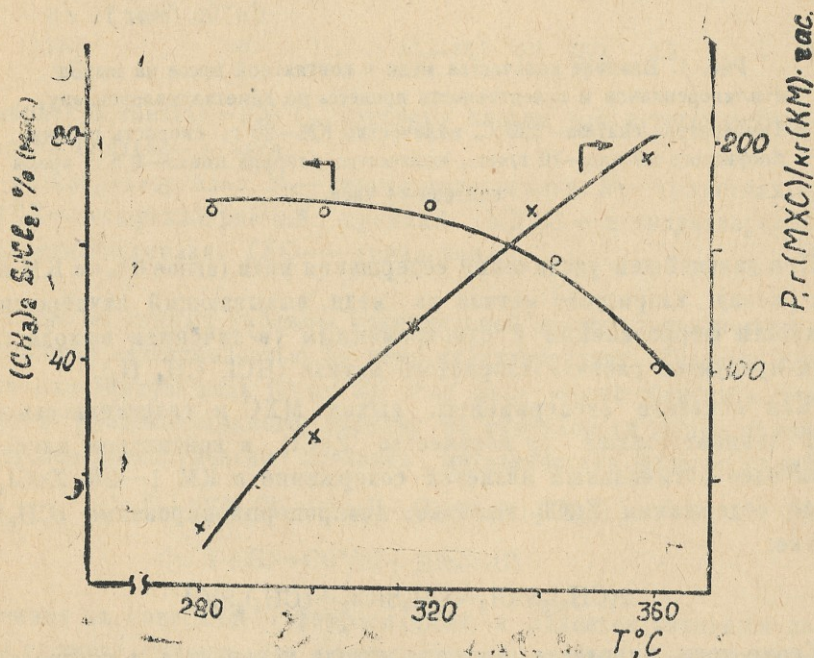


Рис. 3. Зависимость выхода метилхлорсиланов и селективность процесса по диметилхлорсилану от температуры.

шается, однако, после 5—7 часов синтеза активность постепенно падает. Это объясняется тем, что по мере израсходования кремния из частиц фер-

ფეროსილიცია პოვერხნოფთ პოფსედნიხ პოკრუვანეტყა სლოემ ხლორიდი ზეფეზა (11) როფორი პრეანეტყუეტ დოფსტუპუ ხლორისტოგო მეტილა ე კრემნიუ. ვ სლუაჲე პერიოდისკოგო უდოღენი ხლორიდი ზეფეზა (11) ს პოვერხნოფთი ჩოფტიჲე ფეროსილიცია პუტემ პროდუვკი აზოგო ჩერეზ სლოეი ლმ, აქტივნოფთ ვნოფთ ვოზრატოეტ ე ვეროტოკო კრემნიი დოფტიგოეტ 40% (მოსს.).

ტოკიმ ობროჲოვ, ნომი ივოჲენ პრემოი სინტეზ მხს ნო ოფნოფე კონტოკტნიხ მოფსე ივ პრომიფლენნიხ ობროჲოვოვ ფეროსილიცია ე პოკოჲოვო, ოო დოჲე პრომიფლენოგო სინტეზო მხს ს უფსეოხ მოჲეტ ზოფთ იფოფოვოვოჲე ფეროსილიციი ს სოფერჲიანემ 75% (მოსს.) კრემნიი ვ სლუაჲე პრემენიი ვ კოჲეფეჲე კოტოლიზოტორო ჩოფტიჲო ოკისლენიი მედი (დო ~20% Cu_2O) ე პრომოტორო — $ZnCl_2(1 \div 2\%)$. პროფსე ვ ეტო მ სლუაჲე პროტეოკოეტ პრე 300—330° C ს ოოროფეი პროივოდიტელოფთ ე ვოფოკი სეფექტივნოფთ პო დიმეტილდი-ხლორისოლანუ.

კოჲედრა ხიმეი ვოფოკო-
ლეკულორნიხ სოფინენიი

ლიტერატურა

1. ხონონოფვილი ლ. მ., ანდრიონოვ კ. ა., ტეჲნოლოგია ელემენტოორგონიკისკი მონომოროვ ე პოლიმეოროვ, მოფსკო, „ხიმეი“, 1983, 416 ს.
2. Giliam W. F., Pat. USA № 3141899, 1964.
3. Voorhoeve R. J., Cipis J. A., Vlughter J. C. J. Catalysis, 1964, v. 3, № 5 p. 414—425.
4. Горбунов А. И., Щеголев А. В., Белый А. П., Голубцов С. А., ЖФХ 1972, т. 46, с. 631—63.

ლ. მცხეჲოტოჲე, რ. ზედიო. ნ. ცოზოიო, ლ. ხონონოფვილი

მეტილქლორისოლანეზის პოკოღოპოკო სინტეზი ფეროსილიციუზის სოჲოკოჲოვოვო ნოჲოჲოვოზის ოოჲოჲეჲეჲეოტ

რეზიუმე

შესწოვოლიოა მეტილქლორისოლანეზის მიღეზის შესოძლეზლოზო სოჲორეწეველო ფეროსილიციუზის ოოჲოჲეჲეჲეოტ, როჲელიც 75% Si შეიცოკეს.

დოდგენილიო, როჲ დოჲენგულო სპოლენძის ფეზენილი (Cu —80%, Cu_2O —20%) წოროდოღენს მეტილქლორისოლანეზის სინტეზის აქტიურ კოტოლიზოტოროს, რაც აიხსნეზო იმეო, როჲ Cu_2O სინტეზის პროცესში წოროჲოქმენის $CuCl$, როჲელიც თოვის მზოიე ადვილოდ წოროჲოქმენის კოტოლიზოტოროდ აქტიურ სპოლენძის ფენას ფეროსილიციუზის ზედოპოროზე.

შესწოვოლიოა ტემპეროტურის, სპოლენძისო დო თუთიის ქლორიდის როოდენოზის ვოვლენო მეტილქლორისოლანეზის ოოჲოსოვოლზე დო დიმეტილდიქლორისოლანის მიმოროტ პროცესის სეფექტიუროზოზოზე. დოდგენილიო მეტილქლორისოლანეზის სინტეზის ოპტიოოოლური ტემპეროტურო (310—320° C), ზოლო კონტოქტურ მოსოში (კმ) სპოლენძისო დო თუთიის ქლორიდის ოპტიოოოლური როოდენოზო 4—5% დო 1—2% შესოზოპოოსოდ. ამ პორობეზში მეტილქლორისოლანეზის ოოჲოსოვოლო 150—200 გ/კგ (კმ)-სო ადწევეს, ზოლო დიმეტილდიქლორისოლანის მიმოროტ სეფექტიუროზო—70%.



L. G. MTSKHVETADZE, R. V. CHEDIA, N. I. TSOMAIA, L. M. KHANANASHVILI

DIRECT SYNTHESIS OF METHYLCHLOROSILANES USING INDUSTRIAL SPECIMENS OF FERROSILICON

S u m m a r y

The feasibility of methylchlorosilane synthesis using industrial ferrosilicon specimens (with Si content 75%) is studied. Oxidized copper powder was found to be an active catalyst of methylchlorosilane synthesis. The optimal temperature ($310 \div 320^\circ \text{C}$) and Cu and ZnCl_2 concentration $4 \div 5\%$ and $1 \div 2\%$ respectively were ascertained. Under these conditions the yield of methylchlorosilanes reaches 150-200 g/kg. hr with 70% selectivity for dimethylchlorosilanes.

სატრანსფორმატორო ზეთის გაზრობის გამოკვლევა სხვადასხვა გაზრობი რეაგენტებით დამუშავებული სილიკაგელით

ნ. ფირცხალავა, რ. სირაძე

ტრანსფორმატორის მუშაობის შედეგად დროთა განმავლობაში ადვილი აქვს ზეთის დაძველებას, დატენიანებას, რაც მნიშვნელოვნად აუარესებს მის ელექტრო-იზოლაციურ თვისებებს. პრაქტიკაში სატრანსფორმატორო ზეთის, როგორც დი-ელექტრიკის დასახასიათებლად ძირითადად ორი მაჩვენებელი გამოიყენება: დიელექტრიკული დანაკარგის კუთხის ტანგენსი $\tan \delta$ და გამრღვევი ძაბვა. ორივე ეს მაჩვენებელი ძალან მგრძობიარეა ზეთის ტენიანობას მცირეოდენი ცვლილების მიმართაც კი. სუფთა, მშრალი ზეთის გამრღვევი ძაბვა ნი კილოვოლტზე მეტი უნდა იყოს, ხოლო $\tan \delta$ —0,5%-ზე ნაკლები. ტრანსფორმატორების ჩვეულებრივ პირობებში მუშაობისას ზეთში წყლის შემცველობა არ უნდა აღემატებოდეს 0,002—0,003%-ს, ხოლო 110 და უფრო მეტი კილოვოლტის ტრანსფორმატორებში ჩასახმელ ზეთში—0,001%-ს [1, 2].

ზეთში წყალი შეიძლება იყოს ემულსიის და ჭეშმარიტი ხსნარის სახით. ვარდა ამისა ზეთში შეიძლება იყოს პოლარული მინარევებისა და ზეთის არანახშირ-წყალბადოვანი კომპონენტების მიერ შეკავშირებული წყალი [3]. მის წარმოქმნას ხელს უწყობს ზეთის დაძველების შედეგად წარმოქმნილი ფისოვანი ნივთიერებები და სხვა უხანგეთი პროდუქტები [4]. შეკავშირებული წყალი ანალიზის ჩვეულებრივი მეთოდებით (კალციუმპირიდის მეთოდით, ფიშერის რეაქტივით) პრაქტიკულად არ განისაზღვრება. მისი რაოდენობა, როგორც წესი აღემატება გახსნილი წყლის რაოდენობას [5], ამიტომ ზეთის მთლიანი ტენიანობა მნიშვნელოვნად აღემატება მასში წყლის ხსნადობის დონეს. ზეთის საიზოლაციო თვისებებზე ტენის გავლენა შესწავლილია მრავალი ავტორის მიერ და დადგენილია, რომ მათ პრაქტიკულად აუარესებს მხოლოდ ემულსიურ და შეკავშირებულ მდგომარეობაში მყოფი წყალი, იწვევენ რა გამრღვევი ძაბვის მკვეთრ შემცირებასა და $\tan \delta$ -ს მომატებას [6—9].

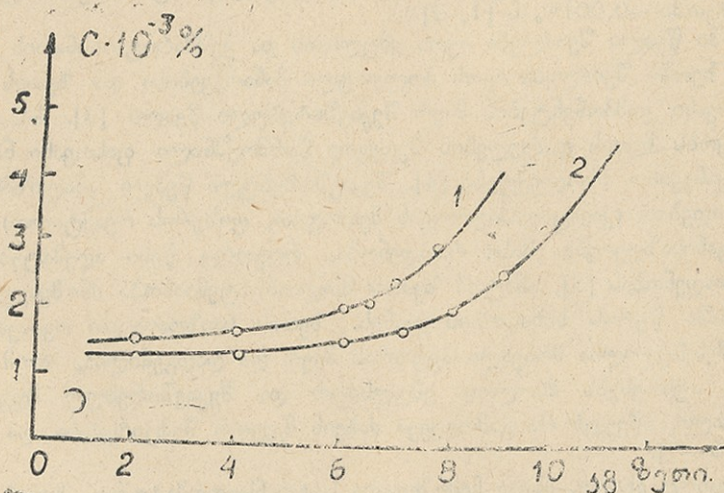
როგორც ახალი, ასევე ნამუშევარი სატრანსფორმატორო ზეთის დიელექტრიკული დანაკარგის შემცირება და გამრღვევი ძაბვის გაზრდა შესაძლებელია სილიკაგელით ან სხვა ადსორბენტებით მისი დამუშავებით. სატრანსფორმატორო ზეთის რეგენერაციისა და გაზრობისათვის გამოიყენება ძირითადად ორი მარკის სილიკაგელი: მსხვილფორიანი (КСЕ) და წვრილფორიანი (КСМ) [10]. ფართო გამოყენებას პოულობენ ისინი ტრანსფორმატორთა თერმოსიფონური ფილტრების შესაცვებადაც [11].

როგორც ცნობილია, გამშრობი ადსორბენტების ძირითადი მახასიათებელი მათი ტენეტევალობაა. მის გასაზრდელად ხშირად მიმართავენ ადსორბენტების წი-

ნასწარ დამუშავებას სხვადასხვა ნივთიერებებით. ასე მაგალითად, ტრანსფორმაცია ტორთა ჰაერგამშრობ ფილტრებში რეკომენდებულია გამოყენებულ იქნეს კალციუმის ქლორიდით დამუშავებული KCR მარკის სილიკაგელი [12]. ჩვენს მიზანს შეადგენდა გამოვვეკვლია სხვადასხვა გამშრობი ნივთიერებებით (კალციუმის ქლორიდით, მაგნიუმის ქლორიდითა და სულფატით) დამუშავებული სილიკაგელის გამოყენების შესაძლებლობა ნამუშევარი სატრანსფორმატორო ზეთის გასაშრობად. გასაშრობად ვიღებდით ძლიერ ტენიან, ნამუშევარ სატრანსფორმატორო ზეთს, რომლის გამრღვევი ძაბვა 5—10 კილოვოლტი იყო, წყლის შემცველობა კი აღწევდა 0,01%-ს.

ორგანულ სითხეებში წყლის განსაზღვრის არსებული მრავალი მეთოდიდან სატრანსფორმატორო ზეთში მისი განსაზღვრისათვის უფრო მისაღებია კალციუმჰიდრიდისა [13] და ფიშერის [14] მეთოდები. ამათაგან უფრო ზუსტია ფიშერის მეთოდი, მაგრამ იგი ნამუშევარი, ჟანგვითი პროდუქტების შემცველი ზეთისათვის არ გამოდგება, რადგანაც ფიშერის რეაქტივი მოქმედებს ჰიდროქსილის ჯგუფის შემცველ ჟანგვით პროდუქტებზე [5]. კალციუმჰიდრიდით ზეთში წყლის განსაზღვრის არსებული მეთოდის [13] გამარტივებისათვის ჩვენ მოვახდინეთ მისი მოდიფიცირება ცნობილი ხელსაწყოთა [15] საფუძველზე.

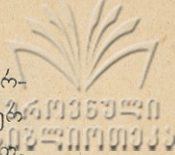
კალციუმის ქლორიდით სილიკაგელის დამუშავებას ვახდენდით ცნობილი მეთოდით [12]. კერძოდ მას ვათავსებდით 1,30 გ/სმ³ სიმკვრივის მქონე კალციუმის ქლორიდის ხსნარში 8—10 საათის განმავლობაში. გაქვინის დამთავრების შემდეგ სილიკაგელს გამოვწოდით ვაკუუმით ნუტჩ-ფილტრზე და ვახდენდით მის თერმოდამუშავებას ჯერ 260, შემდეგ კი 400°-ზე. ამის შემდეგ სილიკაგელი გადაგვქონდა გოგირდმუავიან ექსიკატორში, სადაც იგი ცივდებოდა ოთახის ტემპერატურამდე და ინახებოდა ცდის დაწყებამდე.



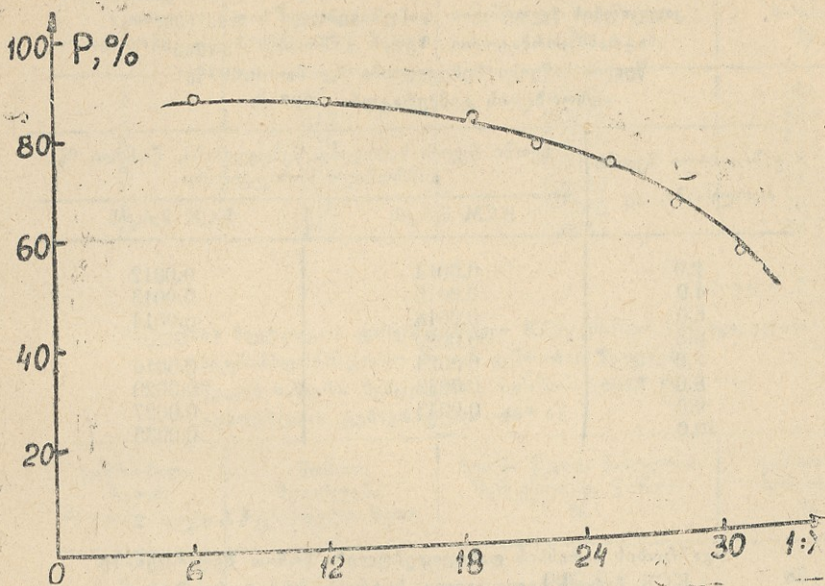
ნახ. 1. გაშრობილი ზეთის რაოდენობის შესაბამისად მასში წყლის შემცველობა (C) ცვლილება.

კალციუმის ქლორიდით დამუშავებული KCM (1) და KCK (2) მარკის სილიკაგელი.

ზეთის რეგენერაციას ვახდენდით კონტაქტური მეთოდით 250 მმ სიმაღლისა და 50 მმ დიამეტრის მქონე ადსორბერში. მასში მოთავსებული ადსორბენტის მასა შეადგენდა 300 გრამს. ზეთიდან წყლის ადსორბციას ვსწავლობდით დინამიკურ



პირობებში 20°-ზე. ფილტრაციის სიჩქარე შერჩეულ იქნა ექსპერიმენტულად, კერძოდ ოპტიმალურად მიჩნეულ იქნა 5,5—6 მლ/წთ სიჩქარე. სილიკატის მიერთებიდან წყლის ადსორბციის ეფექტიანობას ვაფასებდით ზეთის იმ რაოდენობით, რომელიც გაშრებოდა 0,002% წყლის შემცველობამდე. ექსპერიმენტის შედეგები მოცემულია პირველ და მეორე ცხრილში და გამოსახულია პირველ ნახაზზე.



ნახ. 2. ზეთის გაშრობის ხირისის (P) დამოკიდებულება წონით შეფარდებაზე სილიკაგელი: ზეთი (I : X).

როგორც მიღებული შედეგებიდან ჩანს, უკეთესი შედეგი მიიღება კალციუმის ქლორიდით დამუშავებული KCK მარკის სილიკატის გამოყენების შემთხვევაში. ამ დროს 0,002% წყლის შემცველობამდე შეიძლება გაშრეს 8 კგ სატრანსფორმატორო ზეთი, მაშინ როდესაც KCM მარკის სილიკატის გამოყენებას შემთხვევაში მოცემულ კონდიციამდე შეიძლება გაშრეს მხოლოდ 6,5 კგ ზეთი. ამგვარად, ნამუშევარი ზეთის გასაშრობად საკმარისია 4% KCK და 5% KCM მარკის სილიკატელი (ნახ. 2).

ცხადია მიღებული შედეგები შეიძლება დამაკმაყოფილებლად ჩაითვალოს, თუმცა უნდა აღინიშნოს ის, რომ აღნიშნული მეთოდით გაშრობილი სატრანსფორმატორო ზეთის გამრღვევი ძაბვა აჯც თუ ისე მაღალაა, იგი 30—40 კილოვოლტის ტოლია. ამის მიზეზი შეიძლება იყოს კალციუმის ქლორიდის გარკვეული ნაწილის გადასვლა ზეთში.

რამდენადაც უკეთესი შედეგები მიიღება კალციუმის ქლორიდით დამუშავებული მსხვილფორიანი სილიკატის გამოყენების შემთხვევაში, ამიტომ შემდგომი კვლევა ჩატარებულ იქნა მხოლოდ ამ მარკის სილიკატზე. ეს სილიკატელი დამუშავებულ იქნა შესაბამისად მაგნიუმის ქლორიდითა და სულფატით. როგორც ცნობილია, ორივე ეს ნივთიერება საკმაოდ იაფია და წარმოქმნიან რამდენიმე სახის ჰიდრატებს სხვადასხვა დაშლის ტემპერატურით. კვლევის მეთოდიკა ისეთივე იყო, როგორც კალციუმის ქლორიდით დამუშავებული სილიკატის შემთხვევაში. სილიკატელს ვყლენთლით 1,20 გ/სმ³ სიმკვრივის მქონე მაგნიუმის ქლორიდის ხსნარით (მაგნიუმის სულფატის შემთხვევაში—1,30 გ/სმ³ სიმკვრივის ხსნარით), ხოლო თერ-

მოდამუშავებს ვახდენით 170°-ზე 3 საათის განმავლობაში ქლორიდის შემთხვევაში და 350°-ზე 4 საათის განმავლობაში სულფატის შემთხვევაში. შედეგები მოცემულია მე-3—5 ცხრილებში და გამოსახულია მესამე და მეხუთე ნახაზებზე.

ცხრილი 1

კალციუმის ქლორიდით დამუშავებული სილიკატული სატრანსფორმატორო ზეთის გაშრობის შედეგები
წყლის საწყისი შემცველობა ზეთში—0,009%
აღსორბციის ტემპერატურა—20° C.

გაშრობილი ზეთის რაოდენობა, კგ	ზეთში წყლის საბოლოო შემცველობა, წონითი %. გაშრობილი სილიკატული:	
	KCM მარკის	KCK მარკის
2,0	0,0014	0,0012
4,0	0,0015	0,0013
6,0	0,0018	0,0014
6,5	0,0020	—
7,0	0,0024	0,0016
8,0	0,0032	0,0020
9,0	0,0043	0,0027
10,0	—	0,0035

ცხრილი 2

გაშრობის ხარისხის დამოკიდებულება წონით შეფარდებაზე KCK მარკის სილიკატული: სატრანსფორმატორო ზეთი

წონითი შეფარდება	ზეთში წყლის საბოლოო შემცველობა, წონითი %	გაშრობის ხარისხი %
1:6	0,0012	87
1:12	0,0013	86
1:18	0,0014	84
1:21	0,5016	82
1:24	0,0020	78
1:27	0,0027	70
1:30	0,0035	61

ცხრილი 3

მაგნიუმის ქლორიდით დამუშავებული KCK მარკის სილიკატული სატრანსფორმატორო ზეთის გაშრობის შედეგები.
წყლის საწყისი შემცველობა ზეთში—0,0082%
აღსორბციის ტემპერატურა—20° C.

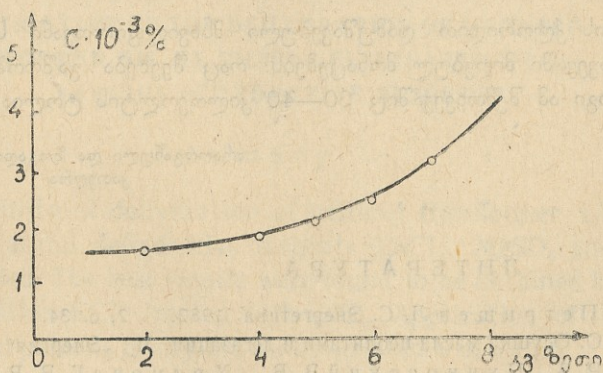
გაშრობილი ზეთის რაოდენობა, კგ	წონითი შეფარდება სილიკატული: ზეთი	ზეთში წყლის საბოლოო შემცველობა, წონითი %	გაშრობის ხარისხი %
2	1:6	0,0015	82
4	1:13	0,0017	80
5	1:16	0,0020	76
6	1:20	0,0024	71
7	1:23	0,0031	62

მაგნიუმის სულფატი და მუშავებული KCK მარკის სილიკატული
სატრანსფორმატორო ზეთის გაშრობის შედეგები.
წყლის საწყისი შემცველობა ზეთში—0,0082 %.
აღსორბციის ტემპერატურა—20° C.

გაშრობილი ზეთის რაოდენობა, კგ	წონითი შეფარდება სილიკატული: ზეთი	ზეთში წყლის საბოლოო შემცველობა, წონითი %	გაშრობის ხარისხი %
2	1:6	0,0012	86
4	1:13	0,0014	83
5	1:16	0,0016	81
6	1:20	0,0018	78
7	1:23	0,0020	76
8	1:26	0 0025	70
9	1:30	0,0033	64

მაგნიუმის სულფატი და მუშავებული KCK მარკის სილიკატული
სატრანსფორმატორო ზეთის გაშრობის შედეგები.
წყლის საწყისი შემცველობა ზეთში—0,0082 %.
აღსორბციის ტემპერატურა—40° C.

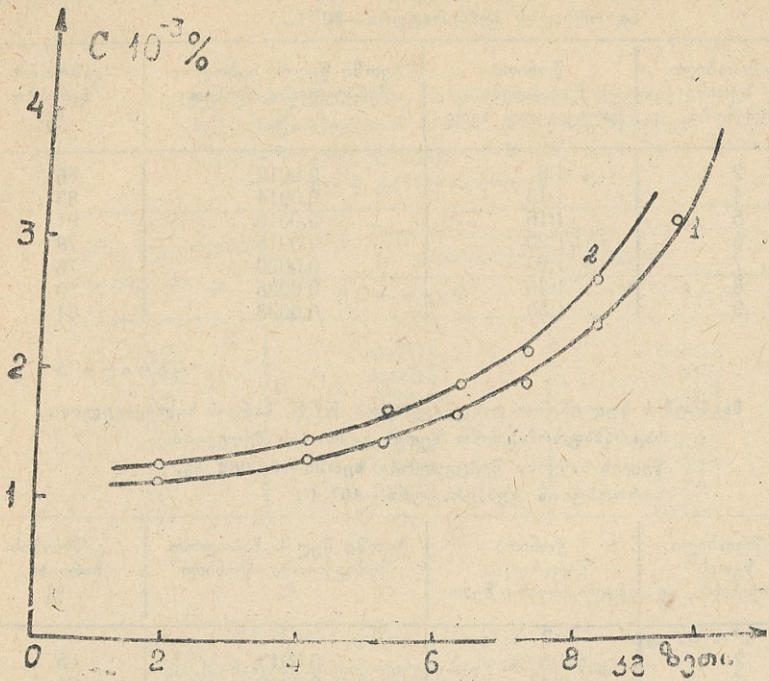
გაშრობილი ზეთის რაოდენობა, კგ	წონითი შეფარდება სილიკატული: ზეთი	ზეთში წყლის საბოლოო შემცველობა, წონითი %	გაშრობის ხარისხი, %
2	1:6	0,0013	85
4	1:13	0,0016	81
5	1:16	0,0018	78
6	1:20	0,0020	76
7	1:23	0,0023	72
8	1:26	0,0029	65



ნახ. 3. გაშრობილი ზეთის რაოდენობის შესაბამისად მასში
წყლის შემცველობის (C) ცვლილება.
აღსორბენტი—მაგნიუმის ქლორიდით დამუშავებული
სილიკატული.

მიღებული შედეგებიდან ჩანს, რომ უკეთესი შედეგი მიიღება გამშრობად
მაგნიუმის სულფატით დამუშავებული სილიკატის გამოყენებისას. ამ შემთხვევაში
0,002% წყლის შემცველობამდე შრება 7 კგ ზეთი, მაშინ როდესაც მაგნიუმის

ქლორიდით დამუშავებული სილიკატებით ამ კონდიციამდე შეიძლება გაზრდეს მხოლოდ 5 კგ ზეთი. შედეგები რამდენადმე უარესდება ადსორბციის ტემპერატურის გაზრდით (ნახ. 4). უნდა აღინიშნოს, რომ მიღებული შედეგები რამდენადმე უარესდება



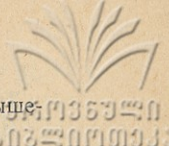
ნახ. 4. გაზრობილი ზეთის რაოდენობის შესაბამისად მასში წყლის შემცველობის (C) ცვლილება. ადსორბენტი—მაგნიუმის სულფატით დამუშავებული სილიკატული. ადსორბციის ტემპერატურა: 1—20°; 2—40° C.

მორჩება კალციუმის ქლორიდით დამუშავებული მსხვილფოროვანი სილიკატების გამოყენების შემთხვევაში მიღებულ მონაცემებს. რაც შეეხება გაზრობილი ზეთის გამრღვევ ძაბვას, იგი ამ შემთხვევაშიც 30—40 კილოვოლტის ტოლია.

ირაორგანული და ზოგადი ქიმიის კათედრა

ЛИТЕРАТУРА

1. Бида Е. М., Петрищев Л. С. Энергетика, 1982, 2, с. 34.
2. Маневич Л. О. Сушка масла цеолитами и дегазация. М., „Энергия“, 1980.
3. Липштейн Р. А., Пучковский В. В., Хромова Г. В. В кн.: Повышение надежности электрооборудования энергосистем. Иваново, 1973, с. 183.
4. Черножук Н. И., Крейн С. Э. Окисляемость минеральных масел. М., Гостехиздат, 1959.
5. Липштейн Р. А., Шахнович М. И. Трансформаторное масло. М., Энерг-атомиздат, 1983.
6. Липштейн Р. А., Пучковский В. В., Хромова Г. В. В кн.: Повышение надежности электрооборудования энергосистем. Иваново, 1973, с. 188.
7. Белецкий З. М., Рыженко В. И., Тополянский Е. Л. Электротехника, 1975, № 4.

- 
8. Бондаренко П. Н. Электротехника, 1973, № 1, с. 38.
 9. Карамзин А. П., Осотов В. Н., Хуснулин Н. С. и др. В кн.: Повышение надежности электрооборудования энергосистем. Иваново, 1973, с. 169.
 10. Брай И. В. Регенерация трансформаторных масел. М., „Химия“, 1966.
 11. Лизунов С. Д. Сушка и дегазация изоляции трансформаторов высокого напряжения. М., „Энергия“, 1971.
 12. Головань Г. Д., Гликман И. И., Жиляев Т. Б., Кривенькая В. С. Электрические станции, 1977, № 3 с. 75.
 13. ГОСТ 7822—75. Масла нефтяные. Метод определения содержания растворенной воды.
 14. ГОСТ 14870—77. Методы определения содержания воды.
 15. Китиашвили Д. Г., Сирадзе Р. В. Авт. свид. № 757920 (СССР), 1980.

Н. И. ПИРЦХАЛАВА, Р. В. СИРАДЗЕ

**ИССЛЕДОВАНИЕ ОСУШКИ ТРАНСФОРМАТОРНОГО МАСЛА
СИЛИКАГЕЛЕМ, ОБРАБОТАННЫМ РАЗНЫМИ ОБЕЗВОЖИВАЮЩИМИ
РЕАГЕНТАМИ**

Резюме

Изучена возможность осушки отработанного трансформаторного масла силикагелем, обработанным разными обезвоживающими реагентами (хлористым кальцием, сульфатом и хлоридом магния). Установлено, что лучшие результаты достигаются при использовании силикагеля марки КСК, обработанного хлористым кальцием, с использованием которого можно осушить масло до содержания 0,002 % воды и пробивного напряжения 30—40 кВ.

N. PIRTSKHALAVA, R. SIRADZE

**INVESTIGATION OF THE DEHYDRATION OF UTILISED
TRANSFORMER OIL BY SILICA GEL TREATED WITH
VARIOUS DEHYDRATIVE REAGENTS**

Summary

The feasibility of dehydration of utilized transformer oil by silicagel treated with various dehydrative reagents (CaCl_2 , MgSO_4 and MgCl_2), has been investigated. The best results were found to be obtained by using silicagel of specification KCK treated with CaCl_2 . Application of the abovementioned silica gel permits to dry the oil up to 0.002% of water.

НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АРСЕНАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Р. В. СИРАДЗЕ

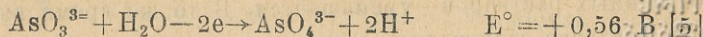
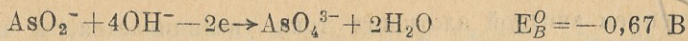
Арсенаты щелочных металлов являются продуктами, широко используемыми в разных отраслях народного хозяйства; кроме того, они служат исходным материалом для производства других весьма ценных соединений мышьяка. Существующие методы производства арсенатов основаны на окислении трехвалентных соединений мышьяка различными химическими окислителями (азотной кислотой, перекисью водорода и др.), но применение всех этих методов связано с определенными трудностями и сравнительно высокими затратами.

В литературе имеются данные об опытах применения электрического тока для окисления соединений трехвалентного мышьяка, пока ещё не давших удовлетворительных результатов [1—3]. Главными недостатками метода являются низкий выход по току, низкая степень окисления, восстановление части мышьяка на катоде как до элементного состояния, так и до арсина, поэтому этот метод не нашёл практического применения.

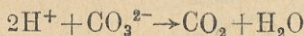
Целью настоящей работы являлась разработка эффективного электрохимического способа получения арсенатов щелочных металлов. Известно, что при электроокислении трехвалентного мышьяка на аноде наблюдается восстановление части мышьяка на катоде. Исследования, проведенные нами, показали, что для доведения этого явления до минимума, анодный процесс получения арсенатов щелочных металлов необходимо вести в диафрагмном электролизоре. Были проведены испытания разных материалов — как природных, так и искусственных [4]. Наш выбор пал на диафрагму из перхлорвиниловой ткани, которая, с целью уменьшения проницаемости $As(III)$, подвергалась предварительной термообработке.

Сущность разработанного способа получения арсенатов щелочных металлов заключалась в том, что в анолит вводили мышьяковистый ангидрид и карбонат соответствующего щелочного металла, а в католит — карбонат или гидроксид щелочного металла и проводили электролиз при постоянном перемешивании анолита.

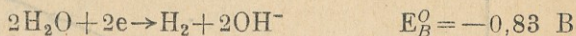
В результате электролиза, анион арсената, вследствие электрохимического окисления его на аноде, превращается в анион арсената по реакции:



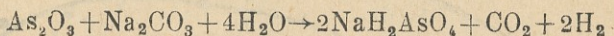
Кислотность анолита постепенно увеличивается, что вызывает выделение из раствора углекислого газа



На катоде происходит выделение водорода

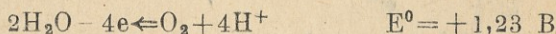
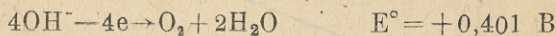


Суммарная реакция, происходящая в электролизе при получении дигидроарсената натрия, может быть выражена следующим уравнением:



В соответствии с этим уравнением для электролиза были взяты мышьяковистый ангидрид и карбонат натрия в количественном соотношении 1,87:1. При этом в начале процесса рН анолита равна 9, а католита — 10.

Основным побочным процессом, протекающим на аноде, является выделение кислорода:



Равновесный потенциал системы $\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}$ в начале процесса (20°) можно вычислить из уравнения

$$E_{AR} = -0,67 - 2 \cdot 0,058 \text{ рОН} + \frac{0,058}{2} \lg \frac{[\text{AsO}_4^{3-}]}{[\text{AsO}_2^-]}$$

Убыль концентрации анионов арсената у анода в процессе электролиза, вследствие превращения их в арсенат-анионы, вызывает сдвиг E_{AS} в сторону более положительных значений. В то же время повышается концентрация водородных ионов (рН в анолите снижается до 3—2) и, следовательно, увеличивается потенциал выделения кислорода. Поэтому при 99—99,9%-ном окислении арсената в анолите равновесные потенциалы систем $\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}$ и $\text{O}_2 + 4\text{H}^+/2\text{H}_2\text{O}$ соответственно равны (при 50° С): $E_{AS} = 0,43 \text{ В}$; $E_{AS} = 0,53 \text{ В}$; $E_{\text{O}_2} = 1,1 \text{ В}$. Если учесть перенапряжение кислорода на гладком платиновом аноде, равное в этих условиях приблизительно 0,4 В, то получим $E_{\text{O}_2} = 1,5 \text{ В}$. Как видно, изменение состава анолита в процессе электролиза содействует процессу окисления арсената.

Было изучено влияние анодной плотности тока на процесс окисления As(III). Поскольку конечный продукт (арсенат) не претерпевает дальнейших превращений на аноде при повышении потенциала, а увеличение плотности тока приводит к увеличению перенапряжения кислорода и, следовательно, к уменьшению доли тока, расходуемой на разложение растворителя, можно было ожидать увеличения выхода по арсенатам при увеличении анодной плотности тока. Результаты эксперимента показали, что при электролизе концентрированных растворов выход по току арсената с

повышением анодной плотности тока увеличивается, а при электролизе разбавленных растворов — уменьшается. В то же время выход по току арсената в случае электролиза концентрированных растворов в ходе процесса, постепенно увеличиваясь, достигает максимума, а в конечной стадии резко уменьшается (рис. 1). Сравнительно низкое значение выхода по то-

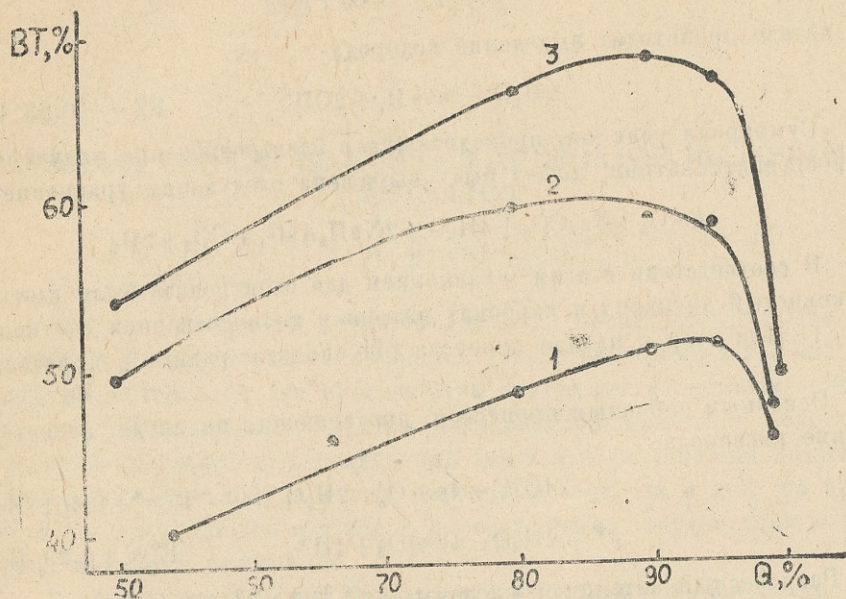


Рис. 1. Зависимость выхода по току от степени окисления As(III) (Q) при разных плотностях анодного тока.

1—4,5 А/дм²; 2—5,6 А/дм²; 3—7,5 А/дм².

Содержание As(III) в исходном растворе—37,5 г/л.

ку арсената в начале процесса обусловлено тем, что из-за щелочной среды анолита доля тока, расходуемого на выделение кислорода, сравнительно высока, а в дальнейшем, в связи с постепенным уменьшением pH анолита, она также постепенно уменьшается, что и вызывает увеличение выхода по току арсената. Как показано на рис. 2 и 3, в случае электролиза разбавленных растворов количества электричества, нужного для окисления одного и того же количества трехвалентного мышьяка, с повышением анодной плотности тока увеличивается, а при использовании концентрированных растворов — уменьшается.

Полученные результаты показывают, что электролиз лучше проводить при повышенных плотностях анодного тока. В частности, в случае проведения электролиза при $I_a = 7,5 \text{ А/дм}^2$ (при исходном содержании 37,5 г/л As(III) в анолите) выход арсената превышает 99%, выход по току равен 50%, а затраченная электроэнергия составляет ~13 кВт. ч на кг окисляемого мышьяковистого ангидрида.

В процессе электролиза pH в анолите изменяется, что в значительной степени влияет на процесс окисления арсената [6]. Представляло интерес изучение процесса окисления в условиях постоянства pH анолита.

Для этого в качестве анолита использовали раствор трехвалентного мышьяка, в который добавляли карбонат натрия или мышьяковую кислоту в количестве, необходимом для установления заданного значения рН,

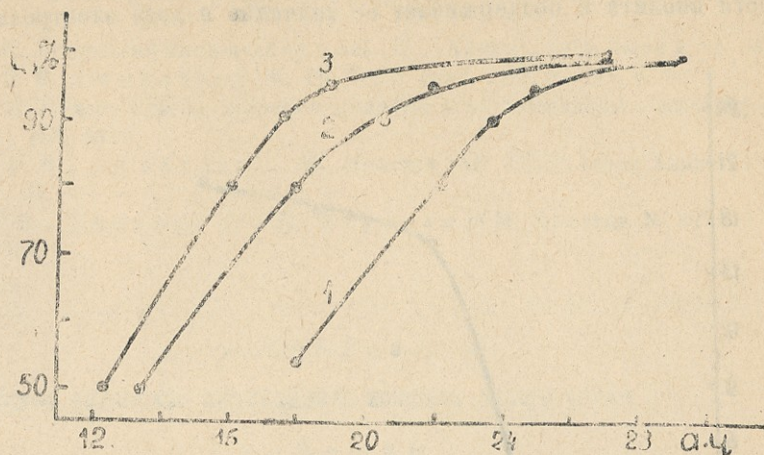


Рис. 2. Зависимость степени окисления As(III) (Q) от количества пропущенного электричества при разных плотностях анодного тока.
1—4,5 А/дм²; 2—5,6 А/дм²; 3—7,5 А/дм².
Содержание As(III) в исходном растворе—37,5 г/л.

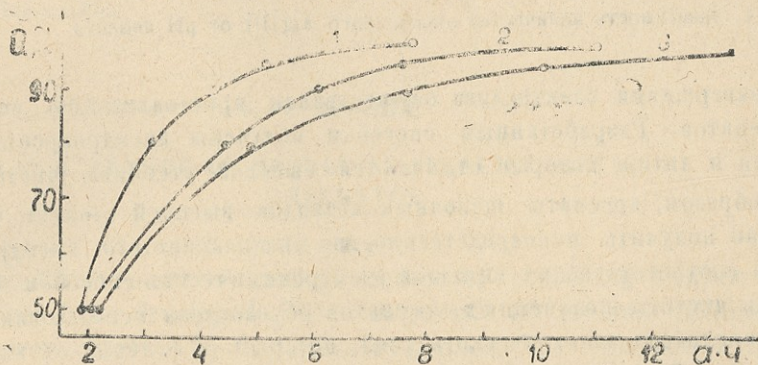


Рис. 3. Зависимость степени окисления As(III) (Q) от количества пропущенного электричества при разных плотностях анодного тока.
1—5 А/дм²; 2—7,5 А/дм²; 3—10 А/дм².
Содержание As(III) в исходном растворе—7,5 г/л.

и в течение 6 часов проводили электролиз. При этом в процессе электролиза поддерживалось постоянное значение рН анолита. Полученные результаты приведены на рис. 4. Окисление арсената, минимальное при рН 5—6, возрастает при рН=4 резко, а с дальнейшим увеличением кислотности анолита—постепенно. Эти данные показывают, что окисление As(III) протекает более интенсивно в кислом растворе.

Из полученных результатов следует, что использование диафрагмы высокой плотности в процессе получения арсенатов щелочных металлов

электрохимическим способом обеспечивает доведение до минимума нежелательный процесс восстановления мышьяка и, кроме того, способствует процессу окисления арсената на аноде, так как приводит к увеличению кислотности анолита и поддерживает её значение в ходе электролиза.

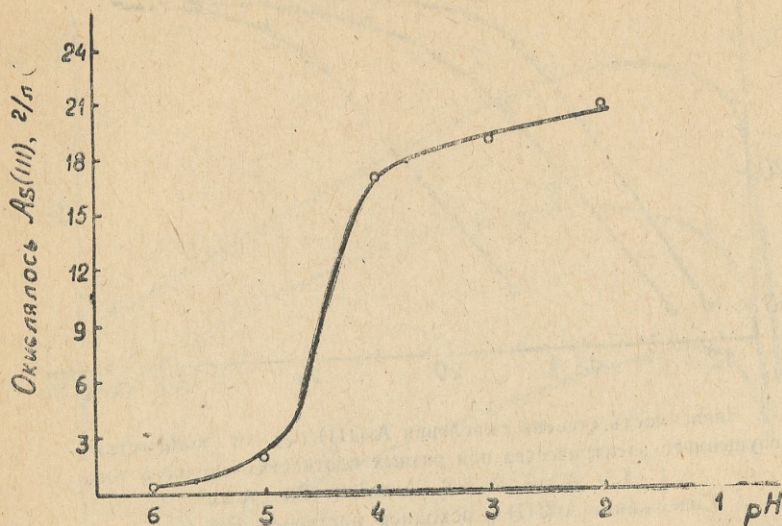


Рис. 4. Зависимость количества окисленного As(III) от pH анолита.

После завершения электролиза осуществляли кристаллизацию полученных арсенатов. Разработанным способом получены дигидроарсенаты натрия, калия и лития, которые отличаются высокой степенью чистоты.

Таким образом, арсенаты щелочных металлов высокой степени чистоты возможно получить непосредственно из мышьяковистого ангидрида и карбонатов соответствующих металлов электрохимическим способом. Высокая степень чистоты полученных арсенатов обусловлена использованием в качестве окислителя электрического тока, который, в отличие от химических окислителей, исключает возможность попадания каких-либо примесей в производимый продукт. Наличие примесей в конечном продукте определяется их наличием в исходных веществах — мышьяковистом ангидриде и карбонатах щелочных металлов. Это открывает возможность успешного применения арсенатов, полученных электрохимическим способом, в производстве чистых арсенатов других металлов — весьма ценных продуктов для нужд народного хозяйства [7]. Кроме того, разработанный способ получения арсенатов согласно предварительным технико-экономическим расчетам в несколько раз снижает себестоимость этих продуктов и упрощает процесс производства арсенатов из за сокращения многостадийности технологии.

Кафедра неорганической и
общей химии

ЛИТЕРАТУРА

1. Розенкранц И. С. Авт. свид. № 58371 (СССР), 1938.
2. Шульгин Л. П., Козьмин Ю. А., Сербан Н. Г. Авт. свид. № 223068 (СССР), 1967.
3. Позин М. Е. Технология минеральных солей. Л.; „Химия“, 1974, часть 2, гл. 38.
4. Сирадзе Р. В., Джохадзе Г. М. Тр. Тбил. унив. 1979, ტ. 199, ს. 9.
5. Латимер В. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М., ИЛ, 1954.
6. Сирадзе Р. В., Джохадзе Г. М. Известия АН ГССР, серия Химия, 1975, I, № 1, с. 23
7. Сирадзе Р. В., Джохадзе Г. М., Угулава М. М. Авт. свид. № 542772 (СССР), 1977.

რ ს ი რ ა დ ზ ე

ბუნებრივი მეთოდით ალკალიური მეტალის მარილების ახალი მეთოდი

რ ე ზ ი უ მ ე

დამუშავებულია ბუნებრივი მეთოდით ალკალიური მეტალის მარილების ახალი ეფექტური ელექტროქიმიური მეთოდი. აღნიშნული მეთოდით მიღებულია ნატრიუმის, კალიუმის და ლითიუმის დიჰიდროარსენატები. შესწავლილია ანოდური დენის სიმკვრივისა და pH-ის გავლენა დიჰიდროარსენატების დენით გამოსავლასა და As(III)-ის დაჟანგვის ხარისხზე.

R. V. SIRADZE

A NEW METHOD OF PRODUCING ALKALINE METAL ARSENATES

Summary

A new efficient electrochemical method of producing alkaline metal arsenates has been developed. Dihydroarsenates of sodium, lithium and potassium were obtained by the indicated method. The influence of the anode current density as well as pH on the current efficiency of dihydroarsenates and the degree of oxidation of trivalent arsenic was investigated.

УДК 550.42

МАКРОХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ВЗВЕШЕННЫХ ВЕЩЕСТВ РЕЧНЫХ ВОД ГРУЗИИ

Г. Д. СУПАТАШВИЛИ, Н. С. ГОЛИАДЗЕ, К. И. ГРИГАЛАШВИЛИ

В миграции веществ и формировании химического состава вод взвеси играют первостепенную роль. Поэтому в последнее двадцатилетие интерес геохимиков к твердой фазе водоемов резко возрос. В этой области знания накоплен ценный фактический материал, однако химический состав взвеси речных вод горных и высокогорных районов пока мало изучен. Полученный нами материал заметно восполняет этот пробел.

Взвешенные вещества были нами выделены методом отстаивания и фильтрации через мембранные фильтры (диаметр пор 0,4 мк). Фракционирование проб по гранулометрическому составу выполнено методом седиментации. Химические анализы выполнены по методике, описанной в работах [1, 2].

Мутность вод рек величина весьма вариабильная (табл. 1 и 2). По полученным нами данным в 72% ($n=114$) содержание взвеси в водах рек Грузии меньше 0,5 г/л, а 14%—больше 1,0 г/л. Средняя величина мутности составляет 0,65 г/л, что близко к среднемировой величине (0,5 г/л [3]).

Сравнительный анализ полученных данных (табл. 1 и 2) показывает, что по среднехимическому составу взвеси рек Грузии близки к глинам, а взвеси высокогорных рек—к песчаникам [4].

Химический состав взвешенных веществ во многом зависит от гранулометрического состава (табл. 3). С увеличением дисперсности во взвеси понижается доля SiO_2 , CaO и Na_2O , а содержание других макроэлементов повышается. Такое распределение логично, т. к. с увеличением дисперсности во взвеси уменьшается содержание обломочного материала, кварца и др. и повышается доля глинистых материалов [5].

Гранулометрический, а следовательно и минералогический состав взвеси зависит от многих факторов, в том числе от мутности вод и средней абсолютной высоты бассейна рек (рис. 1). С увеличением высоты повышается скорость и турбулентность потока, что с повышением интенсивности процессов эрзии, как правило, способствует увеличению мутности вод рек (табл. 4). В свою очередь с увеличением мутности вод рек,

во взвеси повышается доля грубодисперсной фракции [5]. Следовательно, химический состав взвешенных веществ должен определяться средней абсолютной высотой бассейна рек и мутностью вод.

В действительности с увеличением высоты бассейна рек и мутности вод во взвеси повышается содержание SiO_2 и Na_2O и уменьшается доля Al_2O_3 , Fe_2O_3 , K_2O и др. (табл. 4 и 5). Степень зависимости между этими параметрами можно оценить по величинам коэффициентов корреляции (r).

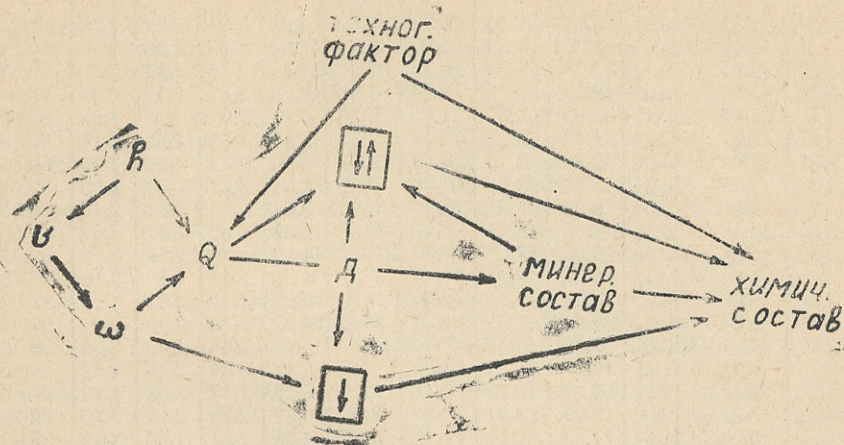


Рис. 1. Схема зависимости химического состава взвеси от различных факторов.

В отличие от микроэлементов, влияние антропогенных факторов и региональные литологические особенности на микрохимическом составе взвеси отражаются слабо. Лишь при наличии мощных техногенных источников в химическом составе взвеси происходит заметный сдвиг (повышение марганца во взвеси р. Квирила и низовьев р. Риони, табл. 1). По сравнению с другими районами во взвеси р. Чорохи повышено содержание Fe_2O_3 , что является следствием широкого распространения латеритов в бассейне реки.

Полученные нами результаты, а также данные литературы дают возможность составить упрощенную схему формирования химического состава взвешенных веществ (рис. 1). Количество атмосферных осадков (v), расход вод рек (w), а также средняя абсолютная высота бассейна (h) определяют мутность вод рек (Q). От мутности в свою очередь зависит гранулометрический (D) и минералогический составы взвеси. Минералогический и химический состав также зависит от интенсивности седиментационной сортировки (\downarrow), поверхностных процессов (\updownarrow) и масштабов антропогенной нагрузки водоема.

Авторы благодарят кандидата физ.-мат. наук Р. А. Хволеса за оказанную помощь при статистической обработке экспериментального материала.

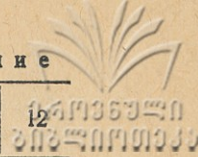
В ы в о д ы

Изучен химический состав взвешенных веществ вод рек Грузии. Установлена его зависимость от гранулометрического состава, мутности вод и средней абсолютной высоты бассейна рек. Предложена схема формирования химического состава взвешенных веществ.

Химический состав взвешенных веществ

04093830
0202000000

Река—пункт	Дата	Мутность г/л	%									
			ППП	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Σ	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
Кура-Минадзе	17.07.69	0,01	8,75	51,10	21,96	7,40	4,96	1,91	1,20	2,37	99,65	
	2.11.69	0,03	9,20	44,59	24,00	7,66	7,58	2,05	1,80	3,18	100,06	
	12.04.70	0,13	11,68	58,22	16,19	4,26	3,16	2,15	1,80	2,22	99,68	
	5.08.72	0,07	12,57	57,75	14,23	3,58	4,23	2,80	2,20	2,44	99,80	
	28.02.73	0,17	8,80	60,32	12,81	5,26	6,75	2,29	1,51	1,86	99,60	
Кура-Ахалдаб	15.07.73	0,04	7,80	50,71	20,17	9,32	5,45	2,26	1,60	2,18	99,49	
	2.09.69	0,04	9,40	43,10	22,79	9,07	8,29	2,51	1,60	3,10	99,86	
	12.04.70	0,27	7,00	53,20	18,08	8,62	6,58	2,01	1,84	2,60	99,93	
Кура-Мцхета	10.05.81	0,54	9,95	57,94	16,38	5,92	3,04	2,16	1,94	2,42	99,75	
	30.09.69	0,15	7,65	48,65	17,17	8,65	9,32	4,65	1,11	2,62	99,82	
	5.02.70	0,06	10,60	47,00	18,80	10,32	4,62	2,89	2,50	2,98	99,71	
	23.04.70	0,12	10,00	49,83	21,19	7,07	5,56	2,11	1,86	2,16	99,78	
	26.02.73	0,07	10,22	44,38	22,56	7,50	6,69	2,32	2,62	3,10	99,79	
Кура-Феничала	25.04.73	0,22	8,64	51,33	14,95	6,51	10,32	3,79	3,00	2,21	99,85	
	28.11.73	0,01	8,32	45,37	21,83	11,87	4,62	3,64	1,40	2,68	99,73	
	9.04.75	1,65	12,77	54,49	12,25	4,15	8,12	3,64	2,88	1,32	99,62	
	30.08.81	7,89	10,04	61,72	11,21	4,79	7,28	1,17	2,37	1,22	97,80	
	3.02.69	0,05	12,35	45,04	21,96	8,07	4,67	2,78	2,12	2,76	99,75	
	20.04.70	0,34	13,73	51,14	17,77	5,37	4,54	2,87	1,98	2,40	99,89	
	28.02.73	0,09	11,92	47,95	20,00	6,47	5,82	2,78	2,08	2,77	00,09	
Кура-Шахлы	28.04.73	0,78	10,12	53,85	13,23	4,61	10,31	2,47	2,92	2,58	199,75	
	15.07.69	0,04	12,77	46,98	20,82	6,86	5,58	2,34	1,90	2,66	99,90	
	26.10.69	0,04	9,10	46,88	21,34	9,82	5,12	2,31	2,58	3,04	100,19	
	28.02.73	0,09	11,10	48,00	20,76	7,36	4,29	2,56	2,70	2,98	99,71	
Хертвиси-устье	28.04.63	0,70	9,65	51,85	14,68	6,61	9,64	2,32	2,44	2,62	99,81	
	4.08.72	0,03	14,20	52,28	16,62	5,64	3,64	1,60	3,18	2,70	99,86	
	Почхови-устье	5.08.72	0,07	9,50	50,79	20,77	6,45	4,24	2,45	2,71	2,92	99,83
	Лиахви-устье	8.08.72	0,11	9,92	52,42	11,50	5,20	12,61	4,23	1,73	2,16	99,77
	Арагви-Пасанаури	23.04.70	0,09	9,57	49,93	16,94	7,03	6,92	4,21	2,69	2,57	99,86
		25. 4.70	0,01	9,32	48,56	16,68	6,79	9,86	3,82	1,92	2,98	99,93
	Арагви-Жинвали	1.07.73	0,49	12,80	53,32	9,22	3,53	14,91	3,00	1,42	1,52	99,72
		24.07.69	0,01	8,65	47,95	23,12	7,59	4,60	3,50	2,38	1,96	99,75
		23.04.70	0,10	10,70	53,27	16,14	3,58	7,00	3,42	3,02	2,66	99,79
	Арагви (Черный) Жинвали	1.07.73	0,42	13,65	51,22	12,58	6,22	11,12	1,52	1,37	2,07	99,75
23.04.70		0,08	13,35	47,11	15,87	6,31	10,03	2,37	2,31	2,48	99,83	
1.07.73		0,06	10,60	48,54	10,96	8,28	12,84	3,99	2,45	2,11	99,77	
Арагви-устье		27.07.69	0,02	13,55	41,47	21,83	6,48	10,43	2,11	1,88	2,18	99,88
1.07.73		0,54	14,02	52,54	13,32	3,05	11,39	1,82	1,81	2,05	99,40	
Иори-Сартчала	9.04.75	1,05	9,00	60,63	10,80	4,40	7,96	3,26	2,68	1,44	100,17	
	30.08.81	6,11	11,32	55,76	10,91	4,79	8,78	4,34	1,51	2,29	99,70	
	13.06.81	0,24	9,88	60,34	10,45	3,75	10,08	1,99	1,97	1,21	99,67	
	Алгета-устье	2.05.70	0,09	9,65	51,66	16,44	7,12	8,30	2,63	2,44	1,44	99,68
	28.02.73	0,05	10,67	49,23	12,69	8,68	9,30	3,62	3,35	2,18	99,72	
Храми-устье	15.07.69	0,05	12,10	49,60	18,48	7,99	5,02	2,81	2,03	1,84	99,87	
	28.02.73	0,09	11,80	50,33	19,64	6,57	4,38	2,71	1,43	2,90	99,76	
	28.04.73	0,52	11,86	54,84	14,43	5,91	5,37	2,55	2,41	2,37	99,74	
Алазани-Телави	16.05.69	0,35	9,80	56,45	12,10	5,29	8,88	3,63	1,45	2,74	99,84	
	25.07.69	0,21	11,82	55,96	16,03	3,70	5,21	2,40	1,74	2,88	99,80	
	30.09.69	0,15	10,60	49,88	19,91	4,11	7,40	3,25	2,78	1,84	99,78	
	19.04.70	0,15	10,75	52,22	17,77	6,34	5,32	3,25	1,86	2,30	99,81	
Алазани-Кеда	19.08.81	0,51	11,40	60,64	11,78	5,72	5,04	2,38	1,61	1,49	100,06	
	8.01.70	0,07	8,50	50,47	22,49	7,72	4,06	2,71	1,15	2,75	99,85	
Терек-Трус	26.08.82	0,84	10,98	58,68	12,17	5,43	5,71	3,38	1,71	0,98	99,04	
Терек-Ларси	12.08.62	2,14	6,42	65,82	12,90	3,48	3,86	2,14	3,23	2,15	100,00	
Чхера-исток	21.07.81	1,55	8,11	59,94	16,90	2,60	6,65	1,38	2,40	1,80	99,78	
Чхера-устье	26.07.62	2,59	6,12	69,20	10,38	3,66	3,52	2,02	3,10	1,69	99,74	
Девдораки-исток	30.07.75	6,10	7,78	66,71	12,50	3,50	4,37	1,90	1,67	1,29	99,72	
	18.07.62	2,94	6,35	68,11	11,00	4,08	3,60	1,82	2,47	2,22	99,65	



1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Девдораки-устье	30,07,75	2,22	6,60	66,65	11,94	4,76	2,69	2,10	2,84	2,02	99,60
Риони-Глола	19 08.72	0,24	4,76	58,18	16,16	6,00	6,18	2,98	3,10	1,90	99,76
Риони-Они	23 07.69	0,04	12,20	52,96	12,22	8,03	6,20	3,28	2,06	2,62	99,57
	20.04.70	0,10	8,40	53,59	16,15	5,96	8,82	2,48	2,50	2,05	99,95
Риони-Жонети	12.10.69	0,03	6,84	55,95	20,00	8,32	3,25	2,24	1,30	2,16	100,06
	25.01.70	0,11	10,54	53,00	16,48	6,80	5,10	2,68	2,30	2,48	99,88
	18.08.72	1,51	8,92	57,92	10,78	5,08	8,88	2,79	2,97	2,66	100,00
	16.05.73	0,30	9,94	51,91	16,42	6,78	5,83	3,48	3,10	2,34	99,80
	7.07.73	0,94	8,70	56,66	15,08	6,35	6,18	2,06	2,28	2,53	99,84
	23.08.81	2,85	9,05	55,33	12,37	4,43	9,09	2,95	3,61	2,92	99,75
Риони-Кутаиси	20.04.70	0,01	8,76	52,60	18,09	6,58	6,25	2,66	2,95	2,10	99,99
	10.01.84	0,84	9,90	58,36	11,54	5,05	6,72	2,38	2,51	2,88	99,34
Риони-Сакочакидзе	20.04.70	0,17	12,60	49,07	17,00	6,92	5,74	2,08	2,38	2,32	97,91
	28.02.73	0,26	7,90	47,96	20,81	7,93	6,34	3,39	1,53	2,48	98,34
	4. 5.73	0,21	6,84	51,21	20,33	6,96	5,79	2,53	2,10	3,04	98,90
Риони-устье	19.07.69	0,05	10,60	50,96	12,86	8,21	6,93	2,98	2,06	3,32	97,92
Буба-Шови	6.08.75	3,10	9,12	62,56	11,27	6,57	4,28	2,36	2,02	1,60	99,78
Джеджора-Кванси	23.07.69	0,15	9,08	52,30	13,64	4,42	12,14	2,22	3,80	1,12	99,72
Цхенисцкали-Лентехи	20.04.70	0,86	6,38	58,04	11,92	5,00	9,27	4,12	3,00	2,21	99,94
Цхенисцкали-устье	31.08.69	0,01	9,90	50,49	18,02	5,61	6,10	4,20	1,30	3,71	99,33
	28.04.70	0,87	9,78	57,52	13,72	5,18	6,22	3,14	1,58	2,73	99,87
	16.08.72	2,08	8,80	53,57	21,31	7,66	1,61	2,06	1,21	3,59	99,81
Квирила-устье	18.07.69	0,46	10,40	49,33	13,28	6,08	6,88	2,72	1,80	2,32	92,81
	12.10 69	0,25	10,16	47,96	13,91	6,66	6,32	2,53	2,20	2,48	82,22
	25.01.70	0,51	9,80	49,20	15,20	4,57	5,80	2,40	1,96	2,26	91,19
	16.08.72	0,84	10,54	51,08	15,74	5,41	6,41	2,73	1,80	2,02	95,73
Бзыби-устье	15.08.72	0,07	12,12	52,79	16,54	7,57	4,13	2,55	2,10	2,04	99,89
Келасури-устье	24 10.69	0,22	8,09	51,36	18,39	7,86	6,40	2,75	2,62	2,18	99,65
Кодори-устье	10.08.72	0,29	10,73	52,91	17,00	5,23	5,48	2,00	3,99	2,45	99,76
	28.02.73	0,63	5,60	61,04	10,63	4,92	10,79	3,96	1,08	2,00	100,02
Галидзга-устье	24.10.69	5,39	5,20	48,00	22,80	8,81	4,90	3,73	3,82	2,68	99,84
Ингури-Ханши	8.08.72	0,37	7,48	62,47	14,38	3,65	5,38	1,43	2,88	2,12	99,79
Ингури-Джвари	10.08 72	0 36	5,62	61,37	16,13	4,67	5,53	2 28	2,24	1,94	99,78
Ингури-Рухи	18.07.69	0,16	10,12	54,22	18,08	3,73	6,51	3,11	1,80	2,34	99,91
	24.10.69	0,16	10,48	49,08	18,11	5,91	8,28	3,46	2,32	2,16	99,80
Ингури-устье	24 10.69	0,04	7,37	53,16	20,89	5,67	5,71	2,62	1,60	2,68	99,70
	10.08.72	0,46	7,42	59,00	16,10	5,68	4,82	2,09	2,73	1,84	99,68
Мулхура-Мулахи	8.08.72	0,12	5,06	63,83	13,01	3,17	3,84	1,59	2,45	2,31	99,80
Местначала-Мestia	23.04.70	0,12	9,48	59,15	15,20	5,20	4,54	1,31	2,62	2,18	99,68
	8.08.72	0,16	5,12	62,24	16,52	4,50	3,95	2,68	2,44	2,22	99,67
Долра-Бечо	9.08 72	0,49	7,28	64,57	10,08	5,68	3,84	3,00	2,74	2,63	99,82
	14.08.75	0,57	10,08	66,71	9,60	5,20	2,40	2,15	2,50	1,20	99,84
Чорохи-устье	18. 7.69	0,10	7,60	46,32	20,12	15,19	4,43	2,02	1,63	2,57	99,88
	18. 7.69	0,08	10,82	47,34	15,37	12,36	8,05	1,93	1,57	2,10	99,54
	24 04.70	0,20	7,00	48,92	16,97	11,92	8,76	2,00	2,00	2,18	99,75
	6.08.72	0,20	10,68	47,37	14,37	12,91	6,51	3,07	1,98	3,12	99,82
	26.02.73	0,07	8,41	50,85	20,29	6,79	6,48	2,82	1,74	1,96	99,31
	26.04.73	0,63	9,65	53,52	17,46	12,41	2,23	1,44	1,36	1,68	99,75
	14.11.73	0,17	10,30	48,51	16,65	11,11	5,56	2,98	2,58	2,18	99,87
	16.05.75	1,36	9,45	62,88	9,44	5,96	6,92	2,49	1,53	1,10	99,77
Аджарисцкали-устье	26.02.73	0,17	9,16	55,41	17,16	6,01	4,61	2,89	1,74	2,84	99,82
	26.04.73	0,10	10,08	50,92	20,44	6,50	4,62	2,78	1,70	2,77	99,81

Результаты статистической обработки полученной информации

Параметры	%			Стандартное отклонение (S)	$\frac{S}{X}$ 100%
	мин.	макс.	средний (X)		
Q*	0,01	7,89	0,65	1,28	197,8
ППП	4,76	14,20	9,63	2,08	21,63
SiO ₂	41,47	69,20	55,83	5,95	11,05
Al ₂ O ₃	9,22	24,00	15,48	3,79	23,61
Fe ₂ O ₃	2,60	15,19	5,74	2,27	35,56
CaO	1,61	12,61	6,23	2,47	38,35
MgO	1,17	4,34	2,60	0,73	27,40
Na ₂ O	1,08	3,99	2,33	0,64	29,30
K ₂ O	0,98	3,71	2,25	0,53	22,88

Таблица 3

Зависимость химического состава взвеси от гранулометрического состава (число проб по 5)

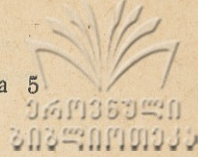
Средний размер частиц, мм	Относительная доля фракции %	%						
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
≥ 0,030	57,4	53,48	13,79	5,71	9,15	2,12	1,36	1,96
0,015	18,7	50,23	16,89	6,39	8,92	2,25	1,24	2,08
0,008	17,7	46,30	21,04	7,12	7,35	2,22	1,26	2,11
≤ 0,004	3,2	43,53	24,41	9,06	7,05	2,47	1,08	2,37

Таблица 4

Зависимость мутности и химического состава взвеси от средней абсолютной высоты бассейна рек (h)

км	Число проб	Мутность мг/л	%						
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
До 1,0	6	70	49,35	17,23	6,54	5,73	2,81	2,12	2,42
1,0—1,5	35	469	51,91	16,92	6,60	6,68	2,75	2,14	2,37
1,5—2,0	41	607	53,08	16,19	6,97	6,64	2,72	2,06	2,33
2,0—2,5	21	310	54,03	15,63	5,99	7,26	2,67	2,30	2,29
2,5—3,0	6	502	63,50	13,55	4,39	4,20	2,02	2,53	2,06
более 3,0	5	3198	67,30	11,74	3,90	3,61	2,00	2,67	1,87
r	—	+0,84	+0,96	-0,99	-0,89	-0,72	-0,89	+0,97	-0,97

Зависимость химического состава взвеси от мутности вод рек



Мутность, мг/л	Число проб	%						
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
До 30	10	49,03	19,65	7,39	6,13	2,77	1,93	2,60
30—50	8	48,51	19,14	8,19	6,29	2,72	2,10	2,65
50—75	11	50,02	17,66	7,34	6,30	2,79	2,17	2,54
75—100	9	50,33	17,99	6,99	6,47	2,83	2,24	2,47
100—150	9	53,98	16,32	6,62	6,22	2,67	2,09	2,28
150—200	11	53,21	16,47	6,68	6,28	2,68	2,13	2,32
200—300	14	53,58	16,03	6,43	7,05	2,58	2,38	2,25
300—500	10	56,47	13,47	5,05	7,40	2,59	2,08	2,17
500—1000	16	56,40	13,56	5,71	6,66	2,59	2,02	2,13
более 1000	16	60,58	13,05	4,92	5,78	2,50	2,52	2,00
r	—	+0,79	-0,64	-0,68	-0,37	-0,73	+0,64	-0,69

Таблица 6

Коэффициенты корреляции между содержаниями макрокомпонентов
во взвеси речных вод (r крит.—0,25)

Пари	r	Пари	r	Пари	r
SiO ₂ —ППП	-0,40	SiO ₂ —MgO	-0,26	Al ₂ O ₃ —CaO	-0,33
SiO ₂ —Al ₂ O ₃	-0,67	SiO ₂ —Na ₂ O	-0,52	Al ₂ O ₃ —K ₂ O	+0,48
SiO ₂ —Fe ₂ O ₃	-0,61	SiO ₂ —K ₂ O	-0,50	Fe ₂ O ₃ —K ₂ O	+0,31
SiO ₂ —CaO	-0,25	Al ₂ O ₃ —Fe ₂ O ₃	+0,46	CaO—MgO	+0,34

ЛИТЕРАТУРА

1. Гиллебранд В. Ф. и др. Практическое руководство по неорганическому анализу М., 1957.
2. Анализ минерального сырья. Ред. Книпович Ю. Н., Морачевский Ю. В., М., 1959.
3. Гордеев В. В. Речной сток в океан и черты его геохимии. М., 1983.
4. Войткевич Г. В. и др. Краткий справочник по геохимии. М., 1977.
5. Волков И. И. В. кн.: Проблемы литологии и геохимии осадочных пород и руд. М., 1975, с. 85.



ბ. სუპატაშვილი, ნ. გოლიაძე, კ. გრიგალაშვილი

**საქართველოს მდინარეების ტიპივან ნატანის მაკროქიმიური
შედგენილობა**

რ ე ზ ი უ მ ე

შესწავლილია ტიპივან ნატანის 114 სინჯის ქიმიური შედგენილობა. დადგენილია მისი დამოკიდებულება წყლის სიმღვრივესთან, ნატანის გრანულომეტრულ შედგენილობასთან, მდინარის აუზის სიმაღლესთან და სხვა. მოცემულია ტიპივან ნატანის ქიმიური შედგენილობის ფორმირების სქემა.

G, SUPATASHVILI, N. GOLIADZE, K. GRIGALASHVILI

**MACROCHEMICAL COMPOSITION OF SUSPENDED COMPOUNDS
OF GEORGIA'S RIVER WATERS**

S u m m a r y

The chemical composition of 114 samples of suspensions of Georgian river waters was studied. The dependence of macrocompound content on water turbidity, granulometric composition of the suspension, and on the altitude of the river basin was established.



УДК 550.42

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ И ФОРМ ЕГО СОДЕРЖАНИЯ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

Г. Д. СУПАТАШВИЛИ, Т. А. КИКАБИДЗЕ, Г. А. МАХАРАДЗЕ

Гидрохимия алюминия изучена слабо. Пока, в основном, накапливается фактическая информация о распределении растворенного и взвешенного алюминия в гидросфере. Заторможение этого важного этапа изучения гидрохимического поведения элемента частично можно объяснить отсутствием надежного метода определения микро и ультрамикроколичеств алюминия в природных водах.

По некоторым данным содержание растворенного алюминия ($Al_{\text{раств.}}$) в атмосферных и поверхностных водах СССР колеблется в пределах $n \cdot 10^0$ п. 10 мг/л (табл. 1). Примерно такое же содержание $Al_{\text{раств.}}$ в поверхностных водах других регионов мира. Более низкие или высокие концентрации алюминия скорее всего являются следствием проявления геохимической аномалии или же допущения аналитических промахов при подготовке проб вод (пренебрежение необходимостью деструкции органических комплексов или же фильтрации проб через плотные мембранные фильтры).

Закономерности регионального и внутригодового распределения растворенного и взвешенного алюминия не выявлены. В литературе мало сведений и о формах миграции алюминия. Считается, что алюминий в водах содержится в коллоидном и закомплексованном виде [8,9]. Неоспоримым является важная роль гумусовых веществ и pH вод в процессах формообразования алюминия [17,18]. Авторы работ [17, 19, 20] считают, что при взаимодействии Al^{3+} с гумусовыми кислотами в зависимости от pH среды и соотношения $C_{Al} : C_{Фк}$ образуются как растворимые, так и нерастворимые комплексы.

Достоверность образования растворимых гуматов и фульватов алюминия не подлежит сомнению. Образование нерастворимых комплексов при значениях pH 4—8 маловероятно. В данном случае видимо происходит соосаждение гумусовых кислот с гидроксидом алюминия.

Содержание $Al_{\text{раств.}}$ в природных водах Грузии определено нами фотометрическим методом с применением хромазуrola C в присутствии поверхностно-активных веществ [21]. Относительное стандартное отклонение

ние определения $0,1-10 \text{ мкг Al}^{3+}$ составляет $0,03-0,12$. Ранее некоторые определения были выполнены с применением алюминона после предварительного выделения алюминия N-бензоилфенилгидроксиламином [22].

По содержанию Al_{рств.} природные воды мало отличаются друг от друга (табл. 2—5). Исключение составляют ледниковые и минеральные воды. Судя по относительному содержанию (% от Σи), наиболее обогащенными алюминием оказались воды атмосферных осадков и ледниковых рек (табл. 5).

Влияние региональных и внутригодовых факторов на абсолютное содержание Al_{рств.} в поверхностных водах отражается слабо (табл. 4 и 6). Причины сравнительной однородности содержания Al_{рств.} в поверхностных водах горных районов следует искать в стабильности основного источника алюминия атмосферных и поверхностных вод (продукты выщелачивания алюмосиликатов полиминерального состава) и в определяющей роли внутренних факторов миграции алюминия. Ввиду ограниченной подвижности алюминия даже при незначительной мутности вод достигается фазовое равновесие. Моделированием природных процессов нами установлено, что за счет выщелачивания взвеси и осадков при pH 7—8 и отсутствия комплексообразователей в воду поступает около 25—30 мкг/л алюминия.

В конкретных условиях концентрацию Al_{рств.} в водах определяют факторы, влияющие на фазовое равновесие (изменение величины pH и концентрации фульвокислот). Действительно, с уменьшением pH вод прослеживается увеличение абсолютного и относительного содержания Al_{рств.} в поверхностных водах (табл. 8). Вероятно низкое значение pH и является основной причиной обогащения атмосферных осадков алюминием (табл. 2) Относительное содержание Al_{рств.} также завышено в водах реки и озера Паравани (табл. 4), которые в повышенных концентрациях содержат фульвокислоты [23].

Содержание Al_{рств.} в речных водах увеличивается с повышением средней абсолютной высоты бассейна (табл. 9). Наличие этой связи нельзя объяснить увеличением мутности речных вод, что обычно наблюдается с повышением высоты бассейна рек. Дело в том, что увеличение содержания твердой фазы в системе не влияет на равновесие. Кроме того, связь между мутностью вод и содержанием Al_{рств.} отсутствует (коэффициент корреляции $r = +0,06$). Вероятнее всего в данном случае решающую роль играют понижение pH вод с высотой бассейна рек (табл. 9) и „свежесть“ продуктов эрозии—взвешенных веществ. Действительно, при последовательном выщелачивании взвеси, содержание Al_{рств.} заметно снижается (рис. 1). Высказанное предположение также подтверждается данными, приведенными в таблице 7. Взвеси, особенно вод рек высокогорных районов (Риони, Терек), поставляют больше Al_{рств.}, чем донные осадки, дольше контактирующие с водой.

По данным, полученным определением Al_{рств.} до и после окислительной деструкции органических веществ, установлено, что от 10 до

59% от общего растворенного алюминия в поверхностных водах Грузии содержится в прочно закомплексованной форме [21, 22].

Расчеты форм содержания алюминия в этих водах подтвердили результаты экспериментов (табл. 10 и 11). В водах рек и озер доминируют гидроксо и гидроксофульватные комплексы. Лишь при пониженных значениях pH (атмосферные осадки) и практическом отсутствии фульвокислот (ледниковые воды) возможно существование других форм алюминия (фторидные, сульфатные и др. комплексы).

подавляющая часть алюминия в поверхностных водах горных районов мигрирует в взвешенной форме. Взвеси рек Грузии содержат от 9,22 до 24,00% Al_2O_3 (среднее содержание 15,48%, число проб 114). С учетом средней мутности вод

рек региона (0,65 г/л) получается, что среднее содержание $Al_{пзв.}$ равно 53,2 мг/л, а показатель коэффициента обогащения $PK=3,16$ [24].

Вопросы генезиса и трансформации взвешенных веществ в водоемах сложны и далеко не изучены. Поэтому корреляционные связи между содержанием макрокомпонентов не всегда четки. Количественная характеристика зависимости содержания Al_2O_3 во взвеси от других параметров дается в таблице 12.

Во взвеси и донных отложениях водоемов преобладающая часть алюминия представлена силикатной (неподвижной) формой (табл. 8). Доля сорбированных, тем более водорастворимых форм, незначительна, однако они и определяют концентрацию $Al_{раств.}$ в поверхностных водах.

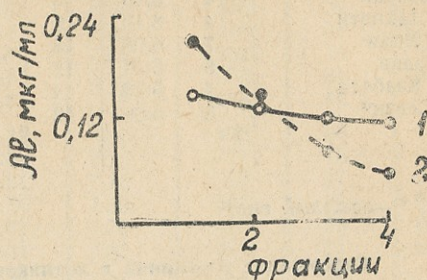


Рис. 1. Изменение концентрации $Al_{раств.}$ при последовательном выщелачивании взвеси 1—взвеси р. Куры, 2—взвеси р. Терек (твердая фаза 1 г, H_2O 50 мл, контакт по 7 суток).

Таблица 1
Содержание $Al_{раств.}$ в природных водах

Объекты	Район	Число проб	Al мкг/л			Литература
			мин.	макс.	средн.	
Атмосферные осадки	Отказненского вод.-ща СССР	20	2,3	44,0	17,6	1
	Над океаном	—	4,7	84,0	11,0	2,3
	Белорусская ССР	16	0,2	2,7	1,1	2,4
Реки	Литовская ССР	—	0,0	89,5	—	5,6
	Ленинградская обл.-ть СССР	600	0,1	300	15,0	7
	Север СССР, тундра	—	37,1	424	110	8
	Северо-запад Сибири	16	2,2	400	43,1	9
Водохранилища	—	—	—	—	50,0	10
	Басейн р. Волги	99	0,4	80	18,2	11
	Северный Кавказ	—	0,8	70	20,8	12,13
Озера	Байкал с притоками	—	0,0	47	8,1	14,15
	Ленинградская обл.	—	10,6	26,5	21,2	8
	Север СССР, тундра	—	5,0	212	31,3	8
Болота	Северо-запад Сибири	127	50	1800	225	16
	Подземные	3522	225	324	269	16

Таблица 2

Содержание алюминия в атмосферных осадках

Пункты	Число проб	рН	Alмкг/л					Al, % от $\Sigma_{ii} \cdot 10^3$
			мин.	макс.	средн.	дожди	снег	
г. Тбилиси	14	5,16	10	60	31	30	32	0,16
пос. Цхнети	4	6,10	8	49	26	—	26	0,10
пос. Хони	7	6,00	18	44	35	35	34	0,23
с. Урави	8	6,21	12	36	28	31	26	0,23
пос. Казбеги	4	5,28	4	19	38	25	—	0,14
оз. Севан*	6	6,66	42	70	49	—	49	0,22

*—лежалый снег

Таблица 3

Содержание алюминия в ледниковых реках (ледник Буба, Верхняя Рача, лето 1985 г)

Ледниковые воды	Высота, км	Al		Ледниковые реки	Высота, км	Al	
		мкг/л	% от Σ_{ii}			мкг/л	% от Σ_{ii}
Снежник	3,1	15	0,03	Река у грота*	2,8	34	0,21
Лед	2,9	6	0,13	Река у грота**	2,8	30	0,14
Лед	3,0	6	0,13	Река, 20,7*	2,7	54	0,19
Лед	3,2	8	0,15	Река, 20,7**	2,7	46	0,19
Ледн. ручьи	2,9	16	0,11	Река, 26,8*	2,7	60	0,18
Ледн. ручьи	3,0	10	0,08	Река, 26,8**	2,7	38	0,17
Ледн. ручьи	3,2	8	0,07	р. Девлораки 25,5,75	1,7	48	0,08

*—минимальный уровень, **—максимальный уровень

Таблица 4

Содержание алюминия в поверхностных водах Грузии

Водоем-пункт	Дата	рН	Σ_{ii} , мг/л.	Al	
				мкг/л	% от Σ_{ii}
1	2	3	4	5	6
р. Кура (Вардзия)	5.07.80	8,60	257	15	0,006
	12.10.80	7,40	238	33	0,014
р. Кура (Ахалдаба)	19.02.70	7,84	229	45	0,020
	12.04.70	8,20	154	37	0,024
р. Кура (Мцхета)	6.07.80	8,05	254	49	0,019
	12.01.81	8,10	238	15	0,006
р. Кура (Мцхета)	29.03.81	7,75	209	23	0,011
	10.05.81	7,60	169	36	0,021
р. Кура (Тбилиси)	24.08.81	7,50	236	67	0,028
	12.10.81	7,20	267	14	0,005
р. Кура (Тбилиси)	29.08.75	7,60	352	24	0,007
	25.12.80	8,50	285	23	0,008
р. Кура (Тбилиси)	13.06.81	7,70	228	22	0,010
	30.08.81	7,70	273	21	0,008
р. Кура (Шыхлы)	25.12.80	8,03	308	38	0,012
р. Паравани (исток)	25.12.80	7,42	552	68	0,012
	19.08.80	7,55	729	59	0,008
оз. Паравани	23.08.81	7,90	126	25	0,020
	5.08.83	6,90	87	58	0,067
оз. Паравани	7.05.30	7,80	69	26	0,038
	9.08.83	6,84	57	36	0,063

Таблица 4 (продолжение)

1	2	3	4	5	
р. Арагви (устье)	29.08.75	7,80	274	22	0,008
	25.12.80	8,00	410	79	0,019
	13.06.81	8,00	215	51	0,024
	30.08.81	7,65	252	14	0,006
р. Арагви (Пасанаури)	30.09.81	8,10	258	31	0,012
	16.08.81	7,75	238	44	0,018
р. Вере (устье)	10-01.81	7,60	872	30	0,003
	4.09.81	7,90	775	15	0,002
	28.10.81	7,75	763	27	0,004
р. Храми (устье)	25.12.80	7,80	507	15	0,003
	19.08.81	7,70	417	28	0,007
р. Иори (Сиони)	28.07.81	7,85	217	27	0,012
Сионское вод.-ще	25.12.80	8,05	200	26	0,013
Самгорское вод.-ще	25.12.80	8,20	328	39	0,012
	13.06.81	7,80	305	21	0,007
р. Алазани (Телави)	25.07.69	7,70	508	50	0,010
	19.05.70	8,35	218	19	0,009
	25.07.75	7,32	356	30	0,008
	25.03.80	8,05	236	40	0,017
	25.01.81	7,55	335	36	0,011
	21.03.81	7,85	341	42	0,012
	19.08.81	7,50	249	33	0,013
	10.10.81	7,95	380	23	0,006
	22.07.81	7,38	278	29	0,010
р. Терек (Трусо)					
р. Терек (Ларси)	21.07.81	6,65	200	60	0,030
р. Мна (устье)	22.07.81	6,95	133	52	0,039
р. Баидара (устье)	22.07.81	7,50	214	24	0,011
	26.07.81	7,65	190	37	0,019
р. Сно (устье)	22.07.81	7,15	169	35	0,021
р. Гвелети (устье)	21.07.81	7,50	149	24	0,016
р. Тетрас (устье)	21.07.81	6,68	59	51	0,086
р. Девдораки (устье)	21.08.81	7,76	60	48	0,080
р. Местначала (устье)	13.08.75	7,12	34	45	0,132
р. Чанчахи (устье)	8.08.75	7,64	146	46	0,032
Р. Буба (Шови)	6.08.75	7,56	148	64	0,043
р. Риони (Цеси)	23.08.81	8,25	163	20	0,013
	22.10.82	8,15	195	25	0,013
	27.03.83	8,14	188	26	0,014
	1.05.75	8,15	186	50	0,027
	30.10.77	8,20	216	52	0,024
	10.02.80	7,85	257	41	0,016
	10.06.80	8,15	240	49	0,020
	10.01.81	8,23	250	34	0,014
	29.03.81	7,80	242	28	0,012
	9.05.81	8,00	189	27	0,014
	23.08.81	7,86	206	30	0,015
	15.10.81	7,30	218	36	0,017
	15.10.82	7,90	219	49	0,022
	25.08.83	7,85	239	61	0,044
р. Цх. Цкали (устье)	22.04.70	2,95	178	20	0,011
	10.01.81	8,18	270	15	0,006
	5.03.81	8,20	194	28	0,014
р. Чорохи (Эрге)	8.05.81	7,90	220	33	0,015
р. Бзыбь (устье)	22.06.75	7,42	131	35	0,027

Содержание Al₂O₃ в природных водах Грузии

Таблица 5

Воды	Число проб	Al, мкг/л			Al, % от Σи
		мин.	макс.	средн.	
Атмосферные осадки	43	8	60	29	0,172
Ледниковые воды	7	6	16	10	0,101
Ледниковые реки	7	30	60	44	0,168
Реки	69	14	79	37	0,027
Водохранилища	3	21	39	29	0,011
Озера	3	26	58	40	0,056
Минеральные воды*	21	1,2	10,5	3,8	0,152

*—в мг/л—ах

Внутригодовое распределение Al₂O₃ в поверхностных водах

Таблица 6

Времена года	Число проб	Al		Времена года	Число проб	Al	
		мкг/л	% от Σи			мкг/л	% от Σи
Весна	14	31	0,017	Осень	10	31	0,010
Лето	38	39	0,027	Зима	13	38	0,011

Формы содержания алюминия во взвеси и донных отложениях водоемов (% от общего содержания алюминия)

Таблица 7

Река-пункт	Твердая фаза	Al общ. мг/г	Водорас-творимая	Сорбиرو-ванная	Легко-подвижная	Трудно подвижная	Сили-катная
р. Кура (Михета)	Осадки	140	0,0011	0,9	5,0	7,5	86,6
р. Риони (Гумати)	Осадки	145	0,0006	0,8	4,8	9,7	84,7
р. Терек (Ларси)	Осадки	100	0,0019	0,6	4,4	9,7	85,3
р. Кура (Михета)	Взвесь	95	0,0041	0,9	5,3	11,9	81,9
р. Риони (Гумати)	Взвесь	120	0,0039	0,9	4,4	6,4	88,3
р. Арагви (устье)	Взвесь	115	0,0031	0,8	6,1	4,4	88,7
р. Терек (Ларси)	Взвесь	90	0,0058	0,2	3,0	7,2	89,6

Зависимость содержания Al₂O₃ от pH вод

Таблица 8

pH	Число проб	Al	
		мкг/л	% от Σи
до 7,00	5	51	0,052
от 7,00 до 7,50	13	36	0,024
от 7,50 до 7,75	16	35	0,027
от 7,75 до 8,00	21	35	0,019
от 8,00 до 8,25	17	34	0,015
от 8,25 до 8,50	2	21	0,008
более 8,50	1	15	0,006

Зависимость содержания Al_3 раств от средней абсолютной
высоты бассейна рек

Высота, км	Число проб	рН	Al	
			мкг/л	% от Σu
до 1,5	25	7,79	32	0,009
от 1,5 до 2,5	29	7,89	36	0,018
от 2,5 до 3,0	10	7,64	35	0,028
от 2,5 до 3,0	8	7,29	44	0,046
от 3,0 до 3,5	3	7,36	43	0,043
более 3,5*	7	6,90	44	0,168

*—ледниковые реки

Таблица 10

Формы содержания Al_3 раств в поверхностных водах (% от $KAl_{общ}$)

Воды	$Al(OH)_0$	$Al(OH)_3$ ФК	Воды	$Al(OH)_3$	$Al(OH)_3$ ФК
р. Кура (Минадзе)	0,0	100,0	р. Москва (исток)	0,0	100,0
р. Кура (Мцхета)	47,4	52,3	Сионское вод.-ще	75,2	24,8
р. Кура (Шыхлы)	81,2	18,8	оз. Паравани	24,3	75,7
р. Арагви (устье)	94,5	5,5	оз. Севан	78,4	21,6
р. Риони (Гумати)	87,1	12,9	оз. Лиси	85,1	14,9
реки Грузии	73,8	26,2			

Таблица 11

Формы содержания Al_3 раств в атмосферных и ледниковых водах
(% от $Al_{общ}$)

Воды	Al^{3+}	$AlSO_4^+$	AlF^{2+}	$AlOH^{2+}$	$Al(OH)_2^+$	$Al(OH)_3^0$	$AlФК$
Атмосферные (горы)	5,1	1,4	2,6	25,6	38,3	19,1	8,0
Атмосферные (Тбилиси)	17,1	11,1	17,1	10,3	1,7	0,0	42,7
Ледниковые	1,4	0,0	2,7	13,7	41,1	41,1	0,0
Ледниковых рек	0,1	0,0	0,2	2,4	21,9	75,4	0,0

Таблица 12

Коэффициенты корреляции между содержанием Al_2O_3 во взвеси и ее
химическим составом (число проб 114)

Параметр	r	Параметр	r	Параметр	r
Мутность вод	-0,32	Fe_2O_3	+0,46	Na_2O	-0,15
SiO_2	-0,67	CaO	-0,33	K_2O	+0,48



1. Г. С. Коновалов, Т. У. Колесникова. Гидрохим. материалы, 1969, т. 49, 74—79.
2. Э. П. Маханько, Р. И. Первунина, Т. Н. Жигаловская. В кн. Физические аспекты загрязнения атмосферы. Вильнюс, 1956, 119—125.
3. V. M. Dgozdova, E. P. Makhonko. J. Geoph. Res., 1970, v. 75, 3600—3612.
4. Т. Н. Жигаловская. Тр. ИЭМ. 1974, вып. 2 (41), 3—183.
5. К. И. Лукашев. В кн.: Гидрогеохимические провинции покровных отложений БССР. Минск, 1969, 299—338.
6. В. А. Кузнецов, Л. М. Форменко, В. В. Довнар. Докл. АН БССР 1981, т. 25, № 7, 645—648.
7. К. С. Вилигур. Гидрохим. материалы, 1978, т. 71, 21—25.
8. О. Ф. Сафонова, В. А. Иванова. Тр. ВСЕГЕИ, нов. серия, 1976, т. 209-118—121.
9. В. Я. Еременко. Спектрографическое определение микроэлементов в природных водах. Л., 1969, 109 с.
10. В. В. Гордеев. Докл. АН СССР, 1981 т. 261, № 5, 1227—1230.
11. Г. С. Коновалов, А. А. Иванова, С. В. Шульмина, Н. И. Каталевский. Гидрохим. материалы, 1965, т. 40, 109—113.
12. В. Г. Дацко, В. Н. Краснов. Гидрохим. материалы, 1965, т. 40, 99—108.
13. Г. С. Коновалов, Т. Х. Колесникова. Гидрохим. материалы, 1969, т. 49, 106—110.
14. К. К. Вотинцев. Тр. Байкальской лимнолог. станции, 1961, т. 20.
15. Е. В. Хицкая. В кн.: Вопросы формирования природных вод в условиях антропогенного воздействия. Л., 1981, 157—160.
16. С. Л. Шварцев. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. М., 1978, 287 с.
17. Л. А. Матвеева. В кн.: Проблемы осадочной геологии декабря. М., 1981 106—114.
18. C. S. Sropan, C. L. Schofield. Science, 1979, v. 204. № 4390, 304—306.
19. Л. А. Матвеева, Е. И. Соколова, З. С. Рождественская. Экспериментальное изучение выноса алюминия в зоне гипергенеза. М., 1975, 167 с.
20. В. Кгібек. Acta Univ. Carolinae. Geologia. 1979, N 3—4, 133—148.
21. А. А. Немодрук, Г. В. Супаташвили, Н. Г. Аревадзе, Т. А. Кикабидзе. Журн. аналит. химии, 1982, т. 27, вып. 6, 1028—1032.
22. К. И. Григалашвили, Г. Д. Супаташвили. В кн.: Анализ морских осадков. м., 1980, 151—156.
23. Г. А. Махарадзе, Г. Д. Супаташвили, Г. М. Варшал. Сообщ. АН Груз. ССР, 1979, т. 96, № 2, 385—388.
24. Г. Д. Супаташвили, Н. С. Голиадзе. Сообщ. АН Груз. ССР, 1984, т. 113 № 3, 573—576.

ბ. სუპატაშვილი, თ. კიკაბიძე, ბ. მახარაძე

აღწერილობითი მუშაუბის ალუმინისა და მისი შემცველობის ფორმების განაწილების
ამოკვლევა

რეზიუმე

ალუმინის საშუალო შემცველობა ატმოსფერულ, მყინვარულ, ზედაპირულ და მინერალურ წყლებში შესაბამისად 29, 10, 38 და 3800 მკგ/ლ შეადგენს. მდინარეების წყლებში შეტივინარებულ მდგომარეობაშია 53,2 მგ/ლ ალუ-

მინი. დადგენილია, რომ ფულვომჟავების კონცენტრაციისა და მდინარის აუ-
ზის სიმაღლის გაზრდით, აგრეთვე pH შემცირებით წყლებში გახსნილი ალუმინის
მინის შემცველობა იზრდება. წყლებში გახსნილი ალუმინი ძირითადად
მოდგენილია ჰიდროქსო-და ჰიდროქსოფულვო კომპლექსების სახით.

G. SUPATASHVILI, T. KIKABIDZE, G. MAKHARADZE

INVESTIGATION OF THE DISTRIBUTION OF ALUMINIUM AND THE FORMS OF ITS CONTENT IN NATURAL WATERS

S u m m a r y

The average content of aluminium in atmospheric, glacial, surface, and mineral waters totals 29, 10, 38 and 3800 mkg/l respectively. The content of soluble aluminium depends on the value of pH and fulvoacid concentration. The main form of aluminium content is hydroxo- and-hydroxofulvates

МАКРОХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКОВ АЛАЗАНСКОЙ ДОЛИНЫ

Л. Ш. АБЕСАДАШВИЛИ, Г. Д. СУПАТАШВИЛИ,
А. И. КАРЦИВАДЗЕ

Информация, полученная изучением химического состава атмосферных осадков, необходима для решения узловых вопросов геохимии, гидрохимии, агрохимии окружающей среды и др. Несмотря на большие успехи, достигнутые в этой области знания, в гидрохимии атмосферных осадков ещё остаются существенные пробелы: скудна информация о химическом составе осадков горных и высокогорных районов, слабо изучено влияние орографических и метеорологических факторов, мало данных о вариации химического состава атмосферных осадков для длительных периодов времени и др.

В 1964—1980 гг. нами изучен химический состав атмосферных осадков Алазанской долины и близлежащих районов восточной Грузии. Исследуемый регион имеет своеобразную орографию, способствующую образованию мощных восходящих потоков и обострению атмосферных процессов. В этом регионе проводятся основные работы по активному воздействию на облака с целью борьбы с градом.

К сожалению, химия атмосферных осадков Алазанской долины по сравнению с другими районами Грузии была изучена слабо [1]. Этим и было обусловлено проведение упомянутого выше исследования. Оно показало, что атмосферные осадки Алазанской долины и близлежащих районов относятся к слабокислым, сульфатным или сульфатно-гидрокарбонатным водам, группе кальция (табл. 1). Средние величины суммы главных ионов (Σ_u) в отдельных пунктах колеблются в пределах 8,8—21,6 мг.л.⁻¹. В индивидуальных пробах размах варьирования концентрации главных ионов и биогенных веществ достигает значительных величин (табл. 2). Мышкетное исследование химического состава атмосферных осадков в с. Руиспири показало, что среднегодовое содержание главных ионов (Σ_u) заметно отличается (табл. 3).

В отличие от атмосферных осадков других районов Грузии, в осадках Алазанской долины повышено содержание сульфатов (табл. 1 и 2). Нет оснований этот факт приписать действию антропогенных факторов.

Дело в том, что почвы района исследования обогащены гипсом [2], а сухость климата и интенсивность сельскохозяйственных работ создают благоприятные условия для образования и транспортировки терригенных аэрозолей в атмосферу. Этими же факторами обусловлено повышенное содержание ионов кальция и нитрата в атмосферных осадках Алазанской долины (мощным терригенным источником нитратов стали азотосодержащие удобрения).

В таблице (4—6) приводятся данные о суточном и сезонном ходе химического состава атмосферных осадков. В теплое время суток и года совокупность метеорологических параметров более благоприятна для образования восходящих потоков, которые очевидно способствуют транспортировке терригенных и антропогенных аэрозолей, что приводит к увеличению концентрации главных ионов и биогенных веществ по сравнению с осадками, выпавшими в ночные часы и в холодный период года.

Анализ полученных данных позволяет оценить зависимость Σ_u атмосферных осадков от высоты места взятия проб над уровнем моря. Как видно из этой таблицы 1 и 4, в интервале от 300 до 1000 м над уровнем моря указанная величина, как правило, закономерно убывает (рис. 1). Причиной этого может быть рост суммы осадков с высотой, уменьшения засоления почв и антропогенной нагрузки окружающей среды.

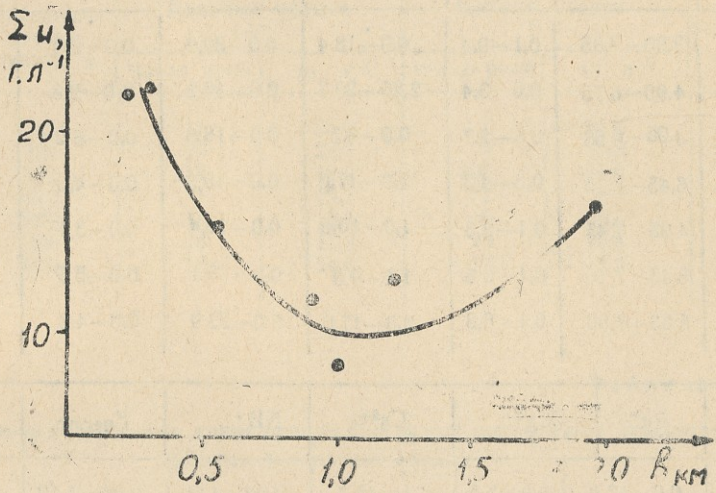


Рис. 1. Зависимость величин Σ_u атмосферных осадков от абсолютных высот пунктов.

Выше 1000 метров отмечается обратная картина— Σ_u атмосферных осадков значительно возрастает. Эффект возрастания концентрации основных ионов с высотой над уровнем моря ранее был показан [1]. Объяснение этого, на первый взгляд парадоксального эффекта, детально было рассмотрено в вышеуказанной работе.

Средний химический состав атмосферных осадков Алазанской долины

Пункт	Число проб	рН	мг. л ⁻¹							Индекс вод	Биогенные вещества, мг. л ⁻¹			
			Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Σи		NH ₄ ⁺	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻
Руиспири	321	6,80	1,1	3,9	5,8	1,3	0,6	2,3	15,0	CS ₁₁ ^{Ca}	0,31	0,01	1,30	0,09
Энисели	18	5,86	1,5	7,3	5,2	1,6	0,9	4,8	21,3	S ₁₁ ^{Ca}	0,05	0,05	4,48	0,09
Сабуэ	14	6,14	1,7	4,5	8,4	1,7	0,8	4,5	21,6	C ₁₁ ^{Ca}	0,04	0,04	2,25	0,15
Кандаура	23	6,59	1,3	4,4	3,4	1,0	0,5	2,3	12,9	S ₁₁ ^{Ca}	0,42	0,04	1,57	0,12
Ведзеби	34	6,12	0,7	3,2	2,2	0,7	0,4	1,4	8,6	S ₁₁ ^{Ca}	0,11	0,02	0,53	0,12
Ахсабари	28	6,31	1,1	4,0	5,5	1,3	0,1	2,2	14,2	CS ₁₁ ^{Ca}	0,12	0,05	1,34	0,12
Циви	62	6,31	1,1	3,7	6,5	1,4	0,7	2,7	16,1	C ₁₁ ^{Ca}	0,22	0,03	1,38	0,09
Алазанская долина	500	6,32	1,1	4,0	5,0	1,3	0,7	2,6	15,0	S ₁₁ ^{Ca}	0,26	0,03	1,58	0,12
Грузинская ССР [1]	768	5,40	1,1	3,2	5,9	1,5	0,5	1,7	13,9	C ₁₁ ^{Ca}	0,49	0,01	0,48	0,09

Таблица 2

Экстремальные величины рН и содержания химических компонентов (мг/л) в атмосферных осадках Алазанской долины

Пункты	рН	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻
Руиспири	3,90—7,85	0,1—9,4	0,0—18,4	0,0—30,9	0,0—9,3	0,00—1,53
Энисели	4,90—6,75	0,6—3,4	2,26—20,3	0,0—46,2	0,0—9,3	0,00—0,34
Сабуэ	4,96—6,63	0,8—2,7	0,0—8,5	0,0—18,6	0,0—6,2	0,00—0,40
Кандаура	6,45—7,15	0,3—4,3	2,2—17,0	0,0—18,3	0,0—4,0	0,00—0,25
Ведзеби	4,95—7,45	0,1—2,3	1,0—10,5	0,0—13,4	0,0—3,1	0,00—0,05
Ахсабари	5,45—7,10	0,1—3,6	1,4—9,0	0,0—23,1	0,0—5,5	0,00—0,27
Циви	5,05—7,60	0,1—6,3	0,0—17,0	0,0—22,9	0,0—4,8	0,00—0,34

Пункты	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	NH ₄ ⁺	P _{неорг.}	Σи
Руиспири	0,0—17,9	0,0—3,5	0,1—15,7	0,00—4,56	0,00—1,19	1,2—69,0
Энисели	0,5—4,9	0,0—1,4	0,7—18,9	0,00—0,27	0,01—0,06	5,1—94,8
Сабуэ	0,2—2,1	0,4—1,6	1,6—6,8	0,00—0,27	0,01—0,05	8,2—32,0
Кандаура	0,2—4,7	0,2—1,7	0,7—10,3	0,00—0,90	0,00—0,09	4,6—43,9
Ведзеби	0,0—4,3	0,1—0,9	0,3—5,9	0,00—0,54	0,00—0,08	2,1—25,3
Ахсабари	0,1—5,6	0,2—2,6	0,6—5,3	0,00—0,54	0,00—0,07	4,1—39,8
Циви	0,0—8,2	0,1—2,3	0,2—13,0	0,00—1,26	0,00—0,06	2,1—62,1

Химический состав атмосферных осадков с. Руиспири



Год	число	рН	мг/л ⁻¹							Индекс вод
			Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Σ _и	
1965	13	6,37	0,6	4,1	7,3	2,3	0,4	1,9	16,6	С ₁₁ ^{Ca}
1966	27	6,40	0,8	3,2	5,4	0,8	0,4	2,6	13,2	С ₁₁ ^{Ca}
1967	42	6,41	1,3	3,7	5,3	0,6	0,7	2,2	13,9	С ₁₁ ^{Ca} _{1r}
1968	57	6,01	1,2	6,2	3,1	3,0	0,5	1,4	15,4	С ₁₁ ^{Na}
1969	47	6,59	1,0	5,4	3,7	0,4	0,6	2,9	14,0	С ₁₁ ^{Ca}
1970	50	6,46	0,6	6,3	8,2	1,4	0,8	3,2	20,5	С ₁₁ ^{Ca}
1971	36	6,02	1,3	4,7	10,3	2,9	0,9	3,1	23,2	С ₁₁ ^{Ca}
1972	9	6,31	1,7	1,4	2,3	0,7	0,3	1,1	7,5	С ₁₁ ^C
1975	3	5,65	1,7	1,7	8,2	0,9	0,7	2,2	15,4	С ₁₁ ^{Ca}
1976	29	6,19	1,6	2,6	5,6	0,7	0,8	2,0	13,3	С ₁₁ ^{Ca}
1977	24	6,57	0,7	3,8	2,9	0,8	0,6	1,2	10,0	С ₁₁ ^{Ca} _{1r}
1978	8	6,45	0,5	3,3	3,1	0,5	0,6	1,1	9,1	С ₁₁ ^{Ca}
Среднее Много- летнее	364	6,25	1,0	3,8	5,1	1,2	0,6	2,0	13,7	С ₁₁ ^C

Таблица 4

Внутрисуточное изменение величин Σ_и атмосферных осадков Алазанской долины

Пункт	Абсолютная высота пункта, м	Дневные осадки (А)		Ночные осадки Б		А : В
		Число проб	мг. л ⁻¹	Число проб	мг. л ⁻¹	
Энисели	300	11	25,0	7	21,6	1,16
Сабуэ	400	10	23,4	4	13,8	1,67
Руиспири	560	218	18,2	103	11,8	1,54
Кандаура	900	11	19,1	12	8,1	2,36
Ведзеби	1000	18	12,5	16	5,8	2,16
Ахсабари	1200	18	17,3	10	10,8	1,60
Циви	1800	25	24,6	17	13,3	1,85

Таблица 5

Внутрисуточное изменение концентрации биогенных компонентов атмосферных осадков Алазанской долины

Пункт	Дневные осадки (А)			Ночные осадки (Б)			А : Б				
	Число проб	мг. л ⁻¹		Число проб	мг. л ⁻¹		NH ₄ ⁺	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻		
		NH ₄ ⁺	NO ₂ ⁻		NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺				NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻
Руиспири	132	0,50	0,03	1,54	73	0,44	0,03	1,04	1,00	1,13	1,48
Энисели	9	0,06	0,10	5,20	9	0,06	0,09	3,75	1,00	1,11	1,39
Сабуэ	6	0,06	0,07	3,66	8	0,02	0,01	1,73	3,00	7,00	2,12
Кандаура	11	0,34	0,04	2,05	12	0,42	0,04	1,15	0,81	1,00	1,78
Ведзеби	13	0,22	0,02	0,66	21	0,20	0,03	0,27	1,10	0,70	2,44
Ахсабари	16	0,16	0,06	1,51	12	0,06	0,05	1,12	2,66	1,20	1,35
Циви	22	0,21	0,04	1,08	14	0,22	0,01	0,09	0,95	4,00	12,0

Внутригодовое изменение химического состава атмосферных осадков Алазанской долины

Вре- мена года	Число проб	pH	мг. л ⁻¹							Ин- декс вод	мг. л ⁻¹	
			Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Σ _и		NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻
Весна	119	6,48	1,0	5,9	2,0	0,7	0,6	2,2	12,4	SCa _I	0,55	1,58
Лето	251	6,20	1,4	5,6	3,8	1,2	0,9	2,6	15,5	S _{II} Ca _I	0,58	2,76
Осень	109	6,77	0,8	5,2	2,0	0,4	0,4	2,1	10,9	S _I Ca _I	0,82	1,99
Зима	20	6,90	0,7	2,6	2,6	0,5	0,3	1,4	8,1	S _{II} Ca _I	0,00	0,64

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Д. Супаташвили. Тр. ин-та океанологии АН СССР, 1973, т. 63, с. 72—91
2. С а б а ш в и л и М. Почвы Грузинской ССР, Тбилиси, „Мецниереба“, 1965.

ლ. აბესალაშვილი, გ. სუპატაშვილი, ა. კარცივაძე

ალაზნის ველის ატმოსფერული ნალექების მაკროქიმიური შემადგენლობა

რ ე ზ ი უ მ ე

1964—1980 წლებში მიღებული მონაცემებით ალაზნის ველის ატმოსფერული ნალექები მიეკუთვნებიან მცირედ მინერალიზებულ, სუსტმჟავა, სულფატურ ან სულფატურ-კარბონატულ წყლებს. მათი მინერალიზაცია მაქსიმალურია დღისით და წლის თბილ პერიოდში. სინჯის ალების პუნქტების აბსოლუტური სიმაღლის გაზრდით ნალექების მინერალიზაცია ჯერ კლებულობს, შემდეგ კი იზრდება. მრავალწლიანი დაკვირვების შედეგად დადგენილია, რომ მეტეოროლოგიური ფაქტორების გავლენით ნალექების ქიმიური შედგენილობა და საშუალოწლიური მინერალიზაცია საკმაოდ ზღვრებში იცვლება.

L. ABESALASHVILI, G. SUPATASHVILI, A. KARTSIVADZE

MACROCHEMICAL COMPOSITION OF THE ATMOSPHERIC PRECIPITATION OVER THE ALAZANI VALLEY

Summary

According to the data obtained in 1964-1980 (over 500 samples) the precipitation of the Alazani valley belongs to weakly mineralized (8.6—2.6 mg/l), weakly acid, sulphate or sulphate-hydrocarbonate waters.

УДК 550.42

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРА В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ ГРУЗИИ

Г. Д. СУПАТАШВИЛИ, В. А. КУЛУМБЕГАНШВИЛИ
Л. Г. ИВАНИШВИЛИ, Г. Я. ТОДРАДЗЕ

Фтор относится к числу наиболее изученных микроэлементов в гидросфере. Повышенный интерес к фтору объясняется химическими и геохимическими особенностями элемента и ярко выраженным физиологическим действием питьевых вод, содержащих фториды в малых или повышенных концентрациях.

Склонность к участию в сорбционных и биохимических процессах, протекающих в водоемах, у фторидов выражена слабо [1,2]. Этим можно объяснить стабильность содержания фторидов в водоемах [1,3]. В речных и озерных водах СССР содержание фторидов обычно колеблется в пределах 0,1—0,8 мг/л [1,3—13] и лишь в засушливых районах повышается до n мг/л [5,14]. Установлено, что содержание фторидов в речных водах зависит от расхода воды [1, 4, 5, 10, 13] и увеличивается по течению рек [8].

Распределение фторидов во взвеси водоемов практически не изучено. В донных отложениях пресных водоемов его содержание составляет 0,007—0,18% [2,13]. Возможной причиной накопления фторидов в осадках считается соосаждение с CaCO_3 [5].

Источником растворенного фтора в речных водах являются атмосферные осадки [8,15], содержащие 0,05—0,34 мг/л F [1, 8, 15, 16], подземные воды [8, 11] и антропогенные продукты, в том числе фосфорсодержащие удобрения [9, 11, 12, 17]. Однако основное количество фторидов в речные воды поступает в результате выщелачивания почв и пород [1, 9, 12, 13, 15]. В модельных суспензиях, приготовленных из пород, содержание фторидов достигает 1—2 и более мг/л [15]. Выносу фтора из фторсодержащих пород и минералов, в первую очередь из флюорита, способствуют кислая и щелочная среда [2, 13, 15, 18, 19], наличие CO_2 и органических кислот [15, 20], а также содержание Na^+ , HCO_3^- , CO_3^{2-} и SO_4^{2-} в растворе [13, 15, 17, 18]. При высоких концентрациях Ca^{2+} в природных водах и вытяжках содержание фторидов снижается [13, 15, 18], и связь

$\text{Ca}^{2+}-\text{F}^-$ носит обратный характер [15, 19]. С увеличением содержания других макрокомпонентов и величины $\Sigma_{\text{иГ}}$ содержание фторидов в водах повышается [5, 10, 11, 15, 17—20].

Распределение фторидов в поверхностных водах Грузии изучено слабо. Данные, приведенные в работах Я. П. Мосешвили и М. Н. Угулава [21], Г. С. Коновалова и др. [3] являются ценным материалом, однако явно недостаточны для выявления гидрохимических особенностей фтора в водах горных регионов. Содержание фторидов в атмосферных и ледниковых водах, а также во взвеси и осадках водоемов Грузии вообще не изучалось.

Основная часть фактической информации была получена нами в 1975—1976 и 1980—1981 гг. Дополнительным материалом служили данные, полученные нами в 1972 г. изучением распределения фторидов в водах р. Арагви и ее притоков [22]. Содержание растворенного фтора определено фотометрическим методом, а взвешенного—с применением ионселективных электродов [23—25].

Распределение растворенного фтора в природных водах Грузии. Интервал содержания фторидов в атмосферных осадках Грузии широк (табл. 1). Среднемаксимальное содержание F^- —36 мкг/л обнаружено в осадках г. Тбилиси, а минимальное—11 мкг/л, в сельской местности. По относительному содержанию фторидов (% от $\Sigma_{\text{и}}$) атмосферные осадки наиболее обогащены фтором.

Региональное распределение фторидов в водоемах Грузии, особенно в градиентах средних абсолютных высот бассейнов рек, неравномерное. Низким содержанием F^- выделяются ледниковые воды высокогорных районов (табл. 1 и 2). Максимальное содержание фтора найдено в водах рек техноурбанизированных районов. Увеличение фтороносности этих водоемов нельзя объяснить только общим соленакоплением, т. к. наряду с абсолютным содержанием в водах резко увеличено и относительное содержание фторидов (табл. 1).

В целом, по сравнению с другими регионами СССР, содержание фторидов в речных водах Грузии низкое. Аналогичный вывод можно сделать и по данным работ [3, 21]. Причины дефицита фторидов в поверхностных водах Грузии заключаются в его низком содержании в атмосферных и грунтовых водах (табл. 1), а также в повышенной карбонатности почв и пород региона, которые способны фиксировать фториды из растворов [17].

Общность источников и механизма поступления фторидов и главных ионов в природные воды обуславливает тесную прямую связь между ними (табл. 3). Этому должна способствовать инертность фторидов в процессах фазового перераспределения микроэлементов в водоемах. Особо высокий уровень связи содержания фторидов наблюдается с концентрациями $\text{Mg}^{2+}+\text{Ca}^{2+}+\text{SO}_4^{2-}$, а связь $\Sigma_{\text{и}}-\text{F}^-$ носит почти функциональный характер. Коэффициент корреляции связки $\Sigma_{\text{и}}-\text{F}^-$, рассчитанный без предварительной группировки данных, также высок ($r=+0,80$). По характеру и тесноте связи $\Sigma_{\text{и}}-\text{F}^-$ подземные воды не отличаются от речных вод ($r=+0,97$).



Из-за органической растворимости флюорита ($ПР = 4 \cdot 10^{-11}$ [26]), фторосодержание природных вод должна лимитироваться содержанием кальция. Поэтому прямая связь $Ca^{2+}-F^-$ кажется формальной (табл. 3). Расчеты с учетом концентрации фторидов в пресных водах ($2,6 \cdot 10^{-5}-2,1 \cdot 10^{-5}$ М) показывают, что для достижения $ПР CaF_2$ необходимо наличие 0,1—6,0 М Ca^{2+} , что для пресных вод нереально. Прямая связь между содержанием Ca^{2+} и F^- в природных водах, кроме наличия общих источников, объясняется увеличением растворимости фторсодержащих минералов с повышением ионной силы раствора. Этому способствует увеличение концентрации Ca^{2+} и других макроэлементов с ростом минерализации вод. Ранее С. Р. Крайновым было доказано, что в подземных водах при содержании кальция до 300—500 мг/л связь $Ca^{2+}-F^-$ также является прямой [19].

Лимитирующее влияние Ca^{2+} как будто, все же находит отражение в низком абсолютном и относительном содержании F^- в С—Са водах (табл. 4). Однако расчеты с учетом содержания Ca^{2+} , Mg^{2+} и HCO_3^- в водах и фторкарбонатных породах (0,033% [27]) показывают, что даже при полном выносе фтора из пород его содержание в водах не может превышать 0,05—0,06 мг/л. Кроме того по сравнению с С—Са водами S—Са воды содержат больше кальция (33 и 79 мг/л соответственно), однако выделяются повышенным содержанием фторидов.

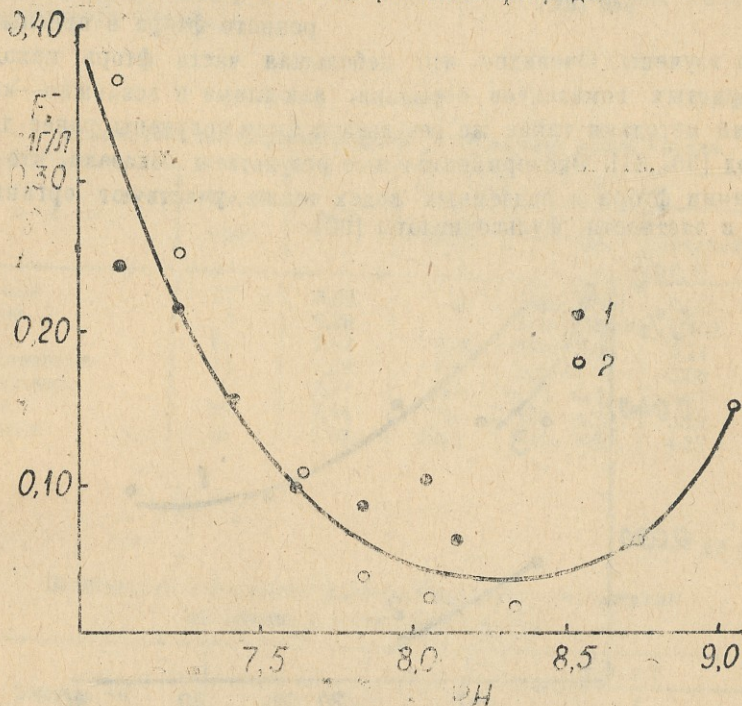


Рис. 1. Зависимость содержания растворенного фтора от рН вод рек (1) и минеральных вод (2)

Важнейшим фактором, регулирующим содержание фторидов в природных водах, является рН вод. При его увеличении до 8,0—8,1 содержание фторидов в речных и подземных водах снижается (рас. 1) В более щелочной среде связь рН— F^- переходит в прямую. Величина рН вод

определяет сдвиг фазового равновесия в системе флюорит—природная вода. С увеличением кислотности растворимость CaF_2 увеличивается, как для соли слабой кислоты ($pK = 3,18$). С повышением щелочности в растворе увеличивается доля CO_3^{2-} , что также способствует сдвигу фазового равновесия

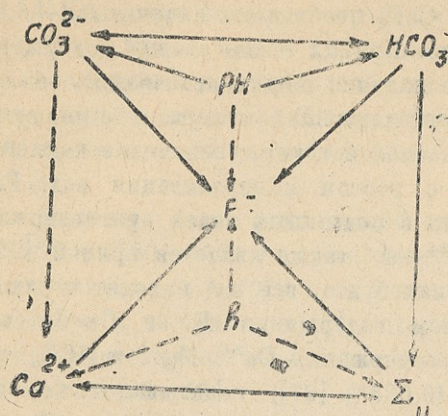
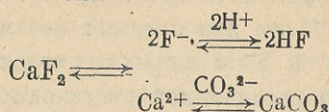


Рис. 2. Схема зависимости растворенного фтора от гидрохимических параметров и средней абсолютной высотой бассейна рек (h).



Таким образом фтороносность вод определяется величиной pH , ионным составом и минерализацией (рис. 2). Важным, хотя и косвенным фактором, является абсолютная высота бассейна рек, с увеличением которой в водах рек уменьшается величина $\Sigma_{\text{и}}$, абсолютное и относительное содержание растворенного фтора (табл. 2).

Формы содержания растворенного фтора в пресных водах мало изучены. Очевидно, что небольшая часть фтора находится в виде фтористых комплексов бериллия, алюминия и возможно—кальция. Расчетными методами такие же результаты были получены ранее для подземных вод [30, 31]. Экспериментальные результаты показали, что в формировании фтора в подземных водах также участвуют органические вещества, в частности, фульвокислоты [30].

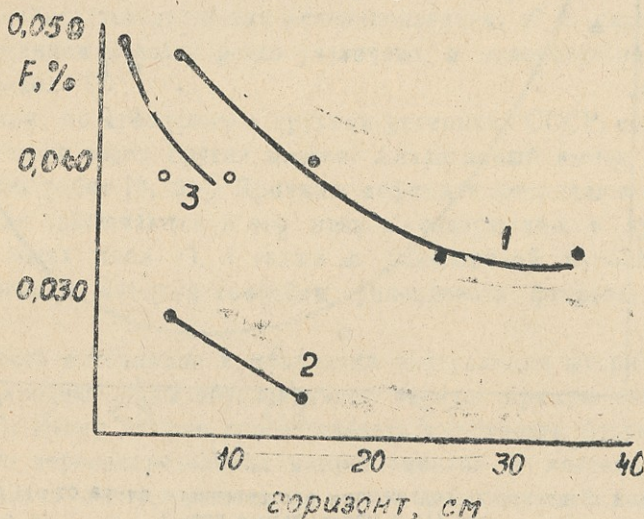


Рис. 3. Радиальное распределение содержания фтора в донных осадках рек (1), оз. Севан (2) и оз. Паразани (3).

Фтор во взвеси и донных осадках водоемов Грузии. В прочих равных условиях фтороносность взвеси и осадков водоемов определяется

продолжительностью их контакта с водой. Этим можно объяснить уменьшение содержания фтора в ряду: взвеси рек, осадки озер (табл. 5), а также с глубиной залегания донных осадков рек и озер (рис. 3).

Сравнительная индифферентность фторидов в процессах, приводящих к фазовому перераспределению элементов в водоемах, обуславливает однородность регионального распределения фтора во взвеси и осадках. Балансирующим фактором является также своеобразное распределение фтора в природе. Его среднее содержание в песчаниках, карбонатных и глинистых и др. породах (270—520, 330—500, 500—676 мг/кг [17, 29]) больше, чем в почвах (200 мг/кг [29]). Поэтому увеличение содержания фтора во взвеси по течению рек в результате повышения доли глинистой фракции компенсируется „разбавлением“ продуктами эрозии почв. Своеобразием распределения относительного содержания фтора во взвеси и осадках является также независимость этой величины от гранулометрического состава твердой фазы, мутности вод и др. факторов.

Стабильное содержание фтора во взвеси приводит практически к функциональной связи между мутностью вод и абсолютным содержанием взвешенного фтора в водах рек ($r = +0,99$). По нашим данным содержание взвешенного фтора в водах рек Грузии колеблется в пределах 0,08—3,03 мг/л и в среднем равно 0,31 мг/л (табл. 6), что составляет 74% от общего мигрируемого фтора.

Таблица 1

Содержание растворенного фтора в природных водах Грузии

В о д ы	Число проб	рН	Σ _и , мг/л	F, мг/л		F, % от Σ _и
				от—до	средний	
Атмосферные	37	5,63	15	0,00—0,08	0,02	0,133
Ледниковые	5	6,28	7	0,00—0,005	0,002	0,029
Речные	81	7,82	239	0,00—0,42	0,11	0,046
а. незагрязненные	70	7,89	216	0,00—0,33	0,08	0,037
б. загрязненные	11	7,37	388	0,15—0,42	0,27	0,070
Грунтовые	55	7,84	316	0,01—3,30	0,19	0,060
Минеральные	15	7,63	6400	0,10—8,50	4,32	0,068

Таблица 2

Зависимость содержания растворенного фтора от средних абсолютных высот бассейна рек

Высота, км	рН	Σ _и , мг/л	Ф т о р	
			мг/л	% от
до 1,0	7,58	329	0,19	0,058
от 1,0 до 1,5	7,67	289	0,17	0,059
от 1,5 до 2,0	7,67	208	0,12	0,058
от 2,0 до 2,5	7,66	140	0,07	0,050
от 2,5 до 3,0	7,51	116	0,06	0,052
от 3,0 до 3,5	7,63	151	0,05	0,033
более 3,0	6,28	7	0,002	0,029

Распределение фтора (мг/л) в градиентах гидрохимических параметров

Параметр	Ряд групп по возрастанию параметра									r
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
pH	0,22	0,19	0,15	0,12	0,06	0,09	0,07	0,07	0,10	-0,88
Cl ⁻	0,03	0,05	0,07	0,09	0,10	0,08	0,19	0,33	0,19	0,52
SO ₄ ²⁻	0,07	0,05	0,06	0,08	0,05	0,11	0,10	0,20	0,34	0,97
HCO ₃ ⁻	0,04	0,04	0,05	0,07	0,13	0,21	0,16	0,18	0,21	0,91
Na ⁺	0,04	0,04	0,06	0,09	0,09	0,08	0,19	0,15	0,32	0,92
Ca ²⁺	0,03	0,05	0,06	0,09	0,09	0,17	0,09	0,18	0,31	0,96
Mg ²⁺	0,02	0,07	0,07	0,07	0,08	0,11	0,20	0,18	0,33	0,95
Σи	0,02	0,06	0,07	0,07	0,11	0,14	0,15	0,21	0,32	0,99

Таблица 4

Зависимость содержания фтора от класса и типа вод

Класс и тип вод	Речные воды		Подземные воды	
	мг/л	% от Σи	мг/л	% от Σи
C—Ca	0,09	0,041	0,19	0,063
C—Mg	—	—	0,63	0,256
C—Na	0,12	0,135	2,77	0,090
S—Ca	0,35	0,068	—	—
Cl—Na	—	—	3,40	0,045

Таблица 5

Содержание фтора во взвеси и донных осадках водоемов Грузии

П р о б ы	Число проб	мг/кг	
		от—до	средний
Взвеси рек	15	340—580	450
Осадки рек	14	340—510	410
Осадки озер	12	140—500	340

Таблица 6

Содержание взвешенного фтора в водах рек Грузии

Рема—пункт	Дата	Мутность г/л	Ф т о р	
			мг/кг	мг/л
Кура (пос. Мцхета)	13.06.80	0,33	440	0,15
Кура (пос. Мцхета)	25.12.80	0,15	520	0,08
Кура (пос. Мцхета)	30.08.81	7,89	390	3,08
Араги (устье)	9.04.75	1,05	470	0,49
Араги (устье)	13.06.81	0,58	580	0,34
Араги (устье)	30.08.81	6,11	380	2,32
Риони (с. Жонети)	7.07.73	0,94	470	0,44
Рионн (с. Жонети)	10.01.81	0,85	480	0,41
Иори (с. Сиони)	13.06.81	0,24	350	0,08
Ингури (с. Джвари)	13.08.75	0,46	340	0,16
Ингури (устье)	15.08.75	0,42	530	0,22
Мулхура (с. Мулахи)	13.08.75	0,63	430	0,27
Терек (с. Окрокана)	22.07.81	0,38	480	0,18
Терек (с. Ларси)	27.07.81	1,55	430	0,67
Мна (устье)	30.07.75	0,79	490	0,39

ЛИТЕРАТУРА



1. Коновалов Г. С. Колесникова Т. Х., Иванова А. А., Купева П. П., Василенко Т. И. Гидрохим. матер., 1965, т. 39, 51—73.
2. Мун А. И., Бектуров А. Б. Распределение микроэлементов в водоемах Казахстана, Алма-Ата, изд. Наука, 1971.
3. Коновалов Г. С., Огурцова О. С. Гидрохим. матер., 1959, т. 29, 68—74
4. Коновалов Г. С., Колесникова Т. Х., Иванова А. А., Василенко Т. И. Гидрохим. матер., 1965, т. 40, 114—123.
5. Крепкогорский Л. Н. Гидрохим. матер., 1965, т. 39, 74—84.
6. Зенин А. А., Коновалов Г. С. Гидрохим. матер., 1953, т. 20, 18—21.
7. Черкинский С. Н., Заславская Е. М., Михайловская Л. А., Хованская М. Г. Гидрохим. матер., 1953, т. 21, 19—23.
8. Красинцева В. В., Кузьмина Н. П., Сенявин М. М. Формирование минерального состава речных вод, М., Наука, 1977.
9. Габович Р. Д. Гидрохим. матер., 1949, т. 16, 113—121.
10. Баркалова Н. Г., Жаггар К. Б. Гидрохим. матер., 1977, т. 69, 3—7.
11. Красинцева В. В., Ткачукова Н. В. Гидрохим. матер., 1973, т. 59, 42—49.
12. Виноградов А. П. Санитария и гигиена, 1937, № 3, 11—25.
13. Беличенко В. И. В кн.: Микроэлементы в биосфере Карелии и сопредельных районов, т. 1, Петрозаводск, 1976, 76.—85.
14. Крепкогорский Л. Н., Богусевич Л. Н. Гидрохим. матер., 1953, т. 21, 24—29.
15. Полетаева Л. Б. Основные закономерности миграции фтора в подземных водах Забайкалья. Автореферат дис. на соиск. уч. степени канд. хим. наук., Иркутск 1973, 24 с.
16. Макарова Р. Н., Лесняк А. И. Сб. работ Алма-Атинской гидрометеорологической обсерватории. 1978, 4 7, 69—73.
17. Гельфер Е. А. Гидрохим. матер., 1968, т. 46, 74—78.
18. Гельфер Е. А. Гидрохим. матер., 1965, т. 40, 68—73.
19. Крайнов С. Р. Геохимия редких элементов в подземных водах. М., Недра, 1973
20. Полетаева Л. Б., Городкова А. Р. Гидрохим. матер., 1979, т. 76, 108—113
21. Мосешвили И. П., Угулава М. М. Тр. ТГУ, 1954, т. 54, 81—87 (на груз. яз.).
22. Карсанидзе Н. К., Супаташвили Г. Д. Тр. ТГУ, 1972, т. А 5 (147 73—79.
23. Унифицированные методы анализа вод, изд. второе. М., Химия, 1973.
24. НСАМ химические методы. Инструкция № 188-х. м., 1981.
25. НСАМ химические методы. Инструкция № 189-х. м., 1981.
26. Кумок В. Н., Кулешова О. М., Карабин Л. А. Произведения растворимости. Новосибирск, Наука, СО, 1983.
27. Войткевич Г. В. и др. Краткий справочник по геохимии. М., Недра, 1977.
28. Schulze H. Z. angew. Geol., 1977, v. 23, № 2, 65—70.
29. Виноградов А. П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. М., АН СССР, 1957.
30. Крайнов С. Р., Кириухин В. К. и др. Геохимия, 1978, № 1, 102—110.
31. Полетаева Л. Б., Шпейзер Г. М. Гидрохим. матер., 1979, т. 75, 43—49.



ფთორის განაწილება საქართველოს ბუნებრივ წყლებში

რ ე ზ ი უ მ ე

შესწავლილია გახსნილი და შეტივანარებული ფთორის განაწილება საქართველოს სსრ ატმოსფერულ ნალექებში, მყინვარებში, ზედაპირულ და მიწისქვეშა წყლებში. დადგენილია, რომ გახსნილი ფთორის შემცველობა განისაზღვრება წყლის pH-ით და მინერალიზაციით, აგრეთვე მდინარეების აუზის აბსოლუტური სიმაღლით. შეტივანარებული ფთორის აბსოლუტური შემცველობა პრაქტიკულად ფუნქციონალურ კავშირშია წყლის სიმღვრივესთან.

G. D. SUPATASHVILI, V. A. KULUMBEGASHVILI, L. G. IVANISHVILI
G. A. TODRADZE

DISTRIBUTION OF FLUORINE IN NATURAL WATERS OF GEORGIA

Summary

The distribution of fluorine in atmospheric, glacier, surface and subterranean waters of Georgia has been studied. The correlation between the content of fluorine in waters and hydrochemical and hydrolytic parameters has been established. About 74% of fluorinated Georgian rivers transport in suspended form.

СОДЕРЖАНИЕ

Неорганическая и аналитическая химия

Гигаури Р. Д., Гигаури Н. Ш., Чачава Г. Н., Инджия М. А. Новый путь получения магнийаммониевого арсената	5
Джохадзе Г. М., Сирадзе Р. В., Симоишвили Н. В. Исследование возможности получения арсената бериллия электрохимическим методом . . .	13
Манджгаладзе О. В., Григалашвили К. И., Чачуа Э. И., Базиерашвили К. Г. Комплексные соединения пиридилазорезорцина и их практическое использование	15

Органическая химия, общая химия

Гвердцители И. М., Ртвелиашвили Н. А. Синтез некоторых таллийсодержащих соединений по реакции Гриньяра и прямым введением таллия в связь с углеродом	20
Буачидзе М. А., Гунцадзе Т. П. Гидрогермилирование вторичных ацетиленовых гликолей	25
Буачидзе М. А., Гунцадзе Т. П. Взаимодействие гидратов германия с ацетиленовым и диацетиленовым эфирами	29
Гвердцители М. И. Алгебраический анализ нитрозо-изонитрозо таутомерии	33
Гвердцители М. И., Девдариани Р. О. Формально-алгебраический способ оценки порядка связей в бензоле	36
Гвердцители М. И., Девдариани Р. О. Алгебраическая характеристика реакций димеризации и циклодимеризации ацетилена	41
Кацигадзе В. А., Гвердцители М. И. Закономерность в изменении потенциала ионизации щелочных металлов	43

Химическая технология

Мцхетадзе Л. Г., Чедия Р. В., Цомая Н. И., Хананашвили Л. М. Прямой синтез метилхлорсиланов с использованием промышленных образцов ферросилиция	45
Пирцхалава Н. И., Сирадзе Р. В. Исследование осушки трансформаторного масла силикагелем, обработанным разными обезвоживающими реагентами	57
Сирадзе Р. В. Новый способ получения арсенатов щелочных металлов . . .	5

8

Химия окружающей среды

Супаташвили Г. Д., Голиадзе Н. С., Григалашвили К. И. Макрохимический состав взвешенных веществ речных вод Грузии	64
Супаташвили Г. Д., Кикабидзе Т. А., Махарадзе Г. А. Исследование распределения алюминия и форм его содержания в природных водах Абесалашвили Л. Ш. Супаташвили Г. Д., Карцивадзе А. И. Макрохимический состав атмосферных осадков Алазанской долины	71
Супаташвили Г. Д., Кулумбегашвили В. А., Иванишвили Л. Г., Тодрадзе Г. Я. Распределение фтора в природных водах Грузии . . .	80
	85

შ ი ნ ა ბ რ ს ი

ორგანული და ანალიზური ქიმია

გიგაური რ., გიგაური ნ. ჩაჩავა გ., ინჯია მ. მაგნიამონიუმის არსენატის მიღების ახალი გზა	8
ჯოხაძე გ., სირაძე რ., სიმონიშვილი ნ. ბერილიუმის არსენატის მიღების შესაძლებლობის გამოკვლევა ელექტროქიმიური მეთოდით	10
მანჯგალაძე თ., გრიგალაშვილი ქ., ჭაჭუაძე, ბაზიერაშვილი ქ. პირიდინაზოროზორცინის კომპლექსური ნაერთები და მათი პრაქტიკული გამოყენება	19

ორგანული ქიმია, ზოგადი ქიმია

გვერდწითელი ი., რთველიაშვილი ნ. ზოგადი თალიუმმეცნიერული ნაერთის სინთეზი გრინიარის რეაქციით და თალიუმის ნახშირბადთან პირდაპირი დაკავშირების გზით	24
ბუაჩიძე მ., გუნცაძე თ. მეორეული აცეტილენური გლიკოლების ჰიდროგერმირება	27
ბუაჩიძე მ., გუნცაძე თ. გერმანიუმის ჰიდრიდის ურთიერთქმედება აცეტილენურ და დიაცეტილენურ გლიკოლებთან	31
გვერდწითელი მ. ნიტრო-იზონიტროზო ტაუტომერიის ალგებრული დახასიათება	34
გვერდწითელი მ., დევდარიანი რ. ბენზოლში ბმათარიგის განსაზღვრის ფორმალურ-ალგებრული მეთოდი	37
გვერდწითელი მ., დევდარიანი რ. აცეტილენის დიმერიზაციის და ციკლომერიზაციის პროცესების ალგებრული დახასიათება	39
კაციტაძე ვ., გვერდწითელი მ. ტუტე მეტალების იონიზაციის პოტენციალების ცვალებადობის კანონზომიერება	47

ქიმიური ტექნოლოგია

მცხვეთაძე ლ., ქედიარა, ცომაიან, ხანანაშვილი ლ. მეთილქლორსილანების პირდაპირი სინთეზი ფეროსილიციუმის სამრეწველო ნიმუშების გამოყენებით	49
ფირცხალავან, სირაძე რ., სატრანსფორმატორო ზეთის გაწმენის გამოკვლევა სხვადასხვა გამწმენი რეაგენტებით დამუშავებული სილიკატით	51
სირაძე რ. ტუტე მეტალთა არსენატების მიღების ახალი ხერხი	63

გარემოს ქიმია

სუპატაშვილი გ., გოლიაძე ნ., გრიგალაშვილი ქ. საქართველოს მდინარეების ტიტრება ნატანის მაკროქიმიური შედგენილობა	70
სუპატაშვილი გ., კიკაბიძე თ., მახარაძე გ. ბუნებრივ წყლებში ალუმინისა და მისი შემცველობის ფორმების განაწილების გამოკვლევა	78
აბესაღაშვილი ლ., სუპატაშვილი გ., ქარცივაძე ა. ალაზნის ველის ატმოსფერული ნალექების მაკროქიმიური შედგენილობა	84
სუპატაშვილი გ., კულუმბეგაშვილი ვ., ივანიშვილი ლ., თოდრაძე გ. ფთორის განაწილება საქართველოს ბუნებრივ წყლებში	92

CONTENTS

Inorganic and Analytical Chemistry

Gigauri R. D., Gigauri N. Sh., Chachava G. N., Injia M. A. New means of synthesis of magnesium-ammonium arsenate	9
Jokhadze G. M., Siradze R. V., Simonishvili X. M. D. An investigation of the feasibility of producing beryllium arsenate by electrochemical method	14
Mandjgaladze O. V., Grigalashvili K. I., Chachua A. I., Bazierashvili K. G. Complex compounds of pyridylazoresorcinol and their practical use	19

Organic and General Chemistry

Gverdtsiteli I. M., Rtveliashvili N. A. Synthesis of some thallium-containing compounds by Grignard reaction and by direct connection of thallium with carbon	24
Buachidze M. A., Guntsadze T. P. Hydrogermilation of secondary acetylene glycols	28
Buachidze M. A., Guntsadze T. P. The interaction of germanium hydrides with acetylene and diacetylene esters	32
Gverdtsiteli M. I. Algebraic analysis of nitro-isonitro tautomerism	35
Gverdtsiteli M. I., Devdariani R. O. Formal-algebraic method of estimation of the order of bond in benzene	38
Gverdtsiteli M. I., Devdariani R. O. Algebraic characterization of the reaction of dimerization and cyclodimerization of acetylene	42
Katsitadze V. A., Gverdtsiteli M. I. The regularity of the ionization potential changes in alkali metals	44

Chemical Technology

Mtskhvetadze L. G., Chedia R. V., Tsomai N. I., Khanashvili L. M. Diene synthesis of methylchlorosilanes using industrial specimens of ferrosilicon	50
Pirtskalava N. I., Siradze R. V. The investigation of the dehydration of utilized transformer oil by silicagel treated with various dehydrative reagents	57
Siradze R. V. A new method of producing alkaline metal arsenates	63
Supatashvili G. D., Goliadze N. S., Grigalashvili K. I. Macrochemical composition of suspended compounds of Georgia's river waters	70
Supatashvili G. D., Kikabidze T. A., Maharadze G. A. The investigation of a distribution of aluminum and forms of its content in natural waters	49
Abesalashvili L. Sh., Supatashvili G. D., Kartsvadze A. I. Macrochemical composition of atmospheric precipitations over the Alazani valley	84
Supatashvili G. D., Kulumbegashvili V. A., Ivanishvili L. G., Todradze G. A. Distribution of fluorine in natural waters of Georgia	49

Редактор издательства Л. Серебrenикова

Технический редактор Ф. Будагашвили

Корректоры: М. Варамашвили, М. Карселадзе

Передано в производство 29.02.88

Подписано в печать 07.12.89.

УЭ 01751 Бумага 70×108¹/₁₆.

Усл. печ. л. 8,4 Уч.-изд. л. 6,43, Тираж 300, Заказ 268

Цена 1 руб. 30 коп.

თბილისის უნივერსიტეტის გამომცემლობა,
თბილისი, 380028, ი. ჭავჭავაძის პროსპექტი, 14.
Издательство Тбилисского университета,
Тбилиси, 380028, пр. И. Чавчавадзе, 14.

თბილისის უნივერსიტეტის სტამბა,
თბილისი, 380028, ი. ჭავჭავაძის პროსპექტი, 1.
Типография Тбилисского университета,
Тбилиси, 380028, пр. И. Чавчавадзе, 1.

2.39/16

