



784-7

1975

CHEMICAL SERIES

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

ქიმიკა
სერია
ХИМИЧЕСКАЯ

1975 №3

თბილისი
ТБИЛИСИ
TBILISI

ჰომი
ТОМ
VOL.





საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე
 ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИНСКОЙ ССР

ქიმიის სერია СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ტომი 1, № 3
 Том 1, № 3

82627

ჟურნალი დაარსდა 1975 წელს
 Журнал основан в 1975 году

გამომცემლობა „მეცნიერება“ თბილისი 1975
 ИЗДАТЕЛЬСТВО „МЕЦНИЕРЕБА“ ТБИЛИСИ 1975

კ. მან... ს. კ. სსრ
 სსრ მეცნიერებათა აკადემია
 ბი. ლ. ი. თეთვაძე

რედაქციის მისამართი:

380060, თბილისი-60, კუტუზოვის ქ., 19, ოთახი 16.
ტელ. 37-93-82

Адрес редакции:

380060, Тбилиси-60, ул. Кутузова, 19, комната 16.
Тел. 37-93-82

Корректор М. Дарсавелидзе

Сдано в набор 15.VII.1975; подписано к печати 3.X.1975; формат
бумаги 70×108 1/16; бумага № 1; печатных л. 8,4; уч-изд. л. 6,77;
УЭ 11658; тираж 1000 экз.; заказ 2535

цена 70 коп.

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

საქ. სსრ. მეცნ. აკად. სტამბა, თბილისი, 380060, კუტუზოვის ქ. № 19
Типография АН Груз. ССР, Тбилиси, 380060, ул. Кутузова, 19

სარედაქციო კოლეგია

რ. აგლაძე, ა. ავალიანი, თ. ანდრონიკაშვილი (რედაქტორის მოადგილე), ქ. არე-
შიძე, ფ. ბროურეკი (სწავლული მდივანი), ი. გვერდუთელი, პ. გოგორიშვილი,
ფ. თავაძე, ნ. ლანდია, ლ. მელიქაძე, ნ. ფირცხალავა, ე. ქემერტელიძე, კ. ქუთა-
თელაძე, გ. ციციშვილი (რედაქტორი), პ. ციხკარიშვილი, კ. ჭაფარიძე (რედაქტო-
რის მოადგილე).

პასუხისმგებელი მდივანი ვ. შუბლაძე

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Р. И. Агладзе, А. Ш. Авалиани, Т. Г. Андрикошвили (зам. редактора),
Х. И. Арешидзе, Ф. И. Броучек (ученый секретарь), И. М. Гвердцители,
П. В. Гогоршвили, К. Г. Джапаридзе (зам. редактора), Э. П. Кемерте-
лидзе, К. С. Кутателадзе, Н. А. Ландия, Л. Д. Меликадзе, Н. И. Пирцха-
лава, Ф. Н. Тавадзе, Г. В. Цицишвили (редактор), П. Д. Цискаришвили.

Ответственный секретарь В. В. Шубладзе

EDITORIAL BOARD

R. I. Agladze, A. Sh. Avaliani, T. G. Andronikashvili (Associate Edi-
tor), Kh. I. Areshidze, F. I. Brouchek (Scientific Secretary), I. M. Gverdtshi-
teli, P. V. Gogorshvili, K. G. Japaridze (Associate Editor), E. P. Kemer-
telidze, K. S. Kutateladze, N. A. Lencia, L. D. Melikadze, N. I. Pirtskha-
lava, F. N. Tavadze, G. V. Tsitsishvili (Editor), P. D. Tsiskarishvili.

Executive Secretary V. V. Shubladze

ჟურნალი გამოდის 3 თვეში ერთხელ
Журнал выходит раз в 3 месяца

შინაარსი

არაორგანული და ანალიზური ქიმია

ბროუჩეკი ფ., სავანელიძე მ. მოლიბდენის (VI) ქრომატოგრაფიული და-
ცილება რენიუმისა (VII) და ზოგიერთ სხვა თანმხლები ელემენტებისაგან
ანიონიტების EDTA — ფორმებზე 220

ორგანული ქიმია

გურგენიძე გ., გაბრიძაძე ნ., კაკაბაძე ნ. ქანგვა-აღდგენითი პოლიმე-
რები ლიგნინის საფუძველზე 226
ჩივაძე გ., ბარნაბიშვილი დ., გოგოძე ნ. ზოგიერთი ფაქტორის გავლე-
ნა კატალიზატორის თვისებებზე ბენზოლის ჰიდრირების რეაქციაში 233
პაპავა გ., ბერიძე ე., გელაშვილი ნ., ცისკარიშვილი პ. 2,2-
ბის (4-ოქსიფენილ) ადამანტანის და მისი ფენილჩანაცვლებული წარმოებუ-
ლების ბაზაზე მიღებული რთული კარდული პოლიეტერები 240

ფიზიკური ქიმია

ციციშვილი გ., კრუპენიკოვა ა., ქორიძე ზ. ბუნებრივი და წინასწარ
დამუშავებული კლინობიტოლოითის მკვლევამკვლეობა 247
ხუციშვილი ე., ქეკუა შ., ბიგვაძე ნ., ქეკუა ქ. ლანთანით ლეგი-
რებული სილიციუმის თვისებები 251
ქუთათელიძე კ., სარუხანიშვილი ა., ჭეიშვილი თ., მილიუკო-
ვი ე. მანგანუმის შემცველი მინების ზედაპირული მოვლენების ბუნება 256
გერშანი ე., გოროდისკი ა., დვალი ვ. კომპლექსურ ნერთებს შორის
ელექტრონის გადატანის რეაქციებში კვანტური ეფექტების გათვალისწინება 263
მდივნიშვილი ო., შახარაძე ვ. Na—, Ca— და დეკათონირებული ფორმის
სხვადასხვა ტიპის ცეოლითებში იონური მიმოცვლის კინეტიკა და მიმოც-
ვითი ცენტრების თერმული სტაბილობა 270

ბიქნოლოგია

გვასალია ლ., ერაძე ლ. სპილენძ-მანგანუმ-ქრომოვანი კატალიზატორების აქ-
ტივობის დამოკიდებულება შედგენილობასა და მომზადების პირობებზე 277
ბუჩუქური ი., ჩაგუნავა გ., მჭედლიშვილი მ., ბუჩუქური ნ.
წვადი აირების გოგირდნერთებისაგან მანგანუმის მადნების გაწმენდის საკი-
თისათვის 286
როყვა ი., კომსკაია მ., ქინქლაძე ქ., დვინიანიძე მ., ნაიგა-
სი პ. უკაოლინო შლიკერებისათვის სტრუქტურულ-მექანიკური თვისებების
ობტიმალური პარამეტრების დადგენა 292

მოკლე წერილები

გაფრინდაშვილი ვ., გოგორიშვილი რ., ჩაგელიშვილი რ.
ნარჩენი სპილენძის ამოწმობა მადნეულის ქალკობირიტული კონცენტრატის
ფეტოკლავური გადამუშავების კვაზიბიდან 295
დალაქიშვილი ც., წულუკიძე ლ., ჯმუხაძე ვ., ხითარაშვი-
ლი მ. გლუდიხია ჩვეულებრივის თესლის სტერიინები 300

პრონია

СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Броучек Ф. И., Саганелидзе А. М. Хроматографическое отделение молибдена (VI) от рения (VII) и некоторых сопутствующих элементов на ЭДТА — формах анионитов 215

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Гургенидзе Г. Т., Габриадзе Н. Г. Какабадзе Н. В. Окислительно-восстановительные полимеры на основе лигнита 222
- Чивадзе Г. О., Барнабишвили Д. Н., Гогодзе Н. И. Влияние некоторых факторов на свойства катализатора в реакции гидрирования бензола 228
- Папавა Г. Ш., Беридзе Л. А., Гелашвили Н. С., Цискаришвили П. Д. Сложные карбоновые полиэфиры на основе 2,2-бис (4-оксифенил) адамантана и его фенилзамещенных производных 235

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Цицишвили Г. В., Крупенникова А. Ю., Коридзе З. И. Кислотоустойчивость природного и предварительно обработанного клиноптилолита 243
- Хуцишвили Э. В., Кекуа М. Г., Бигвава Н. К., Кекуа К. С. Свойства кремния, легированного лантаном 249
- Кутателадзе К. С., Саруханишвили А. В., Чеишвили Т. Ш., Милоуков Е. М. Природа поверхностных явлений на марганецсодержащих стеклах 253
- Герман Э. Д., Городыский А. В., Двали В. Г. Учет квантовых эффектов в реакциях переноса электрона между комплексными соединениями 259
- Мдвинишвили О. М., Махарадзе Л. В. Кинетика ионного обмена и термическая стабильность обменных центров в натриевых, кальциевых и декатионированных формах цеолитов различного состава 265

ТЕХНОЛОГИЯ

- Гвасалия Л. И., Эрадзе Л. Д. Активность медно-марганцево-хромового катализатора в зависимости от состава и условия приготовления 272
- Бучукури Я. Г., Чагунава В. Т., Мchedlishvili М. И., Бучукури Н. Я. К вопросу выбора марганцевых руд для очистки горючих газов от сернистых соединений 279
- Роква И. Н., Комская М. С., Кинккладзе К. А., Гвинианидзе М. Д., Найгас П. Э. Установление оптимальных структурно-механических свойств бескальциевых шликеров 289

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

- Гаприндашвили В. Н., Гогоришвили Р. П., Чагелишвили Р. Д. Извлечение остаточной меди из железистых отходов автоклавной переработки халькопиритного концентрата Маднеули 294
- Далакишвили Ц. М., Цулукидзе Л. А., Джмухадзе В. А., Хитаршвили М. Л. Стерины семян Гледичии Обыкновенной 297
- ХРОНИКА 302

CONTENTS

INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

- Brouček F. I., Saganelidze A. M. Chromatographic separation of molybdenum (VI) from rhenium (VII) and of some accompanying elements on EDTA-forms of anionites 220

ORGANIC CHEMISTRY

- Gurgenidze G. T., Gabriadze N. G., Kakabidze N. V. Oxidative—Reducing polymers on the base of lignine 226
- Chivadze G. O., Barnabishvili D. N., Gogodze N. I. Effect of some factors on properties of a catalyst in the reaction of benzole hydration 234
- Papava G. S., Beridze L. A., Gelashvili N. S., Tsiskarishvili P. D. Complex cardiac polyethers on the base of 2, 2—bis (4-oxyphenyl) adamantan and its phenyl substituted derivaives 241

PHYSICAL CHEMISTRY

- Tsitsishvili G. V., Krupennikova A. Ya., Koridze Z. I. Acid resistance of natural and preliminary treated clinoptilolyte 247
- Khutsishvili E. V., Kekua M. G., Bigvava N. K., Kekua K. S. Properties of silicon doped by lanthanum 252
- Kutateladze K. S., Sarukhanishvili A. V., Cheishvili T. Sh., Milyukov E. M. Nature of surface phenomena on manganese containing glasses 257
- German E. D., Gorodiski A. V., Dvali V. G. Taking into account quantum effects in the reactions of electron transfer between complex compounds 263
- Mdivnishvili O. M., Makharadze L. V. Kinetics of ion exchange and thermal stability of exchange centres in sodium, calcium and decationized forms of zeolites of different composition 271

TECHNOLOGY

- Gvasalia L. I., Eradze L. D. Activity of copper—manganese—chromium catalyst depending on composition and conditions of preparation 278
- Buchukuri Ya. G., Chagunava V. T., Mchedlishvili M. I., Buchukuri N. Ya. On the selection of manganese ores for purification of combustible gases from sulphureous compounds 287
- Rokva I. N., Komskaya M. S., Kinkladze K. A., Gvinianidze M. D., Naigas P. E. Determination of optimal structural—mechanical properties of slickers without kaolin 293

SHORT COMMUNICATIONS

- Gaprindashvili V. N., Gogorishvili, R. P., Chagelishvili R. D. Extraction of residual copper from ferriferous wastes of autoclave processing of Malneuli chalcopyrites concentrate 296
- Dalakishvili Ts. M., Tsulukidze L. A., Jmukhadze V. A., Khitarishvili M. L. Sterines of seeds of gelichia normal 300

CHRONICLE

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.54+546.77+546.621

Ф. И. БРОУЧЕК, А. М. САГАНЕЛИДЗЕ

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ МОЛИБДЕНА (VI) ОТ РЕНИЯ (VII) И НЕКОТОРЫХ СОПУТСТВУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ЭДТА-ФОРМАХ АНИОНИТОВ

Для изучения возможности хроматографического отделения молибдена (VI) от некоторых сопутствующих и мешающих его определению элементов в динамических условиях были изучены процессы сорбции [1, 2] и десорбции [3] этого элемента на ЭДТА-формах анионитов АН-2Фг, АВ-16 и АВ-17. На основании полученных результатов было установлено, что аниониты АВ-16 и АВ-17 в ЭДТА-форме вполне пригодны для хроматографического отделения миллиграммовых количеств этого элемента.

Результаты, полученные нами при изучении процессов десорбции молибдена из ЭДТА-форм анионитов АВ-16 и АВ-17, позволили подобрать эффективные элюирующие растворы для извлечения этого элемента из ЭДТА-форм вышеуказанных анионитов.

В настоящем сообщении приводятся результаты, полученные нами при изучении сорбционного поведения рения (VII) на ЭДТА-формах анионитов АВ-16 и АВ-17. Эксперименты проводились в динамических условиях. В качестве сорбционных колонок в наших опытах использовались колонки диаметром 1,6 см. Высота слоя загруженных в них набухших ЭДТА-анионитов АВ-16 и АВ-17 составляла 9,0 см. При изучении процессов сорбции рения поступали следующим образом: растворы этого элемента с концентрацией $C=2,0$ мг Re/мл (рН 2) со скоростью фильтрации 5, 10 и 15 мл/мин пропускались через колонки с соответствующими ЭДТА-анионитами. Полученные фильтраты отбирались фракциями по 10 мл и в них определялось количественное содержание рения фотометрическим методом [4]. Полученные результаты в виде выходных кривых сорбции представлены на рис. 1.

В следующей серии опытов изучались процессы десорбции рения (VII) из ЭДТА-форм анионитов АВ-16 и АВ-17. Методика проведения экспериментов была аналогичной описанной в [3]. В качестве элюентов для рения (VII) использовались растворы 7н соляной и 4н азотной кислот, растворы едкого натра и аммиака различной концентрации, 0,1—0,3н растворы Na-ЭДТА, а также смеси 0,005н Na-ЭДТА+5% NaCl (рН 1,5) и 5% $NH_4OH+1M NH_4Cl$. Растворы элюентов пропускались через изученные сорбенты со скоростью фильтрации 5 мл/мин. Результаты этой серии опытов в виде интегральных кривых элюирования представлены на рис. 2 и 3.

Сопоставление полученных результатов с данными, полученными ранее при изучении процессов десорбции молибдена (VI) [3], а также имеющиеся в нашем распоряжении данные работ [5—8] по сорбционному поведению железа (III), алюминия, хрома (III), марганца (II),

никеля, кобальта, меди (II), бериллия и циркония на ЭДТА-формах анионитов АН-2Фг, АВ-16 и АВ-17 позволили разработать хроматографические методы отделения молибдена от перечисленных выше элементов с использованием ЭДТА-форм анионитов АВ-16 и АВ-17.

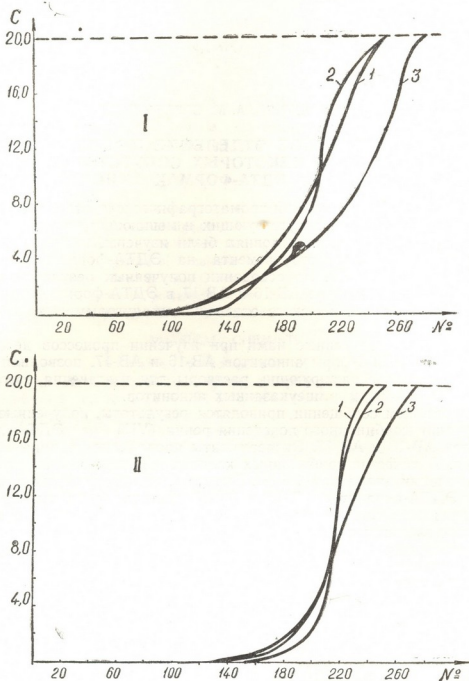


Рис. 1. Выходные кривые сорбции рения (VII) на ЭДТА-формах анионитов при различных скоростях фильтрации (W). C —содержание рения во фракциях фильтрата, мг/10 мл; N —номера фракций фильтрата; I—анионит АВ-16; II—анионит АВ-17; 1— $W=5$ мл/мин; 2— $W=10$ мл/мин; 3— $W=15$ мл/мин

Эффективность разработанных нами методик иллюстрируется данными, приведенными на рис. 4—7.

Условия разделений, приведенных на рис. 4—7, следующие: высота слоя набухшего сорбента 9,0 см, диаметр колонки 1,6 см, скорость фильтрации растворов на стадии сорбции 1 мл/мин; при элю-

ировании — 5 мл/мин; количества разделяемых элементов: в случае разделения смесей Mo-Re, Mo-Mn и Mo-Be по 1 мг; в остальных случаях — по 2 мг.

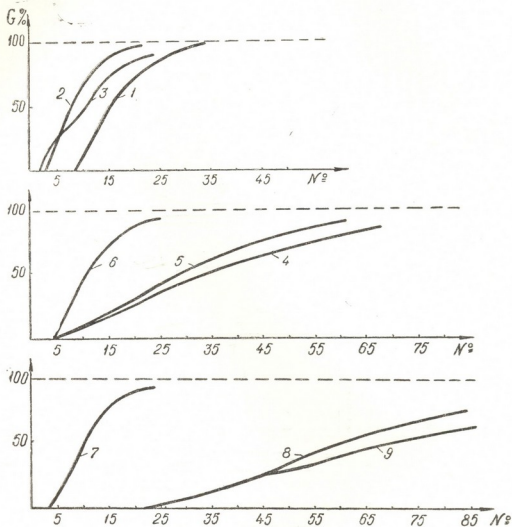
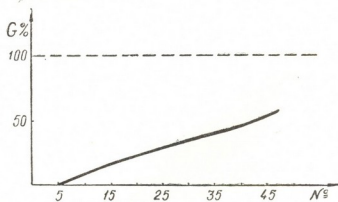
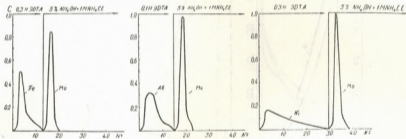


Рис. 2. Интегральные кривые десорбции рения (VII) из ЭДТА-формы анионита АВ-16 различными элюентами. 1—1%-ный NaOH; 2—5%-ный NaOH; 3—10%-ный NaOH; 4—5%-ный NH_4OH ; 5—10%-ный NH_4OH ; 6—5%-ный $\text{NH}_4\text{OH} + 1\text{M NH}_4\text{Cl}$; 7—5%-ный $\text{NaCl} + 0,005\text{n ЭДТА}$ (рН 1,5); 8—0,2н ЭДТА; 9—0,3н ЭДТА.
G — степень извлечения, %; № — номера фракций элюата

Рис. 3. Интегральная кривая десорбции рения (VII) из ЭДТА-формы анионита АВ-17 7н раствором соляной кислоты





რის. 4. Отделение молибдена от железа, алюминия и никеля на ЭДТА-форме аннионита АВ-16

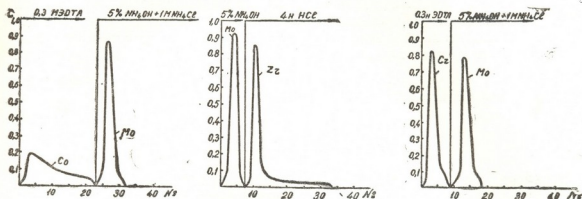


Рис. 5. Отделение молибдена от кобальта, циркония и хрома (III) на ЭДТА-форме анионита АВ-16

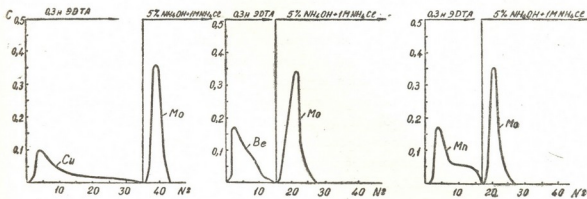


Рис. 6. Отделение молибдена от меди, бериллия и марганца (II) на ЭДТА-форме анионита АВ-16

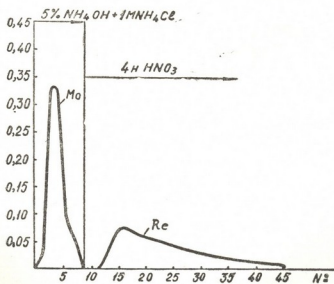


Рис. 7. Отделение молибдена от рения (VII) на ЭДТА-форме анионита АВ-17

Полученные данные указывают на целесообразность применения разработанного нами хроматографического метода отделения молибдена от перечисленных выше элементов в практике научно-исследовательских и заводских лабораторий при анализе молибденосодержащих растворов.

Грузинский политехнический институт
им. В. И. Ленина

Поступило 12.VI.1974

ფ. ბროუჩეკი, ა. საბანელიძე

მოლიბდენის (VI) ქრომატოგრაფიული დაცილება რენიუმის (VII) და ჯოშობის
სხვა თანახლები ელემენტებისაგან ანიონიტების EDTA-ფორმებზე

რეზიუმე

დინამიკურ პირობებში შესწავლილია რენიუმის (VII) სორბციისა და დესორბციის პროცესები ეთილენდიამინტეტრაქარბმჟავას ანიონებით მოლიფიცირებულ AB—16 და AB—17 ანიონიტებზე.

დადგენილია ამ ანიონიტების EDTA-ფორმებით შევსებულ სადსორბციო სვეტების (გაჯირჯეველი სორბენტის ფენის სისქე 9,0 სმ, სვეტის დიამეტრი 1,6 სმ, მოცულობა 18 მლ) მუშაობის ოპტიმალური პირობები. შერჩეულია AB—16 და AB—17 ანიონიტების EDTA-ფორმებიდან რენიუმის (VII) ჩამომრეცი ხსნარები. მიღებული შედეგებისა და AB—16 და AB—17 ანიონიტების EDTA-ფორმებზე მოლიბდენის (VI) სორბციული ქცევის ადრე დადგენილი კანონზომიერებების საფუძველზე ნაჩვენებია მოლიბდენისა და რენიუმის (VII) ქრომატოგრაფიული დაცილების შესაძლებლობა ანიონიტ AB—17-ის EDTA-ფორმზე. ანიონიტ AB—16-ის EDTA-ფორმის საშუალებით მოლიბდენი (VI) დაცილებულია რკინის (III), ქრომის (III), ალუმინის, ნიკელის, კობალტის, სპილენძის (II), მანგანუმის (II), ბერილიუმისა და ცირკონიუმისაგან.

F. I. BROUCHEK, A. M. SAGANELIDZE

CHROMATOGRAPHIC SEPARATION OF MOLYBDENUM (VI) FROM RHENIUM (VII) AND OF SOME ACCOMPANYING ELEMENTS ON EDTA-FORMS OF ANIONITES

Summary

Processes of rhenium (VII) sorption and desorption on anionites AB-16 and AB-17, modified by anions of ethylenediaminetetracetic acid were studied under dynamical conditions. The obtained results permitted to establish the optimal conditions of work for sorption columns (height of the swollen sorbent is 9.0 cm, the column diameter is 1.6 cm, the volume—18 ml), filled with EDTA-forms of anionites AB-16 and AB-17. Elution solutions have been made for rhenium (VII) elution from EDTA-forms of the above-mentioned anionites. The comparison of the obtained results with earlier found regularities of sorption behaviour of molybdenum (VI) on EDTA-forms anionites AB-16 and AB-17 permitted to work out a chro-

matographic method of separation of molybdenum (VI) and rhenium (VII) with the use of EDTA-form of the anionite AB-17. On EDTA-form of the anionite AB-16 molybdenum was separated from iron (III), aluminium, chromium (III), nickel, cobalt, copper (II), manganese (II), beryllium and zirconium.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. М. В. Мирианашвили, А. М. Саганелидзе, Материалы докладов IV Республиканской научно-технич. конференции молодых ученых, Тбилиси, 1973.
2. Р. А. Деметрашвили, Л. Д. Догонадзе, А. М. Саганелидзе, М. В. Мирианашвили, Ф. И. Броучек, Аннот. докладов XVI научно-технич. конференции проф.-преп. состава вузов Закавказских республик. Тбилиси, 1971. 12.
3. Ф. И. Броучек, О. В. Орлова, М. В. Мирианашвили, А. М. Саганелидзе, Труды ГПИ им. В. И. Ленина. Химия и хим. технология, 3(167), 1974.
4. А. И. Бусев, В. Г. Типцова, В. М. Иванов, Практическое руководство по аналитической химии редких элементов. Изд. Химия, 1966, 254.
5. Ф. И. Броучек, Л. А. Беришвили, Ш. П. Гоциридзе, З. В. Тохадзе, О. В. Орлова, Сб. «Ионный обмен и хроматография», часть II, 152, Воронеж, 1971.
6. Ф. И. Броучек, Л. А. Беришвили, Труды ГПИ им. В. И. Ленина, I(149), 40—44, 1972.
7. Ф. И. Броучек, Ш. П. Гоциридзе, Е. А. Кочиашвили, Сообщения АН СССР, т. 65, 3, 593, 1972.
8. Ф. И. Броучек, Р. А. Деметрашвили, Труды ГПИ им. В. И. Ленина. Химия и хим. технология, 2(167), 1974.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.64:547.992

Г. Т. ГУРГЕНИДЗЕ, Н. Г. ГАБРИАДЗЕ, Н. П. КАКАБАДЗЕ

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ЛИГНИНА

Проблема использования лигнина—многоотходного отхода целлюлозно-бумажной и гидролизной промышленности является задачей народно-хозяйственного значения.

Анализ существующей литературы [1—3] по этому вопросу показывает, что большинство работ посвящено изучению деструкции лигнина и выделению низкомолекулярных соединений различного целевого назначения. Вопросы полимераналогичных превращений лигнина и использования его полимерной природы в литературе освещены недостаточно.

Сложность природы лигнина, его склонность к образованию трехмерных сшитых структур ограничивают сферы возможного применения этого природного полимера. Положительные результаты могут быть получены при синтезе ионообменных и окислительно-восстановительных полимеров на основе лигнина.

В связи с этим, нам казалось интересным исследовать реакцию хлорметилирования лигнина с целью его химической модификации. Обычно эта реакция используется для введения химически активных групп в полимеры, содержащие ароматические заместители в цепи.

В качестве объекта исследования нами были выбраны препараты лигнина, выделенные сернокислотным способом из опилок лиственной и хвойных пород древесины и лигнинового отхода Ахметского гидролизно-дрожжевого завода. Анализы исходных образцов древесины, технического лигнина и выделенных из них препаратов лигнина проводили по методикам, описанным в литературе [4].

Полученные результаты приведены в таблице 1.

Реакцию хлорметилирования лигнинов проводили монохлорметилловым эфиром в присутствии различных катализаторов, при 40—50°C.

Исходное соотношение лигнина и монохлорметилового эфира составляло 1:8. В таблице 2 приведены результаты хлорметилирования лигнина, выделенного из буковой древесины.

Из таблицы 2 видно, что более высокая степень хлорметилирования достигается при применении в качестве катализатора $ZnCl_2$ или H_2SO_4 . На основании полученных данных в дальнейших опытах в качестве катализатора нами был использован $ZnCl_2$.

С целью выбора оптимальных условий реакций хлорметилирования было исследовано влияние различных факторов на процесс хлорметилирования. На рис. 1 приведена зависимость степени хлорметилирования букового лигнина от продолжительности реакции. Из этого рисунка видно, что с увеличением продолжительности реакции степень

Таблица 1

Физико-химическая характеристика препаратов лигнина и исходного сырья

Образец	Содержание лигнина, вес. %	Содержание золы, вес. %	Содержание экстрагируемых веществ, вес. %	Содержание метоксигенов, вес. %	Элементарный состав (средний), вес. %	
					С	Н
Буковая древесина	25,3	1,51	2,45	6,49	46,05	6,51
Лигнин из бука	—	1,06	—	19,75	58,43	5,31
Хвойная древесина	28,4	0,61	1,9	—	51,19	6,14
Лигнин из хвойной древесины	—	0,55	—	14,62	65,11	5,34
Технический гидролизный лигнин (Ахметского завода)	53,1	5,15	6,07	8,33	—	—
Лигнин из технического гидролизного лигнина	—	3,05	—	16,8	60,9	5,45

Таблица 2

Хлорметилирование букового лигнина в присутствии различных катализаторов

Катализатор	Количество катализатора, вес. % от исходного лигнина	Продолжительность реакции, час	Содержание хлора (среднее), вес. %
ZnCl ₂	10—12	6	3,83
AlCl ₃	10—12	8	1,62
SnCl ₂	10—12	8	1,65
FeCl ₃	10—12	8	1,55
H ₂ SO ₄	50—55	14	4,31

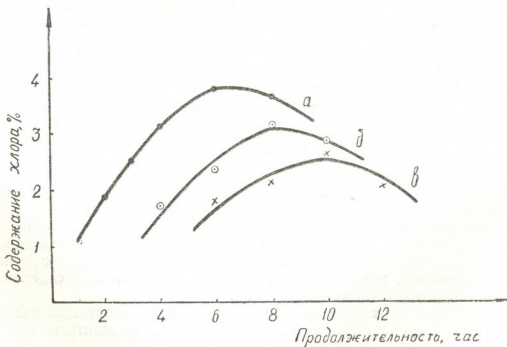


Рис. 1. Зависимость степени хлорметилирования букового лигнина от продолжительности реакции при 50 (1), 40 (2) и 30°C (3)

хлорметилирования в начале повышается, а затем начинает понижаться. Понижение степени хлорметилирования при проведении реакции более 6—7 часов обусловлено происходящими побочными реакциями сшивания в результате взаимодействия хлорметильных групп с соседними звеньями макромолекул лигнина.

В таблице 3 приведены сравнительные результаты опытов по хлорметилированию различных препаратов лигнина.

Таблица 3

Хлорметилирование различных препаратов лигнина

Температура реакции, °С	Продолжительность реакции, час	Содержание хлора, вес. %		
		в буковом лигнине	в хвойном лигнине	в лигнине из технич. гидрол. лигнина
50	2	1,90	2,10	1,6
	4	3,13	3,00	1,95
	6	3,83	3,60	2,85
	8	3,67	3,40	2,70
40	4	1,67	1,90	1,40
	6	2,33	2,80	1,80
	8	3,15	3,30	2,55
	10	2,85	2,80	2,40
30	6	1,80	1,85	—
	8	2,13	2,25	—
	10	2,65	2,00	—
	12	2,10	1,95	—

Из таблицы 3 видно, что хлорметилирование препаратов лигнина, выделенных из буковой и хвойной древесины, происходит примерно в одинаковой степени. Из этой таблицы видно также, что лигнин, выделенный из технического гидролизного лигнина Ахметского гидролизно-дрожжевого завода, хлорметируется в меньшей степени. Низкая степень хлорметилирования этого лигнина объясняется тем, что он подвергается двойной обработке серной кислотой и, очевидно, обладает более сшитой структурой, чем препараты лигнинов, выделенных непосредственно из опилок древесины.

Как это видно из таблицы 3, содержание хлора в хлорметилированных продуктах не превышает 4%. Если учесть, что при введении в фенилпропановое звено одной хлорметильной группы содержание хлора в лигнине должно составить 13—14%, степень замещения в наших опытах не превышает 25—30%.

Такую сравнительно низкую степень замещения, очевидно, можно объяснить как стерическими затруднениями, так и тем, что не у каждого фенилпропанового элементарного звена макромолекул лигнина имеется незамещенный свободный водород. По-видимому, немаловажную роль играет также побочная реакция хлорметильных групп с фенильными водородами, приводящая к сшивке и уменьшению содержания хлора в продуктах хлорметилирования.

Далее нами проведена конденсация хлорметилированных препаратов лигнина с гидрохиноном с целью получения окислительно-восстановительных полимеров.

Конденсацию проводили в среде безводного диоксана (на каждый грамм хлорметилированного лигнина брали 30 мл диоксана) при 85—

90°C в присутствии $ZnCl_2$ (10—12% от веса лигнина) в качестве катализатора. Соотношение хлорметилованного лигнина и гидрохинона составляло 1:3 соответственно. Продукты конденсации отфильтровывали и осадок тщательно промывали водой и этиловым спиртом. Для полного удаления не прореагировавшего гидрохинона осадок помещали в аппарат Сокслета и гидрохинон экстрагировали этиловым спиртом при кипячении в течение 20—24 часов. Очищенные от следов гидрохинона препараты сушили в вакуум-эксикаторе до постоянного веса.

Зависимость восстановительной емкости полученных редокс-полимеров от продолжительности реакции конденсации приведена на рис. 2.

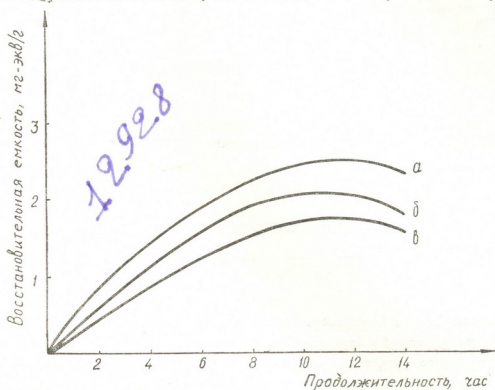


Рис. 2. Зависимость восстановительной емкости редокс-итов от продолжительности реакции конденсации хлорметилованных препаратов лигнина с гидрохиноном. 1—хлорметилованный препарат лигнина из буковой древесины; 2—то же из хвойной древесины; 3—то же из технического гидролизного лигнина

Определяли набухаемость букового лигнина и его производных в различных растворителях. Степень набухания определяется количеством жидкости, поглощенной 1 г вещества, и выражается в процентах по отношению к первоначальному весу сухого вещества. Расчет ведется по формуле:

$$Q = \frac{v \cdot \gamma \cdot 100}{m} \%,$$

где γ — удельный вес жидкости;

m — вес сухого вещества;

v — объем поглощенной жидкости (определяют на приборе Догадкина по методике, описанной в работе [5]).

В таблице 4 приведены данные по набухаемости букового лигнина и его производных в различных растворителях.

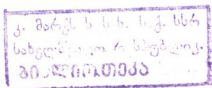




Таблица 4

Набухаемость букового лигнина и его производных в различных растворителях

Растворитель	Плотность, г/см ³ ; при 20°C	Набухаемость, %		
		лигнина из буковой дрв.	хлорметилирован. лигнин	конденсиров. лигнин
Вода	1,00	100	225	300
Спирт	0,82	105	190	245
Бензол	0,879	97	180	230
Ацетон	0,792	143	190	240
Четыреххлористый углерод	1,495	250	330	360
Диоксан	1,032	230	280	330
Толуол	0,867	82	230	240
Дихлорэтан	1,252	170	280	310
Хлороформ	1,489	230	370	450

Из таблицы 4 видно, что набухаемость лигнина в результате хлорметилирования и конденсации значительно увеличивается.

Грузинский политехнический институт им. В. И. Ленина

Поступило 28.VI.1974

ბ. ზურბენიძე, ნ. გაბრიადზე, ნ. კაკაბაძე

ჟანგვა-აღდგენითი პოლიმერები ლიგნინის საფუძველზე

რეზიუმე

დახასიათებულია სხვადასხვა ჯიშის ხისაგან მიღებული ლიგნინის პრეპარატები და ტექნიკური ჰიდროლიზური ლიგნინი.

შესწავლილია ლიგნინის პრეპარატების ქლორმეთილირების რეაქცია მონოქლორმეთილის ეთერით და დადგენილია რეაქციის ოპტიმალური პირობები: ტემპერატურა 50°C, რეაქციის ხანგრძლივობა—6—8 სთ.; წონითი თანაფარდობა ლიგნინი: მონოქლორმეთილის ეთერი—1:8, კატალიზატორი—ZnCl₂ (10—12%).

დადგენილია, რომ ამ პირობებში ქლორმეთილის ჯგუფების ჩანაცვლების ხარისხი აღწევს 30%.

ლიგნინის პრეპარატების კონდენსაციის ხარისხის ზრდის შესაბამისად მცირდება ქლორის შემცველობა ქლორმეთილირებულ ლიგნინში.

ჩატარებულია ქლორმეთილირებული ლიგნინის კონდენსაციის რეაქცია ჰიდროქინონთან და მიღებულია ჟანგვა-აღდგენითი პოლიმერები. რედოქს-პოლიმერების ჟანგვა-აღდგენითი ტევადობა აღწევს 2—2,5 მგ-ექვ/გ. მათი გაჯირჯევის ხარისხი სხვადასხვა განმსხვავებულ დამამკაფიფლებელში.

G. T. GURGENIDZE, N. G. GABRIADZE, N. V. KAKABADZE

OXIDATIVE—REDUCING POLYMERS ON THE BASE OF LIGNINE

Summary

Preparations of lignine obtained from different kinds of wood and technical hydrolytic lignine are characterized. The reaction of chloromethylation of lignine preparations with monochloromethyl ether has been studied

and the optimal conditions of the reaction have been established: temperature—50°C, duration of the reaction 6—8 hours, weight ratio lignine:ortho-chloromethyl ether 1:8 respectively, the catalyst $ZnCl_2$ (10—12%).

It is found that under such conditions the degree of replacement of phenyl hydrogens by chloromethyl groups reaches 30%.

Depending on the increase of the degree of lignine preparation condensation the chlorine content is decreased in chloromethylated lignine.

The reaction of condensation of chloromethylated lignine with hydroquinon was carried out and oxidative-reducing polymers were obtained. Oxidative-reducing capacity of the obtained redox polymers reached 2—2.5 mg-equiv/g.

Swelling of the obtained redox polymers in different solvents is satisfactory.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Ф. Э. Браунс, Д. А. Браунс, Химия лигнина. Лесная промышленность, М. 1964.
2. М. И. Чудаков, Промышленное использование лигнина. Лесная промышленность, М., 1972.
3. О. П. Грушников, В. В. Елкин, Достижения и проблемы химии лигнина. Наука, М., 1973.
4. К. Бауер, Анализ органических соединений. ИЛ, М., 1953.
5. Н. Н. Цюрупа, Практикум по коллоидной химии, М., «Высшая школа», 139—142, 1963.

УДК 66094.173

Г. О. ЧИВАДЗЕ, Д. Н. БАРНАБИШВИЛИ, Н. И. ГОГОДЗЕ

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ФАКТОРОВ НА СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРА В РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА

Никелевые катализаторы на различных носителях находят широкое применение в практике гидрогенизации различных соединений — углеводов, жиров, нитросоединений и др. В работе [1] в качестве подкладки никелевого катализатора для реакции гидрогенизации бензола был применен гумбрин.

В ряде работ было показано, что нанесение различных количеств металла на носитель [2—4] и механическая прочность последнего [5, 6] при формовании оказывают существенное влияние на активность и пористость структуры. Поэтому при подборе носителя важную роль играет как характер пористости и величина поверхности, так и его химическая природа. Существенное влияние на активность, селективность и стабильность катализаторов оказывают также методика приготвления, температурный режим, степень восстановления.

Следует отметить, что никелевые катализаторы на носителях применяются с достаточно высоким содержанием никеля. Изучение активности катализаторов с малым содержанием активной фазы в реакции гидрогенизации представляет практический и научный интерес.

В данной работе излагаются результаты исследования влияния количества нанесенного никеля, условий формования катализатора на механическую прочность, удельную поверхность и адсорбционные свойства, а также на дезактивацию катализаторов — «никель на гумбрине» в ходе реакции гидрогенизации бензола. Найдены оптимальные условия реакции.

В качестве подкладки для катализаторов был использован природный гумбрин.

Катализаторы готовились пропитыванием природного гумбрина определенным количеством водного раствора азотнокислого никеля. Были приготовлены образцы, содержащие 1; 5 и 10 вес. % металлического никеля в расчете на носитель.

Полученная масса различной влажности (12—44%) таблетировалась (размер гранул 3×5 мм) на шнекпрессах (образцы 3; 5—8; 10, табл. 1) или нанесением катализаторной массы на сетку из органического стекла с отверстиями (образцы 2; 4; 9). Далее катализаторы высушивались при температуре 120°C в течение трех часов. Затем гранулы помещались в каталитическую трубку и восстанавливались в течение 5 часов в токе водорода с постепенным повышением температуры от 250 до 450°C. Полученные таким образом катализаторы различались как по механической прочности, так и по содержанию никеля.

Механическая прочность катализаторов изучалась по раскалыванию на ноже в ЦНИЛ Ангарского нефтехимического комбината.

Характеристика катализаторов дана в таблице 1.

Таблица 1

Влияние содержания никеля и влаги перед формовкой на механическую прочность и удельную поверхность катализатора

Образцы	Содержание Ni, вес. %	Влажность массы, %	Коэффициент прочности, кг/мм	Уд. поверхность, м ² /г
1*)	0	—	—	104,6
2	1	44	1,8	62,5
3	1	28	4,4	32,0
4	5	42	1,7	55,5
5	5	30	2,4	42,0
6	5	23	4,0	30,0
7	5	17	6,0	29,0
8	5	12	6,8	20,5
9	10	42	1,8	50,0
10	10	30	4,1	28,5

*) Исходный гумбрин.

Удельная поверхность этих образцов определялась в ЦНИЛ Ангарского нефтехимического комбината хроматографическим методом адсорбции аргона [7].

Для адсорбционных исследований были взяты природный гумбрин и образцы 4 и 8 с одинаковым количеством нанесенного никеля (5%), но с различным коэффициентом прочности — 1,7 (наиболее низкой) и 6,8 кг/мм (наиболее высокой), соответственно показавшие наиболее высокую и низкую активность по гидрогенизации бензола.

Исследование адсорбции проводилось по парам бензола весовым методом в вакуумной установке с кварцевыми микровесами при температуре $20 \pm 0,05^\circ\text{C}$ по ранее описанной методике [8]. Образцы обрабатывались в течение 10—12 часов в сорбционной установке при 200°C до постоянного веса и достижения остаточного давления $1 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.

Удельную поверхность определяли по БЭТ [9], площадь молекулы бензола в монослое принималась равной $46,5 \text{ \AA}^2$ [10].

Реакцию гидрогенизации проводили в проточной установке в токе электролитического водорода в кварцевой трубке, помещенной в электропечь. В реактор загружали катализатор с насыпным объемом 70 см^3 .

Исходный бензол марки «х.ч.» перегоняли на колонке эффективно-стью 52 т.т.

В каждом опыте пропускали 20 мл бензола. Опыты по гидрогенизации проводились в интервале температур $100\text{--}260^\circ\text{C}$ при объемных скоростях углеводорода $0,05\text{--}1,4 \text{ час}^{-1}$ подаче водорода от 50 до 350 мл/мин.

Газообразные и жидкие продукты превращения анализировались методом ГЖХ в условиях, описанных ранее [11, 12].

Результаты исследования представлены в табл. 2 и на рис. 1—3.

Результаты адсорбционных исследований, полученные по парам бензола для гумбрин и катализаторов с наиболее низкой 1,7 кг/мм и наиболее высокой 6,8 кг/мм механической прочностью, приведены на рис. 1 и в табл. 2.

Как видно из рис. 1, изотермы адсорбции паров бензола имеют S-образную форму, характерную для неоднородно-пористых адсорбентов.

Адсорбционно-структурная характеристика катализаторов по данным адсорбции паров бензола при 20°C

Образец	Точка начала гистерезиса (P/P _s)	Объем сорбированного C ₆ H ₆ , см ³ /г при P/P _s , равном			Константы уравнения БЭТ		Удельная поверхность, м ² /г (по БЭТ)
		в точке начала гистерезиса	0,40	0,98	A _m	C	
Гумбрин (1)	0,20	0,033	0,046	0,176	0,327	51	92
	0,15	0,015	0,024	0,120	0,146	62	41
	0,17	0,003	0,007	0,046	0,029	69	8

Параллельно с увеличением механической прочности катализаторов уменьшаются адсорбционная способность, удельная поверхность и объем пор (табл. 2).

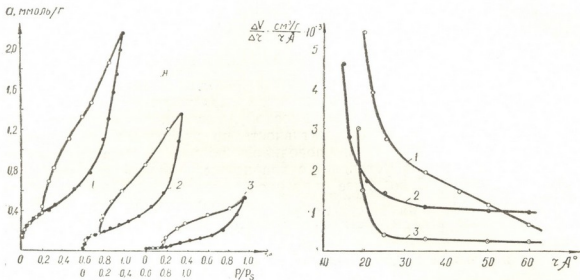


Рис. 1. Изотермы адсорбции (·) и десорбции (o) паров бензола и кривые распределения объема пор по радиусам: 1—гумбрин; 2—катализатор № 4; 3—катализатор № 8

Удельная поверхность природного гумбрин равна 92 м²/г, а для катализаторов 4 и 8 — 41 и 8 м²/г соответственно. Следовательно, у катализатора 4 удельная поверхность уменьшилась в 2,2 раза, а у катализатора 8 — в 11,5 раз по сравнению с носителем.

Сравнение удельных поверхностей, полученных по методу БЭТ и хроматографии, показывает, что удельная поверхность, определенная по хроматографическому методу, больше, чем по методу БЭТ (ср. табл. 1 и 2). При P/P_s=0,17 у природного гумбрин адсорбционная способность равна 0,35 ммоль/г, а для катализаторов 4 и 8 соответственно составляет 0,16 и 0,03 ммоль/г.

Дифференциальные структурные кривые, вычисленные по десорбционным изотермам бензола, показывают, что для носителя радиусы преобладающих пор лежат в довольно широком интервале — от 15 до 70 Å, типично для природных сорбентов, как это уже отмечалось раньше [8].

Катализаторы № 4 и № 8 обладают более однородной структурой пор с максимумом в области 15—40 Å для катализатора № 4 и 17—23 Å для катализатора № 8.

Таким образом, одинаковое количество никеля, но разное содержание влажности в пасте при изготовлении гранул, меняет давление прессования и, следовательно, их механическую прочность (см. табл. 1, образцы 5—8), что приводит к перестройке структуры катализаторов и изменению адсорбционно-структурной характеристики. Это вызвано как блокировкой микропор вследствие заполнения мелких пор никелем, так и за счет разрушения крупных переходных пор при формовании катализатора.

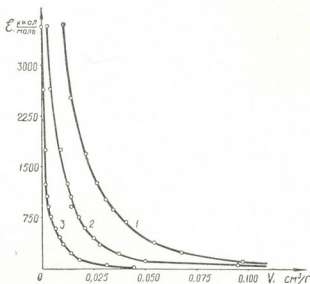


Рис. 2. Характеристические кривые катализаторов: 1 — гумбрин; 2 — катализатор № 4; 3 — катализатор № 8

Как видно из характеристической кривой (рис. 2), в результате нанесения никеля на носитель и увеличения коэффициента прочности происходит смещение кривых в области меньших сорбционных объемов, следовательно, уменьшается работа отрыва бензола от поверхности катализаторов.

Увеличение содержания никеля на носителе-гумбрине приводит к уменьшению поверхности, а их начальная каталитическая активность незначительно увеличивается при одинаковой прочности.

Такое же явление наблюдалось в работе [2], где носителем была использована окись алюминия.

Для установления влияния оптимальной температуры восстановления были взяты 4 навески катализатора № 4. Восстановление образцов проводилось при температурах 250, 300, 370 и 450°C в течение 5 часов при скорости подачи водорода 150 мл в мин. Каждый из образцов испытывался на активность и продолжительность работы в реакции гидрогенизации бензола при температуре 170°C и объемной скорости 0,2 час⁻¹; скорость выхода избыточного водорода — 50 мл/мин.

С повышением температуры восстановления от 250 до 370°C активность катализатора по бензолу увеличивалась с 50 до 100%, а при дальнейшем повышении температуры восстановления до 450°C активность снижалась на 10—12%. Вероятно, увеличение температуры восстановления свыше 370°C вызывает рекристаллизацию активных центров катализатора, что отрицательно влияет на его активность.

Катализаторы, восстановленные при более низких температурах (250, 300°C), в процессе работы быстрее снижали свою первоначальную активность в реакции гидрогенизации бензола. Катализатор, вос-

становленный при 370°C, проработал сто часов, незначительно снизив первоначальную активность.

В связи с тем, что наиболее активным образцом оказался катализатор, восстановленный при температуре 370°C, дальнейшие исследования проводились на образцах, восстановленных при указанной температуре.

С целью разработки оптимального режима гидрогенизации бензола нами была определена наиболее приемлемая объемная скорость подачи бензола и скорость подачи водорода.

Увеличение скорости подачи бензола (V_6) от 0,05 до 0,2 час⁻¹ при скорости подачи водорода (V_H) 50 мл/мин не влияет существенно на полноту реакции гидрирования бензола. Дальнейшее возрастание скорости снижает выход циклогексана, который при объемной скорости 1,4 час⁻¹ составляет 24%.

При скорости подачи бензола 0,2 час⁻¹ и водорода 50 мл/мин бензол полностью превращается в циклогексан, а с повышением последней до 350 мл/мин выход снижается до 56%.

По данным [13], нанесенный катализатор, содержащий менее 3% никеля, характеризуется незначительной активностью, но активность значительно повышается, если катализатор содержит более 10% никеля.

Оказалось, что в условиях наших опытов катализатор «никель на гумбрине» в реакции гидрогенизации бензола показывает высокую начальную активность независимо от содержания никеля (рис. 3, кривые 2; 4; 5; 9). Однако образец 2, содежащий никель в количестве 1%, гораздо быстрее снижает свою первоначальную активность, чем катализаторы 4 и 9, содержащие соответственно 5 и 10% никеля.

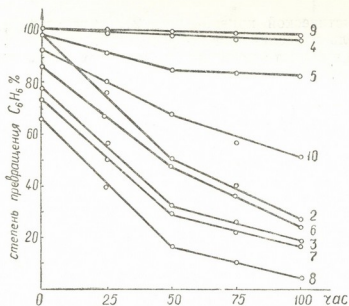


Рис. 3. Изменение активности катализаторов от продолжительности действия. Цифры на кривых соответствуют номерам катализаторов (тем. опыта 170°C, $V_6=0,2$ час⁻¹, $V_H=50$ мл/мин)

Сопоставление данных по гидрогенизации бензола на катализаторах с различной удельной поверхностью показало, что с увеличением удельной поверхности увеличивается продолжительность работы катализатора. Так, катализатор 8, имеющий удельную поверхность 20,5 м², имеет начальную активность по бензолу, равную 65%, а после 100-часовой работы она снижается до 5%. Катализатор же 4 с удельной поверхностью 55,5 м²/г почти сохраняет свою первоначальную активность и после 100-часового испытания.

Таким образом, исследования по адсорбционным и каталитическим свойствам никелевых катализаторов наглядно показывают, что уменьшение влажности массы приводит к снижению удельной поверхности катализатора за счет разрушения крупных переходных пор и к уменьшению сорбционных объемов, что влечет за собой снижение активности катализатора в реакции гидрогенизации, а также продолжительности его действия.

Наиболее благоприятным в реакции гидрогенизации ароматических углеводородов, протекающей с высокой степенью превращения, оказался катализатор, приготовленный с влажностью пасты 30—44%, коэффициентом механической прочности 1,7—2,4 кг/мм и удельной порвностью 55,5 — 42,0 м²/г.

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

Поступило 10.VII.1975

ბ. ჩივაძე, დ. ბარნაბიშვილი, ნ. გომოძე

წივირთი წაბორის გავლენა კატალიზატორის თვისებებზე ბენზოლის ჰიდროგენის რეაქციაში

რეზიუმე

ბუნებრივი ალუმოსილიკატის — გუმბრინის ბაზაზე მომზადებულია კატალიზატორები ნიკელის 1—10% რაოდენობით, კატალიზატორის მასის სინესტე დაწნევის დროს მერყეობს 12—44% შუალედში. მიღებულია განსხვავებული მექანიკური სიმტკიცის (1,8—6,8 კგ/მმ) კატალიზატორები, შესწავლილია ამ მახასიათებლის გავლენა ნიმუშების კატალიზურ და ადსორბციულ თვისებებზე.

კატალიზატორები გამოკვლეულია არომატული ნახშირწყალბადების ჰიდრირების რეაქციაში. ნაჩვენებია, რომ სინესტის შემცირება 44%-დან 12%-მდე იწვევს მექანიკური სიმტკიცის გადიდებას, სორბციული მოცულობებისა 0,16-დან 0,03 მმოლი/გ-მდე და კატალიზატორის ხვედრითი ზედაპირის (41-დან 8 მ²/გ-მდე) შემცირებას.

ბენზოლის დესორბციული იზოთერმების საშუალებით გათვლილმა დიფერენციალურმა სტრუქტურულმა მრუდებმა აჩვენა, რომ სარჩელის ფორების რადიუსები არის ფართო ინტერვალში 15-დან 70 Å-მდე. კატალიზატორები ხასიათდება ფორების შედარებით ერთგვაროვანი სტრუქტურით და მათი რადიუსების მაქსიმუმი 15—40 Å-ის შუალედშია.

ამგვარად, ნიკელის კატალიზატორების ადსორბციული და კატალიზური თვისებების გამოკვლევამ გვიჩვენა, რომ კატალიზატორის მასის სინესტის შემცირება იწვევს კატალიზატორის ხვედრითი ზედაპირის და სორბციული მოცულობების შემცირებას; ამის შედეგად ხდება კატალიზატორის აქტივობისა და მისი მოქმედების ხანგრძლივობის შემცირება ჰიდროგენიზაციის რეაქციაში.

EFFECT OF SOME FACTORS ON PROPERTIES OF A CATALYST
 IN THE REACTION OF BENZENE HYDRATION

Summary

On the basis of the natural aluminosilicate—gumbrin catalysts with different content of nickel (1—10%) are prepared, they have the moisture of paste at moulding within 12—44%. Catalysts with different mechanical strength (1.6—6.8 kg/mm) were obtained, the effect of which on adsorption and catalytic properties of specimens was studied.

Catalysts were studied in the reaction of hydrogenization of aromatic hydrocarbons. It was shown that a decrease of paste moisture from 44% to 12% leads to an increase of mechanical strength, decrease of sorption volumes from 0.16 to 0.03 mole/g and specific surface of the catalyst from 41 to 8 m²/g.

Differential structural curves, calculated by desorption isotherms for benzene, have shown that for the carrier the radii of predominant pores are in a rather wide interval from 15 to 70 Å. Catalysts have a more homogeneous structure of pores with the maximum in the range 15—40 Å.

Thus, studies of adsorption and catalytic properties of nickel catalysts show that a decrease of paste moisture leads to a decrease of catalyst specific surface due to destruction of large transient pores and to a decrease of sorption volumes, that causes a decrease of catalyst activity in the reaction of hydrogenization as well as duration of its action.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. X. H. Арешидзе, Т. Н. Чарквиани, Сообщения АН Груз. ССР, 21, 677 (1958)
2. А. Б. Агрономов, Ю. С. Мардашев, Вестник Московского университета, 3, 83 (1955).
3. А. Б. Агрономов, Ю. С. Мардашев, Ж. физ. химии, 25, 1666 (1961).
4. В. А. Дзисько, М. С. Борисова, Л. Г. Симонова, Л. Г. Каракчиев, Т. Я. Тюликова, Кинетика и катализ, 12, 1173 (1971).
5. М. С. Борисова, В. А. Дзисько, С. П. Носкова, Кинетика и катализ, 9, 1343 (1968).
6. Э. Л. Фурен, Д. В. Гернет, О. Н. Горошко, О. Д. Гернет, Кинетика и катализ, 12, 452 (1971).
7. Н. Е. Буянова, Г. Б. Гудкова, А. П. Карнаухов, Кинетика и катализ, 6, 1085 (1965).
8. Г. В. Цицишвили, Д. Н. Барнабишвили, ДАН СССР, 92, 633 (1953); ДАН СССР, 101, 711 (1955).
9. С. Брунауэр, Адсорбция газов и паров, I, М., 1948.
10. А. П. Карнаухов, А. В. Киселев, Е. В. Храпова. Докл. АН СССР, 92, 361 (1953).
11. X. И. Арешидзе, Г. О. Чивадзе, Сообщения АН Груз. ССР, 32, 343 (1963).
12. X. И. Арешидзе, Е. М. Бенашвили, Г. О. Чивадзе, Сообщения АН Груз. ССР, 55, 577 (1969).
13. F. Hill, P. Selwod, J. Amer. Chem. Soc., 71, 2522 (1949).

УДК 574.565.2+678.674

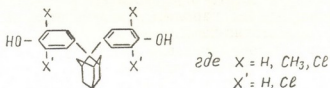
Г. Ш. ПАПАВА, Л. А. БЕРИДЗЕ, Н. С. ГЕЛАШВИЛИ, П. Д. ЦИСКАРИШВИЛИ

СЛОЖНЫЕ КАРДОВЫЕ ПОЛИЭФИРЫ НА ОСНОВЕ 2,2-БИС(4-ОКСИФЕНИЛ)АДАМАНТАНА И ЕГО ФЕНИЛЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

Среди поликонденсационных полимеров различного строения поликарды обладают наиболее ценным комплексом физико-механических свойств, что, в частности, заключается в сочетании высокой температуры размягчения с хорошей растворимостью в органических растворителях [1]. Кроме того показано, что наличие симметричного объемного карда способствует упорядочению структуры и тем самым увеличению теплостойкости [2].

Одним из путей введения кардовых группировок в макромолекулярную цепь является использование для синтеза полимеров соответствующих бисфенолов.

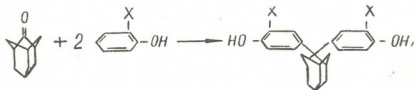
Настоящая работа посвящена синтезу 2,2-бис(4-оксифенил)адамантана и его фенилзамещенных производных, содержащих термостойкую, симметричную, объемную, некопланарную адамантановую группировку:



и получению полиарилатов на их основе.

Синтез 2,2-бис(4-оксифенил)адамантана и 2,2-бис(3-метил, 4-оксифенил)адамантана осуществлен конденсацией адамантанона-2 с фенолом или о-крезолом в присутствии соляной кислоты и н-бутилмеркаптана.

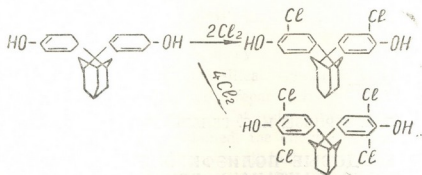
Процесс протекает по реакции:



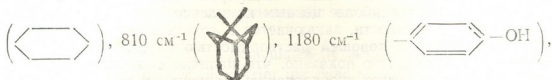
где X = H, CH₃

Синтез осуществляют при 70—100°C в течение 30—40 часов. Преимущественное соотношение исходных веществ — адамантанона-2, фенола или о-крезола, соляной кислоты и н-бутилмеркаптана в молях составляет 1:4—8:7:0,05 соответственно.

Хлорпроизводные 2,2-бис(4-оксифенил)адамантана получают хлорированием последнего газообразным хлором в уксусной кислоте по реакции:



Данные о синтезированных бисфенолах приведены в таблице 1. ИК-спектры всех полученных бисфенолов имеют полосу 970 см⁻¹



3400—3600 см⁻¹ (—OH).

Полиарилаты на основе 2,2-бис(4-оксифенил)адамантана и его производных и ароматических и алифатических дикарбоновых кислот синтезированы нами высокотемпературной и акцепторно-каталитической поликонденсацией в растворе. В качестве кислотных компонентов нами использованы дихлорангидриды терефталевой, изофталевой, 4,4'-дифенилдикарбоновой, 4,4'-дифенилксиддикарбоновой и себаценовой кислот.

Полученные результаты представлены в таблице 2.

Синтезированные полиарилаты, полученные как высокотемпературной, так и акцепторно-каталитической (низкотемпературной) поликонденсацией в растворе, согласно данным рентгеноструктурного анализа, в большинстве случаев обладают кристаллической структурой. Аморфной структурой характеризуются полиарилаты, полученные на основе 2,2-бис(4-оксифенил)адамантана и 4,4'-дифенилксиддикарбоновой кислоты, 2,2-бис(3-метил, 4-оксифенил)адамантана и терефталевой кислоты, 2,2-бис(3,5-дихлор, 4-оксифенил)адамантана, а также 2,2-бис(3-хлор, 4-оксифенил)адамантана и терефталевой кислоты (таблица 2, полимеры 4, 6, 9 и 10).

Получение полиарилатов с боковыми объемными кардами в кристаллическом виде является дополнительным подтверждением того факта, что при наличии симметричного бокового заместителя мы имеем дело с полимером стереорегулярной структуры.

В отличие от ранее синтезированных полиарилатов 9,9-бис(4-оксифенил)флуорена, 9,9-бис(4-оксифенил)антропа и изофталевой кислоты (с флуореновыми и антроновыми кардами), полиарилаты изофталевой кислоты с адамантановым кардом в бисфенольном компоненте обладают кристаллической структурой. Интересно также отметить, что методом акцепторно-каталитической поликонденсации впервые получены кардовые полиарилаты в кристаллическом виде, (таблица 2, полимеры 2б и 5).

Можно считать, что тенденция к кристаллизации у полиарилатов 2,2-бис(4-оксифенил)адамантана выражена более ярко, чем у полимеров с другими симметричными кардами.

Таблица 1

Бисфенолы с адамантановой группировкой

Бисфенолы	Температура плавления, °C	Элементный анализ						ОН, %		Молекулярный вес		Выход, %
		вычислено, %			найдено, %			вычислено	найдено	вычислено	найдено	
		C	H	Cl	C	H	Cl					
2,2-бис(4-оксифенил) адамантан	318—320	82,50	7,50	—	82,76 83,02	7,58 7,69	—	10,6	10,3	320	327	80
2,2-бис(3-метил, 4-оксифенил) адамантан	291—293	82,70	8,05	—	82,23 82,25	7,93 7,80	—	9,8	9,2	348	359	70
2,2-бис(3-хлор, 4-оксифенил) адамантан	2:5—237	67,84	5,65	18,25	68,18 68,25	5,76 5,41	17,56 17,64	8,7	8,1	389	397	80
2,2-бис(3,5-дихлор, 4-оксифенил) адамантан	302—303	57,64	4,16	31,00	57,32 57,06	4,89 4,78	31,23 31,51	7,4	7,6	458	461	85

Полиарилаты на основе 2,2-бис(4-оксифенил) адамантана и его производных

Элементарное звено полимера		0,5% раство- ра полимера в смеси фенол- тетрагидрофуран	Температура размягчения по термомехани- ческим кривым	Температура начала умень- шения в весе	Температура 100% умень- шения в весе	Структура полимера
1		2	3	4	5	6
1	$-\text{OC}-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle-\text{COO}-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle-\text{R}-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle-\text{O}-$	0,51	400	400	505	Кристалл.
	а) после реакции	0,50	360	385	495	Аморфная
	б) после переосаждения	0,45	360	380	500	С некоторым упоряд.
	г) **					
2	$-\text{OC}-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle-\text{COO}-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle-\text{R}-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle-\text{O}-$	***	370	390	—	Кристалл.
	а)					
	б) ****	0,21	360	390	540	*
3	$-\text{OC}-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle-\text{CCO}-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle-\text{R}-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle-\text{O}-$	0,47	390	—	—	*
4	$-\text{OC}-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle-\text{O}-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle-\text{COO}-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle-\text{R}-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle-\text{O}-$	0,61	315	—	—	Аморфная

5	$-\text{OC}(\text{CH}_2)_8\text{COO}-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle-\text{R}-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle-\text{O}-$	0,20	110	—	—	Кристалл.
6	$-\text{OC}-\langle \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \rangle-\text{COO}-\langle \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \rangle-\text{R}-\langle \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \rangle-\text{O}-$	0,86	305	—	—	Аморфная

	1	2	3	4	5	6
7		***	335	390	540	Кристалл.
8		0,14 *****	350	—	—	"
9		0,34	320	—	—	Аморфная
10		0,10	325	—	—	Кристалл.
11		0,25*****	320	370	580	Аморфная

* Все полимеры получены высокотемпературной поликонденсацией в α -хлорифталени при 220°C; концентрация исходных веществ—1 моль/л, продолжительность процесса 12 часов.

** Полимер получен высокотемпературной поликонденсацией в соволе при 300°C; концентрация исходных веществ—0,6 моль/л, продолжительность процесса 2 часа.

*** Полимер не растворим в органических растворителях.

**** Полимер получен акцепторно-каталитической поликонденсацией в ацетоне при 50° С; продолжительность процесса 1,5 часа.

***** Вязкость растворимой части.

***** Вязкость определена в хлороформе.

Кристаллические полиарилаты после переосаждения из смеси фенол-тетрахлорэтан (1:3 по весу) в метанол, по данным рентгено-структурного анализа, имеют аморфную структуру, что подтверждается понижением температуры размягчения и изменением растворимости (таблица 2, полимер 1б).

Кристаллические полиарилаты 2,2-бис(4-оксифенил)адамантана и его производных с изопталеовой кислотой не растворимы в доступных органических растворителях. Кристаллические полиарилаты с другими ароматическими и алифатическими кислотами растворяются в смеси фенол-тетрахлорэтан, труднее — в тетрачлорэтане. По мере уменьшения степени кристалличности круг растворителей, растворяющих полимер, увеличивается, и аморфные полиарилаты, кроме вышеперечисленных органических растворителей, растворяются в тетрачлорэтане, трикрезоле, хлороформе, дихлорэтане из растворов которых образуются прозрачные прочные пленки.

Полиарилаты 2,2-бис(4-оксифенил)адамантана и его производных характеризуются высокими температурами размягчения (см. таблицу 2) Упорядочение еще в большей степени увеличивает теплостойкость полимеров по сравнению с аморфными образцами, а также с полиарилатами, содержащими карды с тем же числом углеродных атомов; например, по сравнению с полиарилатами с индановым кардом [3].



Исследование термостойкости синтезированных полиарилатов методом термогравиметрического анализа на воздухе показало, что температура начала уменьшения в весе — 380—400°C, а при 500—580°C они полностью разрушаются без образования коксового остатка, что, несомненно, представляет практический интерес.

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

Поступило 25.IX.1974

ბ. პაპაშა, ლ. ბერიძე, ნ. ბელაშვილი, პ. ცინცაბერიძე

2,2-ბის (4—ოქსიფენილ) ადამანტანის და მისი ფენილჯანაცვლებული წარმოებულების ბაზაზე მიღებული რთული კარდული პოლიმერები

რეზიუმე

სინთეზირებულია ადამანტანის კარდის შემცველი ბისფენოლები — 2,2-ბის (4—ოქსიფენილ) ადამანტანი, 2,2-ბის (3—მეთილ, 4—ოქსიფენილ) ადამანტანი, 2,2-ბის (3—ქლორ, 4—ოქსიფენილ) ადამანტანი, 2,2-ბის (4—ოქსი, 3,5—დიქლორფენილ) ადამანტანი.

ზემოჩამოთვლილი ბისფენოლებისა და არომატული და ალიფატური დიკარბონმჟავების ბაზაზე მაღალტემპერატურული და აქცეპტორულ-კატალიზური პოლიკონდენსაციის მეთოდებით მიღებულია პოლიკარდები — პოლიარილატები. მყავურ კომპონენტად გამოყენებულია ტერეფტალის, იზოფტა-

ლის 4,4'-დიფენილდიკარბონის, 4,4'-დიფენილოქსიდიკარბონისა და სებაციონის შეყავათა დიქლორანჰიდრიდები. სინთეზირებული პოლიარილატები ხასიათდება მაღალი თბო-და თერმომედეგობით და ორგანულ გამსხნელებში ხსნადობით.

არომატული შეყავების ბაზაზე მიღებული პოლიარილატების გარბილების ტემპერატურა თერმომექანიკური მრუდების მიხედვით 315—400°C ფარგლებშია.

სინთეზირებული პოლიარილატების თერმომედეგობის შესწავლამ თერმოგრაფიმეტრიული ანალიზის მეთოდით (ჰაერზე) აჩვენა, რომ წონაში კლების საწყისი ტემპერატურა 380—400°C-ის ფარგლებშია, ხოლო 500—580°C-ზე მთლიანად იშლებიან კოქსის წარმოქმნის გარეშე.

ნაჩვენებია, რომ გვერდითი სიმეტრიული ჩამნაცვლებლის არსებობა, მიუხედავად მისი დიდი მოცულობისა და არაკოპლანარობისა, ხელს უწყობს პოლიმერების მიღებას კრისტალური სტრუქტურით. მოწესრიგებულობა კიდევ უფრო მეტად ზრდის პოლიმერების თბომდგრადობას ამორფულ ნიმუშებთან შედარებით.

G. Sh. PAPAVA, L. A. BERIDZE, N. S. GELASHVILI, P. D. TSISKARISHVILI

COMPLEX CARDIC POLYETHERS ON THE BASE OF 2,2-BIS (4-OXYPHENYL) ADAMANTAN AND ITS PHENYL SUBSTITUTED DERIVATIVES

Summary

Biphenyls with adamantan group—2,2-bis (4-oxyphenyl) adamantan, 2,2-bis (3-methyl, 4-oxyphenyl) adamantan, 2,2-bis (3-chlorine, 4-oxyphenyl) adamantan, 2,2-bis (4-oxy, 3,5-dichlorine) adamantan are synthesized.

Polyarilates are obtained on the basis of the above-mentioned biphenyls and aromatic dicarbonic acids by the methods of high temperature and acceptor—catalytic low temperature polycondensation in a solution. Dichloranhydrides of terephthalic, isophthalic, 4,4'-diphenylcarbon, 4,4'-diphenyloxydicarbonic and sebacine acids were used as acid components. Synthesized polymers are characterized by high thermo and heat stability, solubility in organic solvents.

Temperature of softening of polyarilates on the basis of aromatic acids, determined by thermomechanical curves, is in the range 315—400°C.

Studies of thermal stability of synthesized polyarilates by the method of thermogravimetric analysis in the air have shown that temperature of the beginning of weight decrease is 380—400°C, and at 500—580°C they are completely destroyed without formation of the coke residue.

It is shown that the presence of a side symmetric substituter, in spite of its large volume and non coplanarity, promotes producing polyarilates with crystalline structure. Ordering even in a greater degree increases the thermal stability of polymers in comparison with amorphous specimens.

1. С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, Успехи химии, 7, 1925 (1973).
2. С. В. Виноградова, С. Н. Салазкии, Л. А. Беридзе, А. И. Мжельский, А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, ОХН, 931 (1969).
3. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Г. Ш. Папава, Н. А. Майсурадзе, П. Д. Цискаришвили, Изв. АН СССР, ОХН, 434 (1969).
4. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Неравновесная поликонденсация, Изд. «Наука», М., 1972, 137, 164.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 549.674:542.946:542.4

Г. В. ЦИЦИШВИЛИ, А. Ю. КРУПЕННИКОВА, З. И. КОРИДЗЕ

КИСЛОТООУСТОЙЧИВОСТЬ ПРИРОДНОГО И ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ОБРАБОТАННОГО КЛИНОПТИЛОЛИТА

При взаимодействии с растворами кислот такие высококремнистые цеолиты, как эрионит, морденит, клиноптилолит претерпевают изменения в своем составе и структуре в зависимости от концентрации используемого раствора [1—3].

Для установления возможности использования клиноптилолита в условиях кислых сред изучалось влияние воздействия растворов соляной кислоты различной концентрации при температуре 98°C (на 1 г — 15 мл). Обработка велась с использованием водяной бани и длилась 4 часа при постоянном перемешивании со скоростью 400 об/мин.

В качестве объекта исследования был использован клиноптилолит месторождения Хекордзула (КлХ), расположенного на территории Грузии. Данные по химическому анализу этого природного цеолита приводятся в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав дегидратированного природного клиноптилолита месторождения Хекордзула

Окисные компоненты	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
Вес. %	68,69	13,72	3,46	5,63	1,57	2,29	4,20

В результате рассмотрения химического состава образцов, обработанных кислотой, установлено, что интенсивность деалюминирования находится в прямой зависимости от концентрации кислоты.

По сравнению с клиноптилолитом Дзегви [5] в клиноптилолите Хекордзула замечается уже при действии 0,25н солянокислого раствора более значительное убывание количества алюминия при соответственном возрастании отношения SiO₂/Al₂O₃.

Деалюминирование цеолитов сопряжено с процессом декатионирования. В табл. 2 приведены показатели убывания по основному — кальциевому — катиону, по мере роста кислотности обрабатываемого раствора и даны кремнеземные модули, характеризующие степень деалюминирования. Представляется существенным наблюдаемый факт стабилизации катионного состава клиноптилолита, т. е. практическое прекращение дальнейшего декатионирования при увеличении концентрации раствора соляной кислоты выше, чем 0,5 н. Такого рода закономерность не наблюдалась в случае дзегвского клиноптилолита [5], однако, вполне согласуется с данными, приводимыми в работе [4].

Рентгенографический анализ клиноптилолита после кислотной обработки во всех случаях подтвердил отсутствие заметных изменений структурного характера.

Процесс деалюминирования, вызываемый действием кислоты, во многих случаях при практическом применении цеолитов может быть нежелательным, так как связан с качественными изменениями в кристаллической структуре.

С целью подавления указанного процесса была применена предварительная термическая обработка, аналогично предложенной при работе с морденитом [6].

Пробы клиноптилолита прокаливали на воздухе от 1 часа до 5 часов при определенной температуре в интервале от 100° до 400°С (т. к. клиноптилолит КлХ представляет собой кальциевую форму и неустойчив при температуре выше 400°С). Затем охлаждали при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния и обрабатывали 1 час раствором соляной кислоты, как описано выше.

С повышением температуры предварительной термической обработки и ее продолжительности кислотоустойчивость клиноптилолитов повышается, что количественно оценивается уменьшением степени деалюминирования при последующем действии кислот (табл. 3).

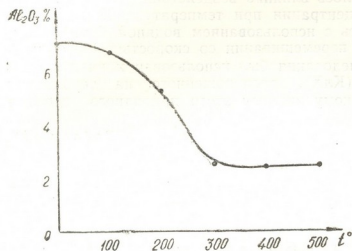


Рис. 1. Зависимость степени деалюминирования КлХ при взаимодействии с 1н раствором соляной кислоты от температуры предварительной термической обработки

На рис. 1 показана зависимость деалюминирования КлХ при взаимодействии с 1н раствором соляной кислоты от температуры (продолжительность прокалики 3 часа).

Таблица 2

Деалюминирование и декатионирование по основному катиону клиноптилолита КлХ (температура обработки 96—98°С)

Концентрация соляной кислоты, н	Остаточный глинозем, вес. %	Отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	CaO, вес. %
—	12,70	8,48	5,21
0,25	7,10	17,23	2,15
0,50	4,72	26,05	1,23
1,00	4,64	28,06	1,01
2,00	2,70	51,81	1,01
5,00	2,40	59,39	1,01
12,00	1,82	82,80	1,01

Таблица 3

Зависимость степени деалюминирования клиноптилолита от температуры предварительной термической обработки (1 н соляная кислота, время—1 час)

Клино- птилолит	Глинозем, вес. %					
	исход. форм.	температура обработки, °С				
		—	100	200	300	400
КлХ	12,70	5,40	5,70	7,20	10,04	10,02

Форма кривой на рис. 1 свидетельствует о том, что предварительная термическая обработка при температурах свыше 300°C практически не изменяет степень деалюминирования.

После нагревания клиноптилолита при 400°C в течение 5 часов количество остаточного глинозема при деалюминировании почти равно содержанию глинозема в образце, обработанном при 300°C в течение 3-х часов и деалюминированном в тех же условиях.

Установлено, что длительность предварительной термической обработки влияет только на степень деалюминирования, а на декатионировании практически не сказывается (табл. 4).

Таблица 4

Зависимость степени деалюминирования и декатионирования КлХ 1 н соляной кислотой после предварительной термической обработки (300°C)

Глинозем, вес. %		Время термообработки, час	КлХ после кислотной обработки, окисные компоненты, вес. %					
КлХ	КлХ после кислотной обработки		Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
12,70	5,40	1	7,48	1,12	4,20	1,42	1,20	0,08
		3	10,04	1,28	4,62	1,42	1,70	1,07

Далее нами изучалось взаимодействие прокаленного клиноптилолита с растворами соляной кислоты разной концентрации. Образцы выдерживались 3 часа при 300°C и обрабатывались растворами соляной кислоты от 0,25 до 5н в течение 4-х часов (табл. 5). В результате эксперимента установлено, что при действии 5н раствора кристаллическая структура клиноптилолита аморфизуется.

При сравнении данных таблиц 5 и 2 можно заключить, что предварительная термическая обработка вызывает значительное снижение интенсивности процесса деалюминирования.

С целью установления рациональности модифицирования и одновременно выявления влияния катионов на термоустойчи-

Таблица 5

Деалюминирование клиноптилолита КлХ, предварительно обработанного при 300°C в течение 3 часов

Концентрация соляной кислоты, н	Остаточный глинозем, вес. %
—	12,70
0,25	10,03
1,00	8,38

вость и кислотность цеолита была получена ионным обменом калиевая форма клиноптилолита, точнее—образец, обогащенный катионами калия.

Как отмечено в работе [7], клиноптилолит проявляет резкую избирательную способность к крупным катионам щелочных металлов и в том числе к калию. Следовательно, ионообменная реакция в системе клиноптилолит \rightarrow K^+ не должна вызывать осложнений. Химический состав полученного дегидратированного образца в окисных компонентах следующий (вес. %):

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
68,06	13,74	2,62	4,28	1,59	8,23	1,33

При обработке кислотой в принятых ранее условиях калиевый клиноптилолит подвергается деалюминированию, но не в той же степени, что и природный клиноптилолит (табл. 6).

Предварительная термообработка вплоть до 600°C не приводит к структурным нарушениям, что свидетельствует о значительно более высокой термостабильности сравнительно с природным клиноптилолитом.

Таблица 6

Деалюминирование ККлХ (температура 96—98°C)	
Концентрация кислоты, н.	Остаточный гли- нозем, вес. %
0,25	10,46
1,0	5,90
5,0	2,80
12,0	2,70

При взаимодействии предварительно прокаленного калиевого клиноптилолита с соляной кислотой различной концентрации наблюдается подавление процесса деалюминирования, но при температуре выше 300°C степень деалюминирования стабилизируется и дальнейшее снижение содержания глинозема не наблюдается.

Повышение термостабильности ККлХ при его обогащении катионами калия подтверждает результат исследований дзегвского клиноптилолита, для которого также введение катионов калия характеризовалось повышением термостойкости [8].

Как следует из приведенных экспериментальных данных, кислотоустойчивость клиноптилолита находится в прямой зависимости от его катионного состава.

Модифицирование клиноптилолита путем обогащения катионами калия приводит к положительным результатам, так как такого рода катионная форма проявляет более высокую кислото- и термостабильность.

Предварительная термическая обработка, как правило, усиливает кислотоустойчивость клиноптилолита, что выражается в снижении интенсивности процессов деалюминирования и декатионирования при взаимодействии с растворами кислоты. При этом глубина деалюминирования зависит от температуры и длительности термической обработки.

ბუნებრივი და წინასწარ დამუშავებული კლინოპტილოლიტის მუშავება

რეზიუმე

შესწავლილია საქართველოს სსრ ხეკორძულას საბადოს ბუნებრივი კლინოპტილოლიტი.

აგრესიულ (მჟავა) არეში კლინოპტილოლიტის გამოყენების შესაძლებლობა შემოწმდა მარილმჟავას სხვადასხვა კონცენტრაციის ხსნარებში — მისი მედეგობის შესწავლის მიზნით.

დადგენილია, რომ დეალუმინირების პროცესი პირდაპირ დამოკიდებულია მჟავას კონცენტრაციასთან. შედარებით განზავებულ ხსნარებში (0,5N-მდე) შეიმჩნევა კლინოპტილოლიტის დეკათიონირება.

ცდის პირობებში დეალუმინირებისა და დეკათიონირების პროცესი არ იწვევს სტრუქტურულ ცვლილებებს. იონმიმოცვლითი მეთოდით კლინოპტილოლიტის კალიუმის კათიონებით გამდიდრება, ზრდის მის მჟავაგამძლეობასა და თერმოსტაბილობას.

წინასწარი თერმული დამუშავება აგრეთვე ხელს უწყობს მჟავაგამძლეობის გაზრდას, რაც გამოიხატება კლინოპტილოლიტზე მარილმჟავას მოქმედებისას დეალუმინირებისა და დეკათიონირების პროცესის შეზღუდვაში. ამასთან, დეალუმინირების პროცესი დამოკიდებულია ტემპერატურასა და თერმული დამუშავების ხანგრძლივობაზე.

G. V. TSITSISHVILI, A. Yu. KRUPENNIKOVA, Z. I. KORIDZE

ACID RESISTANCE OF NATURAL AND PRELIMINARY TREATED CLINOPTILOLYTE

Summary

Natural clinoptilolyte of the Khekordzula deposit was used as an object of studies.

To establish a possibility of clinoptilolyte use under conditions of acid media its stability in solutions of hydrochloric acid of different concentration was verified.

It was established that intensity of dealuminization depends directly on the acid concentration.

At relatively diluted solutions (to 0.5 n) decationization of clinoptilolyte is observed.

Processes of dealuminization and decationization under the conditions of the experiment practically are not associated with structural changes.

As a result of the experiments it was found that acid resistance of clinoptilolyte depends on its cation composition. Modification of clinoptilolyte by means of enrichment of potassium cations by the method of ion exchange leads to formation of forms with increased acid and thermostability.

Preliminary thermal treatment also enhances acid resistance, that is displayed by inhibition of the processes of dealuminization and decationization at the following interactions with solutions of hydrochloric acid. Then the degree of dealuminization depends on temperature and duration of thermal treatment.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. С. П. Жданов, Б. Г. Новиков, Изв. АН БССР, Сер. хим. 1, 44 (1966).
2. И. М. Беленькая, М. М. Дубинин, И. И. Криштофори. Изв. АН СССР, сер. хим., 10, 2164 (1967).
3. И. М. Беленькая, М. М. Дубинин, И. И. Криштофори. Изв. АН СССР, сер. хим., 10, 2184 (1968).
4. P. M. Bagger, M. V. Makki, *Canad. J. Chem.*, 42, 1481 (1964).
5. Г. В. Цицишвили, Д. Н. Барьабшвили, Н. И. Гогодзе, З. И. Коридзе, А. Ю. Крупенникова, Сообщения АН ГССР, 69, 2 (1973).
6. Б. А. Баран, И. М. Беленькая, М. М. Дубинин, Изв. АН СССР, сер. хим., 3, 510 (1973).
7. Н. Ф. Челищев, Ионобменные свойства минералов, «Наука», М., 1973, 40.
8. Г. В. Цицишвили, Ш. Д. Сабелашвили, З. И. Коридзе, Е. К. Кванталиани, Т. Г. Андроникашвили, Неорганические материалы, 9, 8 (1973).

УДК 621.315.592.3.

Э. В. ХУЦИШВИЛИ, М. Г. КЕКУА, Н. К. БИГВАВА, К. С. КЕКУА

СВОЙСТВА КРЕМНИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО ЛАНТАНОМ

В литературе имеется немало сведений об исследовании свойств легированных редкоземельными элементами германия и кремния. Изучен германий, легированный лантаном, празеодимом, неодимом [1, 2]. Установлено, что редкоземельные металлы в германии создают неглубокий донорный уровень (0,015 эВ). Согласно [3], аналог редкоземельных элементов иттрий также придает кремнию электронную проводимость, а максимальная его растворимость составляет $3 \cdot 10^{14}$ см⁻³. По данным [4], гадолиний и самарий в кремнии проявляют акцепторные свойства. Легированные гадолинием образцы кремния, согласно работе [5], имеют дырочную проводимость с концентрацией носителей меньше 10^{15} см⁻³. При этом форма нахождения гадолиния в кремнии, по данным [5], не ясна.

Из данных литературы [1—5], следует, что лантан и гадолиний, имеющие стабильные конфигурации f-оболочки (f^0 и f^7 — соответственно) и одинаковые конфигурации внешних электронов $5d^16s^2$, как примесные элементы ведут себя по-разному в сходных материалах. Лантан проявляет донорные свойства в германии [1, 2], а гадолиний — акцепторные в кремнии [4,5]. Несогласованность данных также наблюдается и для других исследованных легирующих редкоземельных элементов. Такая противоречивость данных литературы требует дальнейшего исследования кремния и германия, легированных и другими редкоземельными элементами.

Настоящая работа посвящена изучению влияния лантана на некоторые свойства кремния. Опытные образцы были получены методом медленного охлаждения в тигле в вакуумной установке в среде гелия под давлением в две атмосферы. Были изучены электропроводность, эффект Холла и рассчитана подвижность носителей тока образцов кремния, легированных лантаном в пределах 0,2—3,07 вес.%. Образцы обладали проводимостью p-типа.

На рис. 1 приведена зависимость электропроводности (σ) от концентрации носителей тока (p) при комнатной температуре. Результаты расчета холловской подвижности носителей тока (u) представлены на рис. 2. Как видно из приведенных данных, в соответствии с общепринятыми представлениями [6], в легированном кремнии электропроводность растет, а подвижность падает с увеличением концентрации носителей тока.

Поскольку лантан является таким редкоземельным элементом, у которого осуществлена стабильная вакантная конфигурация f^0 , то нужно думать, что лантан может отдать кремнию валентные электроны для участия в проводимости. Учитывая большую разницу атомных радиусов кремния ($1,175\text{Å}$) и лантана ($1,87\text{Å}$) [7], нельзя ожидать зна-

чительную растворимость последнего в кремнии. Исходя из вышеизложенного, а также учитывая результаты [1—3], следовало бы предположить, что лантан в кремнии должен вести себя как донорная примесь с весьма низким значением количества растворимых электрически активных атомов. Полученные же нами легированные лантаном образцы кремния проявляют противоположный тип проводимости, и концентрация носителей тока намного превышает ожидаемый

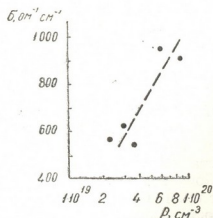


Рис. 1. Зависимость электропроводности кремния, легированного лантаном, от концентрации носителей тока

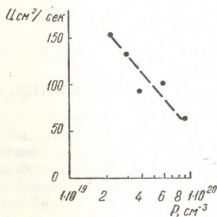


Рис. 2. Зависимость холловской подвижности носителей тока кремния, легированного лантаном, от концентрации дырок

максимум растворимости (таблица 1). Это указывает на то, что в данном случае лантан не мелкая донорная примесь, а гораздо более сложное явление.

Таблица 1
Концентрация носителей тока кремния, легированного лантаном

Образцы	Содержание La вес % в расплаве	Концентрация носителей тока, p см ⁻³
1	0,2	$2,3 \cdot 10^{19}$
2	0,2	$6 \cdot 10^{19}$
3	0,24	$2,9 \cdot 10^{19}$
4	1,0	$9,6 \cdot 10^{19}$
5	2,2	$3,7 \cdot 10^{19}$
6	3,07	$9,4 \cdot 10^{19}$

Известно, что редкоземельные элементы обладают большой химической активностью. Особенность электронного строения лантаноидов (наличие глубоко лежащих 4f-оболочек, стремящихся к образованию стабильных конфигураций f^0 , f^7 и f^{14}) способствует тому, что они легко вступают во взаимодействие со многими элементами и образуют соединения. Так, лантан может образовать соединения не только с возможно находящимися в расплаве кислородом, углеродом, но и с кремнием. Из таблицы следует, что количество атомов лантана, вводимого в расплав, превышает ожидаемый максимум растворимости. Это количество атомов лантана достаточно для образования с кремнием комплексов и фаз различного состава.

Микроструктурный анализ полученных нами легированных лантаном образцов кремния указывает на образование новой фазы (рис. 3). Отметим, что по мере увеличения содержания лантана в исходном

расплаве увеличивается количество и объем новой фазы в кристалле. Характерно, что новая фаза выделяется, в основном, на границах зерен и ее микротвердость значительно ниже микротвердости матрицы [8]. Это свидетельствует о том, что основой новой фазы является лантан. Поскольку новая фаза в образцах составляет по объему незначительную долю, то, согласно [9], она не может быть источником носителей тока.



Рис. 3. Характерное расположение новой фазы в кремнии, легированном лантаном (x 90)

Наблюдаемые нами изменения электрических свойств возможно связаны с образованием лантано-кремниевых и других комплексов, а также со структурными дефектами, которые могли образоваться при кристаллизации пересыщенного твердого раствора. При этом дополнительным источником носителей тока, отчасти, могут быть и непредусмотренные примеси.

Институт металлургии АН ГССР

Поступило 17.IX.1974

ა. ხუციშვილი, მ. კეკელიძე, ნ. ბიბიჯანიძე, ა. კეკელიძე

ლანთანით ლეგირებული სილიციუმის თვისებები

რეზიუმე

ლიტერატურაში არის მონაცემები იშვიათმიწა ელემენტებით ლეგირებული სილიციუმისა და მისი ანალოგის გერმანიუმის თვისებების შესახებ, მაგრამ ეს მონაცემები ურთიერთსაწინააღმდეგო ხასიათისაა. ლანთანით ლეგირებული სილიციუმის თვისებების შესახებ კი მონაცემები არ მოგვეპოვება.

მოცემულია 0,2—3,07% (მას.) საზღვრებში ლანთანით ლეგირებული სილიციუმის კრისტალების გამოკვლევის შედეგები. ნიმუშები მიღებულია ნელი გაცივების მეთოდით ტიგელში, ვაკუუმურ დანადგარზე, ჰელიუმის არეში. შესწავლილია ორფაზიანი ლეგირებული სილიციუმის მიკროსტრუქტურა, დენის მატარებელთა კონცენტრაცია, ელექტროგამტარობა და დენის მატარებელთა ჰოლის ძვრადობა.

დადგენილია, რომ მიღებულ ნიმუშებს ახასიათებთ ხვრელური ტიპის გამტარობა. ნიმუშებში დენის მატარებელთა კონცენტრაციის გაზრდით, თეორიის შესაბამისად, იზრდება ელექტროვამტარობა და მცირდება ხვრელების ძვრადობა, ხოლო დენის მატარებელთა კონცენტრაცია ბევრად აღემატება ლანთანის მოსალოდნელი ხსნადონის მაქსიმუმს სილიციუმში.

გამოთქმულია მოსაზრება, რომ დენის მატარებელთა კონცენტრაციის გაზრდა შესაძლებელია გამოწვეული იყოს ლანთანით ლეგირებულ სილიციუმში წარმოქმნილი სტრუქტურული დეფექტებით და ნაწილობრივ გაუთვალისწინებელი მინარევებით.

E. V. KHUTSISHVILI, M. G. KEKUA, N. K. BIGVAVA, K. S. KEKUA

PROPERTIES OF SILICON DOPED BY LANTHANUM

Summary

The results of investigations of silicon doped by lanthanum in the range of 0.2—3.07 weight per cent, which was obtained by the method of slow cooling are given in this paper. There have been studied microstructure, charge carrier concentration, electrical conductivity and Hall mobility of the charge carriers. Investigated samples had p-type conductivity.

The charge carrier concentration considerably exceeds the expected maximum of the solubility of lanthanum in silicon.

According to the accepted opinion the electrical conductivity increases in the experimental samples, while the Hole mobility decreases with the increase of the charge carrier concentration.

The microstructure analysis of the silicon specimens doped by lanthanum shows formation of a new phase. The phase separates mainly on the grain boundaries and its microhardness is considerably lower than the matrix microhardness.

An assumption is made that the observed behaviour of lanthanum in silicon might be connected with formation of complexes and also of other structural defects at its doping by lanthanum.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Левинзон Д. И., Сачков Г. В., Смирнов Ю. М., Шершель В. А., Известия АН СССР, Неорганические материалы, 4, 2 (1968).
2. Мовчан Е. О., Бондар М. М., Украинский физический журнал, 8, 4 (1963).
3. Синюков В. А., Морковкин Е. И., Михаэлян В. М., Коростелев Ю. А., Урусовская Л. А., Известия АН СССР, Неорганические материалы, 5, 11 (1969).
4. Манделкорт Дж. Патент США, кл. 252—623, 3409554 (от XI.1968).
5. Андрианов Д. Г., Бочкарев Э. П., Гришин В. П., Карпов Ю. А., Савельев А. С., Физика и техника полупроводников, 8, вып. 3 (1974).
6. Смит Р., Полупроводники, Изд. ИЛ., 1962.
7. Физический энциклопедический словарь. Советская Энциклопедия, 1963, 2.
8. Немсадзе М. О., Кекуа М. Г., Бигвава Н. К., Амакушели М. Д., Чихладзе М. Н., Материалы докладов республиканской научно-технической конференции молодых ученых, Тбилиси (1973).
9. Воронков В. В., Воронкова Г. И., Иглицын М. И., Физика и техника полупроводников, 4, вып. 12 (1970).

УДК 666.112.

К. С. КУТАТЕЛАДЗЕ, А. В. САРУХАНИШВИЛИ, Т. Ш. ЧЕИШВИЛИ,
Е. М. МИЛЮКОВ

ПРИРОДА ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ НА МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩИХ СТЕКЛАХ

На основании работ, проведенных на кафедре технологии силикатов ГПИ им. Ленина [1—6], а также известных данных литературы [7—10] можно считать установленным существование нового класса стекол, которые по аналогии с известными можно назвать — марганцевыми. Нашими исследованиями показано, что свойства стекол с высоким содержанием марганца качественно отличаются от стекол на основе кремнезема и других стеклообразующих окислов.

Характерной особенностью марганцевых стекол является появление при термообработке на их поверхности ирризирующих пленок, природа и причины образования которых не изучены. Известно лишь, что необходимым условием для ирризации является наличие кислорода воздуха [8—10]. В то же время, по данным [11], образование ирризирующей пленки сопровождается снижением поверхностного электросопротивления, которое может достигать значений менее 10^9 ом см. В таком случае становится возможным использование марганецсодержащих стекол с поверхностными ирризирующими пленками, которые образуются на марганцевых стеклах с хорошими объемными диэлектрическими свойствами, в качестве резисторных элементов.

Поэтому представляло интерес выяснение факторов, способствующих или затрудняющих образование ирризирующей пленки.

В качестве объекта исследования нами были взяты трехкомпонентные щелочесодержащие боромарганцевые стекла, для которых был проведен комплекс исследований по определению природы ирризирующей пленки.

Необходимо отметить, что определение природы ирризирующей пленки связано с трудностью ее механического отделения от основного стекла, так как толщина этой пленки, по нашим исследованиям и данным [10], составляет около 10^{-5} — 10^{-6} мм. Проведенные сравнительные рентгенографические и инфракрасно-спектроскопические исследования термообработанных (с наведенной по поверхности ирризацией) и не термообработанных образцов не дали положительных результатов.

Мы обратились к ранее замеченному нами явлению образования перегибов на дилатометрической кривой ниже температуры стеклования, что связано с протеканием процессов на поверхности марганецсодержащих стекол [4]. Можно было предположить, что наличие ирризирующей пленки, предварительно наведенной на образец, не должно вызывать перегиба.

Действительно, представленные на рис. 1 результаты по исследованию теплового расширения двух таким образом подготовленных

стекло показали, что образцы стекол с предварительно наведенной ирризацией подобных перегибов не имеют (рис. 1, a^1 и b^1). В то же время, стекла, не имеющие в исходном состоянии ирризирующего слоя, дают четкий перегиб в области температур 275—300°C.

Таким образом, можно предположить, что ввиду наличия ирризирующей пленки на предварительно термообработанном образце, ее образование становится невозможным в процессе повышения температуры. Поэтому кривые теплового расширения при низких температурах совпадают, т. к. возможность протекания поверхностных процессов незначительна; при более же высоких температурах они различаются.

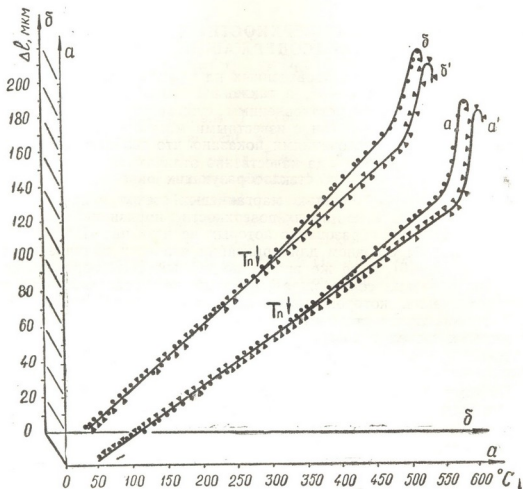


Рис. 1. Кривые теплового расширения термообработанных (a^1 и b^1) и нетермообработанных (a и b) марганецсодержащих стекол

Образование ирризирующей пленки на поверхности марганцевых стекол указывает на изменение структуры их поверхности в процессе термообработки. Поэтому было проведено исследование поверхности термообработанных стекол, т. е. ирризирующей пленки, в отраженных рентгеновских и ИК-лучах.

Рентгенограммы отражения показаны на рис. 2. Полосы $d\alpha/\rho$ для нетермообработанных образцов всех исследуемых стекол не наблюдались (рис. 2а). Рентгенограммы отражения образцов, термообработанных при 450°C в течение 10 час, характеризуются появлением полосы $d\alpha/\rho$ в области углов отражения 18—20°. Данная полоса (4.28Å) характерна как для шлифованных (рис. 2б), так и полированных поверхностей (рис. 2в).

Таким образом, рентгенофазовым анализом установлено, что поверхности термически необработанных стекол—аморфны. Наличие четкой и единственной полосы $d_{a/p}$ 4.82\AA показало, что на поверхности марганецсодержащих стекол при их термообработке образуется кристаллическое соединение, которому по картотеке ASTM соответствуют кристаллы Mn_5O_8 , т. е. нестехиометрический твердый раствор кислородных соединений марганца.

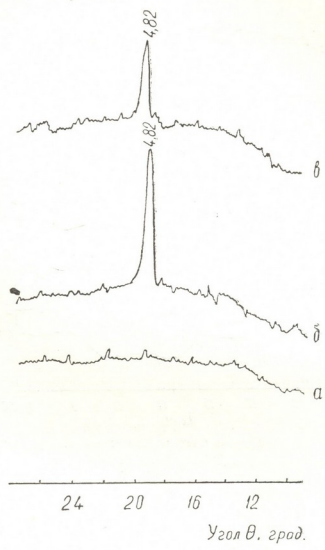


Рис. 2. Рентгенограммы отражения термообработанных (б, в) при 450°C в течение 10 час и не термообработанных (а) стекол

Образование Mn_5O_8 должно сопровождаться внедрением кислорода воздуха в поверхность стекла, т. к. расчет показывает, что отношение Mn/O в нем меньше, чем в любом известном окисном соединении марганца [12]. Действительно, выдерживание порошка стекла при 450°C в течение первых 1,5 часов дает относительный привес в 40 мг, а увеличение продолжительности термической обработки до 3 часов — в 45 мг (рис. 3). Дальнейшее повышение времени термообработки не оказывает влияния на привес стеклопорошка.

То, что термообработка сопровождается изменением структуры поверхности стекол, показали и ИК-спектры (рис. 4). Термообработанные образцы отличаются от необработанных тем, что первые в об-



ласти 1200—1450 см⁻¹ дают минимум, а вторые — максимум отражения. По данным литературы [13], указанная область соответствует колебаниям связей В-О-В, где бор может находиться как в четырех-, так и в трехкоординированном состоянии. Отсутствие полосы отражения для термообработанных стекол указывает на возможность трансформации связей, что определяется в свою очередь температурой.

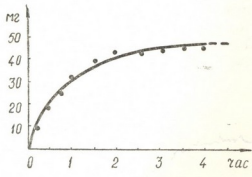


Рис. 3. Привес порошка стекла Л-14 (10 мол. % Li₂O+40 мол. % MnO+ +50 мол. % B₂O₃), термообработанного при 450°C

По-видимому, благодаря температурной обработке поверхности марганцевых стекол становится возможным глубокое внедрение атомов кислорода в структуру стекла и окисление при этом больших

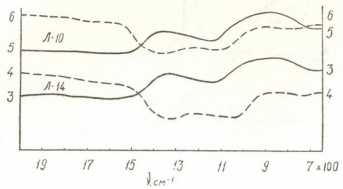


Рис. 4. Инфракрасные спектры отражения стекол состава Л-10 (10 мол.% Li₂O+40 мол.% MnO+ 50 мол. % B₂O₃) и Л-14 (состав дается на рис. 3), 3 и 5—нетермообработанные образцы стекол, 4 и 6—термообработанные при 450°C в течение 10 час

количество ионов марганца, чем они представлены в поверхностном слое до разрушения, создавая при этом условия для образования нестехиометрических окисных соединений марганца.

Грузинский политехнический институт
им. В. И. Ленина

Поступило 21.X.1974.

ბ. ჭუთათელაძე, ა. სარუხანიშვილი, თ. ჭაიშვილი, ე. მილიუხოვო

მანგანუმის უმცველი მინების ზედაპირული მოკლენების ბუნება

რეზიუმე

მანგანუმის უმცველი მინების ზედაპირზე თერმული დამუშავების შემდეგ წარმოიქმნება ირიზაციული აფსკი, რომელსაც ახასიათებს ძირითადი მინისაგან განსხვავებული თვისებები.

ამ აფსკის ბუნების გამოკვლევის მიზნით შესწავლილია მინის თერმული გაფართოება, წონის ნამატი თერმული დამუშავების შემდეგ, გადაღებული არეკვლითი რენტგენოგრამები და ინფრაწითელი სპექტრები.

ნაჩვენებია, რომ მინის ზედაპირულ სტრუქტურაში თერმული დამუშავების შემდეგ წარმოქმნილი აფსკი არის უანგზადის ჩანერგვის შედეგი. დადგენილია, რომ ირიზაციული აფსკის ძირითადი შემდგენელი წარმოადგენს მანგანუმის არასტექიომეტრიულ ნაერთს უანგზადთან, რასაც ადასტურებს რენტგენოგრაფიაზე მკვეთრად გამოხატული ერთადერთი დიფრაქციული ხაზი, ინფრაწითელი სპექტრის მინიმუმი 1200—1450 სმ-ს უბანში. თერმულად დაუმუშავებელი მინის ნიმუშებს არ ახასიათებს აღნიშნული დიფრაქციული ხაზი, ხოლო ინფრაწითელ სპექტრში შეინიშნება არეკვლის მაქსიმუმი.

მინის ზედაპირულ ფენებში უანგზადის ჩანერგვას ადასტურებს ის ფაქტიც, რომ ნაკვლევი მინის ფხვნილები გახურებისას წონაში მატულობენ.

K. S. KUTATELADZE, A. V. SARUKHANISHVILI,
T. Sh. CHEISHVILI, E. M. MILYUKOV

NATURE OF SURFACE PHENOMENA ON MANGANESE CONTAINING GLASSES

Summary

To elucidate the nature of irising films formed on the surface of manganese containing glasses at thermal treatment, thermal expansion, thermal pendant and X-ray and infraredspectrometric studies were carried out in reflected beams.

The comparison of roentgenograms of reflection of thermally treated (with induced irising) and not thermally treated manganese containing borate glasses has shown that for thermally treated glasses the presence of only one diffraction line (4.82 Å) and of the minimum of the reflection JR-spectrum in the range 1200—1450 cm⁻¹ is characteristic. For not thermally treated specimens, the maximum of reflection is observed and diffraction bands are absent.

Studies of thermal pendant has shown that powders of manganese containing borate glasses can absorb air oxygen at their heating, and the amount of absorbed oxygen is proportional to duration of thermal treatment.

It is established on the basis of the carried out studies that due to thermal treatment of manganese containing glasses, penetration of oxygen atoms into the surface structure of the glass becomes possible as well as oxidation of manganese ions and that creates conditions for non stoichiometric oxide compounds of manganese.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

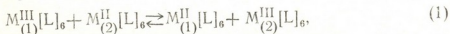
1. Кутателадзе К. С., Саруханишвили А. В., Кутателадзе Н. К. Сообщения АН ГССР, 58, 3, 593 (1970).
2. Кутателадзе К. С., Саруханишвили А. В., Кутателадзе Н. К. Стекло и керамика, 9, 13 (1970).
3. Саруханишвили А. В., Кутателадзе Н. К. Сообщения АН ГССР, 54, 1, 105 (1969).
4. Саруханишвили А. В., Чешвили Т. Ш. Сообщения АН ГССР, 71, 3, 629 (1973).
5. Саруханишвили А. В., Гамбашидзе Н. Н. Сообщения АН ГССР, 71, 1, 629 (1973).
6. Кутателадзе К. С., Саруханишвили А. В., Кутателадзе Н. К. Сообщения АН ГССР, 53, 3, 597 (1969).
7. Кузнецова М. Г., Евстропьев К. С. Материалы Всесоюзного совещания «Исследование стеклообразных систем и новых стекол на их основе», Гомель, 83, 1971.
8. Ушаков Д. Ф., Гамбашидзе Н. Н., Руденко Л. Н. Техническая информация. «Использование в стекольном производстве недефективных материалов», М., 1971.
9. Mc. Millan P., Tech. Papers VI Int. Cong. on Glass, part I, N—J, 333, 1962.
10. Фанберг Е. А., Пановкина В. И. Неорганические материалы, т. III, 11, 2123 (1967).
11. Роде Е. Я., Кислородные соединения марганца, Изд. АН СССР, М., 1952.
12. Бацапов С. С., Казаков В. П. Журн. неорг. химии, т. 12, вып. 6, 1417 (1967); т. 10, вып. 4, 602 (1969).

УДК 541.127

Э. Д. ГЕРМАН, А. В. ГОРОДЫСКИЙ, В. Г. ДВАЛИ

УЧЕТ КВАНТОВЫХ ЭФФЕКТОВ В РЕАКЦИЯХ ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНА МЕЖДУ КОМПЛЕКСНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Реакции электронного переноса между комплексными ионами или между системами, вообще говоря, могут сопровождаться перестройкой внутренней молекулярной структуры [1] (в простейшем случае — удлинением или укорочением внутримолекулярных связей). Общая методика расчета констант скоростей для таких систем в гармоническом приближении предложена в работе [2]. Результаты исследования ряда конкретных реакций электронного переноса между аквакомплексами переходных металлов



выполненные в рамках указанной теории, приведены в настоящем сообщении.

Использованная при этом модель учитывает только симметричную деформацию связей металл-лиганд, что соответствует отсутствию зацепления между собой нормальных координат начального и конечного состояний. В соответствии с экспериментальными данными [3] частоты симметричных колебаний металл-лиганд в аквакомплексах $M^{III}[L]_6(\omega_{ox})$ приняты одинаковыми для всех M (III). Аналогично приняты равными между собой соответствующие частоты (ω_{red}), для комплексов ($M^{II}[L]_6$) этих же металлов в восстановленной форме. Это упрощение не приводит к потере общности методики расчета, но позволяет получить более компактные формулы для расчета констант скоростей.

В отличие от работы [4], в которой вычисление констант скоростей реакций электронного переноса проведено по формулам, полученным в предположении классичности частот ω_{ox} и ω_{red} , ниже рассмотрен общий случай, когда на указанные частоты не наложено подобное ограничение.

Введем следующие обозначения. Пусть ΔR — изменения длин связей в комплексах $M[L]_6$, происходящие в результате изменения окислительного состояния металла M , m_L — масса лиганда L , ΔF — свободная энергия реакции (1), U_0^i, f свободные энергии кулоновского взаимодействия между $M_{(1)}[L]_6$ и $M_{(2)}[L]_6$ в начальном и конечном состояниях, E_s — энергия реорганизации растворителя [2], E' — энергии реорганизации, обусловленные удлинением (укорочением) связей металл-лиганд на величину ΔR и равные

$$E'_k = 3m_L \omega_{ox} \omega_{red} (\Delta R)^2, \quad (k=1, 2) \quad (2)$$

Применение общей теории [2] к описанной выше модели приводит к следующему выражению для константы скорости реакции:

$$k = A \cdot \exp(-H/kT), \quad (3)$$

где

$$A = -v_r \cdot |V/kT|^2 + \chi_{as}(x, y, \alpha, E_r, E_s), \quad (4)$$

$$H = U_e^i + \alpha \Delta F + \alpha(1 - \alpha)E_s + E_r \varphi(\alpha) + E_s \varphi(1 - \alpha). \quad (5)$$

В формулах (4) и (5) v_r — реакционный объём (в M^{-1}), α — коэффициент симметрии, равный $\alpha = -d \ln k / d \Delta F$, V — матричный элемент от потенциала взаимодействия между электронными волновыми функциями конечного и начального состояний, x и y — безразмерные величины $\hbar \omega_{ox} / 2kT$ и $\hbar \omega_{red} / 2kT$ соответственно. Функция $\varphi(\alpha)$, является [2] комбинацией параметров x , y , E_k и E_s и очень слабо зависит от α . Функция $\varphi(\alpha)$, посредством которой выражена экспонента H , имеет вид:

$$\varphi(\alpha) = \{x \operatorname{cthy} \alpha + y \operatorname{cthx}(1 - \alpha)\}^{-1} \quad (6)$$

Коэффициент симметрии α определяется из решения трансцендентного уравнения:

$$\Delta F = (2\alpha - 1)E_s - E_r \varphi'(\alpha) + E_s \varphi'(1 - \alpha) \quad (7)$$

Анализ функций $\varphi(\alpha)$ и $\varphi'(\alpha)$ в классическом пределе (когда $x, y \ll 1$) показывает, что $\varphi(\alpha)$ является аналогом классической величины $\alpha(1 - \alpha)$, а $\varphi'(\alpha)$ — аналогом величины $(1 - 2\alpha)$. Если при этом принять, что $X = Y$, то (7) переходит в известное [5] выражение, которое можно записать в виде:

$$\alpha = \frac{1}{2} + \frac{\Delta F}{2(E_s + E_r + E_s)} \quad (7a)$$

Соответственно, вместо (5) будем иметь:

$$H = U_e^i + \frac{(E_s + E_r + E_s + \Delta F)^2}{4(E_s + E_r + E_s)} \quad (5a)$$

Результаты количественного сопоставления расчетов констант скоростей по общим формулам (4) — (7) и по формулам, полученным в классическом пределе, приведены ниже.

Для симметричных реакций электронного переноса ($M_{(1)} = M_{(2)}$), в которых $\Delta F = 0$, $\alpha = 1/2$, $E_r = E_s = E$, формулы (3) — (5) переходят в следующее выражение:

$$k = [-\sigma_r \cdot |V/kT|^2 + \chi_{sym}(x, y, \alpha, E_k, E_s)] \cdot \exp \left\{ - \left[\left(U_e^i + \frac{E_s}{4} \right) + 2E \varphi \left(\frac{1}{2} \right) \right] / kT \right\} \quad (8)$$

Методика расчета констант скоростей несимметричных реакций по формулам (3) — (7) и симметричных реакций по формуле (8) такова. Вначале по известным экспериментальным данным — длинам связей металл-лиганд комплексов в окислительном и восстановительном состояниях и частотам нормальных колебаний — вычисляют, используя (2), параметры реорганизации вдоль внутримолекулярных

степеней свободы, т. е. величины E_1^r и E_2^r , а также энергию реорганизации растворителя. Точная формула для вычисления E_s , которая содержится в работе [2], требует экспериментальных сведений о диэлектрических свойствах растворителя ($\epsilon(k, \omega)$) и о распределении заряда в комплексах, участвующих в реакции. В простейшем случае, если пренебречь пространственной корреляцией диполей растворителя, а сами октаэдрические комплексы представить в виде металлических сфер с радиусами r_1 и r_2 , выражение для E_s имеет вид [2,5]:

$$E_s \leq (1/\epsilon_0 - 1/\epsilon_s)(1/2r_1 + 1/2r_2 - 1/\alpha), \quad (9)$$

где ϵ_0 и ϵ_s — соответственно, оптическая и статическая диэлектрические проницаемости, d — расстояние между центрами сфер, а знак неравенства означает, что формула (10) представляет верхний предел точного значения. После того, как параметры реорганизации рассчитаны, решают трансцендентное уравнение (7) для определения коэффициента α , предварительно затабулировав функцию $\varphi'(\alpha)$. Подставляя α в (4) и (5), находят экспоненциальный фактор и предэкспоненту константы скорости.

Расчет констант скоростей симметричных реакций не требует решения уравнения (7), поскольку коэффициент α заранее известен и только требуют вычисления $\varphi^{(1/2)}$ и $\varphi''^{(1/2)}$. Матричный элемент V , входящий в формулы (4) и (8), можно оценить, если известны электронные, волновые функции комплексов. Однако такой расчет крайне сложен и выполним только на вычислительной машине. Более того, указанные волновые функции, как правило, неизвестны. В настоящей работе оценка V проведена из предположения, что рассматриваемые симметричные реакции адиабатические, т. е. трансмиссионный коэффициент $\kappa=1$. Это позволяет получить следующие выражения для V через рассмотренные выше параметры системы: E_s , частоты нормальных колебаний ω_s , ω_{ox} , ω_{red} и коэффициент симметрии α .

$$|V| = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \frac{\hbar^2 k T}{\pi^3} \left[E_s \omega_s^2 + \frac{(E_1^r + E_2^r)(\omega_{red} \cdot \omega_{ox})}{[\alpha \omega_{red}^2 + (1 - \alpha) \omega_{ox}^2]} \right] \right\}^{1/4} \quad (10)$$

Что касается длин связей металл-лиганд, необходимых для вычисления внутренних энергий реорганизаций E_1^r и E_2^r , то из рассматриваемых в настоящем сообщении соединений они известны (рентгеноструктурные данные для соответствующих кристаллов) лишь для аквакомплексов железа $Fe(II)$ и $Fe(III)$: $R(Fe^{II} - CH_2) = 2,15 \text{ \AA}$ и $R(Fe^{III} - OH_2) = 1,98 \text{ \AA}$. В остальных случаях имеется сравнительно скудная информация. ИК-спектры этих аквакомплексов также недостаточно полны. Однако из анализа имеющихся экспериментальных данных [3] и результатов теоретических расчетов [7] следует, что частоты колебаний ω_{ox} для комплексов в окисленной форме примерно одинаковы и составляют — 460 см^{-1} , для комплексов в восстановленной форме частоты ω_{red} равны — 350 см^{-1} . В связи с вышеуказанным, расчет величины E_r по формуле (2) с использованием экспериментальных длин $M-OH_2$ был произведен в настоящей работе только для аквакомплексов железа, причем соответствующая величина найдена равной — 17 ккал/моль . Оценки значений E_r для других аквакомплексов были сделаны из сопоставления между собой ΔF^\ddagger симметричных реакций. Это сопос-

тавление было основано на том, что для рассматриваемых реакций (в предположении $\kappa=1$) изменение $\delta(\Delta F^\ddagger)$ можно приближенно приписать изменению величины E_r , т. е. $\delta(\Delta F^\ddagger) \approx \delta(E_r)$. Найденные таким образом значения E_r других комплексов равны: -13 ккал/моль для $\text{Co}^{\text{III}}[\text{H}_2\text{O}]_6 - \text{Co}^{\text{II}}[\text{H}_2\text{O}]_6$, -30 ккал/моль для $\text{Cr}^{\text{III}}[\text{H}_2\text{O}]_6 - \text{Cr}^{\text{II}}[\text{H}_2\text{O}]_6$, ~ 26 ккал/моль для $\text{V}^{\text{II}}[\text{H}_2\text{O}]_6 - \text{V}^{\text{III}}[\text{H}_2\text{O}]_6$ и ~ 22 ккал/моль для $\text{Mn}^{\text{II}}[\text{H}_2\text{O}]_6 - \text{Mn}^{\text{III}}[\text{H}_2\text{O}]_6$.

При вычислении энергии реорганизации растворителя E_s (формула (9)) расстояние d было принято одинаковым для всех (симметричных и несимметричных) реакций переноса электрона, равным сумме r_1+r_2 . Радиусы r_1 и r_2 практически постоянны в рассматриваемой серии аквакомплексов и равны [4] соответственно -3\AA и $3,2\text{\AA}$. Рассчитанная с этими значениями величина E_s (для воды) составляет -36 ккал/моль. Как отмечено выше вычисление по формуле (9) дает верхнюю границу для E_s . В области $\alpha \sim 1/2$ при вычислении E_s следует учитывать [2] квантовые эффекты, которые приводят к уменьшению E_s примерно в 0,82 раза. Соответственно этому значение $E_s = 28$ ккал/моль использовано при расчетах $\rho <$ всех симметричных реакций и одной несимметричной реакции $\text{Co}^{\text{III}}[\text{H}_2\text{O}]_6 + \text{Mn}^{\text{II}}[\text{H}_2\text{O}]_6 \rightarrow -\text{Co}^{\text{II}}[\text{H}_2\text{O}]_6 + \text{Mn}^{\text{III}}[\text{H}_2\text{O}]_6$ (0,82 · 36 ккал/моль). Для остальных несимметричных реакций использовано значение E_s , равное 36 ккал/моль. Свободная энергия кулоновского взаимодействия U^1 была определена из анализа экспонент для ряда симметричных реакций ($U=6$ ккал/моль).

Рассчитанные в соответствии с изложенной методикой значения констант скоростей пяти симметричных реакций ($M=\text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{V}$ и Cr) в пределах 1—1,5 порядков согласуется с экспериментом [8]. Это представляется вполне удовлетворительным, если учесть, что измерения проводят при ненулевой ионной силе ($\mu=0,5-2$ м). Для несимметричных реакций отклонение от эксперимента [9] в константах скоростей несколько больше (2,7 порядка в случае реакции между $\text{Co}(\text{III})$ и $\text{Cr}(\text{II})$ и 2,3 порядка в случае реакции $\text{Co}(\text{III})$ и $\text{Fe}(\text{II})$). Указанные расхождения можно объяснить, по-видимому, неадиабатичностью соответствующих реакций (в представленных здесь результатах предполагалось, для всех процессов, что $\kappa=1$). Учет неадиабатичности мог бы привести к почти полному согласию с экспериментом.

Весьма интересным представляется сравнение между собой констант скоростей реакций между аквакомплексами, вычисленных по общим формулам (3)—(7), (8), и рассчитанных по формулам (5а) и (7а) классического приближения.

Проведенное на примерах несимметричных реакций $\text{Co}(\text{III}) + \text{Cr}(\text{II})$ и $\text{Co}(\text{III}) + \text{Mn}(\text{II})$ и симметричных реакций $\text{Co}(\text{III}) + \text{Co}(\text{II})$, $\text{Cr}(\text{III}) + \text{Cr}(\text{II})$ и $\text{Mn}(\text{III}) + \text{Mn}(\text{II})$ это сопоставление показывает полную пригодность классического приближения для вычисления констант скоростей в рассмотренных здесь системах (поскольку квантовые поправки невелики). Это, однако, не означает, что использование (5а) и (7а) всегда допустимо: вообще говоря, возможны реакции, в которых квантовые эффекты могут играть важную роль.

Для таких систем представляется удобной разработанная и описанная выше методика расчета.

Авторы благодарят докт. физ.-мат. наук Р. Р. Догонадзе за обсуждение работы.

Институт электрохимии АН СССР,
ИОНХ АН УССР

Поступило 22.X.1974

ე. გერმანი, ა. გოროდისკი, ვ. დვალი

კომპლექსურ ნაერთებს შორის ელექტრონის გადატანის რეაქციებში
კვანტური ეფექტების გათვალისწინება

რეზიუმე

შემუშავებული მეთოდის ფარგლებში ჩატარებულია ელექტრონის გადატანის სიმეტრიული და ჯვარედინი რეაქციების სიჩქარეების მუდმივების გამოთვლა რიგი გარდამავალი მეტალების (კობალტი, რკინა, ქრომი, ვანადიუმი და მანგანუმი) აქვაკომპლექსებს შორის, შიგა კოორდინაციული სფეროს დეფორმაციის გათვალისწინებით. გამოთვლებში გათვალისწინებულია განხილული კომპლექსების მხოლოდ სიმეტრიული ნორმალური რხევები.

სიჩქარეების მუდმივების გამოთვლა ჩატარებულია კლასიკური მიასლოე-ბით მეტალ-ლიგანდის სიმეტრიული კარკასული რხევების უცვლელი სიხშირისათვის, დაქანული და აღდგენილი მდგომარეობის სხვადასხვა სიხშირის რხევებისათვის და ზოგად შემთხვევაში. ზოგადი შემთხვევისათვის გამოთვლილი სიჩქარეების მუდმივების ანალიზიდან მიღებულია დასკვნა, რომ მოცემული რეაქციებისათვის კვანტური ეფექტების როლი უმნიშვნელოა. მაგრამ ეს სრულიად არ ნიშნავს, რომ კვანტური ეფექტების უგულებელყოფა ყოველთვის არის შესაძლებელი.

თეორიულ გამოთვლათა შედეგები შედარებულია ექსპერიმენტის მონაცემებთან.

E. D. GERMAN, A. V. GORODISKI, V. G. DVALI

TAKING INTO ACCOUNT QUANTUM EFFECTS IN THE REACTIONS OF ELECTRON TRANSFER BETWEEN COMPLEX COMPOUNDS

Summary

Within the framework of the worked out method calculations of constants of velocities of symmetric and cross reactions of electron transfer between octahedron aquacomplexes of the row of transient metals (cobalt, iron, chromium, vanadium and manganese) have been made with taking into account the deformation of internal coordination sphere. Only symmetric normal oscillations of the considered complexes have been taken into account in the calculations.

Calculations of constants of velocities are made in the classical approximation with unchanging frequencies of symmetric skeleton oscillations metal-ligand, with different frequencies of oscillations in oxidized and re-

duced state and for the general case. From the analysis of rate constants, calculated in the mentioned approximations with the general case, a conclusion is made on a negligible role of quantum effects for such reactions. (However it does not mean that neglecting quantum effects is always permissible, generally speaking, such reactions are possible in which quantum effects can play an important role).

The results of numerical calculations are compared with the experiment.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Ф. Басоло, Р. Пирсон, Механизмы неорганических реакций, изд. «Мир», М., 1971.
2. Р. Р. Догондзе, А. М. Кузнецов, Итоги науки и техники. Физическая химия. Кинетика, т. 2, М., 1973, АН СССР, ВИНТИ.
3. P. M. Adams, „Metal-Ligand and Related Vibrations“ Arlond, London, 1967,
4. Э. Д. Герман, Изв. АН СССР, Сер. Хим (6) (1974)
5. R. A. Marcus, J. Chem. Phys. 24, 966 (1954)
6. H. Lynton, P. Y. Siew, Canad. J. Chem 51, 227 (1973)
P. D. Robinson, and all Amer. Mineral 58, 535 (1973)
7. I. Nakagawa, T. Shimanouchi, Spectr. Acta 20. 429 (1964)
8. N. Sutin, Ann. Rev. Nucl. Sci. 12, 285 (1962)
9. M. R. Hyde, R. Davi's, A. G. Sykes, J. Chem. Soc., Dalton, 1838 (1972)

УДК 541.183

О. М. МДИВНИШВИЛИ, Л. В. МАХАРАДЗЕ

КИНЕТИКА ИОННОГО ОБМЕНА И ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ОБМЕННЫХ ЦЕНТРОВ В НАТРИЕВЫХ, КАЛЬЦИЕВЫХ И ДЕКАТИОНИРОВАННЫХ ФОРМАХ ЦЕОЛИТОВ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА

Наиболее распространенным способом регулирования сорбционных и каталитических свойств цеолитов является их модифицирование катионами различной природы. В результате модифицирования меняется не только просвет каналов цеолитов и, как следствие, их сорбционные, молекулярно-ситовые характеристики, но и наблюдается различное влияние катионов на величину стабильной каталитической активности, что может быть связано с термической стабильностью ионнообменных центров. Поэтому изучение кинетики ионного обмена на цеолитах и термической стабильности их обменных центров представляет не только научный, но и практический интерес для разработки способов получения, на базе природных и синтетических цеолитов, сорбентов и катализаторов с заданными свойствами.

Объектами изучения служили синтетические цеолиты типа А, У и М, выпускаемые Горьковским опытным заводом. Характеристика исходных образцов приведена в таблице 1.

Таблица 1

Характеристика изученных образцов

Наименование образцов	Химический состав в %			Отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Обменная емкость в мг. экв. на 100 г
	п, п. п.	SiO_2	Al_2O_3		
NaA	23,8	32,7	28,1	1,98	484
NaУ	26,9	48,3	15,8	8,5	274
NaМ	15,2	69,1	10,2	5,3	170

Примечание: Степень декатионирования образцов составила для HNaA —93,3%, для HNaУ — 85,4% и для HNaМ — 97%, а степень замещения ионов натрия ионами кальция для тех же форм цеолитов составила для CaNaA — 74%, для CaNaУ — 83% и для CaNaМ — 78%.

Возможно незначительное завышение содержания SiO_2 в цеолитах типа У и М, происходящее за счет наличия в образцах некоторого количества аморфного кремнезема.

Обменные реакции осуществлялись обработкой цеолитов 1н растворами соответствующих солей (NaCl , CaCl_2 , NH_4Cl), а декатионированные формы различных типов цеолитов получались прокаливанием их аммонийных форм при 400°C . Степень замещения контролировалась пламеннофотометрическим методом.

Кинетика ионообменных реакций в цеолитах типа А, У и М изучалась на их натриевых формах в процессе обмена ионов натрия на кальций. Некоторые закономерности замещения кальцием других катионов в цеолитах освещены в работах [1—3]. В наших опытах для

получения кальциевой формы 10 г натриевого цеолита смешивалось с 100 мл 1н раствора CaCl_2 , суспензия кипятилась разное время (от 0,25 до 7 часов). Через определенные промежутки времени раствор отфильтровывался и заменялся свежим. Характер замещения в цеолитах ионов натрия ионами кальция показан на рис. 1. Кривые ионного обмена для всех трех типов цеолитов однотипны, различаются только количественные характеристики обмена, зависящие от отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в цеолите и соответственно от общей величины обменной способности. На кривых можно выделить три участка

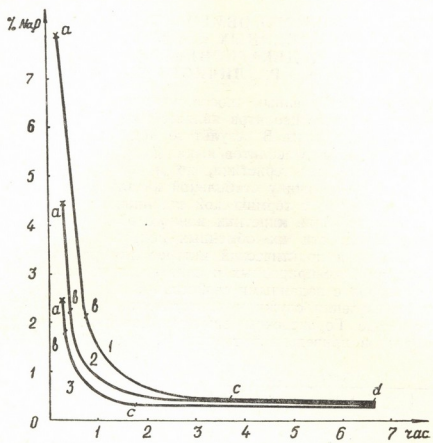


Рис. 1.—Кинетика ионного обмена натрия на кальций
1—NaA; 2—NaY; 3—NaM

ab, bc и cd, характеризующихся различной скоростью обмена. Скорость ионного обмена на участках ab и cd постоянна, но отличается по величине, о чем свидетельствуют константы скорости реакции K_{ab} и K_{cd} , приведенные в таблице 2. Константа скорости реакции обмена на различных стадиях процесса вычислялась по формуле:

$$K = \frac{1}{t} 2.3 \lg \frac{a}{a-x}, \text{ где}$$

- a — начальное содержание Na_2O в %, в исходном образце,
- t — время от начала реакции, в часах,
- x — содержание Na_2O в % в цеолите после определенного промежутка времени обработки (от начала реакции до момента замера).

Кривые на рис. 1 показывают, что величина общей обменной емкости цеолита заметно влияет на протекание первых двух стадий обменного процесса (участки ab, bc) и практически не действует на по-

следнюю, третью, стадию процесса (участок cd), которая для всех трех типов цеолитов колеблется в пределах 31—36% от общей обменной емкости. Увеличение отношения кремнезема к глинозему в цеолитах приводит к некоторому уменьшению доли первой, наиболее быстрой стадии обмена и к заметному увеличению доли второй, переходной стадии процесса (табл. 2).

Таблица 2
Константа скорости реакции обмена и степень замещения $Na^+ \rightarrow Ca^{++}$
на различных стадиях процесса

Наименование образца	Константа скорости реакции обмена на стадиях ab и cd	Степень замещения на различных стадиях обменной реакции в %		
		ab	bc	cd
$NaA \rightarrow CaA$	$K_{ab}=0,00040$ $K_{cd}=0,00009$	64,6	4,1	31,3
$NaY \rightarrow CaY$	$K_{ab}=0,00056$ $K_{cd}=0,00012$	55,0	8,8	36,2
$NaM \rightarrow CaM$	$K_{ab}=0,00067$ $K_{cd}=0,00017$	46,0	20,0	34,0

Наличие трех четко выраженных стадий процесса ионного обмена на цеолитах неодинакового состава может быть обусловлено как различным местоположением катионов в структуре цеолита, так и диффузионным торможением процесса обмена, после того как определенная часть катионов замещена на кальций.

Местоположение катионов в каркасе цеолитов достаточно полно рассмотрено в работах [4—8], однако, приведенные в них данные и их интерпретация не однозначны. Полученные нами данные по изменению константы скорости реакции обмена позволяют высказать предположение, что с уменьшением в структуре цеолита числа анионных тетраэдров AlO_4^- происходит перераспределение катионов в позициях, связанное в частичном смещении катионов из больших полостей (S_{III}) в малые (S_{II}). Такое смещение может быть вызвано уменьшением напряженности электрического поля внутри полостей, причем в больших полостях оно должно проявляться заметнее. В таких условиях, когда в одной части структуры цеолита, благодаря более сильному полю кислородных атомов, в узких каналах удерживаемость катионов сохраняется, а в другой части структуры, в больших полостях, ослабляется, катионы могут концентрироваться на участках с более сильным полем. С другой стороны, наряду с некоторым общим сжатием структуры, при увеличении отношения SiO_2/Al_2O_3 происходит также увеличение объема призм (позиция S_I), соединяющих кубооктаэдры, так четырехгранные призмы (тип A) заменяются шестигранными (тип X и Y), что, несомненно, должно влиять на распределение катионов в различных позициях. Выказанные соображения требуют получения дополнительных экспериментальных данных.

Как известно, натриевые формы цеолитов неактивны в каталитических реакциях крекинга, и поэтому в каталитических процессах обычно используются декатионированные или частично декатионированные цеолиты, содержащие некоторое количество поливалентных катионов. Согласно существующим представлениям [9], при декатионировании происходит разрыв связи $Si-O-Al$ в смежных тетраэдрах, в результате чего образуются группы OH , связанные с ато-

мом кремния и трехкоординированные атомы алюминия. Образование ОН-групп в цеолитах может происходить и при замене щелочных одновалентных катионов поливалентными, оказывающими поляризующее действие на сорбированные молекулы воды. В этом случае с обменным центром связывается сложный катион например $\text{Ca}(\text{OH})^+$, а протон, разрывая соседнюю связь $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$, образует ОН-группу при атоме кремния. Предполагается, что группы ОН служат источниками протонной кислотности в катализаторах, однако, при высокой температуре может происходить их конденсация с образованием силанольных мостиков, что должно приводить к снижению каталитической активности. Этот процесс должен быть связан также с потерей цеолитами ионообменной способности, поэтому представляло большой интерес сравнительное изучение термической стабильности обменных центров в декатионированных образцах цеолитов и в кальциевой форме тех же образцов. Рекатионирование производилось после прокаливания декатионированных и кальциевых цеолитов при 400°C в течение 2 часов. Насыщение проводилось многократной обработкой In раствором хлористого натрия при кипячении. Результаты опытов приведены на рисунке 2.

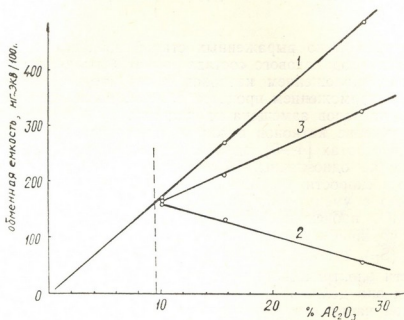


Рис. 2.— Термическая стабильность обменных центров при различном содержании алюминия в кристаллической решетке цеолита. 1—Na-форма; 2—HNa-форма; 3—CaNa-форма

Обменная ёмкость исходной Na-формы цеолитов прямо пропорциональна содержанию алюминия в тетраэдрической координации. Декатионирование цеолита, сопровождающееся прокаливанием при 400°C , приводит к резкому снижению обменной ёмкости в цеолитах с высокой концентрацией обменных центров и соответственно ОН-групп и практически не влияет на обменную ёмкость цеолитов, в которых концентрация обменных центров не превышает некоторой величины. Полученные данные подтверждают результаты работ Топчевой и Романовского [10] и высказанное ими мнение, что стабильная каталитическая активность определяется не общим числом обменных мест, а количеством термически стабильных при данной температуре ОН-групп. В Ca-форме цеолитов снижение обменной ёмкости после про-

калывания происходит значительно слабее, что связано, по-видимому, с меньшей концентрацией ОН-групп.

Заслуживает внимания то обстоятельство, что зависимость обменной ёмкости от содержания Al_2O_3 в цеолите сохраняется прямолинейной независимо от природы рассмотренных катионов, меняется только угол наклона прямой (прямые 1, 2 и 3). Однако изменение угла наклона прямой начинается лишь выше определенного содержания Al_2O_3 в цеолите (для высушенных при $110^\circ C$ образцов — 9,6% Al_2O_3). Если перенесем начало координат в эту точку на прямой зависимости $E_0 = f(C)$, где E_0 — обменная ёмкость натриевой формы цеолита, а C — содержание в нем Al_2O_3 , то для различных катионных форм цеолитов, прокаленных при $400^\circ C$, зависимость их обменной ёмкости от содержания Al_2O_3 может быть выражена уравнением для пучка прямых

$$E^I = tg \alpha \cdot C', \quad \text{где } \alpha - \text{угол между абсциссой и прямой на графике,}$$

$$\text{но } E^I = E_0 - a, \quad \text{где } a = 160 \text{ мг экв. на } 100 \text{ г}$$

$$C^I = C - b, \quad \text{где } b = 9,6\% \text{ } Al_2O_3$$

$$\text{откуда, } E_{np} = K(C - 9,6) + 160,$$

где E_{np} — обменная ёмкость (мг экв. на 100 г) прокаленного при $400^\circ C$ цеолита, насыщенного одним каким-либо катионом.

C — содержание в цеолите Al_2O_3 в %.

K — тангенс угла наклона прямой.

В зависимости от угла наклона прямой, коэффициент K принимает значения от — 5,63 для декатионированной формы до +17,2 для натриевой формы (при построении графика использован следующий масштаб: по абсциссе 1% Al_2O_3 — 5 мм, по ординате 1 мг экв. — 0,25 мм).

На основании этих данных можно подсчитать количество активных центров, теряющих ионообменную способность при прокаливании Н-форм цеолитов различного состава $\Delta E = E_0 - E_{np}$. В ряде случаев, когда нам известно содержание Al_2O_3 в цеолите и обменная ёмкость его прокаленной декатионированной формы, термическая стабильность активных центров декатионированной формы может быть вычислена, исходя из результатов определения обменной ёмкости исходной натриевой формы цеолита E_0 , по уравнению:

$$\Delta E = 1,32 (E_0 - a),$$

где ΔE — число активных центров, теряющих ионообменную способность при прокаливании ($400^\circ C$) в мг экв. на 100 г цеолита,

E_0 — обменная ёмкость исходной натриевой формы цеолита в мг экв. на 100 г,

a — оптимальное количество обменных центров (мг экв. на 100 г), ниже которого, при данной температуре ($400^\circ C$), не наблюдается уменьшения ионообменной способности.

В расчетах и при построении графика (рис. 2) нами использованы количественные значения, приведенные в таблице 1, без исключения потери веса при прокаливании (п.п.). В этом случае $a = 160$ мг экв., что соответствует 9,6% Al_2O_3 в цеолите, и полученные экспериментальные данные хорошо согласуются с расчетными. Если исключить потери при прокаливании и расчет вести только на окислы SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , то получаем, что $a = 190$ мг экв., а верхним пределом содержания алюминия в кристаллической решетке цеолита, ниже которого обменные центры сохраняют стабильность до $400^\circ C$, является 11,3%

Al_2O_3 . Ниже оптимального значения a всегда имеем $E_0 = a$ и $\Delta E = 0$, т. е. использование данной формулы в этой области теряет смысл, так как все активные центры термически стабильны. Коэффициент пропорциональности 1,32 может быть получен с помощью того же графика (рис. 2) или уравнения $\Delta E = E_0 - E_{np}$, если выразить E_{np} через E_0 , и может соответствовать тангенсу угла между прямыми для обменной ёмкости в натриевой и декатионированной формах цеолитов, которыми ограничивается использование данного коэффициента. Для кальциевой формы (прямая 3) угол наклона и соответственно коэффициент пропорциональности будут другими. По полученным данным видно, что после декатионирования термическая стабильность ионообменных центров полностью сохраняется только в цеолитах, в которых отношение $SiO_2/Al_2O_3 > 7$. Исходя из этого, предлагаемая формула применима для цеолитов типа А, X и Y, в которых отношение $SiO_2/Al_2O_3 < 7$ и не зависит от структурного типа этих цеолитов. Пользуясь этой формулой, можно определить для цеолитов различного состава количество активных центров, требующих стабилизацию, а введением соответствующих катионов, играющих положительную роль в каталитическом крекинге, обеспечить термическую стабильность и высокую концентрацию активных центров цеолитного катализатора.

Кавказский институт минерального сырья

Получено 6.VI.1974

ო. მღვიმეშვილი, ლ. მახარაძე

Na-, Ca- და დეკათიონირებული ფორმის სხვადასხვა ტიპის ცეოლითებში იონური მიმოცვლის კინეტიკა და მიმოცვლითი ცენტრების თერმული სტაბილუბა

რეზიუმე

შესწავლილია ნატრიუმის იონის მიმოცვლის კინეტიკა კალციუმზე A, Y, M ტიპის ცეოლიტებში, რომლებშიც მოლეკულური შეფარდება SiO_2/Al_2O_3 იცვლება 1,98—11,51 ზღვრებში. გამოყოფილია ჩანაცვლების სამი სტადია, განსხვავებული ერთმანეთისაგან მიმოცვლითი რეაქციების სხვადასხვა სიჩქარით და ნაჩვენებია ცეოლიტის შედგენილობის გავლენა ამ სტადიების რაოდენობრივ შეფარდებაზე. გამოთქმულია მოსაზრება ცეოლიტების კრისტალურ მესერში ალუმოჟანგბადური ტეტრაედრების რიცხვის შემცირებისას კათიონების S_I , S_I და S_{III} პოზიციებში გადანაწილების შესახებ.

შესწავლილია სხვადასხვა შედგენილობის და სტრუქტურის დეკათიონირებულ და კათიონ-დეკათიონირებულ ფორმის ცეოლიტებში იონმიმოცვლითი ცენტრების თერმული სტაბილუბა და დადგენილია, რომ იგი უკუპროპორციულია ცეოლიტებში Al_2O_3 შემცველობისა, როცა იგი აღემატება 10%-ს. კალციუმშიანი ფორმის ცეოლიტები ჩასიათდებიან იონმიმოცვლითი ცენტრების შედარებით დაბალი თერმული სტაბილუბით, ვიდრე ნატრიუმშიანი ფორმები, ნაკარამ გაცილებით მეტი სტაბილუბით. ვიდრე დეკათიონირებული ცეოლიტები. შესაძლებელია ეს განპირობებულია ცეოლიტში ნატრიუმის კალციუმით ჩანაცვლებისას ნაწილობრივი დეკათიონირებით.

მოწოდებულია ფორმულა, რომელიც სხვადასხვა შედგენილობის დეკათიონირებული ფორმის ცეოლიტებში თერმულად არასტაბილური იონმიმოცვლითი რაოდენობის გამოანგარიშების საშუალებას იძლევა.

KINETICS OF ION EXCHANGE AND THERMAL STABILITY OF EXCHANGE CENTRES IN SODIUM, CALCIUM AND DECATIONIZED FORMS OF ZEOLITES OF DIFFERENT COMPOSITION

Summary

Kinetics of ion exchange of sodium by calcium in zeolites of the type A, Y, M, was studied. Three stages of the process are distinguished differing by different rates of exchange reactions. Assumptions are made on redistribution of cations in positions S_I , S_{II} , S_{III} at a decrease of the number of aluminooxygen tetrahedrons in the zeolite crystalline lattice. Thermal stability of ion exchange zeolites was studied in decationized and cation—decationized forms of zeolites of different composition and structure. It is established that it is inversely proportional to the alumina content in the zeolite, when this content exceeds 10% Al_2O_3 . Calcium forms of zeolites are characterized by a lower thermal stability of ion exchange centres than original sodium specimens, however, by much greater stability than decationized zeolites. That is, evidently, caused by a partial decationization when sodium is replaced by calcium in a zeolite.

A formula is suggested permitting to calculate the number of thermally unstable ion exchange centres in decationized forms of zeolites of different composition and structure.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Амфлетт Ч., Неорганические иониты, Изд. «Мир», М., 61—91, 1966.
2. Малашевич Л. Н., Левина С. А., Ермоленко Н. Ф., в сб.: «Ионообмен и сорбция из растворов», Изд. АН БССР, Минск, 241—243, 1963.
3. Ермоленко Н. Ф., Левина С. А., Малашевич Л. Н., ДАН БССР, 7, 11, 164—166, 1963.
4. Цицишвили Г. В., в сб.: «Адсорбционные, хроматографические и каталитические свойства цеолитов», Изд. «Мецниереба», Тб., 5—17, 1972.
5. Barrer R. M., J. Chem. Soc., 9, 2342—2350 (1950).
6. Sherry H. S., J. Phys. Chem., 70, 4, 1158—1168 (1966).
7. Olsoh D. H., J. Phys. Chem., 72, 4, 1400—1401 (1968).
8. Olsoh D. H., Kokotailo G. T., Charhell J. F., Nature, 215, 270—271 (1967).
9. Киселев А. В., Лыгин В. И., Инфракрасные спектры поверхностных соединений, Изд. «Наука», М., 350—354, 1972.
10. Топчиева К. В., Романовский Б. В., Пигузова Л. И., Хо Ши Тхоанг, Безре Е. В., в сб.: «Основы предвидения каталитического действия», Труды IV Международного Конгресса по катализу, II, Изд. «Наука», М., 144—151, 1970.

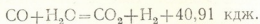
ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 66.097.3(088.8)

Л. И. ГВАСАЛИЯ, Л. Д. ЭРАДЗЕ

АКТИВНОСТЬ МЕДНО-МАРГАНЦЕВО-ХРОМОВОГО КАТАЛИЗАТОРА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СОСТАВА И УСЛОВИЙ ПРИГОТОВЛЕНИЯ

Основной стадией промышленного способа получения технического водорода и азотородной смеси является каталитическая конверсия окиси углерода водяным паром, которая протекает по реакции:



Процесс конверсии окиси углерода является умеренно-экзотермическим и вследствие неблагоприятного влияния повышения температуры на равновесие реакции необходимо точно регулировать температуру. Поэтому при осуществлении процесса в пределах температур 350—550°C (среднетемпературная конверсия) не удается снижение концентрации окиси углерода в конвертированном газе ниже 1,5—3,5 об. %.

В последние годы большое внимание уделяется разработке низкотемпературных катализаторов, на которых возможно проведение процесса при температуре 200—250°C, что позволяет получить конвертированный газ, содержащий менее 0,5% остаточной окиси углерода. При столь высокой степени превращения окиси углерода становится возможным значительно упростить и удешевить технологический процесс дальнейшей очистки конвертированного газа от остаточной окиси углерода.

Проблема подбора активных и избирательных катализаторов для химических реакций — одна из самых важных и сложных в теории и практике катализа.

Надежной теории научного предвидения каталитического действия до сих пор нет и при подборе катализатора для той или иной реакции обычно проводится соответствующее экспериментальное исследование. Задача усложняется и тем, что активность катализатора зависит не только от химического состава, но и от условий каждого этапа его приготовления.

Для низкотемпературной конверсии окиси углерода водяным паром подобраны новые высокоактивные катализаторы как в СССР [1,2], так и за рубежом [3,4].

Несмотря на то, что в последние годы ведутся многочисленные исследования по подбору низкотемпературных катализаторов конверсии окиси углерода, этот вопрос окончательно не решен. До настоящего времени нет единых научных основ в вопросах разработки и усовершенствования этих катализаторов.



В нашей стране испытываются низкотемпературные цинко-хромомедные катализаторы, способные ускорять реакцию конверсии окиси углерода при 200—250°C. Процесс низкотемпературной конверсии СО в СССР внедрен лишь на отдельных опытных участках.

Следует отметить низкотемпературный катализатор конверсии СО «Girdler—66» [3], который является эффективным катализатором глубокой конверсии СО водяным паром. При температуре 150°C и атмосферном давлении катализатор понижает концентрацию СО за проход с 16 до 0,2%, но в литературе не приведен состав и способ приготовления катализатора.

Все это говорит о том, что работы в области подбора и исследования высокоактивных и низкотемпературных катализаторов конверсии СО весьма актуальны.

Нами была исследована активность медно-марганцево-хромовых катализаторов в зависимости от состава и условий приготовления.

Низкотемпературные катализаторы конверсии в основном готовятся методом соосаждения компонентов катализатора [5, 6].

Катализаторы были получены нами двумя способами:

1. Интенсивно смешивались $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, H_2CrO_4 и $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (во всех случаях концентрация и количество этих растворов одинаковы) и осаждались 25% NH_4OH . pH среды осаждения изменялся от 5 до 13. Осадок отделялся от маточного раствора вакуумным фильтрованием, промывался горячей водой до отрицательной реакции на ион NO_3^- . Осадок сушился в термостате при температуре 100—110°C в течение 1 часа, высушенная масса прокачивалась в муфельной печи при температуре 400—425°C. Полученный порошок тщательно размалывался и таблетировался. Приготовленный таким способом катализатор обладает высокой механической прочностью и удовлетворительной пористостью.

2. После интенсивного перемешивания определенного количества CuO с насыщенными растворами H_2CrO_4 и $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, смесь упаривалась и после сушки прокачивалась в муфельной печи при 400°C. Полученная масса таблетировалась.

Испытания катализаторов производились на лабораторной установке. Каждый образец катализатора подвергался 50-часовому испытанию. Низкотемпературная конверсия СО водяным паром осуществлялась при температуре 230—240°C, объемной скорости газового потока 500 час⁻¹ и соотношении пар:газ ≈ 1 .

Газ, содержащий H_2 , N_2 и 4—6 об. % СО, из баллона (1), проходя очистные приспособления (2) и реометр (3), поступал в сатуратор (4), где происходило насыщение газовой смеси водяным паром. Соотношение пар:газ в смеси регулировалось путем изменения температуры сатуратора. Сатуратор помещался в термостат (5). Насыщенная водяными парами смесь поступала в реактор (6), загруженный катализатором в количестве 10 мл (размер зерен 2—3 мм). Нагрев реактора осуществлялся с помощью электрической спирали (9). После реактора конвертированный газ поступал на анализ или выбрасывался в атмосферу. Температура измерялась термопарой (7) и фиксировалась потенциометром ЭПП (8).

Анализ сухого газа до и после реактора осуществлялся с помощью хроматографа с катарометрическим датчиком и газоанализатором ВТИ-2. Восстановление загруженного катализатора осуществлялось рабочим газом с постепенным повышением температуры до 230—

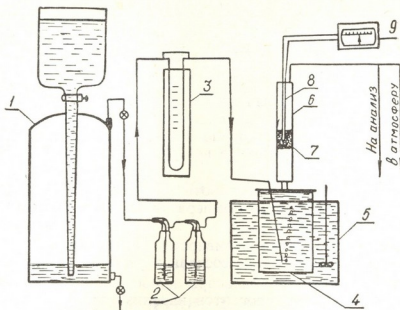


Рис. 1. Схема лабораторной установки для низкотемпературной конверсии окиси углерода. 1—баллон; 2—очистные приспособления; 3—реометр; 4—сатуратор; 5—термостат; 6—реактор; 7—термопара; 8—потенциометр ЭПП; 9—электрическая спираль

235°C. Активность катализатора оценивалась по степени превращения CO , которая рассчитывалась по уравнению:

$$\alpha = \frac{100(V-d)}{V(100+d)} \cdot 100\%,$$

где α — степень превращения;

V — содержание окиси углерода в сухом исходном газе, %;

d — содержание окиси углерода в сухом конвертированном газе, %.

Результаты исследований представлены на рисунках 2—6.

Как показали испытания, катализаторы, приготовленные по первому способу, меняют активность в зависимости от условий осаждения. С увеличением pH среды осаждения катализатора его активность уменьшается (рис. 2).

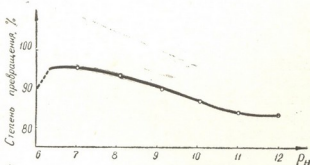


Рис. 2. Зависимость степени превращения CO от pH среды осаждения

Уменьшение активности катализатора с увеличением pH среды осаждения можно объяснить тем, что при этом образуются комплексные соединения сложного состава (аммиакаты), большая часть которых растворяется и переходит в фильтрат, а оставшая часть при прокаливании превращается в шпинели типа CuMnO_x и CuMnCrO_x , которые трудно восстанавливаются.

В катализаторах, приготовленных по второму способу, активность меняется в зависимости от содержания наиболее активного компонента (CuO). С увеличением содержания CuO в катализаторе его активность вначале увеличивается (до $\approx 25\%$). Дальнейшее увеличение содержания CuO приводит к уменьшению активности катализатора (рис. 3).

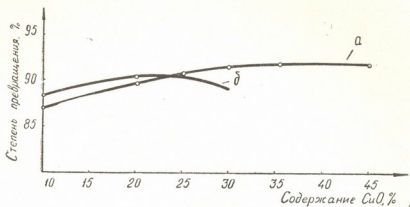


Рис. 3. Зависимость степени превращения CO от содержания CuO: а—катализаторы, приготовленные по первому способу; б—к атализаторы, приготовленные по второму способу

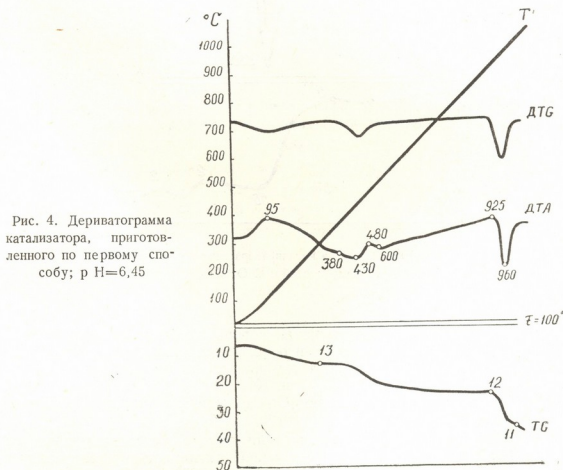


Рис. 4. Дериватограмма катализатора, приготовленного по первому способу; $rH=6,45$

На рисунках 4,5 представлены дериватограммы наиболее активных образцов катализатора (приготовленного по первому способу $rH=6,45$ и по второму способу $CuO=25\%$). Эти дериватограммы по

своему характеру идентичны. На них наблюдаются только эндотермические эффекты, сопровождающиеся потерей веса катализатора и вызванные выделением воды и разложением отдельных окислов.

Для установления оптимального состава катализатора были испытаны катализаторы различного состава, приготовленные по первому способу. Изменяли состав активного компонента CuO от 10 до 45%, при pH среды осаждения $6 \div 7$. Как показали испытания, с увеличением содержания активного компонента выше 25% активность катализатора повышается незначительно (рис. 3).

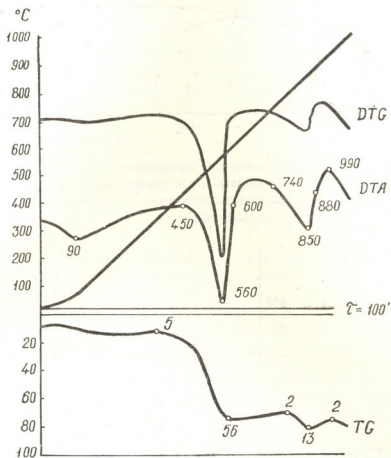


Рис. 5. Дериватограмма катализатора, приготовленного по второму способу; $\text{CuO} = 25\%$

Как известно, активность катализатора зависит не только от состава основного компонента, но и от содержания активатора (Cr_2O_3). Нами были испытаны катализаторы, приготовленные по первому способу, которые содержали 4, 5, 7 и 10% Cr_2O_3 . pH среды осаждения $6 \div 7$. С увеличением содержания Cr_2O_3 выше 5% активность катализатора падает (рис. 6).

Были испытаны также катализаторы такого же состава, приготовленные по второму способу. Наивысшей активностью характеризуется катализатор следующего состава: CuO — 25%, Cr_2O_3 — 7%, MnO_2 — 68%.

Таким образом, активность катализаторов, приготовленных по первому способу, зависит от состава и pH среды осаждения, а активность катализаторов, приготовленных по второму способу, от состава.

Наивысшей активностью характеризуется катализатор, приготовленный по способу осаждения, следующего состава: CuO — 25%, Cr_2O_3 — 4%, MnO_2 — 71% (осажденный при pH 6÷7) и катализатор,

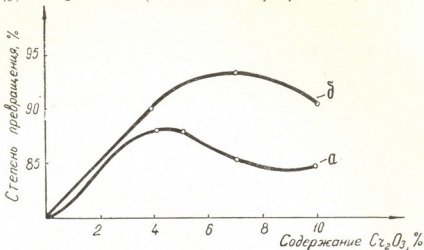


Рис. 6. Зависимость степени превращения CO от содержания активатора (Cr_2O_3); а—катализаторы, приготовленные по способу осаждения; б — катализаторы, приготовленные по второму способу

приготовленный методом смещения и выпаривания, следующего состава: CuO — 25%, Cr_2O_3 — 7%, MnO_2 — 68%.

Грузинский политехнический институт
им. В. И. Ленина

Поступило 6.VI.1974

ლ. გვასალია, ლ. მრამბი

სპილენძ-მანგანუმ-ქრომითი კატალიზატორების კატალიზური და მოქმედებულობის
შედეგების და მოქმედების პირობების დადგენის პირობების

რეზიუმე

შესწავლილია ნახშირბადის დაბალტემპერატურულ კონვერსიაზე სპილენძ-მანგანუმ-ქრომითი კატალიზატორების აქტივობის გავლენა ქიმიური შედეგებისა და მოქმედების პირობებისაგან დამოკიდებულებით.

კატალიზატორები დამზადებულია ორი მეთოდით:

1. სპილენძიტრატის, ქრომპეჯავასა და მანგანუმიტრატის წყალხსნარების ნარევიდან გამოლექვა 25%-ი NH_4OH -ით. დალექვის არის pH იცვლება 5-13-ის ფარგლებში. ნალექი დედახსნარს შორდება გაფილტვრით და ირეცხება ცხელი წყლით. ნალექი შრება თერმოსტატში 100—110°C ერთი საათის განმავლობაში, ხოლო გამშრალი მასა გამოიწვევა 400—425°C-ზე. მიღებული მასა დაწვრილმანების შემდეგ ტაბლეტირდება. ამ მეთოდით მიღებული კატალიზატორი მაღალი მექანიკური გამძლეობითა და დამაკმაყოფილებელი ფორიანობით ხასიათდება.

2. განსაზღვრული რაოდენობის სპილენძის ქანგის ფხვნილის, ქრომპეჯავასა და მანგანუმიტრატის ნაჯერი ხსნარების ინტენსიური არევის შემდეგ ნარევი ორთქლდება, გამოშრება და გამოიწვევა 400°C-ზე. მიღებული მასა დაწვრილმანების შემდეგ ტაბლეტირდება.

გამოკვლევებმა გვაჩვენა, რომ დალექილი კატალიზატორების აქტივობა დამოკიდებულია დალექვის არის pH-ზე და ქიმიურ შედეგებისაზე. უფრო მაღალი აქტივობით ხასიათდება კატალიზატორი:

CuO — 25%, Cr_2O_3 — 4%, MnO_2 — 71%, (pH=6÷7).

მეორე მეთოდით დამზადებულ კატალიზატორებში აქტივობა იცვ-

ლება ყველაზე აქტიური კომპონენტის (CuO-ს) შემცველობის მიხედვით. უკეთესი თვისებები აღმოაჩნდა კატალიზატორს: CuO—25%; MnO₂—68%; Cr₂O₃—7%.

L. I. GVASALIA, L. D. ERADZE

ACTIVITY OF COPPER—MANGANESE—CHROMIUM CATALYST DEPENDING ON COMPOSITION AND CONDITIONS OF PREPARATION

Summary

Activity of copper—manganese—chromium catalyst of low temperature conversion of carbon monoxide has been studied depending on composition and conditions of preparation.

Catalysts were prepared by two methods:

1. Cu(NO₃)₂·H₂CrO₄ and Mn(NO₃)₂ have been intensely mixed (in all the cases concentration and the amount of these solutions was the same) and 25% NH₄OH were precipitated. pH of the precipitation medium changed from 5 to 13. Precipitation was separated from the mother liquor by vacuum filtration, was washed by hot water till the negative reaction for the ion NO₃⁻ was obtained. The precipitate was dried in a thermostat at the temperature of 100—110°C for an hour, the dried mass was annealed in a muffle furnace at the temperature of 400—425°C. The obtained powder was thoroughly grounded and tabletted. The catalyst prepared in such a way has high mechanical strength and sufficient porosity.

2. After intensive mixing up of the certain amount of CuO with the saturated solutions H₂CrO₄ and Mn(NO₃)₂, the mixture was steamed and after drying was annealed in a muffle furnace at 400°C. The obtained mass was grounded and tabletted.

Tests have shown that activity at the first method of catalyst preparation depends on pH of the precipitation medium and the chemical composition. The highest activity has the catalyst of the following composition: CuO—25%; Cr₂O₃—4%, MnO₂—71%, precipitated at pH=6÷7.

In catalysts prepared by the second method the activity changes depending on the content of most active component (CuO). The best is the catalyst of the following composition: CuO—25%, Cr₂O₃—7%, MnO₂—68%.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. В. В. Костров, И. П. Кириллов, В. А. Смирнов, Вопросы кинетики и катализа, 1, 99 (1973).
2. О. Г. Будкина, Б. Ф. Кузнецов, Т. А. Семенова, М. И. Маркина, Кинетика и катализ, 12, 2 528—531 (1971).
3. Chemetron claim new shift catalyst will revolutionise hydrogen plant design „Chem. Age“ 89, 2273, 181 (1963).
4. Uchida Hiroshi, Isogai Norio, Oba Masaaki, Hasegawa Toji. The Zinc oxide—Copper catalyst for carbon monoxide shift conversion I The dependency of the catalytic activity on the chemical composition of the catalyst. Bull. Chem. Soc. Japan.
5. Технология катализаторов, изд. «Химия», Л., 1974.
6. Патент ПНР № 52572, 3 до 5.1.1967.

УДК 666.871

Я. Г. БУЧУКУРИ, В. Т. ЧАГУНАВА, М. И. МЧЕДЛИШВИЛИ,
Н. Я. БУЧУКУРИ

К ВОПРОСУ ВЫБОРА МАРГАНЦЕВЫХ РУД ДЛЯ ОЧИСТКИ ГОРЮЧИХ ГАЗОВ ОТ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В последнее время большое значение приобретают вопросы очистки горючих газов от сернистых соединений, используемых в химической промышленности не только для получения разных синтетических продуктов, но и энергетических газов, применяемых в теплоэлектроцентралях и в металлургической промышленности. По технологическим нормам содержание серы в коксовом газе, идущем на отопление мартеновских печей, до смешения его с доменным газом допускается до 3—5 г/м³. При разработке технических условий не учтена необходимость защиты атмосферы от загрязнений сернистыми соединениями, что не допустимо для районов с развитой химической и металлургической промышленностью.

Для тонкой очистки синтез-газов от сернистых соединений [1] разработан марганцевый способ, в котором в качестве очистной массы рекомендована пероксидная руда. Для очистки же энергетических газов, содержащих серу 15—30 г/м³, следует использовать в качестве очистной массы небогатимые бедные марганцевые, т. н. забалансированные (инфильтрационные, кальцитизированные) руды, содержащие марганец ниже кондиционного и выше 10%. При очистке газа от сернистых соединений марганец переходит в кислоторастворимую форму (MnS), которую можно извлечь из отработанной массы разными способами. Совмещение двух важных процессов — очистки горючих газов от сернистых соединений и извлечения марганца из бедных, ныне не используемых марганцевых руд, безусловно, даст большой экономический эффект.

Выбор того или иного вида руды зависит от ее активности по отношению к сере. Кроме того, необходимо учесть вид очищаемого газа, температуру очистки и легкость извлечения марганца из отработанной массы.

О возможности взаимодействия сероводорода с компонентами марганцевых руд можно судить по величине потенциала Гиббса реакции взаимодействия сероводорода с окислами металлов. Все приведенные реакции термодинамически возможны. Но при очистке газа в движущемся слое марганцевых руд, сероводород должен взаимодействовать в основном с MnO (а также с CaO и FeO, если последние присутствуют в руде) согласно схеме, приведенной на рис. 2.

Для определения сравнительной активности вышеозначенных руд проведены опыты по очистке азотоводородной смеси от сероводорода. Результаты этих опытов для инфильтрационной руды приведены

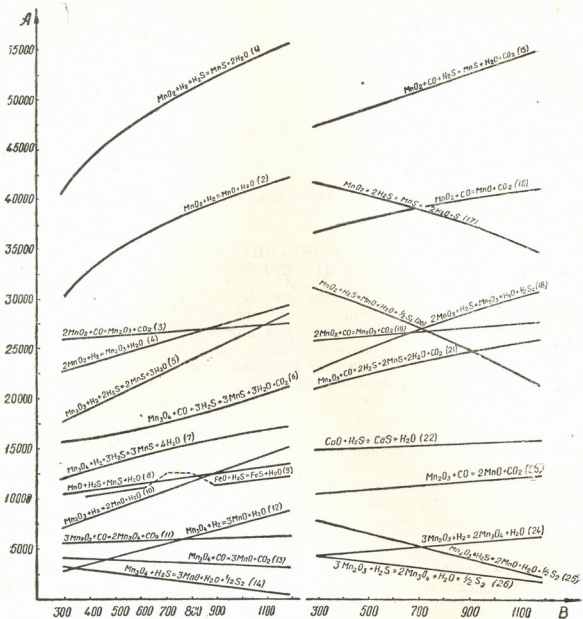


Рис. 1. Значения изобарно-изотермических потенциалов реакций.
 А—величины изобарно-изотермических потенциалов реакций, кал/г ат,
 Б—температура, °К

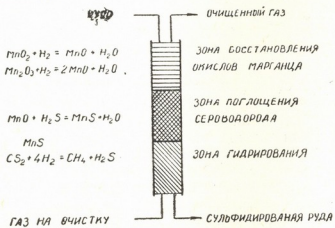


Рис. 2. Схема последовательности процесса очистки

на рис. 3 и в таблице 1. Как видно, при высоте слоя очистной массы 114 мм проскок сероводорода наблюдается после 6—8 часов. Причем резкое снижение степени очистки происходит (рис. 3) после 18—20-часовой работы.

Аналогичные результаты получены и при очистке коксового газа от сероводорода инфильтрационной рудой марганца.

Следует отметить, что инфильтрационная руда марганца, содержащая 25—30% влаги, проявляет активность в отношении сероводорода выше 20°C. Но для одновременного улавливания как сероводорода, так и органической серы необходима температура выше 200°C, а максимально допустимая—700°C.

Высокая активность инфильтрационной руды объясняется ее минералогическим составом. Рудными минералами инфильтрационной руды являются псиломелан, вернадит и пиролюзит, а также родохрозит и манганокальцит. Среди нерудных образований в значительном количестве содержится кварц, в меньшем количестве кальцит, плагиоклаз и слюда. В незначительном количестве содержится также железо в виде гетита.

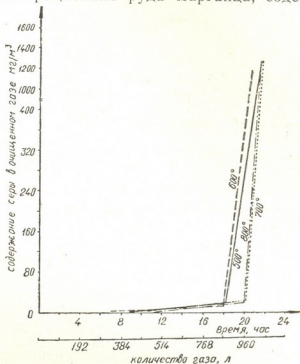


Рис. 3. Содержание серы в очищенном газе в зависимости от температуры и времени (инфильтрационная руда). Объемная скорость газа 600 ч⁻¹, высота слоя очистной массы 114 мм, размер частиц 2—3 мм и содержание серы в газе до очистки 20,3 г/м³

Таблица 1

Результаты опытов по очистке азотоводородной смеси от сероводорода инфильтрационной рудой марганца

Температура, °С	Время от начала опыта, час	Степень очистки, %	Температура, °С	Время от начала опыта, час	Степень очистки, %
300	6	100	600	2,5	100
	8	99,93		4,5	100
	10	99,27		7	99,98
	15	97,17		10,5	99,97
				14	99,95
400	6	100		18	99,95
	8	99,89		21	94,09
	10	99,15		3	100
	15	98,78		10	100
				13	99,98
500	4	100		16	99,95
	8	100	20	99,88	
	12	99,98	22	93,50	
	16	99,95	4,5	100	
	18	99,90	7	100	
	22	93,80	11	99,97	
			16	99,95	
			20	99,84	
			22	92,86	

Приведенные данные о минералогическом составе инфильтрационной руды марганца и ее активность по отношению к сернистым соединениям свидетельствуют о том, что для переработки этой безвозвратно теряемой в настоящее время руды успешно можно применить химический способ обогащения с увязкой процесса сероочистки горючих газов.

Достаточную активность в отношении сернистых соединений проявляют также кальцитизированные руды Мцвари (табл. 2).

Таблица 2

Результаты опытов по очистке азотоводородной смеси от сероводорода марганцевыми рудами (скорость газа 0,18м/сек; размер частиц—2—1мм; высота слоя 115мм; содержание серы до очистки 15,01 г/м³, температура 700°С)

Продолжительность опыта, час	Кол-во пропущенного газа, л	Сера в газе после очистки, г/м ³	Проскок серы, г	Накопленные серы, г	Степень очистки, %	Примечание
Кальцитизированная руда (Мцвари) нагорья Дарквети						
30	25,35	0,006	0,00015	0,3801	99,95	Руда содержит: Mn-13,8%
60	50,70	0,006	0,00030	0,7602	99,95	
90	76,05	0,006	0,00045	1,1403	99,95	СаО-19,6% FeO-2,6% Сера в отработанной массе: по анализу 21,20% по расчету 21,69%
120	101,40	0,006	0,00060	1,5204	99,95	
150	126,75	0,006	0,00075	1,9005	99,94	
180	152,10	3,001	0,07605	2,2075	72,45	
195	164,77	9,760	0,19971	2,2708	10,06	
Легкопористая (окисленная) руда нагорья Перевиси						
30	25,35	0,006	0,00015	0,3801	99,95	Руда содержит: Mn-20,62%
60	50,70	0,130	0,00344	0,7571	99,14	
75	63,30	7,50	0,09794	0,8527	50,00	СаО-6,04% FeO-2,26% Сера в отработанной массе: по анализу 10,67% по расчету 9,89%
80	67,50	10,08	0,14030	0,8722	32,80	

Мцвари представляет собой крепкую породу, содержащую Mn — 13—40%, СаО — 1,7—22,5%, SiO₂ — 11—45%. Рудными минералами являются пиролюзит, псиломелан, карбонаты марганца, вернадит и гидроокиси железа. Нерудные минералы представлены кварцем, опалом, кальцитом, баритом, глауконитом, полевым шпатом и листочками слюды. Так как руда представлена в отношении сероводорода и сероуглерода активными минералами марганца и характеризуется высокой твердостью, то может быть успешно использована в качестве очистной массы горючих газов от сернистых соединений. Вследствие высокого содержания кальция кальцита его можно рекомендовать для очистки газов при температуре выше 600°С.

Сравнительно низкой активностью характеризуется легкопористая (окисленная) руда. Как видно из таблицы, несмотря на высокое содержание марганца по сравнению с кальцитизированной рудой, легкопористая руда является малоактивной. Это объясняется, очевидно, тем, что при измельчении до нужных нам размеров, частицы в 1—2

мм не раскрываются до рудной фазы [2]. Кроме того, руда характеризуется хрупкостью, и при движении слоя в реакторе она может забить проход газа вследствие ее измельчения. Поэтому этот вид руды нельзя рекомендовать для очистки горючих газов в массовом применении.

Для очистки газа при температуре выше 600°C можно использовать также карбонатные руды. Марганцевые карбонатные руды об-

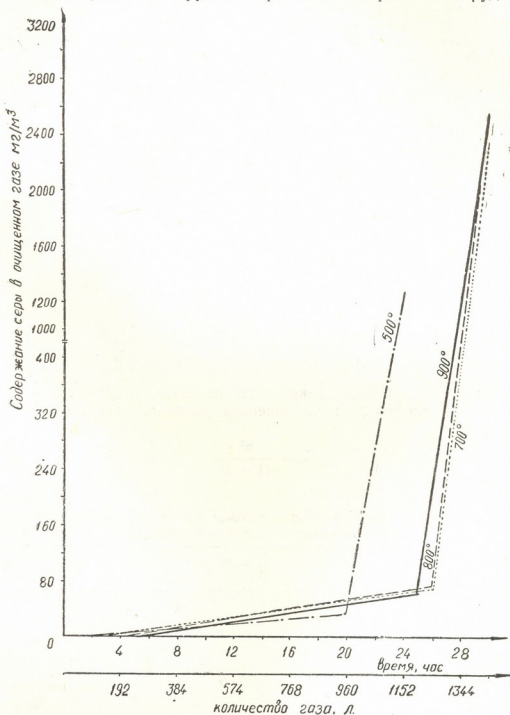


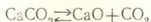
Рис. 4. Содержание серы в очищенном газе в зависимости от температуры и времени (карбонатная руда). Объемная скорость газа 600 ч^{-1} , высота слоя очистной массы 114 мм, размер частиц 2—3 мм и содержание серы в газе до очистки $20,3 \text{ г/м}^3$

разуют широкий ряд изоморфной смеси двух основных карбонатов марганца и кальция. Кремнезем в рудах представлен в виде кварца, опала и халцедона.

На рис. 4 и в табл. 3 приведены результаты опытов по очистке азотоводородной смеси от сероводорода марганцевой карбонатной рудой. Как видно из рис. 4, проскок сероводорода наблюдается раньше, чем при инфильтрационной руде, а содержание серы в очищаемом газе больше, но в допустимых пределах. При увеличении высоты слоя и очистке газа в движущем слое очистной массы можно достичь практически полной очистки.

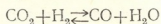
Атомное отношение S:Mn в первых прослойках очистной массы по ходу газа значительно больше единицы. Таким образом, сероводород вступает в реакцию с кальцием ниже температуры диссоциации карбоната кальция. Это можно объяснить влиянием водорода на степень диссоциации карбоната кальция.

Реакция разложения карбоната кальция обратима



и при данной температуре ее можно направить в сторону разложения удалением двуокиси углерода из реакционной зоны.

При очистке горючих газов, содержащих водород, удаление двуокиси углерода должно происходить при реакции



Ниже приведены значения константы равновесия этой реакции, определяемой уравнением:

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}$$

t °C	327	427	527	627	727	827	927
K _p	0,037	0,111	0,247	0,454	0,727	1,058	1,436

Равновесная степень превращения двуокиси углерода при стехиометрическом соотношении компонентов реакции, рассчитанная нами по уравнению:

$$K_p = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)^2}$$

Таблица 3

Результаты опытов по очистке азотоводородной смеси от сероводорода марганцевой карбонатной рудой

Температура, °C	Время от начала опыта, час	Степень очистки, %	Температура, °C	Время от начала опыта, час	Степень очистки, %
500	1	100	800	4,5	100
	4	99,99		8,5	99,91
	10	99,94		12,5	99,86
	16	99,84		20	99,76
	20	99,83		26	99,65
	24	93,97		30	87,42
600	3	100	900	5	100
	6	99,91		9	99,98
	16	99,91		12	99,92
	20	99,85		19	99,76
	24	99,85		25	99,66
	30	84,43		30	87,57
700	2,5	100			
	6,5	99,93			
	13,5	99,86			
	21,5	99,70			
	26	95,68			
	30	88,34			

достигает 46% при температуре 627°C. Упругость же диссоциации карбоната при этой температуре составляет всего 2,3 мм рт. ст.

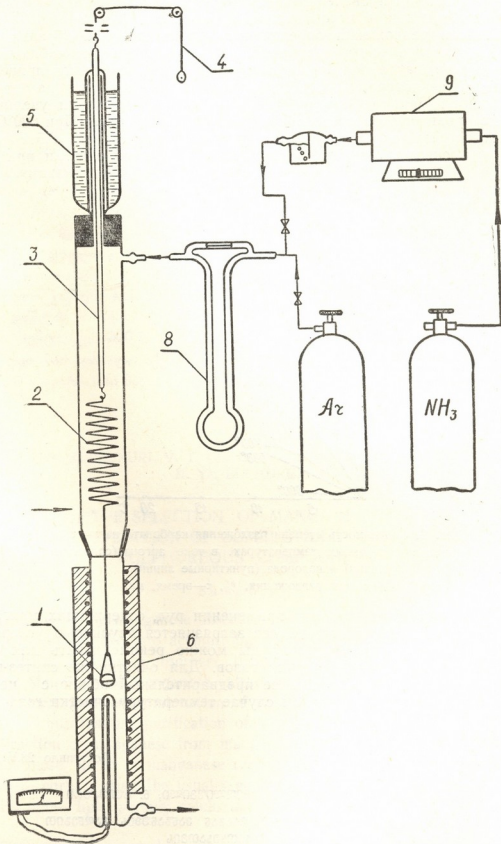


Рис. 5. Лабораторная установка для изучения кинетики разложения карбоната кальция в атмосфере водорода и аргона: 1—кварцевая корзинка; 2—кварцевая спираль; 3—стеклянная палочка с крючком; 4—противовес; 5—гидравлический затвор; 6—печь; 7—термомпара; 8—реометр; 9—печь для разложения аммиака



Влияние содержания водорода на степень разложения карбоната кальция исследовано в [3,4], но кинетика разложения в потоке водорода не изучена. Нами проведены опыты по изучению кинетики разложения карбоната кальция в потоке водорода и аргона.

Степень разложения определялась по потере веса образца (рис. 5). Перемещение конца кварцевой спирали определяли наблюдением через окуляр, закрепленный на нониусе. Результаты опытов приведены на рис. 6, из которого видно большое влияние водорода на степень разложения. При температуре 700°C скорость разложения увеличивается по сравнению со средой инертного газа в 2,5 раза. При 800°C наблюдается быстрое разложение, заканчивающееся за 2,5 минуты. Этим объясняется активное участие в процессе сероочистки при температуре 500—700°C не только марганца и железа, но и кальция.

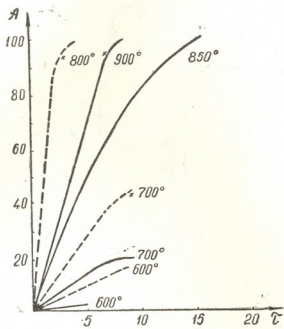


Рис. 6. Зависимость степени разложения карбоната кальция от времени при разных температурах, в токе аргона (сплошные линии) и водорода (пунктирные линии)
A—степень разложения, %, τ—время, мин

Следует отметить, что при применении руд, содержащих манганокальцит и кальцит, очищаемый газ загрязняется двуокисью углерода. Вследствие этого, карбонатные руды можно рекомендовать для очистки лишь только энергетических газов. Для очистки же синтез-газа карбонатной рудой необходим ее предварительный обжиг с целью разложения карбонатов. В этом случае температуру очистки газа следует снизить до 300—400°C.

Грузинский политехнический институт
им. В. И. Ленина

Поступило 28.VI.1974

ი. ბუჩუკური, ვ. ჩაბუნავა, მ. მვილიშვილი, ნ. ბუჩუკური
წვადი აირების გოგირდნარბოვისაგან მანვანუზის მალნაბით
გაწმენდის საკითხისათვის
რეზიუმე

წვადი აირების გასაწმენდად მანვანუზმეცველი მშთანქმელი მასების შერჩევისას გასათვალისწინებელია შემდეგი პირობები: გასაწმენდი აირის

შედგენილობა, გოგირდის მიმართ აქტივობა და ნამუშევარი მასიდან მანგანუმის ამოწვლილის სიადვილე.

აირების მანგანუმის მასებით გაწმენდის მეთოდში ვათვალისწინებულია ორი პროცესის — წვადი აირების გოგირდნაერთებისაგან გაწმენდისა და მადნებიდან მანგანუმის ამოწვლილის შეთავსება. ამისათვის საჭიროა მანგანუმის იმ მადნების შერჩევა, რომელთათვისაც ჩვეულებრივად მიღებული მექანიკური გამდიდრების მეთოდების გამოყენება არ არის ეფექტური. ასეთ მადნებს მიეკუთვნებიან: ჭიათურის ინფილტრაციული, მჩატე ფოროვანი, მწვარი და კარბონატული მადნები.

დადგენილია, რომ ინფილტრაციული მადანი, 25—30% ტენიანობისას, გოგირდწყალბადის მიმართ აქტიურია 20°C-ის ზევით. მაგრამ გოგირდწყალბადისა და გოგირდორგანული ნაერთების ერთდროული შებოჭვისათვის აუცილებელია პროცესის ტემპერატურის დაქვეა 200—700°C-ის ფარგლებში.

საკმაოდ მაღალი აქტივობით ხასიათდებიან მანგანუმის კარბონატული და კალციტიზირებული მადნები. მათი რეკომენდირება შეიძლება მხოლოდ ენერგეტიკული აირების გასაწმენდად 600°C-ის ზევით. სინთეზ-აირის კარბონატული მადნით გაწმენდისას აუცილებელია მადნის წინასწარი გამოწვა კარბონატების დაშლის მიზნით. ამ შემთხვევაში აირის გაწმენდის ტემპერატურა შეიძლება შემცირდეს 300°C-მდე.

შედარებით დაბალი აქტივობისა და მსხვრეკადობის გამო, მანგანუმის ე. წ. მჩატე ფოროვანი მადანი წვადი აირების გასაწმენდად არ გამოდგება.

Ya. G. BUCHUKURI, V. T. CHAGUNAVA, M. I. MCHEDLISHVILI,
N. Ya. BUCHUKURI

ON THE SELECTION OF MANGANESE ORES FOR PURIFICATION OF COMBUSTIBLE GASES FROM SULPHUREOUS COMPOUNDS

Summary

While selecting manganese absorbers for purification combustible gases it is necessary to take into account the following: the kind of purified gas, availability of manganese absorbers, their cost, activity with respect to sulphur and simplicity of manganese extraction from the processed mass.

We have foreseen combination of two processes in the manganese method of gas purification: purification of gases from sulphureous compounds and extraction of manganese from manganese ores. Hence it is necessary to select those kinds of manganese ores which belongs to those which are difficult to enrich, using the usually accepted mechanical enrichment. Such are infiltration, light porous, calcinated and carbonate ores of Chiaturi deposit.

The experiments on determination of activity of the above-mentioned ores with respect to sulphureous compounds have shown that infiltration ore at the moisture content of 25—30% shows activity with respect to hydrogen sulphide at the temperature higher than 20°C. But for simultaneous



trapping of both hydrogen sulphide and organic sulphur the temperature is higher than 200°, the maximum temperature is 700°C.

Sufficiently high activity is characteristic of calcinated and carbonate manganese ores. But due to high content of calcite and manganocalcite in them they can be recommended for purification of only energetic gases at the temperature higher than 600°. For purification of synthesis gas by carbonate ore it is necessary to anneal the latter for carbonate disintegration. In such a case the temperature of gas purification may be lowered to 300°.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. В. Т. Чагунава, Исследования по применению марганцевых контактов в химической промышленности. Тб., «Мецნიერება», 1965.
2. А. В. Гавашели, О генезисе разновидностей марганцевых руд Чиатура-Сачхерского бассейна. Марганец, Сборник 4 (13), Институт научно-технической информации и пропаганды, Тб., (1967).
3. О. А. Есин, П. В. Гельд, Физическая химия пирометаллургических процессов, ч. I, «Металлургиздат», 1962.
4. А. П. Любан, В. Г. Манчинский, Журнал прикладной химии, 809 (1952).

УДК 666.3:532.135

И. Н. РОКВА, М. С. КОМСКАЯ, К. А. КИНКЛАДЗЕ, М. Д. ГВИНИАНИДЗЕ,
П. Э. НАИГАС

УСТАНОВЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БЕСКАОЛИНОВЫХ ШЛИКЕРОВ

Детальное изучение структурно-механических свойств бескаолиновых тонкокерамических масс позволило установить особенности их коагуляционной структуры [1].

Однако для установления оптимальных структурно-механических свойств бескаолиновых шликеров необходимо было провести их сравнение с литейными свойствами. Необходимость такого сравнения возникла потому, что разработанные ранее критерии были предназначены для каолиновых шликеров с содержанием глинистой составляющей 48—52% [2, 3].

Использование для тонкокерамических изделий бескаолиновых шликеров с содержанием глинистой составляющей 10—38% потребовало установления новых критериев для оценки их литейных свойств. Первый опыт такой корректировки структурно-механических критериев предложен в настоящей статье.

Специфические свойства структуры, образуемой бескаолиновыми шликерами, показали, что для них характерны повышенный предел текучести, низкая эластичность и высокая пластичность. Эти свойства сохраняются даже при значительном изменении основных структурно-механических характеристик. При сравнении шликеров ОМ-31 и ОМ-55 (табл. 1) видно, что изменение модуля быстрой эластической деформации на один порядок почти не меняет величины эластичности и условного модуля деформации. Значительное повышение модуля медленной эластической деформации над модулем быстрой эластической деформации в бескаолиновых шликерах свидетельствует о том, что в процессе деформации происходит незначительное перемещение узлов контактов между частицами по поверхности и одной из частиц в направлении сдвига. В отличие от этого, в каолиновых шликерах при приложении деформации развиваются (примерно в равной степени) повороты частиц вокруг коагуляционных контактов без скольжения и описанные выше перемещения контактов. Поэтому ориентация частиц и самопроизвольное возрастание энтропии при обратной дезориентации в процессе выстаивания в бескаолиновых шликерах меньше, а условный модуль деформации выше, чем в каолиновых шликерах. Образование малоэластичных структур определяет их поведение при литье.

По результатам исследования [1] было найдено, что лучшим вариантом для бескаолиновых тонкокерамических масс является комбинация из глины и глинозема без добавления бентонита. Такие шликеры, обладая достаточной исходной вязкостью, имеют высокую тиксотропность. Поэтому при проверке в производственных условиях эти шликеры плохо сохраняются и легко теряют литейные свойства при нарушении рекомендованного времени выстаивания.

В связи с этим нами была изготовлена масса ОМ-55, которая, сохраняя основные особенности рекомендованных бескаолиновых тиксокерамических масс, позволила рассчитывать на уменьшение тиксотропности.

В массе ОМ-55 перераспределены количества глины и глинозема по сравнению с массами ОМ-117, ОМ-118 и ОМ-131 в сторону увеличения количества глины, а часть арагацкого перлита заменена авдеевским кварцевым песком и боем (табл. 1). Из состава ОМ-55 готовился шликер влажностью в 32%, в качестве электролитов взято 0,3% жидкого стекла и 0,03% соды.

Таблица 1

Составы опытных масс, вес. %						
Индекс массы	Глина дружковская	Глинозем технический	Сумма	Перлит арагацкий	Кварцевый песок авдеевский	Бой
ОМ-118	10	20	30	70	—	—
ОМ-131	20	10	30	70	—	—
ОМ-117	20	20	40	60	—	—
ОМ-55	28	10	38	48	10	4

Так как основной задачей было получение массы с меньшей тиксотропностью, то исследования проводились при 5-, 10-, 15-, 20- и 30-минутном выстаивании шликера после его приготовления. Методика определения та же, что и в предыдущих исследованиях [1].

Масса ОМ-55 после 10-минутного выстаивания характеризовалась более высоким модулем быстрой пластической деформации, близким обычному каолиновому шликеру. Однако одновременно с этим вырос и модуль медленной эластической деформации, так что их соотношение (эластичность) осталось в тех же пределах. Значительно возросла вязкость шликера. Высокая вязкость обусловила повышение модуля деформации (табл. 2).

Таблица 2

Структурно-механические свойства опытных шликеров по сравнению со шликером Киевского экспериментального керамико-художественного завода (КЭКХЗ)

Индекс массы	$R_m \cdot 10^{-3}$ дн/см ²	$E_1 \cdot 10^{-4}$ дн/см ²	$E_2 \cdot 10^{-4}$ дн/см ²	$\gamma_1 \cdot 10^{-6}$ пуаз	$R_{к1} \cdot 10^{-3}$ дн/см ²	λ	$R_{к1}/\gamma_1 \cdot 10^4$ сек ⁻¹	β сек.	$E_e \cdot 10^{-3}$ дн/см ²
КЭКХЗ	2,58	83,0	91,0	36,0	0,02	0,47	0,05	20,7	30,0
ОМ-131	0,81	8,3	41,6	20,0	0,30	0,16	1,50	40,1	51,0
ОМ-117	1,32	8,3	55,5	20,0	0,40	0,13	2,00	31,3	53,0
ОМ-118	0,81	12,5	41,6	81,2	0,35	0,23	0,43	150,0	86,0
ОМ-55	0,81	83,0	333,0	100,0	0,90	0,20	0,90	20,0	60,0

Кинетика развития деформации в опытном шликере во все время определения соответствует нулевому структурно-механическому типу (рис. 1).

Исследование изменения структуры шликера ОМ-55 во времени выстаивания показало, что в нем происходит многократная перестройка структуры (рис. 2). Тиксотропное нарастание вязкости (Шведовской) наступает в интервале 5—10 минутного выстаивания, по-видимому, за счет набухания глинистой составляющей. Дальнейшее самопроизвольное диспергирование глинистых частиц приводит к снижению вязкости, а затем в интервале 15—30 мин снова наступает возрастание вязкости за счет коагуляционного агрегирования частиц. В интервале

20—30 мин нарастание вязкости несколько замедляется. Не исключено, что более длительное выстаивание может привести к вторичному диспергированию. Статический предел текучести заметно возрастает только в интервале 15—30 мин выстаивания (рис. 3).

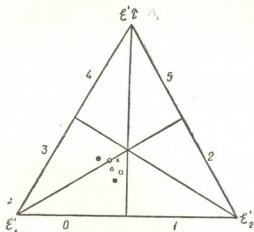


Рис. 1. Кинетика развития деформации в шликере ОМ-55

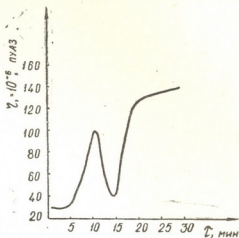


Рис. 2. Изменение структуры шликера ОМ-55 во времени выстаивания

Прочность структуры нарастает непрерывно, однако, это явление замедляется при увеличении времени выстаивания (рис. 4).

Эффективная вязкость шликера ОМ-55 выше, чем описанных в [1] шликеров примерно в 3 раза. Сразу после приготовления и в процессе выстаивания до 20 мин вязкость возрастает до 20 пуаз, т. е. в 5 раз выше, чем у шликеров ОМ-117, ОМ-118 и ОМ-131 (рис. 5). Одновременно с более высокими абсолютными показателями вязкости тиксотропное восстановление в шликере ОМ-55 меньше, чем у предыду-

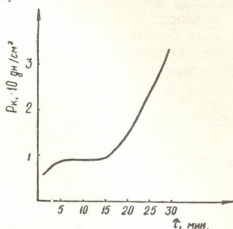


Рис. 3. Влияние времени выстаивания на статический предел текучести шликера ОМ-55

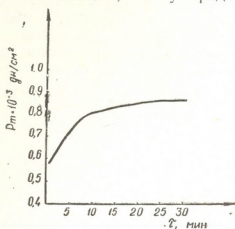


Рис. 4. Влияние времени выстаивания на пластическую прочность структуры шликера ОМ-55

щих, и более равномерно во всем исследуемом периоде времени, чем в шликерах ОМ-117 и ОМ-118 (табл. 3). Обеспечивает хорошие литейные свойства шликера ОМ-55.

Это сочетание высоких значений эффективной вязкости с незначительной и очень равномерной величиной коэффициента тиксотропии

Эффективная вязкость является характеристикой происходящего при литье процесса разрушения структуры под действием миграции воды, при образовании черепка и самопроизвольного восстановления новой коагуляционной структуры в теле изделия. Эта величина наиболее четко отражает особенности рабочих свойств шликеров.

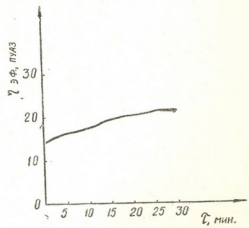


Рис. 5. Влияние времени выстаивания на эффективную вязкость шликера ОМ-55

Таблица 3

Коэффициенты тиксотропного восстановления структуры бескаолиновых масс

Индекс массы	Время выстаивания, мин.				
	К _{ηэф.} по эффективной вязкости				
	5	10	15	20	30
ОМ-117	2,04	1,78	1,42	1,00	—
ОМ-118	2,47	2,25	1,68	1,20	—
ОМ-55	1,13	1,13	1,14	1,04	1,06

В каолиновых шликерах для обеспечения литейных свойств достаточно, чтобы величина эффективной вязкости (при данной методике определения) равнялась 5—15 пуаз. Для бескаолиновых же шликеров это оказалось недостаточным. Корректировка состава шликера позволила повысить пластическую и эффективную вязкости и тем самым обеспечить хорошие рабочие свойства шликеров.

На основании проведенной работы для бескаолиновых шликеров устанавливаются следующие оптимальные структурно-механические характеристики: пластическая вязкость— $1 \cdot 10^{-6}$ пуаз, $R_{к1}$ — $1 \cdot 10^{-3}$ дн/см², $K_{\etaэф.}$ —20 пуаз, $K_{\etaэф.}$ в пределах 30 мин выстаивания— $1 \div 1,5$.

Грузинский политехнический институт
им. В. И. Ленина
Украинский НИИ стекольной и фарфоро-
фаянсовой промышленности

Поступило 16.IX.1974

О. როშვა, ა. კომსკაია, ჯ. ჰინჭლავაძე, ა. ლვინინიძე, პ. ნაიბაძი

უკრაინის ინჟინერების თვისებების სტრუქტურულ-მეცნიერული თვისებების რეგულირების დადგენის

რეზიუმე

უკრაინის ფაიფურის მასები თავისი შედგენილობით მკვეთრად განსხვავდება ჩვეულებრივი ფაიფურის მასებისაგან, თავისებურია მათი კოაგულაციური სტრუქტურებიც.

ფაქტზე კერამიკულ ნაკეთობათა დასამზადებლად უკაოლინო შლიკერების გამოყენება საჭიროებს ამ მასების საჩამოსხმო თვისებების კრიტერიუმის დადგენას. მოცემულია სტრუქტურულ-მექანიკური კრიტერიუმების კორექტირების პირველი ცდა.

შესწავლილია 10—28% თიხური შემადგენლის შემცველობის ოთხი ნიმუში. განსაზღვრულია ამ მასების დრეკადი და ელასტიური დეფორმაციის მოდულები, სიბლანტე, ელასტიურობა, პლასტიურობა, ჰეშმარიტი რელაქსაციის პერიოდი, დეფორმაციის პირობითი მოდული და პლასტიური სიმტკიცე.

მასების საჩამოსხმო უნარის მიხედვით დადგენილია სტრუქტურულ-მექანიკური მახასიათებლები უკაოლინო შლიკერებისათვის: პლასტიური სიბლანტე — $1 \cdot 10^{-6}$ პუაზი, ეფექტური სიბლანტე 20 პუაზი, დენადობის სტატიკური ზღვარი — $1 \cdot 10^{-3}$ დინი/სმ², შლიკერის სტრუქტურის ტიქსოტროპიული აღდგენა 30 წუთის დაყოვნების შემდეგ 1—1,15-ის ფარგლებში.

I. N. ROKVA, M. S. KOMSKAYA, K. A. KINKLADZE,
M. D. GVINIANIDZE, P. E. NAIGAS

DETERMINATION OF OPTIMAL STRUCTURAL-MECHANICAL PROPERTIES OF SLICKERS WITHOUT KAOLIN

Summary

Porcelain masses without kaolin sharply differ by their material compositions from usual porcelain masses: correspondingly their coagulation structure is also peculiar.

The use of slickers without kaolin for fine ceramic articles required determination of new parameters for founding properties. The first experience of such correction of structural—mechanical parameters is suggested in this paper.

Four compositions of masses with the content of the clay component of 10—28% have been studied. The moduli of elastic deformations, viscosity, elasticity, plasticity, period of real relaxation (conditional modulus of deformation and plastic strength have been determined.

On the basis of the work carried out the following optimal structural-mechanical characteristics are determined for slickers without kaolin: plastic viscosity— $1 \cdot 10^{-6}$ poise, statical limit of fluidity— $1 \cdot 10^{-3}$ dyne/cm², effective viscosity—20 poise and thixotropic recovery of the slicker structure after 30 minute standing within: 1—1,15.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. К. С. Кутателадзе, И. Н. Роква, М. С. Комская, П. Э. Найгас, Труды ГПИ им. В. И. Ленина, I, 1971.
2. С. П. Ничипоренко, М. С. Комская, В сб.: Доклады научно-технической конференции по вопросам развития стекольной и фарфоро-фаянсовой промышленности, Киев, 1962.
3. М. С. Комская, Применение физико-химической механики дисперсных систем для контроля процессов производства на фарфоровых заводах, Киев, 1967.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 669.334

В. Н. ГАПРИНДАШВИЛИ, Р. П. ГОГОРИШВИЛИ, Р. Д. ЧАГЕЛИШВИЛИ

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ОСТАТОЧНОЙ МЕДИ ИЗ ЖЕЛЕЗИСТЫХ ОТХОДОВ АВТОКЛАВНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ХАЛЬКОПИРИТ- НОГО КОНЦЕНТРАТА МЕСТОРОЖДЕНИЯ МАДНЕУЛИ

Применение процессов хлорирования создает возможность извлечения меди, свинца, золота, серебра и некоторых других металлов из промышленных отходов в тех случаях, когда другие известные методы малоэффективны [1,2].

В настоящей работе исследована возможность применения методов хлорирования и хлоридовозгонки для извлечения остаточной меди из железистых кеков автоклавного выщелачивания Маднеульского халькопиритного концентрата.

Были изучены автоклавные железистые кеки следующего химического состава: SiO_2 —7,21%, Fe_2O_3 —48,24%, Zn —2,0%, Mn —0,27%, Cu —1,9%, Au —2,5 г/т, Ag —13 г/т, S общ.—11,3%, S эл.—1,3%.

После флотационного обогащения содержание меди в подобных кеках увеличивается до 6—9%.

Низкотемпературное хлорирование автоклавных кеков с последующим выщелачиванием всей прохлорированной массы фильтрацией и извлечением меди не дало положительных результатов.

При оптимальных условиях процесса хлорированию подвергались кеки, содержащие 25% меди. Ввиду того, что низкотемпературное хлорирование характеризуется некоторыми недостатками — низкой интенсивностью процесса, громоздкостью гидрометаллургического оборудования — нами был опробован более прогрессивный метод — хлоридовозгонка [2, 3].

В качестве хлорирующего агента был использован раствор CaCl_2 , который вводился при грануляции кеков. Выбор CaCl_2 в качестве хлорирующего агента обусловлен тем, что присутствие кальция и магния в железистом остатке после хлорирования не препятствует его дальнейшему использованию в черной металлургии.

Хлоридовозгонку проводили в кварцевом реакторе кипящего слоя с применением воздушного дутья. Возгоны осаждались частично в кварцевом холодильнике, непосредственно соединенном с реактором, а остальная часть улавливалась в поглотительных сосудах. Контроль процесса осуществлялся химическим анализом остатков от хлоридовозгонки.

Установлен оптимальный режим хлоридовозгонки меди при минимальном переходе железа в возгоны.

С целью увеличения концентрации ценных компонентов, а также снижения расхода CaCl_2 за счет исключения возможности образования полухлористой серы S_2Cl_2 и сульфохлорида SOCl_2 , кеки перед хлоридовозгонкой обжигались в печах кипящего слоя при температуре 600—750°C в течение 45 мин.

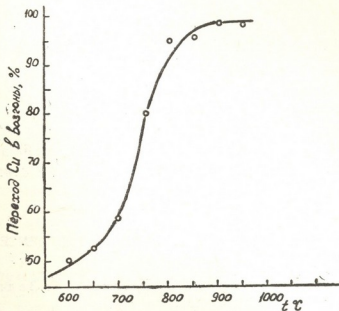


Рис. 1. Переход меди в возгоны в зависимости от температуры

На рисунке приведены результаты экспериментов хлоридовозгонки меди из предварительно обожженных кеков в зависимости от температуры.

Институт неорганической химии
и электрохимии АН ГССР

Поступило 21.V.1975

3. ბაზრინდაშვილი, რ. გოგორიშვილი, რ. ჩაბელიშვილი

ნარჩენი სპილენძის ამოწმობა მადნულის ქალკოპირიტული კონცენტრატის
აპროქლავური გადამსუშავების კვაპიდან

რეზიუმე

განხილულია მადნეულის პოლიმეტალური მადნის ავტოკლავური გადამსუშავების კეკებიდან სპილენძის დამატებითი ამოწვლილვის შესაძლებლობა.

კეკების CaCl_2 -თან მაქლორირებელი გამოწვის შედეგად ნარჩენი სპილენძის ამოწმობის ხარისხი დაბალია და არ აღემატება 25%.

სპილენძის გადადენა (მისი ქლორიდის სახით) აფართოებს მადნის კომპლექსური გამოყენების შესაძლებლობას.

გადადენის ოპტიმალური პირობების დროს (ტემპერატურა 900°C, ხანგრძლივობა—30 წთ და გრანულების ზომა—0,4 მმ) სპილენძის ამოწმობის ხარისხი 98% შეადგენს.

V. N. GAPRINDASHVILI, R. P. GOGORISHVILI, R. D. CHAGELISHVILI

EXTRACTION OF RESIDUAL COPPER FROM FERRIFEROUS
WASTES OF AUTOCLAVE PROCESSING OF MADNEULI
CHALCOPYRITES CONCENTRATE

Summary

A possibility of extraction of copper from ferriferous cakes of autoclave processing of Madneuli chalcopyrites concentrate.

The degree of extraction of the residual copper from cakes by their chlorinization CaCl_2 is low, it does not exceed 25%.

Chloridosublimation broadens the region of complex use of a given raw material. Under optimal conditions of chloridosublimation (temperature is 900°C , duration 30 min, granule size 0.4 mm) the degree of copper extraction is 98%.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. И. С. Морозов, ЖПХ, 8 (1960).
2. В. Н. Гаприндашвили, Р. М. Дудучава, И. Г. Зедгенидзе, Сообщения АН ГССР, 63, 2, 5 (1971).
3. И. И. Забережный, И. М. Рафанович, Е. Г. Фоминных, Цветные металлы, 3 (1960).

УДК 547.92

Ц. М. ДАЛАКИШВИЛИ, Л. А. ЦУЛУКИДЗЕ, В. А. ДЖМУХАДЗЕ,
 М. Л. ХИТАРИШВИЛИ

СТЕРИНЫ СЕМЯН ГЛЕДИЧИИ ОБЫКНОВЕННОЙ

Обнаружение разносторонней биологической активности фитостероидов способствовало возникновению интереса к их изучению.

Целью данной работы явилось выделение и исследование стероидов, входящих в состав липидов семян Гледичии Обыкновенной, впервые изучаемых нами.

Жирное масло из семян Гледичии Обыкновенной исследовалось нами на содержание этих соединений.

Стерины были выделены из неомыляемой фракции масла.

Щелочный гидролиз был проведен 20% гидратом окиси калия в течение 3 часов. После разбавления гидролизата водой неомыляемую часть извлекали эфиром, растворитель отгоняли, а остаток подвергали препаративному тонкослойному хроматографированию на окиси алюминия (активность по Брокману IV) в системе эфир-бензол (2:1).

После проявления хроматограммы в УФ-спектре на уровне стандартного образца β -ситостерина голубым цветом флуоресцирует пятно, которое в парах иода окрашивается в желтый цвет.

Зону, содержащую β -ситостерин, собирали и элюировали хлороформом. Полученный продукт (в тех же условиях) вновь очищали препаративной тонкослойной хроматографией на окиси алюминия.

Выделенное вещество кристаллизуется из метанола в виде белых игольчатых кристаллов. Кристаллы после высушивания в вакууме над фосфорным ангидридом имеют температуру плавления 139°C. Выход вещества составляет 1,0%.

В начале выделенный продукт был подвергнут масс-спектрометрическому исследованию.

Оказалось, что основная масса вещества состоит из β -ситостерина.

Пик молекулярного иона

M^+	$M^+ - C_2H_5 - H_2O = 367$
$M^+ - CH_3 = 399$	$M^+ - C_{10}H_{21}$ (боковая цепь) = 273
$M^+ - CH_3 - H_2O = 381$	$M^+ - C_{10}H_{21} - H_2O = 255$
$M^+ - H_2O = 396$	$M^+ - C_{10}H_{21} - C_5H_6 = 231$
$M^+ - (C_2H_5) = 385$	$M^+ - C_{10}H_{21} - C_3H_6 - H_2O = 213$

Кроме того, были обнаружены пики небольшой интенсивности, характерные для сигмастерина и брассикастерина.

Затем была проведена хроматография на бумаге в системе, предложенной в [1], а также хроматография на силуфоле в системе хлороформ с проявителями: фосфоромолибденовой кислотой и реактивом Розенгейма.

Выделенное соединение дает одно пятно в области стандартного β -ситостерина. Тонкослойное хроматографирование на пластинке с окисью алюминия и эфиром в качестве подвижной фазы показало наличие голубого пятна на уровне стандартного β -ситостерина в УФ-спектре.

Ацелирование исходного вещества

100 мг выделенного вещества с температурой плавления 138—139°C растворяли в нескольких мл абсолютного пиридина, а затем добавляли 12 мл уксусного ангидрида и после перемешивания в течение 15 минут при 25°C и 4-х часов при 70°C растворитель отгоняли в вакууме при 40—50°C. Остаток выкристаллизовывали из метанола и получали 45 мг кристаллов с температурой плавления 120—121°C. Из маточных растворов было получено еще 20 мг с температурой плавления 122—123°C. Общий выход 65 мг.

Бензоилирование

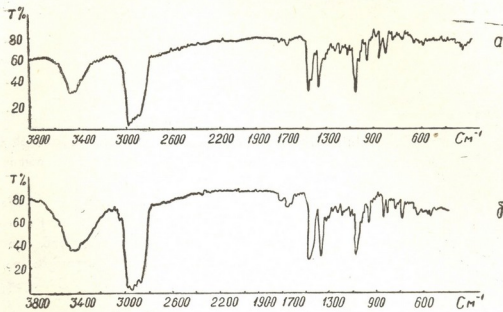
Выделенное вещество в количестве 100 мг с температурой плавления 138—139°C растворяли в 10 мл абсолютного пиридина с добавлением 1,5 мл свежеприготовленного хлористого бензоила. После выпадения осадка смесь перемешивали в продолжение 6 часов при 26°C и оставляли на 12 часов. Затем к смеси добавляли несколько кусочков льда и производили экстракцию эфиром. Полученный экстракт промывали раствором соды и сушили сернокислым натрием. После отгонки растворителей в вакууме остаток в количестве 120 мг растворяли в 3 мл холодного метанола. Образовавшиеся кристаллы промывали метанолом.

Получили 83 мг бензоата с температурой плавления 143—144°C. Двухкратная кристаллизация из этилацетата-метанола (5:1) дала образец с температурой плавления 145—145,5°C. Аналогично получен ацетат и бензоат стандартного образца β -ситостерина. Из 100 мг β -ситостерина получено 103 мг ацетата с температурой плавления 120°C и 98 мг бензоата с температурой плавления 145°C [2].

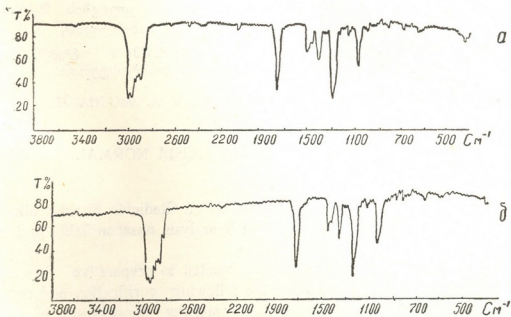
Смешанная проба выделенного нами из Гледичии Обыкновенной β -ситостерина, его ацетата и бензоата не дает депрессии с соответствующими стандартными образцами β -ситостерина — ацетатом и бензоатом β -ситостерина.

Хроматография в тонком слое на силикагеле [3] с применением реакции Розенгейма показала, что β -ситостерин из жирного масла Гледичии Обыкновенной дает одно пятно с R_f 0,34 в области достоверного β -ситостерина, ацетат выделенного вещества с R_f 0,72 проявляется на уровне ацетата β -ситостерина, а бензоат и стандартный образец β -ситостерина имеет значение R_f 0,68.

Как видно из рис. 1 (а,б) и рис. 2 (а,б), ИК-спектры β -ситостерина, выделенного из жирного масла Гледичии Обыкновенной, а также ацетата идентичны ИК-спектрам стандартного β -ситостерина и ацетата β -ситостерина.



რის. 1. ИК—спектры исследуемого образца β -ситостерина и стандартного образца β -ситостерина а) ИК-спектр исследуемого вещества б) ИК-спектр стандартного β -ситостерина



რის. 2. ИК-спектры ацетата β -ситостерина и стандартного образца ацетата β -ситостерина а) ИК-спектр исследуемого вещества б) ИК-спектр стандартного β -ситостерина

В результате исследования неомыляемой фракции жирного масла семян Гледичии Обыкновенной было выделено вещество, которое идентифицировано нами как β -ситостерин.

Грузинский политехнический институт
им. В. И. Лелина

Поступило 28.VI.1974

გლედიჩია ჩვეულებრივის თესლის სტერინები

რეზიუმე

გლედიჩია ჩვეულებრივის თესლის ცხიმოვანი ზეთის ტუტით ჰიდროლიზის შედეგად გამოყოფილია ზეთის გაუსაძნავე ფრაქცია, რომელიც შესწავლილია პრეპარატიული თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიის მეთოდით. ამ ნაერთის გასუფთავებისა და გადაკრისტალების შემდეგ გამოყოფილია ინდივიდუალური ნივთიერება, (ტლ. = 139°C).

ამ ნივთიერების მასს-სპექტომეტრული ანალიზის მეთოდით შესწავლამ დაადასტურა, რომ მიღებული ნაერთის ძირითადი მასა შედგება β -სიტოსტერინისაგან. მცირე რაოდენობით აღმოჩენილია ბრასიკოსტერინი და სიგმასტერინი. ჩატარებულია ინდივიდუალური ნაერთის აცეტილირება და ბენზოლირება. მიღებული აცეტატის ლღობის ტემპერატურა 120°C შეადგენს, ხოლო ბენზოატისა 145—145,5°C-ს.

შესადარებლად მიღებული იყო β -სიტოსტერინის აცეტატისა და ბენზოატის სტანდარტული ნიმუშები, რომელთა შერეული სინჯი საკვლევი ნივთიერების შესაბამის აცეტატთან და ბენზოატთან დეპრესიას არ იძლევა. ამგვარადვე არ აღინიშნება სტანდარტული β -სიტოსტერინის დეპრესია საკვლევ სტერინთან.

გამოყოფილი ინდივიდუალური ნაერთისა და მისი ეთერების შესწავლა თხელფენოვანი და ქალაღდის ქრომატოგრაფიის საშუალებით, აგრეთვე მათი ინფრაწითელი სპექტრების ანალიზის შედეგად გაკეთებულია დასკვნა, რომ საკვლევი ნივთიერება წარმოადგენს β -სიტოსტერინს.

TS. M. DALAKISHVILI, L. A. TSULUKIDZE, V. A. JMUKHADZE,
M. L. KHITARISHVILI

STERINES OF SEEDS OF GLEDICHIA NORMAL

Summary

To study sterina of the fatty oil of seeds of Gledichia Normal alkaline hydrolysis of oil was made. As a result of hydrolysis unsaponifiable part was separated.

Unsaponifiable fraction of oil was subjected to preparative thin layer chromatography and as a result after the following purification and recrystallization an individual compound with the melting temperature of 139°C was isolated.

The yield of the obtained substance was 1%.

The isolated product was further analysed mass—spectrometrically. The results of the studies have shown that the main mass of the obtained substance consists of β -costerine. In addition, brassicosterine and sigmasterine were also found in small amounts.

Then the derivatives of the above mentioned individual compound were obtained. The acetate of this substance was obtained by its acetylation, the melting temperature of the acetate is 120—123°C. By benzolation of the isolated substance benzat was obtained with the melting temperature of 145—145,5°C.



Simultaneously for comparison standard specimens of acetate and benzoate of β -costerine were obtained with the melting temperatures 120°C and 145°C respectively.

The mixed probe of the isolated substance, of its acetate and benzoate did not give depression with the above mentioned standard specimens.

The results of chromatography on paper, of thin layer chromatography of the isolated substance and the studies of IR-spectra of the studied substance and of its acetate have shown that the isolated individual compound can be identified as β -costerine.

ՆՈՇՈՂՆԵՐԸ — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Стефанович О., Владенович, Гласник хим. друштва. Беогр. 28, 163, 1963.
2. Белькевич П. И., Известия АН СССР, 1, 112, 1963.
3. Зарецкая И. И., Коган Л. М., Тихомирова Р. Б., Торгов И. В., Химия природных соединений, 321, 5, 1966.

ХРОНИКА

СОВЕЩАНИЕ ПО НОВЫМ КОРРОЗИОННОСТОЙКИМ СПЛАВАМ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО МАШИНОСТРОЕНИЯ

С 19 по 25 июня 1975 года в Рустави состоялось Всесоюзное научно-техническое совещание «Новые коррозионностойкие сплавы для химического машиностроения». Совещание проводилось Грузинским республиканским правлением НТО Машпром, Руставским химкомбинатом (РХК), и Институтом металлургии АН ГССР при участии ИФХ АН СССР, НИФХИ им. Карпова, ЦНИИЧМ, ВНИИЛ техмаша, Северодонецкого химкомбината и др. Всего в работе приняли участие представители 26 организаций. Большую помощь в проведении совещания оказал Руставский горком партии.

Совещание ставило перед собой задачу рассмотрения:

1. Требований к конструкционным материалам в химической промышленности и научным основам создания коррозионностойких сплавов.

2. Вопросы о создании новых композиций сплавов, обладающих стойкостью в растворах минеральных кислот и солей.

3. Вопросы о необходимости новых конструкционных и сварочных материалов для изготовления технологического оборудования для производств: капролактама, карбамида, цианистых солей, азотной кислоты, аммиачно-азотных удобрений, двуокиси марганца, цехов разделения воздуха и т. д.

4. Способов повышения устойчивости сплавов против коррозионного износа, эрозии и истирания.

Было заслушано 52 доклада, а также 8 сообщений вне программы.

В своих выступлениях академик АН ГССР Ф. Н. Тавадзе, докт. хим. наук Н. Д. Томашов, Е. А. Ульянин, кандидаты техн. наук В. Д. Шипилов, М. М. Кристал, К. П. Маркович, Г. П. Чернова, В. С. Зотиков, С. Н. Манджгаладзе и др. отметили значение создания новых коррозионностойких титановых сплавов и сталей марок ЭП 794, ЭИ 943 и ЭП, которые успешно применяются на РХК.

Совещание отметило значительный прогресс в создании и промышленном освоении новых коррозионностойких сталей и сплавов на основе титана и эффективных металлических защитных покрытий.

Однако совещание указало и на ряд отрицательных факторов таких, как задержка внедрения новых коррозионностойких, экономнолегированных сталей типа ЭП 667 и новых титановых сплавов, а также недостаточная обеспеченность химического машиностроения сплавами и сталями, стойкими в растворах азотной кислоты.

Выступившие на совещании отметили необходимость ускорения дальнейшей разработки теории коррозионностойкого легирования и создания новых технологических экономнолегированных сталей и сплавов, обладающих коррозионной стойкостью в агрессивных средах; необходимость ускорения внедрения стали ЭП 667 в качестве конструкционного материала для химической промышленности с включением ее в ГОСТ. Выступившие в заключение совещания Н. Д. Томашов, Е. А. Ульянин, В. Д. Шипилов и Ф. Н. Тавадзе отметили его важное значение.

ავტორთა საშურალებოც

1. ჟურნალში «საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია» იბეჭდება ორიგინალური წერილები, რომლებშიც ასახულია ექსპერიმენტული და თეორიული კვლევის შედეგები თანამედროვე ქიმიისა და ტექნოლოგიის ძირითადი ამაღლებული მიხედვით და მიმოხილვითი წერილები, დაწერილი სარედაქციო კოლეგიის დავალებით.

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

2. წერილის მოკლეობა ცხრილებით, ნახატებით (სამი ნახატი უტოლდება ერთ გვერდს), ნახატების ქვემო წარწერებით, დამოუკიდებელი ლიტერატურის ნუსხით, რეზიუმეებით ქართულ, ინგლისურ ენებზე და რეფერატით არ უნდა აღემატებოდეს არამეტრატულ საბეჭდო მანქანაზე ორი ინტერვალით დაბეჭდილ 12 გვერდს, 3-5 სმ სივანის მინდორით მარცხენა კიდეზე.

3. მოკლე წერილის მოკლეობა ლიტერატურის ნუსხით არ უნდა აღემატებოდეს საბეჭდო მანქანაზე დაბეჭდილ 4 გვერდს. წერილი შეიძლება ილუსტრირებული იყოს 1-2 ნახატით. მასთან უნდა ერთვოდეს მოკლე რეზიუმე.

რეზიუმეები ინგლისურ და ქართულ ენაზე, ლიტერატურის ნუსხა, დასათარებელი ცხრილები და ნახატების ქვემო წარწერები სრულდება ცალკე ფურცლებზე.

4. სამუშაო წარმოდგენილი უნდა იქნეს ორ ცალად დაწესებულების ნებადართვით და აგრეთვე სამეცნიერო საბჭოს (კათედრის, განყოფილების, ლაბორატორიის) გადაწყვეტილებით მის გამოქვეყნებაზე, საექსპერტო კომისიის დასკვნით და საავტორო ცნობებით.

პირველ გვერდზე უნდა მარცხენა კუთხეში დასმული უნდა იყოს უნივერსალური ანოთაციური კლასიფიკაციის ინდექსი, ხოლო ზემო მარჯვენა კუთხეში კი მივითითეს ჟურნალის განყოფილება, რომელშიც უნდა მოთავსდეს წერილი, ავტორების ინიციალები, გვარები და წერილის დასახელება მოთავსდეს ტექსტის წინ. სტატიის ბოლოს, მარცხნივ აღინიშნება დაწესებულება, სადაც შესრულდა შრომა. წერილის ხელს უნდა აწერდნენ ყველა ავტორები. წერილის ბოლოს სრულად უნდა იყოს აღნიშნული ავტორების სახელი, მამის სახელი და გვარი, ბინისა და სამსახურის მისამართები და ტელეფონები.

5. ექსპერიმენტულ ნაწილს წინ უნდა ერთვოდეს მოკლე შესავალი, რომელშიც ასახული იქნება სამუშაოს მიზანი. შემდეგ მოყვანილი უნდა იყოს აღწერა და განიხილვა მიღებული შედეგებისა და მოკლე დასკვნა. წერილში მოცემული ცხრილები უნდა დასათარებდეს.

6. ფორმულები და ასეთი აღნიშვნები ჩაწერილი უნდა იყოს გარკვევით, ხელთ, შავი მკლნით ან ტუშით. განსაკუთრებული ყურადღება უნდა მიექცეს ინდექსებისა და ხარისხის მაჩვენებლების გულდასმით გამოსახვას. მეცნიერის თავიდან ასაცილებლად შეაფიქროდ უნდა იქნეს განსხვავებული ლათინური ალფაბეტის მთავრული და არამთავრული ასოები. მთავრულ ასოებს უნდა გაეყვას ქვემოთ ორ-ორი პატარა ხაზი, ხოლო არამთავრულ ასოებს — ზემოთ ორ-ორი პატარა ხაზი; ბერძნული ასოები უნდა შემოიხაზოს წითელი ფერით.

7. ნახატები უნდა შესრულდეს თეძრ ქაღალდზე ან კალკზე შავი ტუშით, მინიმალური რაოდენობის აღნიშვნებით. ტექსტში აუცილებლად უნდა იყოს მითითებული ნახატის ადგილი, ხოლო ნახატის ნომერი კი — გამოტანილი მინდორზე. ყოველ ნახატს მეორე მხარეზე თანვრით უნდა დაეწეროს ავტორების გვარები და იმ წერილის სათაური, რომელსაც მიეკუთვნება ნახატი. ნახატები და ცხრილები წარმოდგენილი უნდა იქნეს ორ ეგზემპლარად (წარწერილ კონვერტში).

8. დამოუკიდებელი ლიტერატურა უნდა დაიბეჭდოს ცალკე ფურცლებზე. დამოუკიდებელი ავტორების გვარები წერილის ტექსტში მოცემული უნდა იყოს ძირითადი ტექსტის ტრანსკრიპციით, ხოლო ლიტერატურის ნუსხაში კი — ორიგინალური ტრანსკრიპციით.

საიტირა დატული იქნეს ასეთი თანმიმდევრობა: ავტორის გვარი, ინიციალები. თუ დამოუკიდებელია საერთაშორისო შრომა, ვუჩვენეთ ჟურნალის სახელწოდება, ტომი, ნომერი, გამოცემის წელი (ფრჩხილებში) და გვერდები. თუ დამოუკიდებელია წიგნი, აუცილებლად ვუჩვენეთ მისი სრული სახელწოდება, გამომცემლობა, წელი და გვერდები. დამოუკიდებელი ლიტერატურა უნდა დალაგდეს არა ანბანური წესით, არამედ დამოუკიდების თანმიმდევრობით.

გამოუქვეყნებელი სტატიების ციტირება (გარდა დისერტაციებისა) დაუშვებელია.

9. ავტორმა წერილთან ერთად აუცილებლად უნდა წარმოადგინოს მისი რეფერატი რუსულ ენაზე (ორ ცალად) რეფერატული ჟურნალისათვის.

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

11. ჟურნალში წერილები დაიბეჭდება რედაქციაში შემოსვლის რიგის მიხედვით. თუ წერილი მოითხოვს გადამუშავებას, მაშინ რიგი იკარგება და წერილი შესწორების შემდეგ ახალი რიგით დაიბეჭდება. ჟურნალის ერთ ნომერში შეიძლება დაიბეჭდოს ავტორის მხოლოდ ერთი წერილი.

12. რედაქცია ავტორს შესამოწმებლად უგზავნის წერილის ერთ კორექტურას. ავტორს უფლება აქვს შეასწოროს მხოლოდ სტამბის შეცდომები. დაუშვებელია დამატება ან რაიმე ცვლილების შეტანა დედნის საწინააღმდეგოდ.

ავტორს უფასოდ ეძლევა თავისი წერილის 25 ამონაბეჭდი.

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Цитируемая литература приводится в следующем порядке:

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

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

Ссылки на неопубликованные работы (кроме диссертаций) не допускаются.

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

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

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

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

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

Редакция бесплатно выдает авторам 25 отдельных оттисков статьи.

8.9 5/33



Цена 70 коп.

Индекс 76204