





ქიმიის სერია  
СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ტომი 7, № 1  
Том 7, № 1

ჟურნალი დაარსდა 1975 წელს  
Журнал основан в 1975 году

გამომცემლობა „მეცნიერება“ თბილისი 1981  
ИЗДАТЕЛЬСТВО „МЕЦНИЕРЕБА“ ТВИЛИСИ 1981

ქ. შარტავის სპ. სპ. სსრ

5885  
16885



საქართველოს  
აкадеმიის

სარედაქციო კოლეგია

რ. აგლაძე, ა. ავალიანი, თ. ანდრონიკაშვილი (რედაქტორის მოადგილე), ჭ. არე-  
შიძე, ფ. ბროუჩეკი (სწავლული მდივანი), ფ. თავაძე, ნ. ლანდია, ლ. მელიქაძე,  
ნ. ფირცხალავა, ე. ქემერტელიძე, კ. ქუთათელაძე, გ. ციციშვილი (რედაქტორი),  
პ. ცისკარიშვილი, კ. ჩაფარიძე (რედაქტორის მოადგილე).

პასუხისმგებელი მდივანი ვ. შუბლაძე

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Р. И. Агладзе, А. Ш. Авалиани, Т. Г. Андрикошвили (зам. ре-  
дактора), Х. И. Арешидзе, Ф. И. Броучек (ученый секретарь), К. Г. Джа-  
паридзе (зам. редактора), Э. П. Кемертелидзе, К. С. Кутателадзе, Н. А.  
Ландия, Л. Д. Меликадзе, Н. И. Пирцхалава, Ф. Н. Тавадзе, Г. В. Ци-  
цишвили (редактор), П. Д. Цискаришвили.

Ответственный секретарь В. В. Шубладзе

EDITORIAL BOARD

R. I. Agladze, A. Sh. Avaliani, T. G. Andronikashvili (Associate Editor),  
Kh. I. Areshidze, F. I. Brouchek (Scientific Secretary), K. G. Japaridze  
(Associate Editor), E. P. Kemertelidze, K. S. Kutateladze, N. A. Landia,  
L. D. Melikadze, N. I. Pirtskhalava, F. N. Tavadze, G. V. Tsitsishvili  
(Editor), P. D. Tsiskarishvili.

Executive Secretary V. V. Shubladze

ჟურნალი გამოდის 3 თვეში ერთხელ  
Журнал выходит раз в 3 месяца

შინაარსი

სარეზიუმეო და ანალიზური ძეგლი

დავითაშვილი ე., მოღვაწე მ. [Er(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]—M<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>—H<sub>2</sub>O  
სისტემის კვლევა . . . . . 10

ბოკუჩაია ნ., ბოკუჩაია ლ. სამკურნალო ტალახებში (ველიოდებში) აქროლადი  
ორგანული მკვებების განსაზღვრის მოდიფიცირებული მეთოდი . . . . . 16

ორგანული ძეგლი

სხირტლაძე ნ., მელიქაძე ლ., ტაბაშიძე ნ., ძამუკაშვილი ა.,  
ბარბაქაძე შ. ადამიანის 2-არილწარმოებულების სინთეზი . . . . . 21

ჯეირანიშვილი მ., ჩხუბიანიშვილი ნ., აფანასიევი ი. ქლორინი მე-  
თილენისა და 1,2-დიქლორეთანის ეთილენთან რადიკალური ტელომერიზაციის  
რეაქციის უნარიანობა . . . . . 25

ფიზიკური ძეგლი

ბიულაძე მ., სტრუვე პ., რედუხსი კ., შირშერი ვ. MgA ცეოლიტის სხვა-  
დასხვა ზომის კრისტალებზე ნ-დეკანის სორბციის კინეტიკა . . . . . 38

ლაფერაშვილი ლ. აღსორბენტების პირობითი ქრომატოგრაფიული პოლარობის  
განსაზღვრა . . . . . 43

სტრელჩუკი ლ., ბანახი თ., ანდრონიკაშვილი თ. არგონ-ქანგაღის და-  
ყოფა Y ტიპის ცეოლიტებზე აირმატარებლად აზოტის გამოყენების დროს . . . . . 47

ფესენკო ა., ვიჩენკო ნ. ტეიტის განტოლების განზოგადება სითხისათვის  
ლექავა თ., მელაძე კ. ტუტელოთონების კატიონების გავლენა გადაძაბვებზე სპი-  
ლენის ელექტროგამოლექვისას . . . . . 52

ბიქნოლოგია

მდივნიშვილი თ., მახარაძე ლ., ურიდია ლ., მერაბიშვილი მ.,  
გოგუაძე ბ., ჯოხაძე ლ. მინერალური სორბენტებით ლაქტამინი წყლების  
გაწმენდა სინთეზურ ბოქვოს წარმოებაში . . . . . 64

თავაძე ფ., ზედგინიძე ლ., ქერვალიშვილი ზ., დვალი თ., მან-  
ჭგალაძე ს., დელდუტაშვილი შ., თთარაშვილი ა. ქრომ-ნიკე-  
ლინი ფოლატების კოოზიის პროდუქტების გამოყვლევა მანგანუმის სულფატის  
გოვირდმევა სსნარში . . . . . 70

მამფორია გ., აგლაძე რ. რკინა-სპილენძის სისტემის შენადნობების ანოდური  
ქვევა ნატრიუმ ქლორიდის ნეიტრალურ და ტუტე სსნარებში . . . . . 79

მოკლე წერილები

ანდრონიკაშვილი თ., ლაფერაშვილი ლ., კვერნაძე თ. მყარი სარ-  
ჩულების ბუნების გავლენა ქრომატოგრაფიული ზონების სიმეტრიულობაზე . . . . . 82

სიდაშონიძე შ., ციციშვილი გ., გვილავეა მ., შირსკი ი. სილიციუმის  
ზემალი შემცველობის ცეოლიტზე აღსორბირებული ამიაკის და პირიდინის  
შესწავლა იწ-სექტროსკოპიით . . . . . 85

ჩალოვა თ., კანტორი ე., კილაძე თ., კარახანოვი რ., რახმანკუ-  
ლოვი დ. 2-ალკოქსი-1,3-დიოქსაციკლანების სინთეზის ახალი მეთოდი . . . . . 88

ჩაგუნაია მ., გვასალია ლ., ბასილია დ., ერაძე ლ., კუსრა-  
შვილი მ. სპილენძ-ქრომ-მანგანუმინი კატალიზატორის წარმოების ჩამდინარე  
წყლების რეკუპერაცია . . . . . 92

## СОДЕРЖАНИЕ

### НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Давиташвили Е. Г., Модебадзе М. Е. Исследование системы $[Er(NO_3)_3 + Mn(NO_3)_2] - M_2C_2O_4 - H_2O$ . . . . .	7
Бокучава Н. В., Бокучава Л. В. Модифицированный метод определения летучих жирных кислот в лечебных грязях (пелоидах) . . . . .	12

### ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Схиртладзе Н. Н., Меликадзе Л. Д., Табашидзе Н. И., Дзамукашвили А. А., Барабадзе Ш. Ш. Синтез 2-арилпроизводных адамантана . . . . .	17
Джигранишвили М. С., Чхубанишвили Н. Г., Афанасьев И. Б. Реакционная способность хлористого метилена и 1,2-дихлорэтана в радикальной теломеризации с этиленом . . . . .	23

### ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Бюлов М., Струве П., Редзус К., Ширмер В. Кинетика сорбции n-декана цеолитом MgA с различными размерами кристаллов . . . . .	28
Лаперашвили Л. Я. Определение условной хроматографической полярности адсорбентов . . . . .	41
Стрельчук Л. В., Банах О. С., Андроникашвили Т. Г. Использование газа-носителя азота для разделения аргона и кислорода на цеолитах типа Y . . . . .	45
Фесенко Е. Д., Вирченко Н. А. Обобщение уравнения Тэйта для жидкости . . . . .	49
Лежава Т. И., Меладзе К. Г. Влияние катионов щелочных металлов на перенапряжение при электроосаждении меди . . . . .	54

### ТЕХНОЛОГИЯ

Мдивнишвили О. М., Махарадзе Л. В., Уридия Л. Я., Мерабишвили М. С., Гогоадзе Б. И., Джохадзе Л. К. Очистка лактамных вод производства синтетического волокна природными цеолитами . . . . .	60
Тавадзе Ф. Н., Зедгинидзе Л. Н., Кервалишвили З. Я., Двали Т. М., Манджгаладзе С. Н., Гелагуташвили Ш. Л., Отарашвили А. Г. Исследование продуктов коррозии хромоникелевых сталей в сернистом растворе сульфата марганца . . . . .	66
Мампория Г. Ш., Агладзе Р. И. Анодное поведение сплавов системы железо-медь в нейтральном и щелочных растворах хлористого натрия . . . . .	72

### КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Андроникашвили Т. Г., Лаперашвили Л. Я., Квернадзе Т. К. Влияние природы твердого носителя на симметричность хроматографических зон . . . . .	81
Сидамонидзе Ш. И., Цицишвили Г. В., Гвилава М. Н., Мирский Я. В. ИК-спектроскопическое изучение аммиака и пиридина, адсорбированных на сверхвысококремнеземном цеолите . . . . .	84
Чалова О. Б., Кантор Е. А., Киладзе Т. К., Караханов Р. А., Рахмакулов Д. Л. Новый метод синтеза 2-алокси-1,3-диоксацикланов . . . . .	86
Чагунава М. В., Гвасалия Л. И., Басилая Д. А., Эрадзе Л. Д., Кусрашвили М. А. Рекуперация сточных вод производства медь-хром-марганцевого катализатора . . . . .	90

### ХРОНИКА

## CONTENTS

### INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

Davitashvili E. G., Modebadze M. E. Studies of the system $[\text{Er}(\text{NO}_3)_3 + \text{Mn}(\text{NO}_3)_2] - \text{M}_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	10
Bokuchava N. V., Bokuchava L. V. A modified method of determination of volatile fatty acids in medicinal mud (zeoloids) . . . . .	16

### ORGANIC CHEMISTRY

Skhirtladze N. N., Melikadze L. D., Tabashidze N. I., Dzumukashvili A. A., Barabadze Sh. Sh. Synthesis of 2-aryl derivatives of adamantan . . . . .	22
Jairanishvili M. S., Chkhubianishvili N. G., Afanasiev I. B. Reactivity of methylene chloride and 1,2-ethylene dichloride in radical telomerization with ethylene . . . . .	26

### PHYSICAL CHEMISTRY

Byulov M., Struve T., Redzus K., Shirmer V. Kinetics of sorption of n-decane by MgA zeolite with different sizes of crystals . . . . .	39
Laperashvili L. Ya. Determination of conditional chromatographic polarity of adsorbents . . . . .	43
Strilchok L. V., Banakh O. S., Andronikashvili T. G. Using nitrogen gas carrier for separating argon and oxygen on Y-type zeolites . . . . .	48
Fesenko E. D., Vyrcenko N. A. Generalizing of Tait's equation for liquids . . . . .	53
Lezhava T. I., Meladze K. G. Influence of alkaline metal cations on the over voltage at copper electrodeposition . . . . .	58

### TECHNOLOGY

Mdivnishvili O. M., Makharadze L. V., Uridiya L. Ya., Merabishvili M. S., Gogvadze B. I., Jokhadze I. K. Purification of lactam waters at the manufacturing of synthetic fibre by natural sorbents . . . . .	63
Tavadze Ph. N., Zedginidze L. N., Kervalishvili Z. Ya., Dvali T. M., Manjgaladze S. N., Gelagutashvili Sh. L., Otarashvili A. G. Studies of corrosion products of chrome-nickel steels in sulphuric acid solution of manganese sulphate . . . . .	71
Mamporia G. Sh., Agladze R. I. Anode behaviour of the alloys of the system iron-copper in neutral and alkaline solutions of sodium chloride . . . . .	79

### SHORT COMMUNICATIONS

Andronikashvili T. G., Laperashvili I. Ya., Kvernadze T. K. Effect of the nature of solid supports on the symmetry of chromatographic zones . . . . .	83
Sidamonidze Sh. I., Tsitsishvili G. V., Gvilava M. N., Mirskiy Ya. V. Ir-spectroscopic studies of ammonia and pyridine adsorbed on super-high siliceous zeolite . . . . .	85
Chalova O. B., Kantor E. A., Kiladze T. K., Karakhanov R. A., Rakhmankulov D. L. The new method of synthesis of 2-alkoxy-1,3-dioxacyclanes . . . . .	89
Chagunava M. V., Gvasaliya L. I., Basilaiya D. A., Eradze L. D., Kusrashvili M. A. Recuperation of drainage water at manufacturing of copper-chromium-manganese catalyst . . . . .	92

### CHRONICLE





УДК 546.666.711:547.461.2

## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Е. Г. ДАВИТАШВИЛИ, М. Е. МОДЕБАДЗЕ

### ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ $[Er(NO_3)_3 + Mn(NO_3)_2] - M_2C_2O_4 - H_2O$

Продолжая изучение реакций образования малорастворимых смешанных оксалатов редкоземельных элементов с некоторыми переходными металлами, начатое в работах [1, 2], мы исследовали взаимодействие в системах  $[Er(NO_3)_3 + Mn(NO_3)_2] - M_2C_2O_4 - H_2O$  ( $M = K^+, NH_4^+$ ) в зависимости от исходных соотношений компонентов в растворе и катиона, входящего в оксалат осадителя.

Настоящая работа выполнена с целью выяснения природы образующихся в системах соединений, а также установления возможности разделения эрбия и марганца с помощью оксалатов щелочных металлов.

Отдельно была изучена система  $Mn(NO_3)_2 - M_2C_2O_4 - H_2O$  ( $M = K^+, NH_4^+$ ).

Система  $Er(NO_3)_3 - K_2[(NH_4)_2]C_2O_4 - H_2O$  была изучена нами ранее [3].

При исследовании применяли метод остаточных концентраций.

В качестве исходных веществ использовались 0,1 М растворы нитратов эрбия и марганца и 0,1 и 0,3 М  $M_2C_2O_4$  ( $M = K^+, NH_4^+$ ) марки «х.ч.».

Исследованию подвергали серии смесей и постоянным мольным отношением  $Er(NO_3)_3$  и  $Mn(NO_3)_2$  (1:1), и переменными концентрациями  $K_2C_2O_4$  и  $(NH_4)_2C_2O_4$ . Мольное отношение  $M_2C_2O_4 : [Er(NO_3)_3 + Mn(NO_3)_2]$  в исходных смесях, обозначаемое в дальнейшем через  $n$ , изменялось в широких пределах.

Для определения эрбия и марганца при их совместном присутствии в равновесных растворах предварительно была подобрана и уточнена методика их анализа.

Анализ проводили следующим образом: к аликвотной части анализируемого раствора, содержащего эрбий и марганец, добавляли 5—10 мл насыщенного раствора хлористого аммония (необходимого для удержания в растворе марганца), нагревали до 50—60°C и в присутствии индикатора метилового красного добавляли разбавленный (1:1) раствор аммиака. Прибавление аммиака производили осторожно с помощью капельницы до перехода красного цвета раствора в желтый, после чего прибавляли в избытке 2—3 капли.

Осадок гидроокиси эрбия, содержащего незначительное количество марганца, фильтровали через неплотный фильтр (красная лента), про-

мывали 2—3 раза теплой водой, после чего его смывали струей воды обратнo в стакан, где производилось осаждение, растворяли в соляной кислоте и осаждали гидроокись эрбия как указано выше.

Соединенные фильтраты выпаривали до 150—200 мл и использовали для определения марганца весовым пирофосфатным методом.

Осадок гидроокиси эрбия растворяли в соляной кислоте, и определение эрбия заканчивали осаждением щавелевой кислотой и взвешиванием в виде  $\text{Er}_2\text{O}_3$ .

Как показали предварительные контрольные опыты, таким путем достигается практически полное отделение марганца от эрбия.

### Система $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 - \text{M}_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$

Как видно из данных табл. 1, остаточная концентрация ионов марганца в равновесном растворе зависит от  $n$ . Катион, входящий в оксалат осадителя, почти не влияет на механизм реакции осаждения марганца.

Таблица 1

Данные об остаточной концентрации марганца в системе  
 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 - \text{M}_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$  25°C  
 (Постоянное содержание  $\text{Mn}^{2+} = 0,02$  г-ион/л)

n	Найдено $\text{Mn}^{2+}$ в растворе, г-ион/л x 100		$n_1$	Найдено $\text{Mn}^{2+}$ в растворе, г-ион/л x 100		$n_1$
	M=K <sup>+</sup>			M=NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>		
0,50	1,45	1,00	1,00	1,55	1,00	
0,75	0,95	1,00	1,00	1,09	1,00	
1,00	0,63	1,00	1,00	0,82	1,00	
1,50	0,61	1,00	1,00	0,72	1,00	
2,00	0,89	1,00	1,00	0,83	1,00	
4,00	1,49	1,00	1,00	1,41	1,00	
6,00	1,85	1,00	1,00	1,76	1,00	
8,00	2,00	—	—	2,00	—	
10,00	2,00	—	—	2,00	—	

В обеих системах количество  $\text{Mn}^{2+}$ -ионов в равновесных растворах достигает минимума при  $n=1,5$ , после чего концентрация марганца снова начинает увеличиваться и при  $n \geq 8$  он полностью переходит в раствор.

В интервале  $n$  от 0,5 до 6,0 ионное отношение в осадке ( $n_1$ ) остается постоянным и равным 1,0, и состав осадка отвечает формуле  $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .

Химический анализ твердой фазы, выделенной при  $n=1,0$ , показал следующее:

Найдено, масс. %:  $\text{Mn}^{2+}$ —31,06;  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  — 49,21;  $\text{H}_2\text{O}$ —19,68.

Для  $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  вычислено, масс. %:

$\text{Mn}^{2+}$ —30,70;  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ —49,18;  $\text{H}_2\text{O}$ —20,12.

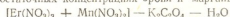
### Система $[\text{Er}(\text{NO}_3)_3 + \text{Mn}(\text{NO}_3)_2] - \text{M}_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$

Результаты определения остаточных концентраций эрбия и марганца в равновесных растворах представлены в табл. 2 и 3.

Как видно из табл. 2, при действии оксалата калия на раствор, содержащий смесь нитратов эрбия и марганца, при малых концентрациях оксалат-ионов осаждается только эрбий в виде  $\text{Er}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (до  $p=0,5$ ) и  $\text{K}[\text{Er}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (от  $p > 0,5$  до  $p=0,75$ ), в то время как марганец количественно остается в растворе. По мере увеличения отношения  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 : [\text{Er}(\text{NO}_3)_3 + \text{Mn}(\text{NO}_3)_2]$  до  $p > 0,75$  начинает частично выделяться в осадок также марганец в виде  $\text{MnC}_2\text{O}_4$ , причем, достигнув отношения  $\text{Er} : \text{Mn}$  в твердой фазе 1:0,5, оксалат марганца начинает обратно растворяться, и при  $p=12$  наступает полное его растворение.

Таблица 2

Данные об остаточных концентрациях эрбия и марганца в системе

(Постоянное содержание  $[\text{Er}^{3+}] = [\text{Mn}^{2+}] = 0,01$  г-ион/л)

p	Найдено в растворе, г-ион/л x 100		Состав твердой фазы
	Er <sup>3+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	
0,50	0,35	1,00	$\text{Er}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$
0,75	0,31	1,00	$\text{K}[\text{Er}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$
1,00	0,06	0,95	$\text{K}[\text{Er}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 0,05\text{MnC}_2\text{O}_4$
1,50	не обнаруж.	0,71	$\text{K}[\text{Er}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 0,29\text{MnC}_2\text{O}_4$
2,00	"	0,50	$\text{K}[\text{Er}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 0,5\text{MnC}_2\text{O}_4$
4,00	0,01	0,85	$\text{K}[\text{Er}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 0,15\text{MnC}_2\text{O}_4$
10,00	0,10	0,93	$\text{K}[\text{Er}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 0,07\text{MnC}_2\text{O}_4$
12,00	0,11	1,00	$\text{K}[\text{Er}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$
14,00	0,13	1,00	"
20,00	0,21	1,00	"

В интервале  $p=12-20$  по данным химического анализа состав твердой фазы отвечает формуле  $\text{K}[\text{Er}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .

Таблица 3

Данные об остаточных концентрациях эрбия и марганца в системе

(Постоянное содержание  $[\text{Er}^{3+}] = [\text{Mn}^{2+}] = 0,01$  г-ион/л)

p	Найдено в растворе г-ион/л x 100		Состав твердой фазы
	Er <sup>3+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	
0,50	0,33	1,00	$\text{Er}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$
0,75	не обнаруж.	1,00	"
1,00	"	1,00	$\text{NH}_4[\text{Er}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$
1,50	"	0,50	$\text{NH}_4[\text{Er}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 0,5\text{MnC}_2\text{O}_4$
2,00	"	0,56	$\text{NH}_4[\text{Er}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 0,44\text{MnC}_2\text{O}_4$
4,00	"	1,00	$\text{NH}_4[\text{Er}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$
10,00	0,07	1,00	"
12,00	0,12	1,00	"

Изучение аналогичного взаимодействия в системе с оксалатом аммония (табл. 3) показало также одновременное осаждение эрбия и марганца при их совместном присутствии в растворе.

Первоначально осаждается эрбий в виде  $Er_2(C_2O_4)_3 \cdot xH_2O$  (до  $n=0,75$ ) и  $NH_4[Er(C_2O_4)_2] \cdot xH_2O$  (при  $n=1$ ). По мере увеличения  $n > 1$ , как и в системе с  $K_2C_2O_4$ , начинает частично осаждаться марганец, и при  $n=2$  твердая фаза представляет смешанную соль состава  $NH_4[Er(C_2O_4)_2] \cdot 0,5Mn(C_2O_4) \cdot xH_2O$ . Однако, не достигая исходного соотношения  $Er : Mn = 1 : 1$ , оксалат марганца начинает растворяться в избытке  $(NH_4)_2C_2O_4$ , и в интервале  $n$  от 4 до 12 выделенная в системе твердая фаза представляет  $NH_4[Er(C_2O_4)_2] \cdot xH_2O$ .

Установленная неодновременность осаждения эрбия и марганца при их совместном присутствии может быть использована для их разделения с помощью оксалатов калия или аммония.

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

Поступило 23.V.1979

ბ. დავითაშვილი, მ. მოდებაძე

$[Er(NO_3)_3 + Mn(NO_3)_2] - M_2C_2O_4 - H_2O$  სისტემის კვლევა

რეზიუმე

ნარჩენ კონცენტრაციითა მეთოდით შესწავლილია  $(Er^{3+} + Mn^{2+}) - K_2[(NH_4)_2]C_2O_4 - H_2O$  სისტემები  $Er^{3+} : Mn^{2+} = 1 : 1$  თანაფარდობისას.

ნაჩვენებია, რომ ერბიუმისა და მანგანუმის ნიტრატების ნარევიების ხსნარებზე კალიუმის (ამონიუმის) ოქსალატის დამატებისას  $M_2C_2O_4 : [Er(NO_3)_3 + Mn(NO_3)_2] = n$  თანაფარდობის 0,75 მნიშვნელობამდე  $K_2C_2O_4$ -იან სისტემაში და 1,0-მდე  $C(NH_4)_2C_2O_4$ -იან სისტემაში ილექება მხოლოდ ერბიუმი  $Er_2(C_2O_4)_3 \cdot xH_2O$  და  $M[Er(C_2O_4)_2] \cdot xH_2O$ -ს სახით, მანგანუმი კი რაოდენობრივად რჩება ხსნარში.  $n$ -ის შემდგომი გაზრდით გამოიქვეყნა იწყებს აგრეთვე მანგანუმი  $Mn(C_2O_4)$ -ის სახით; ამასთან, მიაღწევს რა ფარდობა  $Er^{3+} : Mn^{2+}$  მყარ ფაზაში 1:0,5-ს. მანგანუმის ოქსალატი იწყებს ხელახლა გახსნას კალიუმისა და ამონიუმის ოქსალატების სიჭარბეში და როდესაც  $n$  მიაღწევს 12-ს  $K_2C_2O_4$ -ან სისტემაში და 4-ს  $(NH_4)_2C_2O_4$ -ან სისტემაში, მთლიანად გადადის ხსნარში.


ერბიუმისა და მანგანუმის ერთდროული დალექვისას დადგენილი კანონზომიერება შესაძლებელია გამოვიყენოთ მათი ურთიერთ დაცილების მიზნით კალიუმისა და ამონიუმის ოქსალატებით.

E. G. DAVITASHVILI, M. E. MODEBADZE

STUDIES OF THE SYSTEM  $[Er(NO_3)_3 + Mn(NO_3)_2] - M_2C_2O_4 - H_2O$

Summary

The technique of residual concentrations is used to study interaction in the systems  $(Er^{3+} + Mn^{2+}) - K_2[(NH_4)_2]C_2O_4 - H_2O$  at the molar ratio  $Er^{3+} : Mn^{2+} = 1 : 1$ .



It is shown that when potassium (ammonium) oxalate is added to the solution containing a mixture of erbium and manganese nitrates at the ratio  $M_2C_2O_4 : [Er(NO_3)_3 + Mn(NO_3)_2] = n$  to 0,75 in a system with  $K_2C_2O_4$  and to 1,0 in the system  $C(NH_4)_2C_2O_4$  only erbium precipitates in the form  $Er_2(C_2O_4)_3 \cdot xH_2O$  and  $M [Er(C_2O_4)_2] \cdot xH_2O$  while manganese remains quantitatively in the solution. With a further increase of  $n$ , manganese also precipitates in the form of  $MnC_2O_4$  and when the ratio  $Er^{3+} : Mn^{2+}$  in the solid phase is 1:0,5 manganese oxalate starts to redissolve and its complete dissolving in potassium and ammonium oxalates is finished at  $n=12$  and  $n=4$ , respectively.

The found regularity of precipitation of erbium and manganese when they both are present in the solution can be used for their separation using potassium and ammonium oxalates.

#### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Модебадзе М. Е., Давиташвили Е. Г. Сообщения АН ГССР, 90, 2, (1978).
  2. Давиташвили Е. Г. Модебадзе М. Е. Известия АН ГССР, серия химическая, 6,1, (1980).
  3. Давиташвили Е. Г., Модебадзе М. Е. и др. Известия АН ГССР, серия химическая, 1, 2, (1975).
-



УДК 543.31:543.38

Н. В. БОКУЧАВА, Л. В. БОКУЧАВА

## МОДИФИЦИРОВАННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛЕТУЧИХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ В ЛЕЧЕБНЫХ ГРЯЗЯХ (ПЕЛОИДАХ)

Определение содержания органических кислот является обязательной составной частью программы исследования органического вещества, в том числе в лечебных минеральных водах, а также в пелоидах [1—3].

При определении летучих органических кислот в подземных водах используют метод потенциометрического титрования раствором щелочи. Определение производится непосредственно в пробе воды, в которой предварительным подкислением разрушаются гидрокарбонаты и удаляется двуокись углерода. При последующем добавлении щелочи в интервале значений рН от 4 до 7 титруется около 80% от общего содержания в воде органических кислот [4]. Этот метод был применен для определения содержания летучих органических кислот в ряде минеральных вод Грузии [5]. В работе [1] рекомендуется определять органические кислоты в интервале рН 4,1—9,9.

Перспективным оказалось применение некоторых этапов вышеуказанной методики взамен существующего метода [2] и при исследовании органических веществ в пелоидах. В предлагаемом варианте сохранен без изменения первоначальный этап этого метода (он излагается ниже в ходе анализа), а для непосредственного определения летучих жирных кислот применен метод прямого потенциометрического титрования взамен перегонки с водяным паром с последующим титрованием.

### Ход определения летучих жирных кислот в лечебной грязи

В фарфоровую чашку объемом 50 мл вносят 10 г натуральной (сырой) грязи, приливают при тщательном перемешивании раствор серной кислоты (1:4) до тех пор, пока величина рН грязи не достигнет значения 3,5 (контроль универсальной индикаторной бумагой). Затем при продолжающемся перемешивании в чашку вносят 1 мл 8,3% раствора хлорного железа для связывания сероводорода, если его количество составляет до 200 мг в 100 г грязи. При большем содержании (которое определяется предварительно в отдельной пробе) объем вносимого раствора хлорного железа соответственно увеличивается. В чашку постепенно, при перемешивании, добавляют 5—10 г бумажной пульпы, накрывают чашку часовым стеклом и ставят в вытяжной шкаф на 20—30 минут. После этого всю массу из чашки количественно переносят на воронку Бюхнера ( $d=10,0$  см), на дно которой предварительно помещен тонкий (2—2,5 мм) слой бумажной пульпы, и фильтруют при разрежении с помощью водоструйного насоса. После отфильтро-

вываивания остаток на фильтре промывают 4—5 раз бидистиллированной водой до нейтральной реакции фильтрата (контроль универсальной индикаторной бумагой). Общий объем фильтрата и промывных вод не должен превышать 150 мл. Фильтрат переносят в стакан, измеряют pH с помощью pH-метра. В стакан до его дна опускают стеклянную трубку ( $d=5$  мм), которая соединена с компрессором марки МК-2 для подачи в стакан очищенного воздуха во время титрования. Для очистки воздух последовательно пропускается через склянку с активированным углем, склянку Дрекселя с концентрированной серной кислотой, склянку Тищенко, заполненную хлористым кальцием и аскаритом, и еще через две склянки Дрекселя, заполненные 40%-ным раствором едкого кали. Воздух в стакан подается со скоростью 1 пузырек в секунду. В стакан с фильтратом вносят по каплям 0,1 н раствор  $H_2SO_4$  до pH 4,1. Затем содержимое стакана продувают воздухом в течение 10 минут и далее при непрекращающемся продувании и перемешивании титруют пробу 0,1 н раствором NaOH до pH 9,9. Содержание летучих жирных кислот вычисляют по формуле:

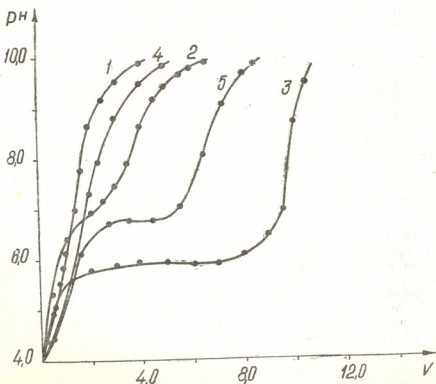


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования проб натуральной грязи. 1—Восточная Килакупра, 2—Ахтала, 3—Кумиси, 4—Пховели, 5—Базалети.  $V$ —объем 0,1 н. р-ра NaOH, мл.

$$X = \frac{(V - V_1) \cdot n \cdot 100}{m}, \text{ мг-экв/100 г.}$$

где  $X$  — содержание летучих жирных кислот на 100 г сырой грязи, в миллиграмм-эквивалентах;

$V$  — объем 0,1 н раствора NaOH, затраченного на титрование анализируемой пробы до pH 9,9, мл;

$V_1$  — объем 0,1 н раствора NaOH, затраченного на контрольное титрование бидистиллята в интервале pH 4,1—9,9, мл;  
 $n$  — нормальность раствора NaOH;  
 $m$  — навеска грязи, г.

304935920  
 30320910333

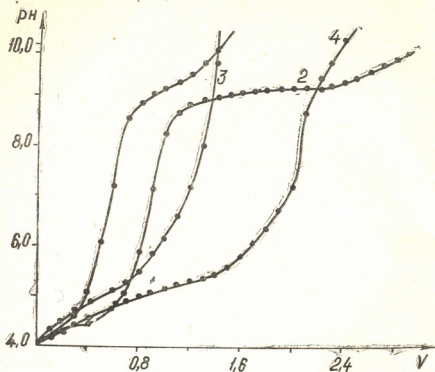


Рис. 2. Кривые потенциометрического титрования растворов  $\text{CH}_3\text{COONa}$  и  $(\text{HCOO})_2\text{Ni}$ : 1—2— $(\text{HCOO})_2\text{Ni}$ , 3—4— $(\text{CH}_3\text{COO})\text{Na}$

Для получения ориентировочной информации о качественном составе органических кислот, т. е. для идентификации и установления относительного содержания отдельных кислот или их смеси в пелоидах, в ряде случаев можно использовать кривые потенциометрического титрования.

В таблице 1 приведены результаты потенциометрического титрования некоторых солей летучих жирных кислот. Относительная ошибка модифицированной методики находится в пределах 10—15%.

Таблица 1  
 Результаты потенциометрического титрования некоторых солей летучих жирных кислот

Наименование пробы	Взято, мг-экв/л	Найдено, мг-экв/л	Относительная ошибка, %
$\text{CH}_3\text{COONa}$ 0,1н	100,0	90,0	10,0
$\text{CH}_3\text{COONa}$ 0,1н	200,0	180,0	10,0
$(\text{HCOO})_2\text{Ni}$ 0,1н	100,0	88,0	12,0
$(\text{HCOO})_2\text{Ni}$ 0,1н	200,0	176,0	12,0

На рисунках 1—3 приведены кривые титрования растворов  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,  $(\text{HCOO})_2\text{Ni}$ , пробы натуральной грязи и с добавкой к ней  $\text{CH}_3\text{COONa}$ .



Применение метода добавок  $\text{CH}_3\text{COONa}$  позволило проверить практическую применимость предлагаемого модифицированного метода. Данные, приведенные в таблице 2, свидетельствуют о достаточной точности и воспроизводимости описанной выше методики.

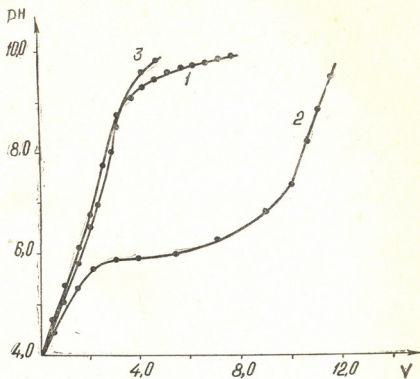


Рис. 3. Кривые потенциометрического титрования проб натуральной грязи с добавкой к ней: 1—Ахтала +  $\text{H}_3\text{COONa}$ , 2—Кумиси +  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , 3—Восточная Килакупра +  $\text{CH}_3\text{COONa}$ .

Аналогичная проверка, проведенная с применением перегонки кислот с водяным паром, дает заниженные значения содержания органических кислот в исследуемых объектах.

Таблица 2  
Результаты определения содержания летучих жирных кислот модифицированным методом в пробах пеллоидов месторождений Грузинской ССР

Наименование пробы	Добавлено, мг-эquiv/100г	Найдено летучих жирных кислот, мг-эquiv/100г
Кумиси	—	21,0
Кумиси	2	22,7
Ахтала	—	4,80
Ахтала	1	5,64
Восточная Килакупра	—	3,60
Восточная Килакупра	1	4,45

Это обстоятельство, а также ряд таких преимуществ предлагаемой методики, как выигрыш во времени, более высокая точность, поз-

воляют рекомендовать ее для определения летучих жирных кислот в пелоидах и почвах.



Грузинский политехнический институт  
им. В. И. Ленина

Поступило 16.VII.1979

ბ. ბოკუჩავა, ლ. ბოკუჩავა

სამკურნალო ტალახავები (პელოიდები) აპროლადი ორგანული მზავების  
განსაზღვრის მოდიფიცირებული მეთოდი

რეზიუმე

აქროლადი ორგანული მზავების განსაზღვრა სამკურნალო ტალახებში წარმოადგენს ორგანულ ნივთიერებათა განსაზღვრის ერთერთ აუცილებელ პირობას.

სამუშაოში მოცემულია მოდიფიცირებული აქროლადი ორგანული მზავების განსაზღვრის მეთოდი. არსებულ მეთოდიკაში წყლის ორთქლით გამოხდა შეცვლილია პოტენციომეტრული გატიტრით, რაც საშუალებას გვაძლევს უფრო მარტივად, ნაკლები დროის დახარჯვითა და მეტი სიზუსტით ჩავატაროთ განსაზღვრა.

N. V. BOKUCHAVA, L. V. BOKUCHAVA

## A MODIFIED METHOD OF DETERMINATION OF VOLATILE FATTY ACIDS IN MEDICINAL MUD (ZELOIDS)

Summary

The determination of the content of organic acids is a necessary component of the programme of organic substance studies in zeloids.

This paper deals with a modified by us method of determination of volatile fatty acids. The determination of volatile fatty acids by means of steam distillation is replaced by the method of potentiometric titration giving a number of advantages such as gain of time and higher accuracy of this method is 80-90 %.

### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Барс Е. А., Коган С. С. Методическое руководство по исследованию органических веществ подземных вод нефтегазоносных областей. Изд. «Недра», М., 1973.
2. Бахман В. И., Овсянникова К. А., Вадковская А. Д. Методика анализа лечебных грязей (пелоидов), М., 1965.
3. Быкова Е. Л., Дудова М. Я., Бродовская А. А. Фонды ВСЕПИНГЕО, 1964.
4. DiIallo R., Albertson O. E. J. of the water Pollution Control Federation, 33, № 4, 356 (1961)
5. Эристави Д. И., Бокучავა Л. В., Джинчарадзе Г. Г. Труды ГПИ им. В. И. Ленина, 4 (132), 1969.
6. Овсянникова К. А. Летучие жирные кислоты в лечебных грязях. Информационно-методические материалы по вопросам гидрогеологии и бальнеотехники лечебных вод и грязей, вып. 4, М., 1961.



## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.62:547.65:547.67

Н. Н. СХИРТЛАДЗЕ, Л. Д. МЕЛИКАДЗЕ, Н. И. ТАБАШИДЗЕ,  
А. А. ДЗАМУКАШВИЛИ, Ш. Ш. БАРАБАДЗЕ

### СИНТЕЗ 2-АРИЛПРОИЗВОДНЫХ АДАМАНТАНА

Синтез и исследование арилпроизводных адамантана представляет большой научный и практический интерес. Интерес этот вызван не только потому, что указанные соединения, характеризующиеся сочетанием интересных адамантановых и ароматических фрагментов, изучены вообще весьма слабо, но и потому, что, являясь потенциальными, еще не опознанными компонентами нефти, они не могут быть идентифицированы без соответствующих модельных соединений.

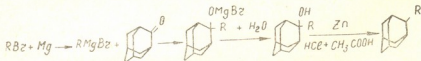
Если в литературе, благодаря нашим и другим исследованиям [1, 2, 3] относительно 1-арилпроизводных адамантана имеются довольно обширные сведения, то относительно 2-арилпроизводных адамантана сведения весьма скудны.

Известен лишь синтез 2-фенил- и 2-толиладамантана из 2,4-дегидроадамантана в кипящем бензоле или толуоле в присутствии треххлористого алюминия. При этом синтезированный ранее 2-толиладамантан представлял собой смесь m- и p-изомеров [4].

Недостаток данной методики синтеза заключается в том, что исходный продукт — 2,4-дегидроадамантан трудно доступен. Попытка использовать наш метод синтеза 1-ариладамантанов [3] для получения 2-ариладамантанов из 2-бромадамантана действием на него ароматических углеводородов в растворе четыреххлористого углерода и в присутствии треххлористого железа не увенчалась успехом.

В связи с вышензложенным, целью настоящей работы являлась разработка нового удобного метода синтеза 2-арилпроизводных адамантана.

Для этой цели нами была использована известная методика синтеза 2-алкилпроизводных адамантана [5], заключающаяся во взаимодействии 2-адамантанона с реактивом Гриньяра соответствующих алкилов. В нашем случае в реакцию должны были вступить реактивы Гриньяра соответствующих арилов, т. е. реакция синтеза 2-арилпроизводных адамантана должна была проводиться по схеме:



где R-фенил-, p-толил-, α-нафтил- и 9-фенантрил-.

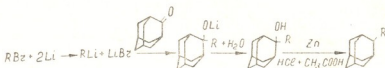
Магнийбромбензол и p-магнийбромтолуол получены по методике, описанной в работе [6], а α-магнийбромнафталин — по методу [7]. 9-магнийбромфенантрен вообще получается трудно и поэтому прихо-

3. 206 მონაზ. ნაშ. ს. 1. ს. 166

дится использовать другие соединения для возбуждения реакции, в [8] и [9] для этой цели использован иод, мы же проводили реакцию по [10], где рекомендуется брать небольшое количество магнийорганического этила.

Взаимодействием 2-адамантана с магниибромарилами нами во всех случаях были получены 2-окси-2-арилпроизводные адамантана, которые представляют собой белые кристаллические вещества. Эти соединения, характеристика которых приведена в таблице 1, в литературе нами описаны впервые.

Кроме синтеза 2-арилпроизводных адамантана, с помощью реактивов Гриньяра нами была проверена возможность проведения данного синтеза с помощью литийорганических соединений соответствующих ароматических углеводородов, т. е. возможность проведения реакции по схеме:



где R — арильный радикал.

Фениллитий, п-толиллитий и α-нафтиллитий были получены путем взаимодействия бромпроизводных ароматических углеводородов с литием [11], а 9-литийфенантрен был получен через н-бутиллитий [12].

Как и в случае соответствующих реактивов Гриньяра, так и в данном случае были синтезированы 2-арил-2-оксипроизводные адамантана почти с теми же выходами, только 9-литийфенантрен дал лучший выход, чем магниорганическое соединение феноантрена.

Восстановление 2-арил-2-оксипроизводных адамантана в соответствующие 2-арилпроизводные адамантана проводилось при помощи цинка и смеси соляной и уксусной кислот [13]. Таким путем удалось восстановить только α-нафтил- и 9-фенантрил-2-оксиадамантаны в α-нафтил- и 9-фенантрил-2-адамантаны, которые являются белыми кристаллическими веществами с т. пл., равной 175—178°C и 328—330°C соответственно. 2-(1-фенил)- и 2-(п-толил)-2-оксиадамантаны восстановить в этих условиях не удалось. Попытка провести восстановление оксиарилпроизводных адамантана с помощью HJ в ледяной уксусной кислоте во всех случаях не дала положительных результатов [9]. Различную восстановительную способность 2-арил-2-оксипроизводных адамантана, по-видимому, можно объяснить влиянием на окси-группы нафталинового и феноантренового радикалов. Нуклеофильный характер этих радикалов способствует отщеплению гидроксильной группы и восстановлению оксисоединений в соответствующие углеводороды.

Синтезированные соединения охарактеризовались элементарным анализом, молекулярным весом, температурами кипения и плавления (см. данные табл. 1), а их строение устанавливалось по ультрафиолетовым и инфракрасным спектрам поглощения. УФ-спектры поглощения соединений снимались на спектрофотометре «Specord UV Vis» (растворитель — изо-октан), а ИК-спектры — на спектрофотометре UR-20 (таблетки KBr).

На рис. 1 даны инфракрасные спектры 2-(1-фенил)-2-окси- и 2-(п-толил)-2-оксиадамантана. В спектрах этих соединений наблюдаются полосы поглощения, характерные для валентных и деформационных колебаний следующих групп: CH<sub>2</sub>-групп адамантанового радикала (2921, 2860, 1450 и 1100 см<sup>-1</sup>), бензольного ядра (3100—3000 и 1603 см<sup>-1</sup>) и гидроксильной группы (3550 и 1085 см<sup>-1</sup>). Наличие монозамещенного

бензольного ядра в случае 2-(1-фенил)-2-оксиадамантина подтверждается полосами поглощения на частотах 701 и 769  $\text{см}^{-1}$ , а в случае 2-(*p*-толил)-2-оксиадамантина пара замещение — сильной полосой 822  $\text{см}^{-1}$ .

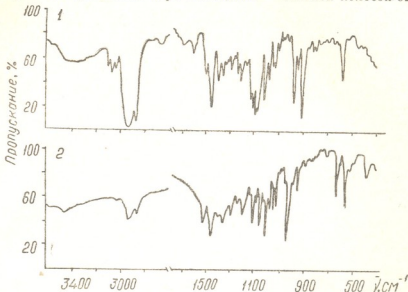


Рис. 1. ИК-спектры поглощения: 1) 2-(1-фенил)-2-оксиадамантан, 2) 2-(*p*-толил)-2-оксиадамантан

Ультрафиолетовые спектры поглощения 2-( $\alpha$ -нафтил)-2-окси- и 2-( $\alpha$ -нафтил)-адамантина соответствуют спектрам поглощения монозамещенных производных нафталина с замещением в положении 1. Ба-

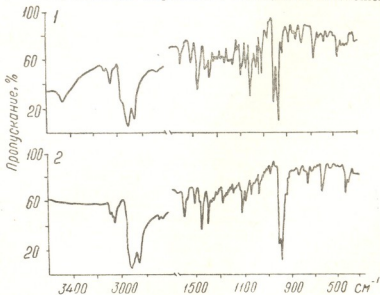


Рис. 2. ИК-спектры поглощения 1) 2-( $\alpha$ -нафтил)-2-оксиадамантан, 2) 2-( $\alpha$ -нафтил)-адамантан

тохромный сдвиг поглощения, наблюдаемый в спектрах этих соединений, по сравнению со спектром 1-метилнафталина, вызван влиянием

большого заместителя — адамантанового радикала. В ИК-спектрах поглощения данных соединений (рис. 2) наблюдаются полосы поглощения, характерные для колебаний следующих групп:  $\text{C}_6\text{H}_5$ -группы адамантанового радикала (2920, 2855, 1450 и  $1103 \text{ см}^{-1}$ ), нафталинового ядра, замещенного в  $\alpha$ -положении ( $3100\text{—}3000$ , дублет  $1602$ ,  $805$  и  $780 \text{ см}^{-1}$ ), соответственно гидроксила ( $3600$ ,  $3460$  и  $1081 \text{ см}^{-1}$ ).

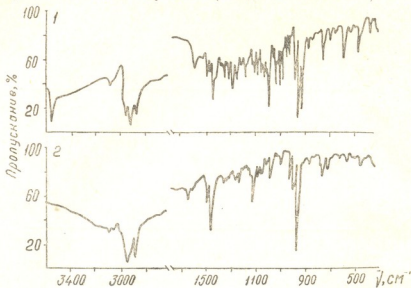


Рис. 3. ИК-спектры поглощения 1) 2-(9-фенантрил)-2-оксиадамантан, 2) 2-(9-фенантрил)-адамантан

УФ-спектры поглощения 2-(9-фенантрил)-2-окси- и 2-(9-фенантрил)-адамантана соответствуют спектрам алкилпроизводных фенантрена, имеющих монозамещение в положении 9. В ИК-спектрах поглощения этих соединений (рис. 3) наблюдаются полосы поглощения, характерные для колебаний следующих групп:  $\text{CH}_2$ -группы адамантанового радикала, ( $2921$ ,  $2860$ ,  $1450$  и  $1101 \text{ см}^{-1}$ ), фенантренового ядра ( $3100\text{—}3000$ ,  $1615 \text{ см}^{-1}$ ) и наличие у него замещения в положении 9 ( $750$  и  $880 \text{ см}^{-1}$ ), соответственно гидроксила ( $3550$  и  $1082 \text{ см}^{-1}$ ).

**Синтез 2-арил-2-оксиадамантанов через магниорганическое соединение.**

К свежеприготовленному арилмагнибромиду (1 моль) (где арил —  $\text{C}_6\text{H}_5$ -,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -,  $\text{C}_{10}\text{H}_7$ - и  $\text{C}_{14}\text{H}_9$ -) прибавляли эфирный раствор адамантанона (0,5 моль), после чего нагревали 4—5 часов, разлагали водой, экстрагировали эфиром, сушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . После удаления эфира остатки фенил- и толилоксиадамантанов перегоняли в вакууме, а нафтил- и фенантрилоксиадамантаны хроматографировали на окиси алюминия. Все продукты 2-арил-2-оксиадамантанов кристаллизовали из этилового спирта.

**Синтез 2-арил-2-оксиадамантанов через литийорганическое соединение.**

К эфирному раствору ариллития (из 0,8 моль лития, 1 моль арилбромид, где арил —  $\text{C}_6\text{H}_5$ -,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -,  $\text{C}_{10}\text{H}_7$ -) прибавляли эфирный раствор адамантанона (0,5 моль), после чего нагревали 4—5 часов, разлагали водой, сушили на  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . После удаления эфира остатки фенил- и толилоксиадамантанов перегоняли в вакууме, а нафтилоксиадамантан кристаллизовали из этилового спирта.

2-(9-ფენანტრილ)-ოქსიადამანტან.

К свежеприготовленному 9-литийфенантреноу (из 22 г н.-бутиллития, 4,4 г лития, 300 мл абс. эфира и 24 г 9-бромфенантрина) добавляли эфирный раствор адамантанона 15 г. Нагревали 3 часа, после чего разлагали подкисленной водой, экстрагировали эфиром, сушили на  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . После удаления эфира остаток кристаллизовали из этилового спирта. Получали белые блестящие пластинки с т. пл. 182—183°.

Таблица 1

Характеристические данные синтезированных соединений

Производные адамантана	Выход, %	Темп. кип. (Р. мм) Темп. пл., °C	Найдено, %		Формула	Вычислено, %		Мол. вес	
			С	Н		С	Н	най-дено	вычислено
2-(1-фенил)-2-оксиадамантан	60	135—138 (2 мм) 68—70	83,68	9,04	$\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{O}$	83,83	9,10	223	229
2-(п-толил)-2-оксиадамантан	60	160—162 (2 мм) 57—60	84,00	9,12	$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}$	84,30	9,00	236	242
2-(α-нафтил)-2-оксиадамантан	80	130—135	85,90	7,79	$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}$	86,10	7,90	270	278
2-(α-нафтил)-адамантан	40	176—178	91,40	8,60	$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}$	91,60	8,38	255	262
2-(9-фенантрил)-2-оксиадамантан	70	182—183	88,20	7,50	$\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}$	87,80	7,50	322	328
2-(9-фенантрил)-адамантан	30	328—330	92,00	8,10	$\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}$	92,30	7,69	310	312

Восстановление 2-арил-2-оксиадамантанов.

В круглодонную колбу емкостью 0,5 л с обратным холодильником помещали 2-арил-2-оксиадамантаны, цинковую пыль, уксусную кислоту, соляную кислоту и добавляли порциями гранулы цинка при нагревании в продолжение 3—4 часов. Разлагали водой, экстрагировали эфиром, сушили на  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и после удаления эфира остатки кристаллизовали из этилового спирта. Таким образом, получали 2-нафтил- и фенантриладамантаны — белые кристаллы.

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

Поступило 15.VI.1979

ბ. სხირბლაძე, ლ. მილიაძე, ნ. ტაბაშვიძე, ა. კახუაშვილი, შ. ბარბაქაძე

აღმავანების 2-არილწარმოებულების სინთეზი

რეზიუმე

აღწერილია ადამანტანის 2-არილწარმოებულების სინთეზის ახალი მეთოდი. ამ მეთოდით სინთეზირებულია ადამანტანის მთელი რიგი 2-არილწარმოებულები, რომელიც არ არის აღწერილი ლიტერატურაში: 2-(1-ფენილ)-2-ოქსიადამანტანი, 2-(პ-ტოლილ)-2-ოქსიადამანტანი, 2-(α-ნაფტილ)-2-ოქსიადამანტანი და 2-(9-ფენანტრილ)-2-ოქსიადამანტანი შესაბამისი არილმაგნიუმბრომიდების ან ლითიუმბრომიდების ურთიერთქმედებით ადამანტანონთან. რეაქციის შედეგად მიიღება 1-არილ-2-ოქსიადამანტანები. ყველა ზემოაღნიშნული ნაერთი

თი არ აღდგება. აღდგენილი იყო მხოლოდ 2-( $\alpha$ -ნაფტილ)- და 2-(9-ფენანტრილ)-2-ოქსიადამანტანი შესაბამის არილადამანტანებში, მიღებულია 2-( $\alpha$ -ნაფტილ)-და 2-(9-ფენანტრილ)-ადამანტანები, რომლებიც აგრეთვე აღწერილი ლიტერატურაში. აღნიშნული ნაერთების სტრუქტურა დადგენილია ელემენტური ანალიზით, მოლეკულური წონით, ულტრაიისფერი და ინფრა-წითელი შთანთქმის სპექტრებით.

N. N. SKHIRTLDZE, L. D. MELIKADZE, N. I. TABASHIDZE,  
A. A. DZAMUKASHVILI, SH. SH. BARABADZE

## SYNTHESIS OF 2-ARYL DERIVATIVES OF ADAMANTAN

### Summary

The paper gives a description of the synthesis technique of 2-aryl derivatives of adamantan. It was used to synthesize the series of 2-aryl derivatives of adamantan not described in the literature, namely: 2-(1-phenyl)-2-oxi adamantan, 2-(p-tolyl)-2-oxi adamantan, 2-( $\alpha$ -naphthyl)-2-oxi adamantan and 2-(9-phenantryl)-2-oxi adamantan, by means of interaction of corresponding aryl magnesium bromides or lithium aryls with adamantanon. As a result of the reaction 2-aryl-2-oxi adamantans were obtained. All of the above described compounds are not reduced. Only 2-( $\alpha$ -naphthyl)- and 2-(9-phenantryl)-2 oxi adamantans were reduced in corresponding aryl adamantans. The produced 2-( $\alpha$ -naphthyl)- and 2-(9-phenantryl) -adamantans were also not described in the literature. The structure of the above mentioned compounds was proved by element analysis, molecular weights, UV- and IR-absorption spectra.

### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Stetter H., Schwarz M., Hirschhorn A. [Ber., 92, 1629 (1959).
2. Степанов Ф. Н., Даниленко Г. И., Диколенко Е. И., Новикова М. И. Вести Киевск. политехн. ин-та, сер. хим. машиностр. и технол., 6, 59 (1969).
3. Меликадзе Л. Д., Схиртладзе Н. Н., Дзамукашвили А. А., Гецадзе М. П. Изв. АН ГССР, сер. хим. 1, 2, 132 (1975). Меликадзе Л. Д., Схиртладзе Н. Н., Дзамукашвили А. А. Авторское свидетельство № 476247, 14.III.1975.
4. Udding A. C., Strating J., Wynberg H. Tetrahedron Setters, 11, 1345 (1968).
5. Janda S., Vais J., Burkhard. Collection Czechoslov. Chem commun., 32, 570 (1967).
6. Препаративная органическая химия. Перевод с польского В. В. Шпанова, В. С. Володиной, изд. Химия, М.-Л. 667 (1964).
7. Синтезы органических препаратов, (под ред. Адамса). М., изд. И.-Л., 2, 348 (1949).
8. Bergmann E. F. J. Am. Chem. soc., 59, 1443 (1937).]
9. Bachmann J. Am. Chem. soc., 56, 1363 (1934).
10. Залькинд Ю. С., Бальян Х. В. ЖОХ, 20, 7, 1209 (1950).
11. Кочешков К. А., Талалаева Т. В. Синтетические методы в области металлоорганических соединений лития, натрия, калия, рубидия и цезия, изд. АН СССР, М.-Л., 22, 1949.
12. Михайлов Б. М., Чернова Н. Г. ЖОХ, 21 8, 1517 (1951).
13. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии, М., изд. Химия, 75, (1968).



УДК 547.412.263

М. С. ДЖЕПРАНИШВИЛИ, Н. Г. ЧХУБИАНИШВИЛИ, И. Б. АФАНАСЬЕВ

## РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ХЛОРИСТОГО МЕТИЛЕНА И 1,2-ДИХЛОРЕТАНА В РАДИКАЛЬНОЙ ТЕЛОМЕРИЗАЦИИ С ЭТИЛЕНОМ

Ранее было показано, что хлористый метилен реагирует в теломеризации этилена с разрывом практически только связи С—Н [1], в то время, как для 1,2-дихлорэтана характерен разрыв как С—Н, так и С—Сl связей (соотношение констант скорости равно 2,8). В настоящей работе изучена реакционная способность данных соединений в радикальной теломеризации этилена и найдены ее количественные характеристики в виде частных констант передачи цепи.

Радикальная теломеризация этилена с хлористым метиленом и 1,2-дихлорэтаном проводилась в автоклавах из нержавеющей стали в присутствии инициаторов — перекиси бензоила (ПБ) и перекиси третичного бутила (ПТБ) при температурах 90—150°C. Соотношение телоген/этилен в жидкой фазе, в которой протекала реакция, было рассчитано экстраполяцией и интерполяцией литературных данных по растворимости этилена в этих соединениях при различном давлении [2—6]. Состав теломеров определяли с помощью метода ГЖХ. Количество высших теломеров было найдено расчетным путем [7].

Частные константы передачи цепи ( $C_n$ ) в теломеризации этилена с хлористым метиленом были рассчитаны по формуле Майо [8]. Ранее нами было показано [1], что кроме дихлоралканов нормального строения, возникающих в результате разрыва в молекуле хлористого метилена связи С—Н, в данной реакции образуются продукты 1,3-перегруппировки. Поскольку содержание перегруппированных продуктов не превышало 20%, расчет констант передачи цепи проводился без учета их образования.

В отличие от хлористого метилена, 1,2-дихлорэтан реагирует с этиленом с разрывом как связи С—Н, так и связи С—Сl. В таком случае, для расчета констант передачи цепи необходимо применять модифицированную формулу Майо, учитывающую двойственное реагирование телогена [9]. Отношение констант скорости отрыва Н и Сl теломерными радикалами от 1,2-дихлорэтана может быть оценено по содержанию в теломерной смеси хлористых алкилов и  $\alpha, \beta$ -дихлоралканов [1]. Было обнаружено, что их соотношение практически не зависит от температуры и равно 0,3. Эта величина была использована при расчете констант передачи цепи в теломеризации этилена с 1,2-дихлорэтаном, соответствующих разрыву в молекуле телогена связи С—Н по формуле, приведенной в [9]. Найденные значения  $C_n$  приведены в таблице 1.

Как видно из таблицы 1, при изменении длины цепи  $n$  от 1 до 3 константы передачи цепи увеличиваются в 2—3 раза в случае хлористого метилена и не более, чем на 50% в случае 1,2-дихлорэтана.

Дальнейшее увеличение  $n$  вплоть до  $n=9$  также приводит к некоторому увеличению  $C_n$ , однако скорее всего оно обусловлено трудностями точного определения содержания высших теломеров. Таким образом, как и в ранее изученных примерах радикальной теломеризации, начиная с  $n=3$ , реакционная способность теломерного радикала в реакциях передачи и роста цепи практически не зависит от длины цепи. Это подтверждается также отсутствием максимумов значения  $C_n$  при  $n=2$  или 3.

Таблица 1  
Константы передачи в теломеризации этилена с хлористым метиленом и 1,2-дихлорэтаном

Температура/параметры ур. Аррениуса	$C_1$	$C_2$	$C_3$	$C_4$	$C_5$	$C_6$	$C_7$	$C_8$
90	0,05	0,11	0,11	0,15	0,17	0,19	—	—
100	0,05	0,10	0,14	0,15	0,16	0,17	0,17	0,15
120	0,05	0,09	0,09	—	—	—	—	—
130	0,04	0,08	0,09	0,09	0,10	—	—	—
140	0,03	0,10	0,12	—	—	—	—	—
150	0,04	0,06	0,07	0,08	0,12	0,12	—	—
100	0,013	0,014	0,016	0,020	0,021	0,026	0,026	0,028
110	0,012	0,013	0,014	0,017	0,020	0,022	0,024	0,024
130	0,014	0,015	0,017	0,018	0,020	0,023	0,025	0,027
140	0,017	0,016	0,019	0,020	0,021	0,023	0,023	0,022
150	0,018	0,018	0,019	0,021	0,027	0,028	0,028	0,027

В случае теломеризации этилена с 1,2-дихлорэтаном были найдены два ряда  $C_n$ , соответствующих двум типам теломерных радикалов:  $ClCH_2CHCl(CH_2CH_2)_n$  и  $ClCH_2OH_2(CH_2CH_2)_n$ , причем значения  $C_n$  при  $n \geq 2$  для обоих типов теломерных радикалов были близки. Этого и следовало ожидать, так как различие в полярных свойствах данных радикалов невелико.

Константы передачи цепи в теломеризации хлористого метилена с этиленом были определены ранее:  $C_1=0,0067$ ,  $C_2=0,32$  и  $C_3=0,052$  при  $120^\circ C$  [10],  $C_1=0,02-0,05$ ,  $C_2=0,06-0,09$ ,  $C_3=0,10-0,14$  и  $C_4=0,13-0,14$  при  $20-80^\circ C$  [11].

Как видно из таблицы 1, значения  $C_n$  при  $90-120^\circ$ , полученные в настоящей работе, близки к найденным ранее. Следует однако учитывать, что в [10] состав теломеров определялся с помощью ректификации теломерной смеси без учета количества побочно образующихся продуктов, а в [11] количественное определение  $\alpha, \alpha$ -дихлоралканов было затруднено образованием большого количества хлористых алкилов в результате разрыва связи  $C-Cl$  на стадии инициирования.

Для установления реакционной способности теломеров исследована зависимость констант передачи цепи от температуры. Хотя, как в слу-

чае хлористого метилена, так и 1,2-дихлорэтана разница энергий активации для реакции передачи и роста цепи  $\Delta E_{AK} = E_{AK}^n - E_{AK}^p$  велика, она имела различные знаки. Так, например, для  $C_3$  ризации этилена с хлористым метиленом  $\Delta E_{AK} = -3.6$  ккал/моль, а в теломеризации с 1,2-дихлорэтаном  $\Delta E_{AK} = +0.9$  ккал/моль.

Следовательно, в первом случае энергия активации реакции передачи цепи меньше, а во втором случае — больше энергии активации роста цепи. Обнаруженная закономерность согласуется с тем, что хлористый метилен является более активным телогеном, чем 1,2-дихлорэтан.

Как известно, константы передачи цепи в теломеризации этилена при длине цепи  $n=3$  практически равны относительным значениям констант скорости отрыва водорода алкильными радикалами от молекул телогенов. Поэтому значения  $C_3$  могут быть использованы для сопоставления реакционной способности хлористого метилена и 1,2-дихлорэтана в реакциях (1) — (4):



Отношение  $K_1/K_3 = C_3^{CH_2Cl_2}/C_3^{ClCH_2CH_2Cl} = 0,14 : 0,017 = 8,3$  (100°), т. е. отрыв водорода алкильным радикалом от хлористого метилена протекает примерно в 8 раз легче, чем от 1,2-дихлорэтана. Это объясняется тем, что энергия диссоциации связи C—H в хлористом метилене  $D(CHCl_2-H)$  меньше, чем  $D(ClCH_2CHCl-H)$  в дихлорэтане, а полярный эффект группы — $CHCl_2$  больше, чем  $ClCH_2CHCl-$ . Однако для реакций отрыва хлора наблюдается другая картина. Ранее мы обнаружили [1], что  $K_1/K_2 = 25$ , а  $K_3/K_4 = 2,8$ . Поскольку  $K_1/K_3 = 8,3$ ,  $K_2/K_4 = \frac{2,8 \cdot 8,3}{25} = 0,9$ . Таким образом, реакционная способность хлористого метилена и 1,2-дихлорэтана в реакциях отрыва хлора примерно одинакова.

Грузинский политехнический институт  
им. В. И. Ленина

Поступило 6.III.1979

ა. ჯაბრანოვილი, ბ. ჩუბანიანი, ი. აფანასივი

ქლორიანი მეთილენისა და 1,2-დიქლორეთანის ეთილენთან რადიკალური ტელომერიზაციის რეაქციის უნარიანობა; დადგენილია პროცესის რაოდენობრივი მახასიათებლები ჭაჭვის გადაცემის კერძო კონსტანტების სახით.

რეზიუმე

შესწავლილია ქლორიანი მეთილენისა და 1,2-დიქლორეთანის ეთილენთან რადიკალური ტელომერიზაციის რეაქციის უნარიანობა; დადგენილია პროცესის რაოდენობრივი მახასიათებლები ჭაჭვის გადაცემის კერძო კონსტანტების სახით.

ქლორიანი მეთილენისაგან განსხვავებით, სადაც რეაქცია პრაქტიკულად C—H კავშირის გაწყვეტით მიმდინარეობს, 1,2-დიქლორეთანი მრავალჯერ რეაგირებს C—H კავშირის, ასევე C—Cl კავშირის გაწყვეტით. დადგენილია, რომ ჯაჭვის სიგრძის 1-დან 3-მდე ცვლილებისას ქლორიანი მეთილენისათვის ჯაჭვის გადაცემის კონსტანტები იზრდება 2—3-ჯერ, ხოლო 1,2-დიქლორეთანის შემთხვევაში არა უმეტეს 50%-სა. ეთილენის 1,2-დიქლორეთანთან ტელომერიზაციისას განსაზღვრულია ჯაჭვის გადაცემის ორი რიგი, რომელიც შეესაბამება C—H და C—Cl-ის კავშირების გაწყვეტას. ჯაჭვის გადაცემის კონსტანტების მიხედვით ჯაჭვის სიგრძის  $n=3$  შესაბამისად, განსაზღვრულია შესწავლილი ტელოგენების შეფარდებითი რეაქციის უნარიანობა. დადგენილია, რომ ქლორიანი მეთილენის მოლეკულიდან ალკილრადიკალით წყალბადის მოწყვეტა მიმდინარეობს რვაჯერ უფრო იოლად, ვიდრე 1,2-დიქლორეთანის. ქლორიანი მეთილენის და 1,2-დიქლორეთანის რეაქციის უნარიანობა ქლორის მოწყვეტის რეაქციებში ერთნაირია.

M. S. JEIRANISHVILI, N. G. CHKHUBIANISHVILI, I. B. AFANASIEV

## REACTIVITY OF METHYLENE CHLORIDE AND 1,2-ETHYLENE DICHLORIDE IN RADICAL TELOMERIZATION WITH ETHYLENE

### Summary

Reactivity of methylene chloride and 1,2-ethylene dichloride in radical telomerization of ethylene has been studied. Its quantitative characteristics in the form of partial transfer constants were found.

In contrast to methylene chloride where the reaction practically proceeds with a break of the bond C-H, 1,2-ethylene dichloride reacts with ethylene with a break of both C-H bond and C-Cl bond. It is established that with a change of the chain length from 1 to 3 transfer constants are increased by 2—3 times in the case of methylene chloride and not more than by 50% in the case of 1,2-ethylene dichloride. At telomerization of ethylene with 1,2-ethylene dichloride two rows of transfer constants corresponding to a break of C-H bond and C-Cl were determined. Relative reactivity of the studied telogens was determined by the found transfer constants at the chain length  $P = 3$ . It is established that hydrogen abstraction by alkyl radical from a molecule of methylene chloride proceeds about 8 times as easy as from 1,2-ethylene dichloride.

Reactivity of methylene chloride and 1,2-ethylene dichloride in the reactions of chlorine abstraction is the same.



1. Чхубиანიшвили Н. Г., Дзеирианишвили М. С., Лев М. Б., Афанасьев И. Б. ЖОрХ, 13, 1573 (1977).
  2. Лебедева Е. С., Ходеева С. М. Полупродукты для синтеза полиамидов. Изд. «Химия», 79, 1963.
  3. Миллер С. А. Этилен, физико-химические свойства. М., «Химия», 138, 1977.
  4. Ефремова Г. Д., Пряникова Р. О. ЖФХ, 38, 386 (1964).
  5. Пряникова Р. О., Додонова А. М., Загорен П. П., Шостенко А. Г. ЖФХ, 48, 499 (1974).
  6. Стелл Д. Р. Таблицы давления паров индивидуальных веществ. М., Изд. ИЛ., 15, 1949.
  7. Кацобашвили В. Я., Сафроненко Е. Д., Афанасьев И. Б. Высокомолекулярные соединения, 7, 823 (1965).
  8. Уоллинг У. Свободные радикалы в растворе, М., изд. И.-Л., 192, 1960.
  9. Афанасьев И. Б., Еремия Т. Н., Сафроненко Е. Д. ЖОрХ, 1, 844 (1965).
  10. Афанасьев И. Б., Беэр А. А. Нефтехимия, 7, 611 (1962).
  11. Takehisa M., Yasumoto M., Urago Y. Kogyo Kagaku Zasshi, 68, 968 (1965).
-



## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 549.67:541.183.03

М. БЮЛОВ, П. СТРУВЕ, К. РЕДЗУС, В. ШИРМЕР

КИНЕТИКА СОРБЦИИ Н-ДЕКАНА ЦЕОЛИТОМ MgA  
С РАЗЛИЧНЫМИ РАЗМЕРАМИ КРИСТАЛЛОВ

В последние годы в области кинетики сорбции различных сорбатов цеолитами большое внимание обращалось на поиски условий, в которых транспорт вещества, действительно, лимитируется внутрикристаллической подвижностью молекул. Считается общепринятым, что в цеолитовом адсорбенте, представленном в формованном виде или в виде слоя кристаллов, могут иметь место и макро- и микролимитированные процессы транспорта вещества, которые описываются в рамках бипористой сорбционной модели. Как правило, микролимитированный транспорт идентифицируется с внутрикристаллической диффузией. Такой вывод, по нашему мнению, преждевременен, даже если внекристаллический транспорт не влияет на макроскопически наблюдаемую скорость процесса [1]. Необходим дополнительный анализ, включающий сравнение сорбционных данных с коэффициентами самодиффузии, определяемыми по методу импульсных градиентов ЯМР [2] (если, конечно, такое сравнение возможно по методическим причинам), а также исследование возможного влияния дополнительных микропроцессов, например, конечной скорости диссипации теплоты сорбции [3] или же преодоления какого-либо другого барьерного транспортного сопротивления, локализованного в поверхностном слое кристаллов цеолита [4, 5]. Существенное влияние термических эффектов было показано в случае сорбции фожазитами [6], в то время как гипотеза о поверхностном транспортном барьере, или существующем *a priori* или возникающем *a posteriori* во время процесса сорбции, оправдывается, по нашему мнению, в случае сорбции углеводородов цеолитами 5A [7, 8].

Выявление внутрикристаллической диффузии так же, как и какого-либо рода транспортного сопротивления в поверхностном слое кристаллов цеолита осуществляется путем вариации размеров кристаллов. Самым надежным путем исследования внутрикристаллической подвижности молекул сорбата по сорбционному способу является применение крупных монокристаллов цеолита (с размером хотя бы нескольких десятков микронов). Помимо этого, чрезвычайно важно исследовать природу сорбционного процесса в случае более мелких кристаллов (например, 1—5 мкм), получаемых в результате промышленных синтезов и широко применяемых в сорбционной технике.

В настоящей работе исследуется лимитирующая стадия транспорта молекул н-декана в кристаллы цеолита MgA путем вариации размеров этих кристаллов. Если сорбционный процесс выражает внутрикристаллическую диффузию, его временная зависимость является функцией от  $Dt/R^2$ , где  $D$  является коэффициентом диффузии, не зависящим от размеров кристалла  $R$  ( $R$  — половина длины ребра кубического кристалла цеолита). С другой стороны, на сорбционный

процессе могут влиять и другие микропроцессы, которые макроскопически выступают, как некоторый поверхностный диффузионный барьер. Этот случай приведет к следующему выражению для кажущейся эффективности диффузии, определяемого в предположении, что процесс лимитируется внутрикристаллической диффузией:  $D^{каж} \sim R^0$  с  $\rho \leq 1$ ; в случае  $\rho=1$  имеет место только поверхностный барьер.

Кинетические опыты проводились в условиях постоянного объема и меняющегося давления. Падение давления, происходящее в системе вследствие сорбции, измерялось при помощи автоматического емкостного манометра типа Baratron и записывалось самописцем х-у. Мертвое время аппаратуры составляло  $< 2$  сек (это время необходимо для выравнивания давления между резервуаром с адсорбтивом и сорбционным сосудом, не содержащим цеолит, но имеющим такой размер, чтобы поток массы через вентиль соответствовал скачку концентрации  $\Delta C^2$  во время типичного кинетического опыта). Установка и методика эксперимента детально описаны в [8, 9].

Возможное влияние внекристаллических процессов транспорта, которые в общем случае могут модифицировать информацию, получаемую из кинетических кривых, минимизировалось применением небольшой навески цеолита ( $< 10$  мг, обезвоженного), которая раскладывалась на дне сосуда (базисная площадь  $\sim 15$  см<sup>2</sup>) в виде приближенного монослоя кристаллов. Линейность участка сорбционной изотермы, перекрываемого одной кинетической кривой, соблюдалась реализацией небольших скачков концентрации  $\Delta C^3 < 0,05\%$  от предельной величины сорбции при данной температуре. Измерения проводились главным образом в следующих интервалах параметров:

температура	573 — 673 К
давление	2 — 400 Нм <sup>-2</sup>
величина сорбции	0,02 — 0,5 ммоль·г <sup>-1</sup>

Исследовались два образца цеолита MgA с различными размерами кристаллов (см. табл. 1).

Таблица 1  
Характеристика применяемых цеолитов MgA

Средняя длина ребра, мкм свойство	5,5	43
Синтез	Фингер*)	Шмитц*)
Стандартное отклонение размеров, мкм	0,08	1,3
Чистота фазы (электронная микроскопия, рентгеновская техника)	да	да
Идеальный габитус кристаллов	да	да (отдельные сростки)
Грани [110] на габитусе	нет	нет
Катионный обмен (Na <sup>+</sup> на Mg <sup>2+</sup> ), %	100	95
Содержание воды в исходном образце (г/г активированного цеолита)	0,31	0,31
Появление агломератов кристаллов в монослое	нет	нет

\* Авторы благодарят докторов Фингера (Берлин) и Шмитца (Лейпциг) за предоставление образцов.

Электронно-микроскопическое исследование цеолитов до и после кинетических опытов не показало видимых разрушений или других дефектов, возможно, вызванных активационными и сорбционными процессами. Следовательно, не существует очевидных возражений против применения среднего микрофотографического размера кристаллов для расчетов коэффициента диффузии.

Дегидратация образца II осуществлялась наиболее тщательно и осторожно. В конечной стадии оба образца выдерживались при  $\sim 650$  К и  $p < 10^{-3}$  Нм<sup>-2</sup> в течение  $\sim 75$  часов. Чистота использованного декана составляла  $> 99\%$ . Сорбтив вводился в сорбционный объем после тщательной сушки и как можно наиболее полного извлечения растворенных в нем газов.

Для расчета коэффициентов диффузии из кинетических кривых, полученных в системе с постоянным и конечным объемом, применялось уравнение второго закона Фика в случае сферической симметрии [10]

$$C^g(t) = C_g^e - \frac{\alpha}{1+\alpha} (C_g^e - C_g^s) \left[ 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6(1+\alpha)}{9\alpha(1+\alpha) + g_n^2} \exp\left(-\frac{g_n^2 Dt}{R^2}\right) \right] \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{V_s}{V_g} K \quad (2)$$

где  $g_n$   $n$ -ый положительный корень уравнения

$$\text{tang } g_n = \frac{g_n}{1 + g_n^2/3\alpha}, \quad (3)$$

и приближение [11, 12]

$$\frac{C^a(t) - C_a^0}{C_a^{\infty} - C_a^0} = \frac{KV_s + V_g}{V_g} \frac{6}{R} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}, \quad (4)$$

применяемое на линейных участках изотермы сорбции при небольших величинах относительной сорбции ( $\gamma \leq 0.5$ ). С учетом существующих экспериментальных условий формула (4) применялась в виде

$$D = \frac{R^2 \pi}{36} m^2 \frac{(C_{\infty}^g - C_{\infty}^g, v)^2}{(C_0^g - C_{\infty}^g, v)^2} \quad (5)$$

Используемые в уравнениях (1) — (5) символы означают:  $C$  — концентрация,  $K$  — константа равновесия вдоль линейного участка изотермы сорбции (в отдельных случаях постоянная Генри —  $K_0$ ),  $m$  — наклон кинетической кривой  $(c^g(t) - c_0^g)/(c_{\infty}^g - c_0^g) = f(\sqrt{t})$ ,  $t$  — время,  $V$  — объем системы, нижние и верхние индексы означают:  $a$  — сорбционная фаза,  $g$  — газовая фаза,  $v$  — условие до начала рассматриваемого сорбционного процесса,  $\infty$  — условие при  $t \rightarrow \infty$ .

Разница между значениями  $D$ , рассчитанными при помощи формул (1) и (4), соответственно, только редко достигает фактора 3 (меньшие значения дает формула (4)), в большинстве случаев этот фактор принимает значения  $\lesssim 1.3$ .

Необходимо отметить, что применение уравнений (1) — (5) постулирует, что исследуемый сорбционный процесс лимитируется внут-



рикристаллической диффузией. В соответствии с вышеизложенной точкой зрения необходим дополнительный анализ для выяснения митирующих процессов транспорта. Поэтому нами применяется жущийся коэффициент диффузии  $D^{жж}$ , пока физическое содержание этого параметра не известно.

Прежде чем обсуждать неравновесные параметры сорбции н-декана образцами цеолитов I и II, необходимо сверить сравнимость обоих образцов сопоставлением их равновесных сорбционных параметров.

Таблица 2  
Предельные величины сорбции н-декана на цеолитах MgA (ммоль. г<sup>-1</sup>), экстраполированные по уравнению Лэнгмюра

Образец		
T, K	Образец I	Образец II
573	0,576	0,595
623	0,563	0,564
646	0,534	0,537
673	0,526	0,531

ров. Изотермы сорбции, получаемые использованием величин концентраций для достаточно продолжительных времен сорбции ( $t \rightarrow \infty$ ), подчиняются уравнению Лэнгмюра (см. [13]). В рамках этой модели рассчитаны предельные величины сорбции, приведенные в табл. 2.

Зависимости постоянных Генри ( $K_0$ ) от обратной температуры для обоих образцов приведены на рис. 1. Получаемая из них средняя величина теплоты сорбции составляет  $90 \pm 5$  КДж·моль<sup>-1</sup>. Она совпадает с соответствующей величиной для низких заполнений, приведенной для сорбции н-декана на цеолите NaMgA (катионный обмен ~30%) в работе [13]. Теплоты сорбции для более высоких заполнений обоих образцов несколько отличаются от данных [13] (на ~10 КДж·моль<sup>-1</sup> меньше) и друг от друга.

Дополняя эту информацию, ниже приводятся постоянные равновесия  $K$  для каждого кинетического опыта. Несмотря на некоторую разницу в значениях этого параметра для обоих цеолитов, общность равновесных данных позволяет, по нашему мнению, заключить, что не существует серьезных возражений против сравнения неравновесных параметров сорбции н-декана в обоих образцах цеолита MgA.

В случае интерпретации сорбционно-кинетических данных для микропористой системы необходимо учесть возможную ее неизотер-

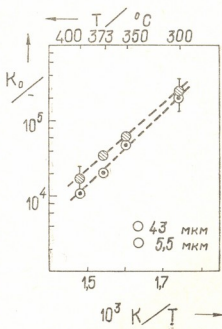


Рис. 1. Зависимость постоянных Генри ( $K_0$ ) от обратной температуры для сорбции н-декана на цеолитах MgA

мичность, возникшую вследствие недостаточно быстрого отвода выделяющегося тепла [3, 14—17]. Применяя характеристический параметр [3, 14]

$$\xi = Q \frac{\partial C^a}{\partial T} / \alpha \quad (9)$$

для оценки влияния диссипации теплоты сорбции на значение величины  $D_{\text{каж}}$ , где  $Q$ ,  $\alpha$  и  $\partial C^a / \partial T$  означают теплоту сорбции, удельную теплоемкость цеолита и наклон изобары сорбции при данной температуре соответственно, и используя значения  $Q \approx 90$  КДж. моль<sup>-1</sup>,  $\alpha \approx (0,85 \div 1,0)$  КДж. кг<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup> (см. [18, 19]), рассчитываются значения  $\xi \approx (1 \div 3) \cdot 10^{-1}$ . Ввиду того что при  $\xi \leq 1$  — независимо от условий отвода тепла и, по меньшей мере, на начальном участке кинетических кривых (т. е. при относительных величинах сорбции  $\gamma \leq 0,5$ ) — не ожидается заметной модификации кинетической кривой выделением тепла, можно считать, что представленные результаты только незначительно отличаются от истинно изотермических величин.

Рассчитанные по уравнению (1) и, прежде всего, по формуле (4) величины  $D_{\text{каж}}$  обрабатывались по уравнению Даркена

$$D = D_0 \frac{\partial \ln C^a}{\partial \ln C^a} / T$$

чтобы проверить, существует ли для данной системы «коэффициент самодиффузии»  $D_0$ , не зависящий от заполнения аналогично результатам, ставшим известными для сорбции целого ряда различных n-парафинов в цеолитах СаА (см., например, [20, 21]).

Ввиду удовлетворительного описания изотерм сорбции уравнением Лэнгмюра, уравнение (7) применялось в виде  $D_0^{\text{каж}} = D_{\text{каж}} (1 - \theta)$ , где  $\theta$  обозначает степень заполнения. Необходимо отметить, что применение уравнения Даркена в этом виде предполагает транспорт, лимитированный внутрикристаллической диффузией. Пока такой механизм не очевиден, правомочность этой процедуры, конечно, не доказана. Несмотря на это, такая обработка данных возможна для дальнейших сравнений.

На рис. 2—5 представлены значения параметра  $D_0^{\text{каж}}$  в зависимости от сорбированного количества для всех рассмотренных температур и обоих образцов цеолита MgA. Кроме этого изображены константы равновесия ( $K$ ) для каждого участка изотермы, перекрытого кинетической кривой. Эти величины определялись при помощи формулы

$$K = \frac{N^a / \text{стандартный объём сорбата}}{N^a / \text{стандартный объём (сорбент + сорбат)}} = \frac{(C_0^a - C_\infty^a) V_g}{(C_\infty^a - C_0^a) V_s} \quad (8)$$

получаемой из закона Генри.

На основании полученных данных можно сделать следующие выводы:

1. Существует заметная зависимость параметра  $D_0^{\text{каж}}$  от размера кристаллов, показывающая, что внутрикристаллическая диффузия не является лимитирующим механизмом наблюдаемого транспорта (см. ниже).

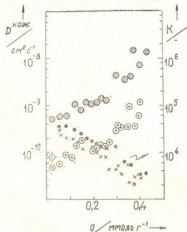


Рис. 3. Зависимость  $D_0^{KOH}$  и  $K$  от величины сорбции  $n$ -декана на цеолитах MgA при 623 К

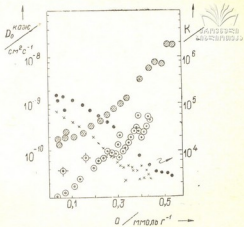


Рис. 2. Зависимость  $D_0^{KOH}$  и  $K$  от величины сорбции  $n$ -декана на цеолитах MgA при 573 К (пустые символы и  $\times$ -образные, заштрихованные символы — образец II, рассчитано по уравнению (1)). Эти обозначения действительны и для всех последующих рисунков.

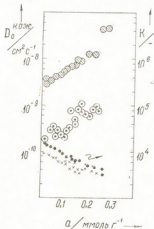


Рис. 5. Зависимость  $D_0^{\text{экв}}$  и  $K$  от величины сорбции  $n$ -декана на цеолитах MgA при 673 К.

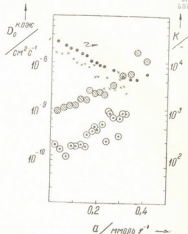


Рис. 4. Зависимость  $D_0^{\text{экв}}$  и  $K$  от величины сорбции  $n$ -декана на цеолитах MgA при 646 К.

2. Величины  $D_0^{\text{каж}}$  заметно зависят от сорбированного количества, возрастая с заполнением. Это заключение действительно для обоих образцов, вид их зависимостей чрезвычайно похож.

3. Значения констант равновесия, как ожидалось, снижаются с заполнением, указывая при этом на некоторое различие в поведении обоих образцов (возможный учет этого различия несколько усилил бы зависимость  $D_0^{\text{каж}}$  от R).

Несмотря на вывод (1), дальнейшая обработка значений  $D_0^{\text{каж}}$  желательна. На рис. 6 представлены зависимости параметра  $D_0^{\text{каж}}$  от обратной температуры для обоих образцов цеолита и различных

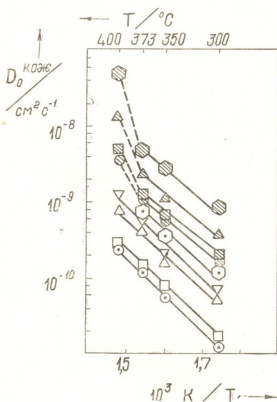


Рис. 6. Температурная зависимость  $D_0^{\text{каж}}$  для сорбции n-декана на цеолитах MgA при их различном заполнении (в ммоль  $\text{г}^{-1}$ ):  $\circ$ —0.05,  $\square$ —0.10,  $\triangle$ —0.20,  $\nabla$ —0.25,  $\diamond$ —0.30; эти обозначения действительны и для рис. 8)

сорбированных количеств. Вопреки данным [22] здесь наблюдается нормальная зависимость Аррениуса, прежде всего для образца 1, длина ребер его кристаллов составляет  $\sim 5,5$  мкм.

Эта величина сравнима с размерами цеолита, исследованного в работе [22] ( $\sim 2$  мкм). Отклонение от линейности для высокой температуры в случае образца II обсуждено в работе [23].

Значения кажущейся энергии активации, приведенные в таблице 3, явно ниже соответствующей для n-декана на цеолите NaMgA ( $\sim 98$  КДж  $\cdot$  моль $^{-1}$ ). Более того, в нашем случае отчетливая разница

между значениями теплоты сорбции и кажущейся энергии сорбции в рассмотренных областях экспериментальных параметров не была найдена. Дальнейшее выяснение этих расхождений необходимо. По моему мнению, здесь должно приниматься во внимание, что описан-

Таблица 3

Кажущаяся энергия активации, рассчитанная из температурных зависимостей параметра  $D_0^{\text{каж}}$

n, ммоль. г <sup>-1</sup>	E <sub>каж</sub> , КДж. моль <sup>-1</sup>	
	Образец I (573—673 К)	Образец II (573—646 К)
0,05	94	80
0,10	92	80
0,20	88	80
0,25	88	—
0,30	88	80

ная в [22] ненормальная температурная зависимость кажущегося коэффициента диффузии может быть интерпретирована с учетом найденной нами зависимости величины  $D_0^{\text{каж}}$  от заполнения.

В исследованной сорбционной системе зависимость кажущегося коэффициента диффузии ( $D_0^{\text{каж}}$ ) от размера кристаллов цеолита (R) может быть представлена выражением  $D_0^{\text{каж}} \sim R^{\rho}$  со значениями экспонента  $\rho$ , приведенными в таблице 4.

Таблица 4

Параметр  $\rho$ , характеризующий зависимость  $D_0^{\text{каж}}$  от размера кристаллов R для кинетики сорбции n-декана на цеолитах MgA со значениями  $2R=5.5$  и  $43$  мкм соответственно

n, ммоль. г <sup>-1</sup>	T, К			
	573	623	646	673
0,05	1,1	1,2	1,0	1,3
0,10	1,1	1,1	1,0	1,4
0,20	0,9	1,1	0,8	1,4
0,30	1,0	1,0	0,7	—

В качестве примера на рис. 7 изображена зависимость  $D_0^{\text{каж}}$  от  $2R$  при температуре 623 К (из табл. 4 следует, что аналогичные зависимости существуют для кинетики сорбции при остальных рассмотренных здесь температурах). В соответствии с вышеизложенной аргументацией можно заключить, что сорбционный процесс лимитируется преодолением транспортного барьера, локализованного в поверхностном слое кристаллов цеолита. В общем случае этот барьер может быть структурным или же возникающим только a posteriori в результате взаимодействия молекул сорбата с твердым телом, например, в результате термических эффектов или же необходимых для диффузии внутрь кристалла изменений конформаций молекул сорбата и других процессов, которые в конечном счете изменяют градиент химического потенциала. В случае не зависящего от размера кристаллов поверхностного барьера необходимо существование специфического для дан-

ной сорбционной системы параметра  $K_s$ . В соответствии с [4, 8] его приближенная оценка возможна при помощи формулы

$$K_s = \frac{D_{\text{каж}} \pi^2}{3R(1+a)}, \quad (9)$$

Такой параметр действительно существует, как следует из совместного рассмотрения рис. 7 и табл. 4. Температурная зависимость рассчитанных таким образом значений  $K_s$  для различных заполнений

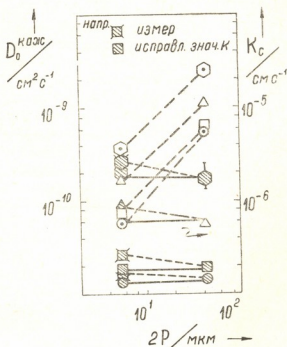


Рис. 7. Зависимость  $D_0^{\text{каж}}$  и  $K_s$  от размера  $2R$  кристаллов цеолитов MgA в случае сорбции н-декана при 623 К (заштрихованные символы— $K_s$ )

показана на рис. 8 (ср. рис. 6). Соответствующие величины энергии активации зависят, очевидно, от заполнения и принимают значения от  $\sim 140$  КДж. моль $^{-1}$  (0,05 ммоль. г $^{-1}$ ) до  $\sim 100$  КДж. моль $^{-1}$  (0,3 ммоль. г $^{-1}$ ). Уменьшение этой энергии активации с возрастающей величиной сорбции соответствует некоторому убыванию параметра  $\rho$  при более высоких заполнениях (см. табл. 4).

Анализ отдельно взятых кинетических кривых менее явно отражает вывод о лимитирующем механизме транспорта, хотя, учитывая недостаточную обоснованность этого метода [8], противоречий не наблюдается.

Форма большинства кинетических кривых в координатах  $(\gamma, \sqrt{t})$  отвечает поверхностно-барьерному механизму [12]. Это подтверждается и применением критерия  $M_1^2/M_2$ , выведенного на основе теории статистических моментов [24].  $M_1$  и  $M_2$  означают первый и второй

статистические моменты кинетической кривой соответственно. Для разцов I и II этот характерный параметр принимает средние значения 0,67 и 0,42 соответственно, которые более близки к значению

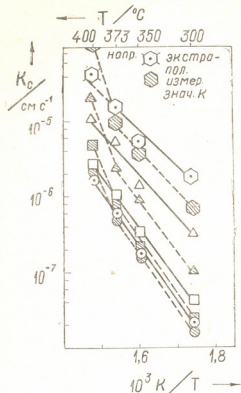


Рис. 8. Температурная зависимость  $K_c$  для сорбции *n*-декана цеолитами MgA при их различном заполнении (см. рис. 6)

параметров, чтобы более детально описать возможные микропроцессы, обуславливающие наблюдаемую скорость сорбции.

Центральный институт физической химии АН ГДР, г. Берлин

Поступило 10.1.1980

მ. ბიულუოვი, პ. სტრუპი, ბ. რაფუხსი, ვ. შირვაშიძე

MgA ცეოლიტის სხვადასხვა ზომის კრისტალებზე ნ-დეკანის სორბციის კინეტიკა

რეზიუმე

ცეოლიტის კრისტალების ზომების ვარიაციის მეთოდის გამოყენებით გამოკვლეულია მუდმივი მოცულობისა და სხვადასხვა წნევის პირობებში MgA ცეოლიტის ერთ ფენაზე ნ-დეკანის ორთქლის სორბციის კინეტიკის მექანიზმი. გამოყენებულია ცეოლიტის მონოდისპერსული ნიმუშები ზომით 5,5 და 43 მიკრომეტრი. ცეოლიტების ორივე ნიმუშისთვის სორბციის წონასწორული მონაცემების შედარება და გამოყოფილი სორბციის სიბოზს შედეგად



მის არაიზოთერმულობის გავლენის შეფასება უჩვენებს, რომ შესაძლებელია დასკვნების გაკეთება შესწავლილ სისტემაში ნივთიერების ტრანსპორტის მექანიზმის შესახებ. დადგენილია, რომ 573—673°K ტემპერატურის დიაპაზონში დიფუზიის მოჩვენებითი კოეფიციენტი გამოთვლილი ფიკის 2-ე კანონის შესაბამისი განტოლების სათანადო ამოხსნის საფუძველზე იმ დაშვებისას, რომ ნივთიერების ტრანსპორტი ლიმიტირებულია შიგაკრისტალური გადატანით, დამოკიდებულია ცეოლითის კრისტალების ზომაზე. ამ მონაცემების საფუძველზე გამოტანილია დასკვნა, რომ განხილულ კინეტიკურ ცდებში სორბციის სიჩქარე არ არის ლიმიტირებული ცეოლითის ღრუებში მოლეკულების ძვრადობით. დიფუზიის მოჩვენებითი კოეფიციენტის ( $D_p^{obs} \sim R^p$ ) კრისტალების ზომაზე დამოკიდებულების ხასიათისა და კინეტიკურ მრუდების საფუძველზე გამოთქმულია ვარაუდი, რომ სორბციის ცდისეული სიჩქარე განისაზღვრება იმ წინააღმდეგობის დაძლევით, რომელიც ლოკალიზებულია ცეოლითის კრისტალების ზედაპირულ ფენაში. აღნიშნული ბარიერის ბუნება შემდგომ გამოკვლევას მოითხოვს.

M. BYULOV, P. STRUVE, K. REDZUS, V. SHIRMER

## KINETICS OF SORPTION OF n-DECANE BY MgA ZEOLITE WITH DIFFERENT SIZES OF CRYSTALS

### Summary

The mechanism of kinetics of sorption of n-decane vapours on one layer of MgA crystals of zeolite was studied at a constant volume and varying pressure using the method of variation of zeolite crystal sizes. Monodispersive samples of zeolites with sizes 5.5 and 43 microns, respectively, were used. The comparison of equilibrium data of sorption and the estimate of the effect of the system being non-isothermal, due to released heat of sorption, for both samples of zeolites show that conclusions can be drawn on the mechanism of substance transport in the studied system. It was found that in the considered temperature range, 573-673 K, the apparent diffusion coefficient, calculated from kinetic curves using the corresponding solution of the second Fick law, at the assumption that the substance transport is limited by the intracrystal transport, depends on the size of zeolite crystals. On the basis of these data a conclusion is drawn that in a given kinetic experiment the sorption rate is not limited by mobility of molecules in zeolite cavities. On the basis of the character of the dependence of the apparent diffusion coefficient on crystal sizes ( $D_p^{obs} \sim R^p$ ) and the kinetic curves an assumption is made that the observed sorption rate is determined by overcoming the resistance localized in the surface layer of zeolite crystals. The nature of this transport barrier should be further studied.

### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Булов М., Кэргер Й., Пфейфер Г., Ширмер В. Адсорбенты, их получение, свойства и применение, изд. «Наука», Ленинград, 67, 1978.
2. Pfeifer H. Phys. Rep. (Phys. Letters C), 26, 293, 1976



06105720  
506  
1976

3. Chihara K., Suzuki M., Kawazoe K. Chem. Eng. Sci., 31, 1363, (1977).
4. Kärger J., Savo J., J. C. S. Faraday, I, 73, 1363, (1977).
5. Бюлов М. Колл. ж., 40, 207 (1978).
6. Zikánová A., Kochirik M., Bezus A., Vlcek A., Bülow M., Shirmer W., Karger J., Pfeifer H., Shdanov S. P. Proc. The Properties and Applications of Zeolites, London, 1979.
7. Кэргер Й., Каро Й., Бюлов М. Изв. АН СССР, сер. хим. 2666 (1977)
8. Bulow M., Struve P., Finger G., Redszus K., Ehrhardt K., Shirmer W., Kärger J. J. C. S. Faraday I, 75, 961, 1980.
9. Струве П. Кандидатская диссертация, Берлин, 1980.
10. Crank J. The Mathematics of Diffusion. Clarendon Press, Oxford., 88, 1967,
11. Barrer R. M. Trans. Faraday Soc., 45, 358, 1949.
12. Gelbin D., Roethe K.-P., Schön G., Struve P. Z. Phys. Chem., Leipzig, 259, 913, 1978.
13. Stach H., Peinze T., Fiedler K., Schirmer W. Z. Phys. Chem., Leipzig, 259, 913, 1978.
14. Kochirik M., Karger J., Zikanová A. J. Chem. Techn. and Biotechn. 29, 339, 1979.
15. Lee L. K., Ruthven D. M. Proc. VI th CHISA, Prague, 1978
16. Doelle H., J., Riekert L. A. C. S. Symposium Series 4th, Molecular Sieves—II, 401, 1977.
17. Zikánová A., Kochirik M., Bezus A., Bülow M., Kärger J. Proc. Workshop Adsorption of Hydrocarbons in Zeolites, vol. 2, Berlin, 54, 1979.
18. Stroud H. J. F., Richards E., Limcharoen P., Parsonage N. G. I. C. S. Faraday, I, 72, 94, (1976.)
19. Grubner O., Jiru P., Ralek M., Molekularisiebe. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, S. 88, 1968.
20. Ruthven D. M., A. C. S. Symposium Series 40, Molecular Sieves, II, 320, 1977
21. Ruthven D. M. Proc. VI th CHISA, Prague, 1978.
22. Roethe K. P., Roethe A., Gelbin. D. Ber. Bunsenges. phys. Chem. 47, 83, 1979.
23. Bülow M., Struve P., Redszus C., Shirmer W. Proc. 5 th Inter. Conf. Zeolites, Napoli, 1980, 580.
24. Бюлов М., Волощук А. М., Кэргер И., Улин В. И. Препринты докладов на 5-ой Всесоюзной конференции по теоретическим проблемам адсорбции, вып. 2, Москва, 1979.





УДК 543.544

Л. Я. ЛАПЕРАШВИЛИ

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ УСЛОВНОЙ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЙ ПОЛЯРНОСТИ АДСОРБЕНТОВ

На основе изучения хроматографических свойств различных катионообменных форм и типов цеолитов и лигнининовых углей показана возможность классификации адсорбентов по их условной хроматографической полярности, предложенной в [1] для неподвижных жидких фаз, применяемых в практике газо-жидкостной хроматографии. Метод заключается в построении графика зависимости логарифма отношения удерживаемых объемов двух веществ с различной электронной структурой молекул ( $\log V_{g1}/V_{g2}$ ) от условной хроматографической полярности ( $p$ ) адсорбентов.

В качестве таких веществ были избраны молекулы кислорода и азота, отличающиеся друг от друга значительным квадрупольным моментом ( $O_2-0,04$ ;  $N_2-0,31$ ) [2].

Объектом исследования были избраны следующие адсорбенты: исходные формы цеолитов — X, Y, L, O, Э, M и их катионпроизводные, модифицированные катионами  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Fe^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Tl^{+3}$ ; морденит декатионированный и рекатионированный [3—6], лигнининовые угли  $K^+$ -формы с различной степенью активации ( $\alpha$ ) (образец № 1  $\alpha=0$ ; № 2  $\alpha=3,2\%$ ; № 3  $\alpha=6,8\%$ ; № 4  $\alpha=7,3\%$ ; № 5  $\alpha=14\%$ ) [7], для которых свойственно также хроматографическое разделение бинарной смеси, состоящей из кислорода и азота. Адсорбенты подвергались умеренной термической активации при  $300^\circ$ .

Относительная полярность адсорбентов была определена по методике [8, 9] графическим путем. В таблице 1 приведены значения полярности исследуемых образцов.

Таблица 1  
 Условная хроматографическая полярность адсорбентов

Образец	Полярность (p)	Образец	Полярность (p)
HУ	0	KЭ	39
M декат.	2	LiЭ	42
MgY	4	NaЭ	42
L(исх.)	6	NaX	42
O(исх.)	7	NaO	42
CsЭ	9	Э(исх.)	44
CsY	12	M(исх.)	51
NiX	12	SrY	55
CdY	18	BaЭ	56
RbY	19	M(рекат.)	58
NaL	21	CaY	67
LiL	22	CaX	81
KY	23	CdЭ	82
FeX	25	AgY	100
LiY	26	Обр. 5	— 7
TIX	27	Обр. 4	— 8
NaY	35	Обр. 3	— 9
CsO	36	Обр. 2	— 12
BaY	38	Обр. 1	— 24

На основании полученных данных составлены ряды цеолитов по возрастающей полярности (таблица 2).

Таблица 2

Ряды относительной полярности различных типов и катионообменных форм цеолитов

Адсорбент	Ряд относительной полярности
Исходные формы цеолитов	$M > Э > X > Y > O > I$ .
Морденит	$M$ рекатионир. $> M$ исходн. $> M$ декатион.
Цеолит Y (щелочные катионы)	$Ag > Na > Li > K > Rb > Cs > H$
Цеолит Y (щелочноземельные катионы)	$Ca > Sr > Ba > Cd > Mg$
Цеолит X	$Ca > Fe > Ni$

В исходных формах цеолитов указанная выше последовательность может быть вызвана структурой самого цеолита, отношением Si/Al и наличием в его составе различных катионов. Эти данные приведены в таблице 3.

Таблица 3

Химический состав цеолитов [10]

Образец	Пределы изменения состава		Окисная формула
	Si/Al	катионы	
Цеолит I.	2,6—3,5	$K \gg Na$	$(K_2, Na_2)O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 5H_2O$
Оффретит	—	$Mg, Ca \gg K$	$O,28MgO \cdot O,41CaO \cdot O,26K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4,98SiO_2 \cdot 5,9H_2O$
Цеолит Y	1,5—3	Na	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4,8SiO_2 \cdot 8,9H_2O$
Цеолит X	1—1,5	Na	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2,5SiO_2 \cdot 6H_2O$
Эрионит	3—3,5	$Na, K > Mg, Ca$	$(Ca, Mg, Na_2K_2)O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 6H_2O$
Морденит	4,2—5,0	$Na, Ca > K$	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 10SiO_2 \cdot 6H_2O$

Из данных табл. 3 следует, что высокими значениями полярности характеризуются цеолиты с высоким отношением Si/Al (эрионит, морденит), содержащие катионы щелочных металлов. Наличие в цеолитах катионов с высокой энергией гидратации (Li, Mg, Cd) является причиной низкой полярности этих цеолитов (активированных при температуре 300°), которые в значительной степени содержат кристаллизационную воду.

При сравнении морденитов (табл. 2) оказалось, что наибольшей полярностью обладает морденит рекатионированный, высокая полярность которого объясняется более упорядоченной кристаллической структурой последнего.

Для цеолитов типа Y, содержащих катионы щелочных и щелочноземельных металлов, полярность цеолитов находится в обратной зависимости от радиуса катиона, содержащегося в цеолите.

При сравнении полярностей цеолитов типа Y, содержащих катионы щелочных и щелочноземельных металлов, расположенных в одном периоде таблицы Менделеева, оказалось, что более полярны цеолиты, содержащие двухзарядные катионы:



Исключение составляют цеолиты, модифицированные гидрофильными катионами  $Mg^{2+}$  и  $Cd^{2+}$ , подвергнутые умеренной термической активации.

Высокая полярность серебряных форм цеолитов объясняется высокой поляризуемостью катиона серебра.

Увеличение полярности цеолитов, содержащих щелочноземельные катионы, объясняется усилением энергии электростатического взаимодействия электрического поля двухзарядных катионов с молекулой азота, так как потенциалы электростатического и поляризационного взаимодействия двухзарядных катионов интенсивнее потенциала электрического поля однозарядных катионов.

Если сравнить катионообменные формы цеолитов типа X (табл. 2), содержащие двухзарядные катионы ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ), то следует, что полярность цеолитов находится в прямой зависимости от активности металла.

Из таблицы 1 следует, что для лигнинных углей характерна обратная последовательность элюирования компонентов — вначале элюируется азот, а затем кислород. Поэтому наименьшей полярностью ( $p = -24$ ) характеризуется образец № 1, в котором степень активации  $\alpha = 0$ . По мере активации углей полярность этих сорбентов возрастает.

В результате проведенного исследования установлено, что полярность адсорбентов в значительной степени зависит от типа, структуры и катионной модификации адсорбентов.

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

Поступило 13.X.1979

ლ. ლაპერაშვილი

აღსორბენების პირობითი ქრომატოგრაფიული პოლარობის განსაზღვრა

რეზიუმე

ქრომატოგრაფიული მონაცემების საფუძველზე რორშნაიდერის მეთოდით განსაზღვრულია სხვადასხვა ტიპის და კატიონმოდიფიცირებული ფორმის ცეოლიტებისა და ლიგნინური ნახშირების პირობითი ქრომატოგრაფიული პოლარობა.

მეთოდის არსი შემდეგში მდგომარეობს: აგებულია ორი სხვადასხვა ელექტრონული აღნაგობის ნივთიერებათა შეკავებითი მოცულობების ფარდობის ლოგარითმისა და ადსორბენტების პოლარობის დამოკიდებულების გრაფიკი. ასეთ ნივთიერებებზე შერჩეული იყო აზოტი და ჟანგბადი, რომელთაც ახასიათებთ კვადრუპოლური მომენტების დიდი სხვაობა.

დადგენილია, რომ ადსორბენტების პოლარობა მნიშვნელოვნად არის დამოკიდებული ადსორბენტების ტიპზე, სტრუქტურაზე და იმ კატიონის ბუნებაზე, რომლითაც მოდიფიცირებულია ადსორბენტი.

L. YA. LAPERASHVILI

## DETERMINATION OF CONDITIONAL CHROMATOGRAPHIC POLARITY OF ADSORBENTS

Summary

On the basis of studies of chromatographic properties of different cation exchange forms and types of zeolites and lignin coals the possibility of clas-

sification of adsorbents by their conditional chromatographic polarity has been shown using the method of Rorshnaider.

The method consists in plotting the dependence of the logarithm of the ratio of retention volumes of two substances with different electron structure of molecules on conditional chromatographic polarity of adsorbents.

Oxygen and nitrogen differing by a considerable quadrupole moment were taken as such substances.

It has been found that polarity by adsorbents depends to a great extent on the type, structure and cation modification of adsorbents.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Rorshnaider L. Z. *Analyt. chem.* 170, 256 (1959).
2. Neddenriep R. I. *J. Colloid Interface Sci.*, 28, 302 (1968).
3. Андроникашвили Т. Г., Банах О. С., Цицишвили Г. В. *Изв. АН ГССР, сер. хим.*, 1, 161 (1975).
4. Лаперашвили Л. Я. Кандидатская диссертация, Тбилиси, ГПИ, 1975.
5. Осипова Н. А. Кандидатская диссертация, Тбилиси, ТГУ, 1978.
6. Цицишвили Г. В., Чумбуридзе Т. А., Андроникашвили Т. Г. *Сообщ. АН ГССР*, 80, 2, 370 (1975).
7. Ворожбитова Л. Н., Плаченнов Т. Г. *ЖПХ*, 41, 11, 2456 (1968).
8. Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г., Лаперашвили Л. Я., Банах О. С. *Изв. АН ГССР, сер. хим.*, 4, 1, 85, (1978).
9. Никитин Ю. С., Тезисы докладов «Физико-химическое и препаративное применение хроматографии», Рига, изд. «Зиватне», 7, 1976.
10. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита, М., «Мир», 157, 1976.



УДК 543.544

Л. В. СТРИЛЬЧУК, О. С. БАНАХ, Т. Г. АНДРОНИКАШВИЛИ

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГАЗА-НОСИТЕЛЯ АЗОТА ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ АРГОНА И КИСЛОРОДА НА ЦЕОЛИТАХ ТИПА Y

Разделение и анализ инертных газов в смеси с другими низкокипящими газами является одной из актуальных задач газовой промышленности.

Особенно большой практический интерес представляет разделение смеси  $Ar-O_2$  на молекулярных ситах. Обычно ее разделяют при охлаждении [1, 2] хроматографической колонки. При комнатной температуре разделение аргона и кислорода также возможно на сравнительно длинных колонках (до 9—10 м), заполненных активированными цеолитами типа 5A [3, 4]. Уменьшение зернения цеолита 5A до размера кристаллов 315—400 мк позволяет применить для этой цели более короткие колонки длиной около 5 м [5]. Характер разделения газовых смесей на цеолитных адсорбентах существенно зависит не только от типа цеолита и температуры хроматографической колонки, но также от вида обменных катионов, степени ионообмена [6], природы газа-носителя и других факторов. Для разделения трудноразделяемой аргон-кислородной смеси нами предпринята попытка использовать азот в качестве газа-носителя, так как его теплопроводность [7] при комнатной (и выше) температуре является промежуточной величиной между теплопроводностями аргона и кислорода, увеличение температуры выше нормальной (273К) сопровождается возрастанием разности коэффициентов теплопроводностей кислорода, аргона и азота. Последняя оказывает благоприятное влияние на рост чувствительности детектирования этих компонентов по их теплопроводности. Одновременно следует ожидать более низкой чувствительности определения кислорода и более высокой для аргона, так как для аргона и азота разность коэффициентов теплопроводности значительно превышает аналогичную разность для пары кислород-азот.

С другой стороны необходимо учитывать тот факт, что повышение температуры колонки отрицательно сказывается на характере разделения смеси аргон-кислород. Оптимальное сочетание этих факторов позволяет осуществить разделение этой смеси и детектирование элюированных из колонки компонентов при температуре, близкой к комнатной.

Нами исследовалось разделение смеси аргон — кислород на цеолите типа Y, а также образцах с низким замещением натрия на катионы рубидия (замещение натрия на рубидий в цеолите в среднем составляет 8%).

Для изучения разделительных свойств этих цеолитов из них были приготовлены гранулы с величиной зерен 0,5—0,25 мм без добавления связующего. Последние загружались в хроматографическую колонку

с длиной 1 м и внутренним диаметром 3 мм, которая помещалась в сосуд Дьюара для поддержания постоянной температуры (0, 20 и 40°C). В колонку, подсоединенную в газовую линию хроматографа «Цвет-4», подавался газ-носитель азот со скоростью 50 мл/мин. Вводилась шприцем анализируемая проба, после разделения которой проводилась идентификация каждого компонента по его теплопроводности и времени элюирования.

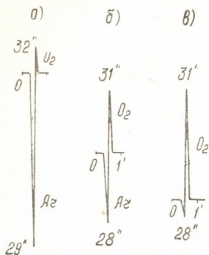


Рис. 1. Влияние соотношения  $Ar:O_2$  в пробе на разделение смеси аргона с кислородом на цеолите  $RbNaY$  при 0°C:  
а) 1:1; б) 1:3; в) 1:5

Предварительно было проверено, что время удерживания каждого компонента практически не изменяется при увеличении объема пробы в 60 раз (от 0,05 до 3,0 мл).

При использовании газа-носителя гелия на 1-метровых колонках, заполненных гранулами цеолитов  $NaY$  и  $RbNaY$ , не удалось разделить смеси аргона и кислорода, а замена гелия азотом позволила разделить  $Ar-O_2$  при температуре 0°, 20° и даже 40°C. Но повышение температуры колонки ухудшает разделение этой смеси. Использование газа-носителя азота позволяет получить пики аргона и кислорода даже тогда, когда их времена элюирования различаются всего на 2—3 сек. Это осуществимо, благодаря расположению на хроматограмме пиков  $Ar$  и  $O_2$  по обе стороны от нулевой линии (рис. 1).

На эффективность разделения аргоно-кислородной смеси определенное влияние оказывает соотношение компонентов в анализируемой пробе. При постепенном увеличении доли кислорода в смеси, начиная с примерно одинакового содержания обоих компонентов, можно получить серию хроматограмм, на которых за крупным пиком аргона следует еле заметный пик кислорода, который вначале сравнивается, а затем превосходит пик аргона (рис. 1). Наилучшее разделение на однометровой колонке достигается при соотношении  $Ar:O_2$ , равном 1:3. Следует обратить внимание на то, что пики разделяемых газов на хроматограмме будто бы расколоты по высоте: после достижения вершины наступает резкий переход нисходящей ветви аргона и появление прямолинейного фронта кислородного пика, который затем плавно возвращается на нулевую линию. Таким образом, записывается разрез по высоте общего пика  $Ar$  и  $O_2$ , обе половины которого будут распо-

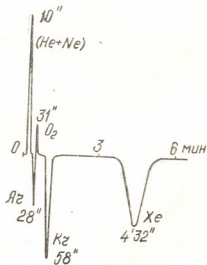


Рис. 2. Хроматограмма разделения смеси  $He-Ne-Ar-O_2-Kr-Xe$  на образце  $NaY$ . Длина колонки 1 м, температура 0°C, скорость газа-носителя азота 50 мл/мин



ложены по разные стороны от нулевой линии. Здесь наблюдается один из редко встречающихся случаев разделения, который, несомненно, представляет не только практический, но и определенный теоретический интерес.

В заключение необходимо указать, что на цеолитах типа Y при комнатной температуре легко разделяется также смесь инертных газов (рис. 2), кроме пары He—Ne, которая выходит общим пиком. При элюировании каждого компонента в отсутствии партнера время удерживания исона на 1—2 секунды превышает такую же величину для гелия. На хроматограмме пики компонентов, обладающих большей (He, Ne, O<sub>2</sub>) и меньшей (Ar, Kr, Xe) теплопроводностью, чем газ-носитель (N<sub>2</sub>), расположены по разные стороны от нулевой линии.

Таким образом, применение азота в качестве газа-носителя и цеолитов типа Y в качестве наполнителя 1-метровых хроматографических колонок позволяет разделять смесь аргона с кислородом и другими инертными газами при температурах, близких к комнатным.

Луцкий филиал Львовского ордена Ленина  
политехнического института.  
Институт физической и органической  
химии им. П. Г. Меликишвили АН СССР

Поступило 14.III.1979

ლ. სტრელჩუკი, მ. ბანახი, თ. ანდრონიკაშვილი

არგონ-ჟანგბადის დაყოფა Y ტიპის ცეოლითზე აირმატარებლად აზოტის  
გამოყენების დროს

### რ ე ზ ი მ ე

ნაჩვენებია აზოტის, როგორც ეფექტური აირმატარებლის გამოყენების შესაძლებლობა არგონ-ჟანგბადის დაყოფის შემთხვევაში. იმის გამო, რომ არგონს ახასიათებს ნაკლები, ხოლო ჟანგბადს მეტი სითბოგამტარობა, ვიდრე აზოტს, არგონ-ჟანგბადის ქრომატოგრაფიული ზონები განლაგებულია ქრომატოგრამაზე ნულოვანი ხაზის ორივე მხარეს. დეტექტორის ტემპერატურის აწევა ხელს უწყობს Ar—O<sub>2</sub>-ის განსაზღვრის მგრძობიარობის ზრდას, რაც გამოწვეულია სითბოგამტარობის კოეფიციენტების სხვაობის გაზრდით აზოტსა და თვითველ საანალიზო კომპონენტს შორის. მაგრამ ქრომატოგრაფიული სვეტის ტემპერატურის ზრდა აუარესებს აღნიშნული ნარევის დაყოფის ხარისხს. აღნიშნული ურთიერთგამომრიცხველი ფაქტორების ოპტიმალური შერჩევა შესაძლებელს ხდის Ar—O<sub>2</sub>-ის დაყოფას ოთახის ტემპერატურის ახლო ტემპერატურაზე.

მოყვანილია არგონ-ჟანგბადის დაყოფის ქრომატოგრამები ცეოლითზე (სვეტის სიგრძე 1 მ, ტემპერატურა 0°).

აღნიშნულია Ar—O<sub>2</sub> დაყოფის ხარისხის დამოკიდებულება ნარევიში შემავალი კომპონენტების ფარდობაზე, რომელიც მაქსიმალურია, როდესაც ფარდობა Ar—O<sub>2</sub> უდრის 1:3.

ნაჩვენებია, რომ NaY ცეოლითზე (0° აირმატარებელი — აზოტი) შესაძლებელია He—Ne—Ar—O<sub>2</sub>—Kr—Xe დაყოფა.

## USING NITROGEN GAS CARRIER FOR SEPARATING ARGON AND OXYGEN ON Y-TYPE ZEOLITES

### Summary

By virtue of thermoconductivity coefficients of argon, oxygen and nitrogen the possibilities of using nitrogen as effective gas—carrier for chromatographic separation of argon—oxygen mixture is shown.

Due to the fact that thermoconductivity of argon is less and of oxygen is more than that of nitrogen, the chromatographic peaks of the two first gases are found on the both sides of zero line.

This increases detection sensitivity of argon and oxygen by thermoconductivity. Increase of temperature detector causes increasing of sensibility of detection of Ar and O<sub>2</sub> at the expense of growing difference of thermoconductivity coefficients of nitrogen and each of components to be determined. However, when chromatographic column is heated the purity of separation of this mixture gets worse. The optimal combination of these two self—excepting factors makes it possible to separate the mixture Ar—O<sub>2</sub> at room—temperatures. Separation chromatograms of argon—oxygen at 0°C on 1m column filled with zeolites 0,08 Rb, NaY are given and influence of components ratio of the mixture on separation purity is shown which is maximum when the ratio Ar : O<sub>2</sub> is 1:3

Separation chromatogram of the mixture He—Na—Ar—O<sub>2</sub>—Kr—Xe on NaY zeolites at 0°C in the presence of gas—carrier of nitrogen is given.

### შივნიანბბბბბ — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Cunter R. D., Musgrave B. C. J. Gas. Chromat., 4, 162 (1966).
2. Obermiller E. L., Freedman R. W. J. Gas. Chromat., 3, 242 (1965).
3. Vizard G. S., Wynne A. Chem. Ind., 6, 196 (1959).
4. Heylman G. W. J. Gas Chromat., 3, 82 (1965).
5. Cheneau M., Farre-Rius F., Guiochon G., Jaque L., Landault C., Merle D'Aubigni J. Bull. Soc. France, 3416 (1965).
6. Цицишვილი Г. В., Лаперашვილი Л. Я., Гогитидзе Н. М., Андроникашвили Т. Г., Чумбуридзе Т. Г. Сообщения АН ГССР, 78, 2, 361 (1975).
7. Справочник химика, под ред. Никольского Б. П., Л.—М., Госнаучтехиздат. хим. лит., 1962, 1, 929.

УДК 536.7

Е. Д. ФЕСЕНКО, Н. А. ВИРЧЕНКО

### ОБОБЩЕНИЕ УРАВНЕНИЯ ТЭЙТА ДЛЯ ЖИДКОСТИ

Принтегрировав дифференциальное уравнение Тэйта [1], описывающее объемное состояние жидкости, твердых тел, сжатых газов в широком интервале давления и температуры, получим следующее уравнение

$$V = V_s(T) - K \ln \left[ \frac{P + B(T)}{P_s(T) + B(T)} \right], \quad (1)$$

где

- $V$  — удельный объем вещества,
- $V_s(T)$  — удельный объем на линии насыщения,
- $P$  — давление,
- $P_s(T)$  — давление насыщения,
- $K$  — неизвестная постоянная величина,
- $B(T)$  — неизвестная функция температуры  $T$ .

Уравнение (1) исследуем для жидкого метана, бензола, аммиака, фтора, тяжелой воды. Для определения неизвестных величин  $K$  и  $B(T)$  воспользуемся экспериментальными данными этих жидкостей [2—6].

В результате мы получили следующее уравнение состояния жидкого метана, бензола, аммиака, тяжелой воды, фтора:

$$V = V_s(T) - \left[ \frac{R(T - T_{пл})}{P_{им}^*} \ln \left| \frac{\left[ P - P_{кр} \frac{T}{T_{кр}} e^{\left(1 - \frac{T}{T_{кр}}\right)} \right] \left[ \frac{P}{P_{кр}} + \frac{T}{T_{кр}} \right]}{\left[ P_s(T) - P_{кр} \frac{T}{T_{кр}} e^{\left(1 - \frac{T}{T_{кр}}\right)} \right] \left[ \frac{P_s(T)}{P_{кр}} + \frac{T}{T_{кр}} \right]} \right| \right], \quad (2)$$

где  $P_{им}^* = P_{кр}^2$ ,

- $T_{кр}$  — критическая температура,
- $T_{пл}$  — температура плавления,
- $P_{кр}$  — критическое давление,
- $R$  — газовая постоянная (удельная).

$V = V(T, P)$  (2) является обобщенным уравнением Тэйта.

Уравнение (2) запишем в таком виде

$$P = -\frac{1}{2T_{кр}} [TP_{кр} - T_{кр}B(T)] \pm \frac{1}{2T_{кр}} \times \\ \times \sqrt{|[TP_{кр} - T_{кр}B(T)]^2 + 4T_{кр}[TP_{кр}B(T) + \\ + (P_s(T) - B(T))(P_s(T)T_{кр} + TP_{кр}) \exp A]|}, \quad (3)$$

где

$$B(T) = P_{кр} \frac{T}{T_{кр}} e^{\left(1 - \frac{T}{T_{кр}}\right)}, \\ A = \frac{V_s(T) - V}{R(T - T_{пл})} \cdot P_{кр}^* \quad (4)$$

Исследования показали, что полученная функция  $P=P(T, V)$  (3) удовлетворяет основным термодинамическим соотношениям, характеризующим критическое состояние вещества [3], а именно

Таблица 1  
Сравнение значений удельного объема насыщенного жидкого бензола, полученных по уравнению (7), с данными работы [6].

$T, K$	$V_s$ эксп., $см^3/г$	$V_s$ расч., $см^3/г$	$\Pi, \%$ , $\Pi = \frac{V_{p-2}}{V_s} \cdot 100$
280	1.110	1.115	0.450
350	1.209	1.228	1.541
400	1.304	1.314	0.767
450	1.430	1.461	2.160
500	1.626	1.720	5.786
550	2.104	2.321	10,320

$V_{кр} = 3,2895 \text{ см}^3/г$

Таблица 2  
Сравнение значений удельного объема насыщенного жидкого фтора, полученных по уравнению (7), с данными работы [6].

$T, ^\circ K$	$V_s$ эксп., $см^3/г$	$V_s$ расч., $см^3/г$
95	0.6968	0.7286
100	0.7181	0.7393
105	0.7414	0.7747
110	0.7675	0.8060
115	0.7972	0.8444
120	0.8319	0.8922
130	0.9278	1.0304
135	1.0039	1.1374
140	1.1526	1.3068
142,5	1.3351	1,4647

$V_{кр} = 1,8692 \text{ см}^3/г$

$$\left(\frac{\partial P(T, V)}{\partial V}\right)_{T=T_{кр}, V=V_{кр}} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 P(T, V)}{\partial V^2}\right)_{T=T_{кр}, V=V_{кр}} = 0, \quad (5)$$

и, кроме того, для функции  $P(T, V)$  (3) со знаком (+) перед радикалом выполняется правило Планка-Гиббса [3]

$$\left(\frac{dP_s(T)}{dT}\right)_{T=T_{кр}} = \left(\frac{\partial P(T, V)}{\partial T}\right)_{T=T_{кр}, V=V_{кр}}$$

Согласно уравнению (2) мы получили значения удельного объема жидкого метана, бензола, аммиака, фтора, тяжелой воды и полученные результаты сравнили с данными работ [2—6]. Выполненное сравнение показало, что уравнение состояния (2) описывает экспериментальные  $P-V-T$  — данные рассматриваемых веществ с погрешностью эксперимента. И только в околоскритической области погрешность уравнения (2) увеличивается. Это, очевидно, связано с тем, что поведение вещества в околоскритической области обладает рядом физических и термодинамических особенностей [7] (табл. 5).

Таблица 3

Сравнение значений удельного объема насыщенного жидкого аммиака, полученных по уравнению (7), с данными работы [6].

$T^\circ, K$	$V_s$ эксп., $см^3/г$	$V_s$ расч., $см^3/г$	$\Pi, \%$
200	1.372	1.428	4.061
220	1.417	1.450	2.340
240	1.467	1.482	0.99
260	1.524	1.524	0.037
280	1.589	1.583	-0.389
300	1.667	1.661	-0.359
320	1.760	1.766	0.335
340	1.879	1.908	1.603
360	2.039	2.107	3.330
380	2.292	2.408	5.046
400	2.903	3.024	4.160
403,6	4,255	5.311	22.191

$$V_{кр} = 4,2553 \text{ см}^3/г, T_{кр} = 405,56^\circ K,$$

Таблица 4

Сравнение значений удельного объема насыщенного жидкого метана, полученных по уравнению (7), с данными работы [6].

$T^\circ, K$	$V_s$ эксп., $см^3/г$	$V_s$ расч., $см^3/г$	$\Pi, \%$
95	2.236	2.228	-0,35
110	2.345	2.292	-2,26
120	2.427	2,358	-2,84
130	2.521	2.449	-2,85
140	2.633	2,573	-2,27
170	3.202	3.314	+3,52
180	3.678	3.844	4,54

$$V_{кр} = 6,1728 \text{ см}^3/г$$

Уравнение состояния насыщенной жидкости представим в таком виде:

$$V_s = V_{кр} \left[ \frac{T^2}{T_{кр}^2} - \frac{T}{T_{кр}} + \frac{T_{кр}}{T} \right] \left( 1 - \sqrt[3]{1 - \frac{T}{T_{кр}}} \right), \quad (7)$$

где  $V_s$  — удельный объем жидкости на линии насыщения,  
 $V_{кр}$  — критический удельный объем.

Сравнение значений удельного объема тяжелой воды в жидком состоянии, полученных согласно уравнению (2), с соответствующими данными работы [6].

T, °K	P, бар	P <sub>s</sub> , бар (эксп.)	V <sub>s</sub> , см <sup>3</sup> /г (эксп.)	V <sub>эксп.</sub> , см <sup>3</sup> /г	V <sub>расч.</sub> , см <sup>3</sup> /г	П, %
276,96	0,1	0,00668	0,9047	0,9047	0,9047	0
283,16	140	0,01030	0,9042	0,8986	0,9037	0,569
323,16	1	0,11198	0,9127	0,9127	0,9127	0
373,16	5	0,9646	0,9403	0,9401	0,9402	0,012
423,16	225	4,653	0,9835	0,9705	0,9677	-0,287
473,16	80	15,462	1,0439	1,0382	1,0423	0,396
523,16	40	39,993	1,133	1,1340	1,1330	0,088
573,16	90	86,968	1,276	1,2710	1,2757	0,367
623,16	225	168,35	1,596	1,490	1,5402	3,370
643,16	300	214,68	2,220	1,580	2,1148	33,85
276,96	160	0,00668	0,9047	0,8977	0,9047	0,779
283,16	200	0,01030	0,9042	0,8960	0,9039	0,883
373,16	200	0,9646	0,9403	0,9313	0,9210	0,100
623,16	300	168,35	1,596	1,4140	1,5721	11,18
643,16	400	214,68	2,220	1,4610	2,0837	42,62

$$P_{кр} = 218,3 \text{ бар}, \quad T_{кр} = 644,66^\circ\text{K}, \quad R = 415,11 \frac{\text{дж}}{\text{кг}^\circ\text{K}}, \quad T_{пл} = 276,98^\circ\text{K} [7].$$

Сравнение значений удельного объема насыщенной жидкости (аммиака, метана, фтора, бензола), полученных по уравнению (7), с данными работы [6] показало, что уравнение (7) описывает исходные  $P-V-T$  — данные с погрешностью, не превышающей погрешность исходных экспериментальных данных. И только в околоскритической области погрешность увеличивается по сравнению с погрешностью эксперимента (табл. 1—4).

Из уравнения (7) получим, что в критической точке

$$\left( \frac{d^n V_s}{dT^n} \right)_{T=T_{кр}} = \infty, \quad n \geq 1.$$

Киевский политехнический институт

Поступило 27.VII.1978

ა. ზისანაძე, ნ. შიჩინაძე

ბაიბის განხორციელების განხორციელება სითხისათვის

რეზიუმე

მიღებულია თხევადი ამიაკის, მეთანის, ბენზოლის, ფტორისა და მძიმე წყლის მდგომარეობის განტოლება.

განტოლება ნივთიერების კრიტიკული პარამეტრების, ლობის ტემპერატურისა და ნივთიერების ხვედრითი გაზური მუდმივის გარდა, სხვა ემპირიულ ფუნქციებსა და კონსტანტებს არ შეიცავს. სითხის მდგომარეობის განტოლება ტეიტის განხორციელებულ განტოლებას წარმოადგენს.

მიღებული განტოლება აკმაყოფილებს ნივთიერების კრიტიკულ მდგომარეობის დამახასიათებელ ძირითად თერმოდინამიკურ თანადარობებს და პლანკ-გიბსის წესს.

E. D. FESENKO, N. A. VYRCHENKO

## GENERALIZING OF TAIT'S EQUATION FOR LIQUIDS

### Summary

Equation of state of liquid ammonia, methane benzene, fluor and heavy water is got.

The equation contains no empiric functions and constants but critical parameters of substance, melting point and specific constant of gas. The equation of state of liquid is to occur the generalized Tait's equation.

The received equation satisfies the main thermo-dynamic correlations characterizing critical state of substance, as well as Plank-Gibbs's rule.

### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Циммерман С. С. ЖФХ. 7, 1859 (1974).
2. Kumagai A., Toriumi T. XLVIII. Chem. Eng. Data, 16, 3, 293 (1971).
3. Шпильрайн Э. Э., Кессельман П. М. Основы теории теплофизических свойств веществ. М., «Энергия», 248, 1977.
4. Date K. Rev. Phys. Chem. Jap., 43, 1, (1973).
5. Кессельман П. М. и др. Труды III Всесоюзной конференции по теплофизике. Теплофизические свойства газов. М., «Наука», 70, 1970.
6. Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей, М., 708, 1963.
7. Павлов П. Г., Носков А. А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. Л., «Химия», 624, 1970.

УДК 541.135.2

Т. И. ЛЕЖАВА, К. Г. МЕЛАДЗЕ

## ВЛИЯНИЕ КАТИОНОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ МЕДИ

Влиянию катионов различных металлов на механизм процесса электроосаждения меди посвящен ряд публикаций [1—7].

Исследовано [2] влияние посторонних катионов на потенциал выделения меди путем снятия кривых потенциал — время в режиме очень малых плотностей тока  $\sim 10^{-2}$  мА/см<sup>2</sup>. Значение стабильного потенциала выделения меди в случае добавок  $K_2SO_4$  и  $MgSO_4$  сдвигалось в положительную сторону, а в случае добавок  $BeSO_4$ ,  $Li_2SO_4$  и  $Na_2SO_4$  — в отрицательную. По мнению автора, влияние катионов на потенциал выделения меди связано с соотношением величин энергий десорбции катионов и молекул воды. Учитывая значение потенциала нулевого заряда меди ( $-0,01$  В) [8], вряд ли можно говорить о конкуренции катионов добавки с молекулами воды в процессах адсорбции в области потенциалов примерно на 0,3 В положительнее (область катодного выделения меди) потенциала нулевого заряда меди. Наиболее систематическое исследование влияния добавок катионов щелочных металлов на процесс электроосаждения меди из сульфатных растворов принадлежит авторам работ [3—7], которые нашли, что ионы  $Li^+$  и  $Na^+$  при определенных условиях увеличивают скорость процесса, а ионы  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$  во всех случаях только уменьшают ее. Увеличение скорости процесса электроосаждения в случае ионов лития и натрия авторы объяснили уменьшением степени гидратации ионов меди под влиянием ионов добавки. Объяснение увеличения перенапряжения при электроосаждении меди в присутствии некоторых катионов, основанное на представлениях об их адсорбции [7], было подвергнуто критике в [9].

Из вышеизложенного видны противоречия между данными различных авторов и как следствие из этого — отсутствие единого мнения по вопросу механизма влияния посторонних катионов на процесс электроосаждения меди.

В данной работе приводятся результаты исследования влияния ионов  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$  на величину перенапряжения (с полным вычетом омического падения напряжения) при электроосаждении меди из неподкисленных ( $pH \sim 3,90$ ) и подкисленных ( $pH \sim 1,75$ ) сульфатных растворов.

Растворы готовились из перекристаллизованных солей марки «ЧДА» на бидистилляте. Опыты проводились в растворах 0,1 М сульфата меди с добавками сульфатов щелочных металлов 0,15 М/л и 0,3 М/л. Поскольку кажущаяся природа деполяризующего влияния кислоты на процесс электроосаждения меди нами уже была выявлена [10], выбор концентраций растворов в данном исследовании был продиктован тем, что авторы [3—7] наблюдали наибольший эффект деполяризации именно при этих концентрациях.



Исследования проводились в двухэлектродной ячейке в атмосфере воздуха. Контрольные опыты, проведенные в инертной атмосфере, показали независимость данных от степени обескислороживания. Рабочим электродом служил торец платиновой проволоки ( $d=2$  мм), который перед опытом покрывался медью.

Перенапряжение на исследуемом электроде измерялось относительно вспомогательного электрода из одноименного металла, на несколько порядков превосходящего по площади исследуемый электрод. Измеренная таким образом разность потенциалов благодаря неполяризуемости вспомогательного электрода включала в себя лишь величины катодного перенапряжения и омического падения напряжения. Для нахождения величины перенапряжения величина омического падения напряжения в растворе вычиталась из измеренной величины разности потенциалов по методике, описанной в [10]. Разброс от средних значений перенапряжения (из пяти измерений) не превышал  $\pm 5\%$ . Результаты исследований приведены на рис. 1 и 2. При максимально-возможном учете омического падения напряжения в растворе, исследуемые катионы щелочных металлов приводят только к увеличению перенапряжения как в неподкисленном, так и в подкисленном растворах. При использовании капилляра Луггина, который не позволяет полностью устранить омическое падение напряжения в растворе, был получен результат сходный с [3—7]. Это указывает на то, что эффект снижения поляризации в присутствии некоторых катионов, описанный в работах [3—7], является кажущимся и объясняется неполным исключением омического падения напряжения из общей величины перенапряжения.

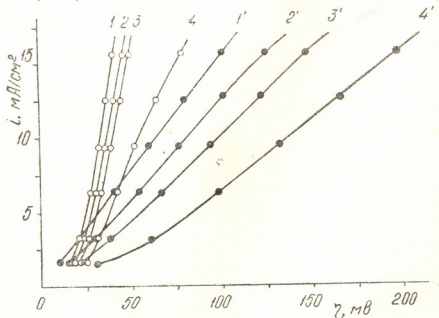


Рис. 1. Катодные поляризационные кривые электроосаждения меди из растворов  $0,1$  М  $\text{CuSO}_4$  (кр. 1—1') и  $0,1$  М  $\text{CuSO}_4 + 0,3$  М  $\text{Me}_2\text{SO}_4$  (кр. 2—4 и 2'—4')  
 2—2' —  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ . 3—3' —  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . 4—4' —  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .  
 ○ — pH 3,90, ● — pH 1,75.  $t = 20^\circ\text{C}$

Согласно рисунку 1, катионы лития и натрия в неподкисленных растворах весьма незначительно влияют на величину перенапряжения. В подкисленных растворах сернистой меди (pH  $\sim 1,75$ ), где абсо-

лутные величины перенапряжения значительно выше\*, чем в неподкисленных, эффект увеличения перенапряжения, вызванный катионами добавки, выражен сильнее (рис. 1). По степени влияния на величину перенапряжения катионы располагаются в ряд:  $Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$ .

Одной из вероятных причин влияния катионов щелочных металлов на величину перенапряжения при электровосстановлении меди можно считать возрастание концентрационного перенапряжения из-за снижения миграционного тока по ионам меди. Но в таком случае, исходя из величин предельных токов (табл.), при переходе от раствора без добавок к раствору с добавкой лития, должно наблюдаться более сильное увеличение перенапряжения, чем при переходе от лития к натрию, а также от натрия к калию, что на самом деле не имеет места. Кроме того, влияние катионов должно проявиться более сильно в нейтральных растворах, так как введение постороннего электролита в этом случае вызывает более резкое снижение предельного тока. В действительности же наблюдается обратная картина. Хотя ролью миграционного тока нельзя полностью пренебречь, вышеприведенные данные показывают, что она не может быть главной причиной увеличения перенапряжения в кинетической области поляризационной кривой.

Таблица

Предельные плотности тока (mA/cm<sup>2</sup>) электроосаждения меди в 1M CuSO<sub>4</sub> в присутствии добавок сульфатов щелочных металлов (0,15 M/l)

рН	Без добавок	В присутствии добавок				
		Cs <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>
3,90	0,62	0,42	0,39	0,36	0,33	0,30
1,75	0,53	0,45	0,43	0,40	0,36	0,32

Другой причиной могло бы служить изменение активности ионов меди в присутствии добавок. Однако данные по измерению равновесных потенциалов показывают, что оно не имеет первостепенного значения.

Наиболее вероятной причиной увеличения перенапряжения процесса электроосаждения меди в присутствии катионов щелочных металлов следует считать уменьшение вероятности попадания ионов меди в поле двойного электрического слоя благодаря конкуренции посторонних катионов. При этом уменьшение радиуса гидратированного иона добавки в ряду  $Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$  должно выразиться в увеличении перенапряжения в том же ряду, что в действительности наблюдается в кислых растворах. Более сильная зависимость величины перенапряжения от радиуса катионов щелочных металлов в подкисленном растворе по сравнению с неподкисленным, по-видимому, связана с природой заряжающегося иона меди.

В [11—13] было показано, что в неподкисленном растворе сернокислой меди часть ионов находится в гидролизованном состоянии в виде  $CuOH^+$ . Известно, что частично гидролизованные ионы имеют меньший заряд и менее гидратированы. Учитывая то, что поверхность меди заряжена положительно, это должно способствовать большей вероятности попадания ионов меди в поле двойного слоя в случае неподкисленного раствора по сравнению с подкисленным. Наличие  $OH^-$  в составе гидроксокомплекса может позволить иону приблизиться на

\* Объяснение противоположной зависимости, наблюдаемой при весьма низких плотностях тока, дано в [1].

более короткое расстояние к поверхности, а с учетом знака заряда поверхности меди даже вызвать его адсорбцию.

При таких обстоятельствах посторонние катионы в меньшей степени должны конкурировать с ионами меди в вероятности их попадания в поле двойного слоя и, следовательно, слабее влиять на величину перенапряжения в неподкисленном растворе по сравнению с подкисленным раствором, что и наблюдается в действительности.

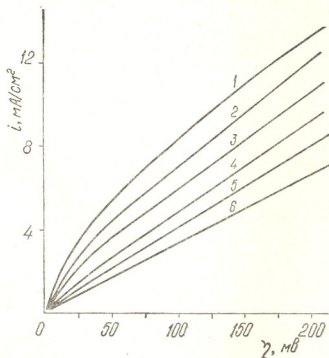


Рис. 2. Катодные гальванодинамические поляризационные кривые электроосаждения меди из растворов 0,1 М  $\text{CuSO}_4$  (кр. 1) и 0,1 М  $\text{CuSO}_4 + 0,15$  М  $\text{Me}_2\text{SO}_4$  (кр. 2—6), 2— $\text{Li}_2\text{SO}_4$ , 3— $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 4— $\text{K}_2\text{SO}_4$ , 5— $\text{Rb}_2\text{SO}_4$ , 6— $\text{Cs}_2\text{SO}_4$ . рН 1,75.  $t = 20^\circ\text{C}$ .

Катионы щелочных металлов при подкислении раствора существенных изменений не претерпевают, а поскольку их заряд и радиус гораздо меньше, чем аква-иона меди (II), им легче попасть в двойной электрический слой, что в конечном счете должно выразиться в более резком возрастании величины перенапряжения.

Полученные данные по влиянию катионов щелочных металлов на процесс электроосаждения меди и их интерпретация находятся в согласии с ранее опубликованной работой, в которой показано влияние гидролизующего и негидролизующегося катионов ( $\text{Zn}^{++}$ ,  $\text{Ba}^{++}$ ) на перенапряжение электроосаждения меди в неподкисленных и подкисленных растворах перхлората меди [11].



რეზიუმე

შესწავლილია ტუტე ლიტონების სულფატების გავლენა 0,1 მოლ.  $\text{CuSO}_4$ -ის წყალხსნარებიდან სპილენძის გამოლქვის პროცესზე. დადგენილია, რომ მათი ხსნარში შეტანა (0,15—0,3 მოლი/ლ) იწვევს კათოდური პოლარიზაციის გაზრდას. ეს ეფექტი უფრო მკვეთრად არის გამოხატული შემჟავებულ ( $\text{pH} \sim 1,75$ ) ხსნარებში. კათოდურ პოლარიზაციაზე ტუტე ლიტონთა კათიონების გავლენა იზრდება აღნიშნული კათიონების ბუნებრივ რიგში:



ელექტროგამოლქვის ზღვრული დენების და სპილენძის წონასწორული პოტენციალების გაზომვის საფუძველზე ნაჩვენებია, რომ კათოდური პოლარიზაციის გაზრდის ეფექტი ტუტე ლიტონთა სულფატების ხსნარში შეტანისას მთლიანად ვერ აიხსნება კონცენტრაციული პოლარიზაციისა და იონთა აქტივობის ცვლილების წარჩხვზე. სპილენძის ნულოვან მუხტის პოტენციალის სიდიდისა და გამოდინარე უსაფუძვლოა აგრეთვე მტკიცება ტუტე ლიტონების კათიონების აღსორბციის შესახებ. ყველაზე უკეთ შემოაღნიშნული ეფექტი აიხსნება კონკურენციით სპილენძის იონებსა და ტუტე ლიტონების კათიონებს შორის ორმაგ ელექტრულ შრეში მოხვედრისათვის. ვინაიდან სპილენძის ზედაპირი დამუხტულია დადებითად, ერთმუხტიანი ტუტე ლიტონების კათიონების ორმაგ ელექტრულ შრეში მოხვედრის ალბათობა უფრო მეტია, ვიდრე ორმუხტიან სპილენძის აქვაციონებისა.

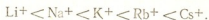
შეუმჟავებულ ხსნარებში სპილენძის ელექტროგამოლქვა უპირატესად მიმდინარეობს აღსორბირებული ერთმუხტიანი ჰიდროქსოიონების ( $\text{CuOH}^+$ ) განმუხტვის შედეგად. ამის გამო ტუტე ლიტონების კათიონების გავლენა შეუმჟავებულ ხსნარში უმნიშვნელოა.

T. I. LEZHAVA, K. G. MELADZE

## INFLUENCE OF ALKALINE METAL CATIONS ON THE OVER VOLTAGE AT COPPER ELECTRODEPOSITION

### Summary

The influence of alkaline metal sulphates on the process of copper electro-deposition in 0,1 M solution of  $\text{CuSO}_4$  has been studied. It was found that their addition to the solution (in the amount of 0,15—0,3M/l) causes an increase of the cathode polarization. This effect is strongly pronounced in acidified solutions. The influence of cations of alkaline metals increases in their natural series.



It is shown on the basis of the measurements of the limiting currents and the equilibrium potentials of copper that the effect of an increase of

cathode polarization when alkaline metal sulphates are added to the solution cannot be completely explained by a change of the value of concentration polarization and activity of copper ions. The explanation of the increase of the over voltage in the presence of foreign cations by their adsorption on the surface is also rejected.

The above mentioned effect is best explained by the competition between copper ions and alkaline metal cations for their penetration into the double electric layer. Since the copper surface is charged positively the probability of penetration of single-charged alkaline metal cations is greater as compared to that of double charged aqua-ions of copper. Copper electro-deposition in non-acidified solutions proceeds predominantly as a result of a discharge of adsorbed single-charged hydroxoions ( $\text{CuOH}^+$ ), and as a result the influence of alkaline metal cations in non-acidified solution is negligible.

#### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Макарьева П. С. ЖФХ, 28, 1922 (1954).
  2. Михайлов В. В. ЖФХ, 23, 1067 (1954).
  3. Горбачев С. В., Васенин Р. М. ЖФХ, 28, 135 (1954).
  4. Горбачев С. В., Васенин Р. М. ЖФХ, 28, 1795 (1954).
  5. Васенин Р. М., Горбачев С. В. ЖФХ, 28, 1922 (1954).
  6. Горбачев С. В., Васенин Р. М. ЖФХ, 28, 1928 (1954).
  7. Васенин Р. М., Горбачев С. В. ЖФХ, 28, 2156 (1954).
  8. Новосельский И. М., Коневских Н. И., Егоров Л. Я. Электрохимия, 8, 1480 (1972).
  9. Николаева Н. В., Дамаскин Б. Б. ЖФХ, 30, 1676 (1956).
  10. Лежава Т. И., Цанава Б. В. Сб. Электрохимия марганца, т. IV, «Мецნიერება», Тбилиси, 217, 1969.
  11. Лежава Т. И., Меладзе К. Г. Сообщения АН ГССР, 76, 1, 101 (1974).
  12. Лежава Т. И., Дашниани Н. Ф., Меладзе К. Г. Изв. АН ГССР, сер. хим., 2, 157, (1976).
  13. Лежава Т. И., Меладзе К. Г. Электрохимия, 14, 1651 (1978).
-



## ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 546.27

О. М. МДИВНИШВИЛИ, Л. В. МАХАРАДЗЕ, Л. Я. УРИДИЯ,  
М. С. МЕРАБИШВИЛИ, Б. И. ГОГУАДЗЕ, Л. К. ДЖОХАДЗЕ

### ОЧИСТКА ЛАКТАМНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВА СИНТЕТИЧЕСКОГО ВОЛОКНА ПРИРОДНЫМИ СОРБЕНТАМИ

До последнего времени для очистки газообразных выбросов и сточных вод используются в основном дорогостоящие углеродистые сорбенты, ионообменные смолы и синтетические цеолиты. В последние годы опубликован ряд работ [1—8], в которых показана перспективность применения для этих целей природных минеральных сорбентов и их модифицированных форм.

В статье приводятся результаты сравнительного изучения сорбционных свойств природных сорбентов (глины, цеолиты, диатомиты) в процессах очистки промывных вод отделочно-сушильного цеха и лактамных растворов отдела деполимеризации регенерационного цеха Руставского завода химического волокна.

В процессе производства волокна последнее подвергается обработке замасливателями с целью придания ему определенных физико-механических свойств. Кроме того, в процессе формирования нити на прядильной машине образуются низкомолекулярные соединения (НМС) в количествах до 3,5%. После вытягивания волокна происходит отделка (промывка) нити с целью удаления с нее НМС (до 0,8%) и замасливателя (до 0,5%).

В промывных водах образуется смесь замасливателя и НМС, которая после дополнительного разбавления спускается в сточные воды.

Нами изучалась возможность очистки промывных вод отделочно-сушильного цеха минеральными сорбентами с целью использования воды в оборотном цикле для технических или технологических целей.

В первом случае допустима менее глубокая очистка оборотной воды от жира.

В работе использованы следующие минеральные сорбенты: бентонитовая глина Цихис-Убанского месторождения, диатомит Кисатибского месторождения и клиноптилолит Дзегвского месторождения ГССР. С целью повышения их адсорбционных свойств природные образцы подвергались различным способам химической и термической активации. Химический состав исходных и модифицированных сорбентов приведен в таблице 1.

Для определения лактама и жира были приготовлены эталонные растворы. Эталонный раствор лактама готовился растворением кристаллического лактама в воде. В качестве жира был использован 86% безводный замасливатель (БВ).

Определение высоких концентраций лактама и жира проводилось рефрактометрическим методом, а для определения малых концентраций был использован фотоколориметрический метод.

Колориметрическое определение лактама проводилось по методике [9, 10], которая основана на разложении амидов кислот с выделением их с гидроксиламином.



Таблица 1

Химический состав природных и модифицированных минеральных сорбентов

Наименование сорбента	Вла-га, %	n.n.n.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
Бентонит Цихис—Убани природный	10,1	6,9	55,1	17,0	2,8	4,1	2,1	1,2	0,7
„, обраб. р—ром H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	9,2	6,0	71,0	9,0	1,6	0,6	1,8	0,3	0,5
„, обраб. р—ром Ca(OH) <sub>2</sub>	8,4	5,7	47,2	14,2	2,4	20,3	0,2	1,0	0,6
Клиноптилолит Дзегви природный	5,7	9,1	62,0	14,0	2,1	3,2	1,7	2,0	0,2
„, обраб. р—ром Ca(OH) <sub>2</sub>	4,6	8,1	58,1	12,2	1,5	12,5	1,6	1,0	0,3
Диатомит Кисатиби природный	3,2	3,5	88,5	1,9	0,6	0,8	0,7	0,4	0,3
„, обраб. при 1000°C	0,2	0,5	93,3	2,3	0,8	1,0	0,8	0,5	0,4
„, обраб. р—ром Ca(OH) <sub>2</sub>	4,3	16,8	53,8	0,6	0,5	22,9	0,6	0,3	0,2
Кимсит	0,05	0,6	92,3	2,1	0,6	0,9	0,6	2,6	0,3

При адсорбции жира из лактамо-жировой эмульсии, лактамовая вода в количестве 250 мл нагревалась до 95°C и в нее для разрушения эмульсии добавлялось 1,5 мл раствора 50%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Через 10 минут в горячий раствор вносился адсорбент в количестве 1% от веса лактамовой воды. Суспензия перемешивалась и после охлаждения серная кислота нейтрализовалась окисью кальция (0,6 г), фильтровалась через фильтр из байлона и импортного диатомитового фильтрующего порошка фирмы «Винкельман Минерария» (Италия), и в фильтрате определялось количество лактама и жира после адсорбции. Эталонные растворы готовились в тех же условиях.

Таблица 2

Результаты очистки промывной воды отделочно-сушильного цеха природными и модифицированными сорбентами

Наименование образца	лактам, %	жир, %	время контакта, час
I. Без разложения эмульсии			
Лактамина вода (исходн.)	0,5—1	0,72	—
Асканглина, обраб. р—ром Ca(OH) <sub>2</sub>	0,25	0,03	2
Клиноптилолит, обраб. р—ром Ca(OH) <sub>2</sub>	0,25	0,05	2
Клиноптилолит, обраб. р—ром Ca(OH) <sub>2</sub>	0,25	0,016	5
II. С разложением эмульсии			
Клиноптилолит природный	0,2	0,0010	
Клиноптилолит, обраб. р—ром Ca(OH) <sub>2</sub>	0,2	0,00034	
Асканглина природная	0,2	0,0005	
Асканглина, обраб. р—ром Ca(OH) <sub>2</sub>	0,2	0,0025	
Диатомит природный	0,2	0,0006	
Диатомит обожженный	0,2	0,0012	

Примечание. Во всех опытах раствор после адсорбции профильтрован через импортный фильтрующий порошок.

Учитывая, что на практике в отделочно-сушильном цехе завода разложение эмульсии кислотой не производится, так как при обра-  
сывании этих вод в этом нет необходимости, нами были восстановлены  
также опыты, в которых промывная вода отделочно-сушильного цеха с  
содержанием лактама и жира 0,5—1% не подвергалась обработке кис-  
лотой. Очистка проводилась контактным способом при температуре  
70°C (время контакта — 2—5 часов). Результаты приведены в табли-  
це 2.

Как видно из таблицы 2, адсорбция жира из промывной воды  
отделочно-сушильного цеха без предварительного разложения эмуль-  
сии недостаточно эффективна. После разложения эмульсии жир прак-  
тически полностью (99,6%) удаляется из раствора при использовании  
адсорбентов, обработанных насыщенным раствором извести. Условия  
предварительной обработки эмульсии не влияют на адсорбцию лакта-  
тама, концентрация которого снижается в 2—3 раза.

В другом случае, при полиамидировании капролактама полимер  
содержит НМС от 9 до 11%. После промывки промывные воды с со-  
держанием НМС от 4,5 до 6% направляются в регенерационный цех  
для извлечения лактама путем выпаривания раствора. Образовавшийся  
конденсат содержит лактам ниже санитарной нормы и сливается в  
сток.

Одновременно в регенерационном цехе в отделе деполимеризации  
производится расщепление твердых отходов полимера до лактама. Ра-  
створ после расщепления с содержанием лактама до 40% и жира от  
0,1 до 3,5% подвергается очистке от примеси жира и других компо-  
нентов.

В настоящее время на Руставском заводе химического волокна  
очистка лактамных растворов от жира в отделе деполимеризации ре-  
генерационного цеха осуществляется адсорбционным способом с ис-  
пользованием в качестве адсорбента активированного угля с после-  
дующей фильтрацией воды с угольным порошком через импортный  
диатомитовый фильтрующий материал. В связи с этим, нами были про-  
ведены сравнительные опыты, в которых вместо активированного угля  
были использованы модифицированные минеральные адсорбенты, а  
вместо импортруемого диатомитового фильтрующего порошка — диа-  
томитовый фильтрующий порошок Кисатибского месторождения. Ре-  
зультаты этих опытов приводятся в таблице 3. Условия опытов были  
такими же, какие приняты на заводе (температура — 70°C, время кон-  
такта — 8 часов, количество адсорбента — 1%, Т:Ж = 1:100). Очистка  
раствора адсорбентом производилась без предварительного разру-  
шения эмульсии кислотой. Как видно из таблицы 3, с увеличением  
времени контактирования адсорбция жира резко увеличивается. Ми-  
неральные адсорбенты, хотя и не очищают раствор от жира полностью,  
однако, снижают его содержание до концентрации, которая остается  
после очистки раствора тем же количеством активированного уголь-  
ного порошка (12 мг/л). Уменьшение навески адсорбента (до 0,5%)  
приводит к ухудшению результатов. Из таблицы видно, что степень  
очистки от жира более высока в случае применения активированной  
асканглины, однако, при этом наблюдается значительная адсорбция  
лактамта. Таким образом, более удовлетворительными надо считать  
результаты, полученные при использовании активированного клино-  
птилолита. Использование фильтрующего порошка на основе диато-  
митов Кисатибского месторождения ГССР дало идентичные резуль-  
таты с теми, которые были получены при использовании импортного  
фильтрующего порошка. Это говорит о возможности замены на Рус-  
тавском заводе химического волокна импортных фильтрующих мате-  
риалов отечественными.



Необходимо учитывать, что в процессе очистки промывных вод адсорбентом и последующей фильтрации через слой фильтрующего материала последний также проявляет определенную адсорбционную способность. Поэтому представляло интерес сравнить адсорбционную

Таблица 3

Результаты очистки лактамных растворов после дегполимеризации от жира активированным углем и минеральными сорбентами

Наименование образца	Лактам, %	Жир, %	Кол-во адсорбента к объему раствора, %	Время контакта, час
Лактамная вода	43,5	100,0		
Асканглина, обраб. р-ром $\text{Ca}(\text{OH})_2$	39,0	93,0	1,0	0,25
Асканглина, обраб. р-ром $\text{Ca}(\text{OH})_2$	30,0	30,0	1,0	4,5
Асканглина, обраб. р-ром $\text{Ca}(\text{OH})_2$	—	35,0	0,5	8
Асканглина, обраб. р-ром $\text{Ca}(\text{OH})_2$	—	8,7	1,0	8
Клиноптилолит природный	42,0	100,0	1,0	4,5
Клиноптилолит, обраб. р-ром $\text{Ca}(\text{OH})_2$	43,5	100,0	1,0	0,25
Клиноптилолит, обраб. р-ром $\text{Ca}(\text{OH})_2$	43,5	30,0	1,0	4,5
Клиноптилолит, обраб. р-ром $\text{Ca}(\text{OH})_2$	—	40,0	0,5	8
Клиноптилолит, обраб. р-ром $\text{Ca}(\text{OH})_2$	—	11,5	1,0	8
Активированный уголь	42,0	12,0	1,0	8

способность итальянского фильтрующего материала с другими марками фильтрующих порошков и некоторыми из рассмотренных выше адсорбентов. После стадии адсорбции раствор во всех случаях фильтровался через слой импортного фильтрующего порошка. Результаты этих опытов приведены в таблице 4.

Таблица 4

Адсорбционная способность фильтрующих порошков различных марок при очистке лактамных вод с различной концентрацией лактама и жира

Наименование образца	Лактамная вода лактан—10 %, жир—2 %		Лактамная вода лактан—39,5 %, жир—3,5 %	
	лактан, %	жир, %	лактан, %	жир, %
Декалит — 4200	10,0	2,0	39,0	3,5
Кенит	10,0	2,0	39,0	3,5
Лапландский ДФП	10,0	1,8	35,5	3,0
Итальянский ДФП	10,0	1,8	35,5	2,9
Кимсит	10,0	нет	38,8	0,0005
Перлит	10,0	2,0	35,0	3,5
Асканглина, обраб. р-ром $\text{H}_2\text{SO}_4$ зав.	10,0	нет	33,0	0,0002
Асканглина, обраб. р-ром $\text{Ca}(\text{OH})_2$	9,5	нет	39,5	0,03
Клиноптилолит, обраб. р-ром $\text{Ca}(\text{OH})_2$	9,0	нет	38,5	0,05
Диатомит обожженный	9,3	нет	39,0	0,04

Примечание. Опыты проводились с разложением эмульсии.

Как видно из таблицы 4, все образцы фильтрующих материалов за исключением «Кимсита», представляющего собой модифицированный диатомит Кисатибского месторождения, обладают слабой адсорбционной способностью и не могут быть использованы для очистки лактамных вод без добавления в раствор соответствующих адсорбентов.

Таким образом, сравнительное изучение минеральных сорбентов в процессе очистки вод производства химического волокна показывает, что наиболее эффективные результаты могут быть достигнуты при использовании в качестве адсорбента клиноптилолита, обработанного насыщенным раствором извести.

При низких содержаниях лактама и жира (1%) в промывных водах отделочно-сушильного цеха концентрацию жира с разложением эмульсии удается снизить до 0,0003%, а лактама — до 0,2%.

Полученные результаты указывают на возможность использования модифицированного клиноптилолита вместо угольного адсорбента при очистке деполимеризованных растворов регенерационного цеха от жира и других красящих компонентов, а также замены импортного фильтрующего порошка фильтрующим порошком на основе диатомитов Кисатибского месторождения.

Кавказский институт минерального сырья  
Руставский завод химического волокна

Поступило 18.V.1979

ო. მდივნისვილი ლ. მახარაძე, ლ. ურიდია, მ. მერაბიშვილი, ბ. გოგუაძე,  
ლ. ჯოხაძე

მინერალური სორბენტებით ლაქტამიანი წყლების გაწმენდა სინთეზურ  
ბოჭკოს წარმოებაში

რ ე ზ ი მ ე

შესწავლილია ბუნებრივი სორბენტების — ბენტონიტური თიხის, კლინოპტილოლითის, დიატომიტისა და მათი მოდიფიცირებული ფორმების სორბციული თვისებები რუსთავის ქიმიური ბოჭკოს ქარხნის გამრეცხ-საშრობი საამქროს წარეცხი წყლების და სარეგენერაციო საამქროს დეპოლიმერიზებული ხსნარების გაწმენდის პროცესში.

ნაჩვენებია სარეგენერაციო საამქროში დეპოლიმერიზებული ხსნარების გასუფთავებისას ნახშირის აღსორბენტის შეცვლის პერსპექტიულობა ასკანის საბადოს ბენტონიტური თიხისა და ქვევის კლინოპტილოლითის მოდიფიცირებული ფორმებით. ნაჩვენებია აგრეთვე იმპორტული საფილტრე ფხვნილის შეცვლის შესაძლებლობა სამამულო ქისათიხის საბადოს დიატომიტის საფილტრე ფხვნილით.

O. M. MDIVNISHVILI, L. V. MAKHARADZE, L. YA. URIDIYA,  
M. S. MERABISHVILI, B. I. GOGUADZE, L. K. JOKHADZE

## PURIFICATION OF LACTAM WATERS AT THE MANUFACTURING OF SYNTHETIC FIBRE BY NATURAL SORBENTS

### Summary

The results of the comparative studies of sorption properties of natural sorbents-bentonite clay, clinoptilolite and diatomite and also their mo-

dified samples in the process of purification of washing waters in finishing-drying workshop and lactam solutions in depolymerization department in the regeneration workshop of the Rustavi plant for production of synthetic fibre are considered. It is found that bentonite clay and clinoptilolite modified by calcium hydroxide show highest sorption capacity with respect to lubricating agent (BV) when its content in lactam solution reaches 1—3%. The lubricating agent concentration decreases to 0,00025—0,0003.

The prospects of coal adsorbent replacement by modified bentonite clay from the Ascanskoe deposit and by clinoptilolite from the Dzegvi deposit at purification of depolymerized solutions in the regeneration workshop as well as the replacement of the imported filtering powder by diatomite filtering powder from the Kisatibski deposit are shown.

#### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Цицишвили Г. В. Сб. Клиноптилолит. Труды симпозиума по вопросам исследования и применения клиноптилолита, Тбилиси, изд. «Мецნიერება», 12, 1977.
2. Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники, М., изд. «Химия», 397, 1976.
3. Пигузова Л. И. Высококремнеземные цеолиты и их применение в нефтепереработке и нефтехимии, М., 5—9, 11—13, 1974.
4. Саркисян М. А., Закарян Р. А. Изв. АН Арм. ССР, сер. техн., 12, 59 (1959).
5. Царев А. Н., Пономарев М. А., Дронова Н. И., Сучков А. И., Остапенко П. Е. Ж. Обогащение руд, 2, (104), 8 (1973).
6. Rebhum M., Sprenger H., Saliternik Ch. J. Tappi, 50, 12, 62 (1967).
7. Залевский Н. И., Беляев С. Н., Гимадеев Р. А., Иванова Н. А. Ж. Масложировая промышленность, 10 (1965).
8. Lenguel P., Engelhoffen K., Parp J. J. Papirapar, 17, 6, 208 (1974).
9. Истомина К. Е., Ионова Л. А. Ж. Зав. лаб. 27, 160 (1961).
10. Лурье Ю. Ю., Рыбникова А. И. Химический анализ производственных сточных вод., М., изд. Химия, 1974.



УДК 620:661—871

Ф. Н. ТАВАДЗЕ, Л. Н. ЗЕДГИНИДЗЕ, З. Я. КЕРВАЛИШВИЛИ, Т. М. ДВАЛИ  
С. Н. МАНДЖГАЛАДЗЕ, Ш. Л. ГЕЛАГУТАШВИЛИ, А. Г. ОТАРАШВИЛИ

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ КОРРОЗИИ ХРОМОНИКЕЛЕВЫХ СТАЛЕЙ В СЕРНОКИСЛОМ РАСТВОРЕ СУЛЬФАТА МАРГАНЦА

На Руставском химическом заводе (РХЗ) электролитическая дву-  
окись марганца (ЭДМ-2) получается электролизом сернокислого мар-  
ганца по следующей суммарной реакции:



На ход технологического процесса и свойства ЭДМ-2, в основном, влияют температура электролиза, состав раствора, чистота электролита и др. От чистоты электролита зависят показатели электролиза и качество продукции. Наиболее отрицательное влияние на процесс электролиза и на качество продукта оказывают железо, кобальт, никель, медь и др. По данным [1—3], суммарное содержание железа и меди 0,05 г/л уменьшает приблизительно на 30% выход по току. В процессе электролиза железо периодически окисляется на аноде и восстанавливается на катоде [4], что и снижает качество ЭДМ-2. Однако решающее значение имеет переход железа в анодный осадок. Это сопровождается снижением перенапряжения выделения кислорода [5]. По данным ВНИИТ [6], содержание в электролите железа и меди не должно превышать 0,03 г/л, а никеля и кобальта — 0,005 г/л. Но в работах [7,8] установлено, что в условиях проведения электролиза с титановыми анодами предельно допустимая концентрация ионов железа в растворе электролита, вызывающая уменьшение выхода по току, значительно выше (до 0,1 г/л) чем при электролизе с графитовыми анодами. Следовательно, показатель электролиза и качество продукта прямо пропорциональны чистоте электролита. Поэтому при подборе коррозионно-стойких конструкционных материалов особо важное значение имеет состав растворимых продуктов коррозии.

Целью настоящей работы было исследование состава продуктов коррозии, перешедших в сернокислые растворы сульфата марганца из хромоникелевых сталей.

Результаты ранее проведенных работ [9, 10] позволяют рекомендовать для изготовления технологической аппаратуры сложно легированные хромоникелевые стали аустенитного класса (ЭИ 943) ОХ23Н28МЗДЗТ и (ЭП 667) — ОХ18Н20МЗДЗСЗБ.

Кроме этих сталей в число изучаемых материалов включены стали (ЭИ 580) ОХ17Н16МЗТ, (ЭП 54) ОХ21Н6М2Т и (ЭИ 448) Х18Н12М2Т. Для определения состава продуктов коррозии образцы из вышеуказанных сталей с площадью 50 см<sup>2</sup> испытывались в химически чистом и производственных растворах (150 г/л MnSO<sub>4</sub> + 20 г/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) в течение

500 часов при температуре 90°C. Пробы раствора в начале испытания отбирались через каждый час в течение 10 часов, затем через 100 и 200 после 100 — через каждые 100 ч.

В отобранных пробах электролита до и после коррозионных испытаний фотометрическими методами с помощью ФЭК-57 определяли содержание ионов железа, хрома, никеля, молибдена и меди с точностью  $10^{-4}$  г/л.

В качестве характеристик накопления ионов металлов в растворе использовали скорость накопления ( $g/gm^2ч$ ) и количество перешедших в раствор ионов металла, г/л.

Анализ растворов до коррозионных испытаний показал, что в технологическом растворе содержатся железо 0,015 г/л и никель 0,0010 г/л. Эти ионы попадают в раствор из руд Чиатуро-Сачхерского бассейна [11], в которых содержание  $Fe_2O_3$  — 2,09 NiO+Ni — 0,128,  $SiO_2$ +Si—21,85%.

Таблица 1

Концентрация ионов металла, перешедших из сталей, в сервоокислом растворе сульфата марганца за 500 ч при температуре 90°C

Марка стали	Содержание ионов металла после испытания, г/л				
	Fe <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Mo <sup>6+</sup>	Cu <sup>2+</sup>
ЭИ 943	0,0760	0,0060	0,0080	0,0030	0,0008
	0,0600	0,0050	0,0080	0,0030	0,0008
ЭП 667	0,0850	0,0068	0,0095	0,0005	0,0009
	0,0800	0,0062	0,0090	0,0005	0,0009
ЭИ 580	0,1000	0,0380	0,0098	0,0003	нет
	0,0950	0,0360	0,0090	0,0003	
ЭП 54	0,1220	0,0125	0,0085	0,0020	нет
	0,1110	0,0118	0,0080	0,0020	
ЭИ 448	0,1842	0,1500	0,0155	0,0003	нет
	0,1830	0,1490	0,0150	0,0003	

Примечание: 1. В числителе даны результаты анализа производственного, а в знаменателе—химически чистого раствора.

2. В производственном растворе концентрации перешедших металлов даны в сумме с их исходными количествами.

В табл. 1 приведены результаты анализа технологического и химически чистого растворов после пребывания в них образцов различных хромоникелевых сталей. Данные этой таблицы показывают, что в раствор переходят в основном ионы железа, количество которого для всех сталей, за исключением сталей ЭИ 943 и ЭП 667 больше, чем допускают нормы [6]. Из всех исследованных сталей ионы меди и молибдена в раствор переходят в незначительном количестве, меньше допустимых норм. Концентрация в растворох ионов хрома, перешедшего из сталей, лежит в пределах 0,0080—0,0155 г/л, а никеля 0,005—0,150 г/л. При этом из стали ЭИ 943 переходят наименьшие количества ионов хрома и никеля, а из стали ЭИ 448 наибольшие. Сравнения результатов анализа в производственном и химически чистом растворах показали, что концентрации ионов хрома, молибдена и меди имеют



один порядок. Количество ионов  $Fe^{2+}$  и  $Ni^{2+}$  меньше в химическом, чем в производственном растворе. Это обуславливается большой агрессивностью производственной среды, но и, в основном, присутствием в технологическом растворе ионов этих металлов.

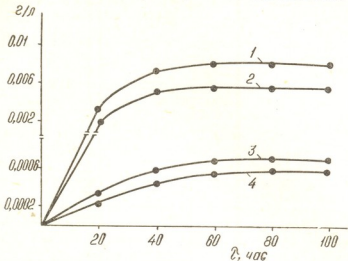


Рис. 1. Изменение концентрации ионов железа и хрома в зависимости от времени в водном растворе серной кислоты (20 г/л) при температуре 90°C. 1. Fe; ЭИ 943, 2. Fe; ЭП 667. 3. Cr; ЭИ 943. 4. Cr; ЭП 667

Для выявления агрессивных компонентов среды были проведены эксперименты при 90°C в водных растворах  $H_2SO_4$  (20 г/л) и  $MnSO_4$

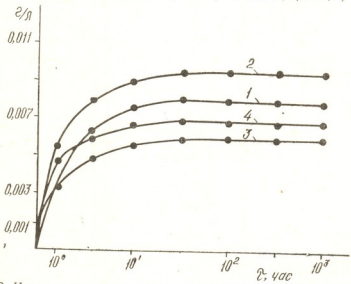


Рис. 2. Изменение концентрации в технологическом растворе сернокислого раствора сульфата марганца ионов хрома (1,2) и никеля (3,4), перешедших из сталей ЭИ 943 (1,3) и ЭП 667(2,4) после 500-часовых коррозионных испытаний при температуре 90°C

(150 г/л) с концентрациями, соответствующими концентрациям этих компонентов в производственном растворе.

Оказалось, что в водном растворе  $MnSO_4$  после испытания сталей обнаружены только следы ионов железа. В раствор серной кислоты после испытания сталей переходят ионы железа и хрома, никели следы, а ионы меди и молибдена отсутствуют. Скорость накопления ионов  $Fe^{2+}$  и  $Cr^{3+}$  в растворе  $H_2SO_4$  при  $90^\circ C$  иллюстрирована для сталей ЭП 667 и ЭИ 943 кривыми, приведенными на рис. 1.

Скорость накопления ионов  $Fe^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mo^{6+}$  и  $Cu^{2+}$  в технологическом и химически чистом растворах для всех сталей отображается кривыми, имеющими одинаковый вид. В качестве примера на рис. 2 даны кривые для ионов  $Cr^{3+}$  и  $Ni^{2+}$ , перешедших из сталей ЭИ 943 и ЭП 667, а на рис. 3 — для ионов, перешедших из всех испытуемых сталей в технологический раствор сульфата марганца. Скорости перехода ионов меди и молибдена характеризуются такими же кривыми. Сопоставление результатов анализа сред показывает, что скорость накопления ионов железа и хрома в технологическом растворе на порядок

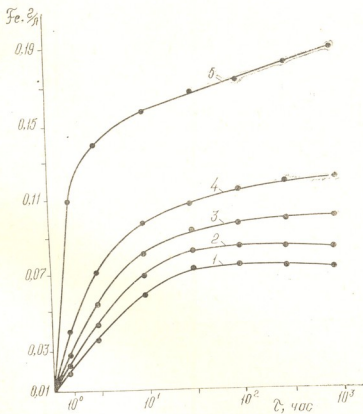


Рис. 3. Изменение концентрации ионов железа в технологическом растворе сернокислого сульфата марганца, перешедших из сталей ЭИ 943—1, ЭП 667—2, ЭИ 580—3, ЭП 54—4, ЭИ 448—5, после 500 часов коррозионных испытаний при температуре  $90^\circ C$

выше, чем в растворе  $H_2SO_4$ . Никель из сталей в раствор  $H_2SO_4$  почти не переходит. Это свидетельствует о некотором влиянии серной кислоты на избирательную коррозию по железу и хрому сталей аустенитного класса. Агрессивность же технологического сернокислого раствора сульфата марганца обусловлена суммарным воздействием всех ком-

поинтов среды (с содержанием примесей восстановительного характера (Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и др.), используемой для получения электролитической двуокиси марганца (ЭДМ-2) на РХЗ.

საქართველოს  
ქიმიკოსთა  
ინსტიტუტი

Скорость накопления в растворе ионов Cr<sup>3+</sup> и Ni<sup>2+</sup> меньше, чем железа. Обычно это указывает на избирательную коррозию железа вследствие недостаточной термодинамической устойчивости его в сернистых средах.

Стабилизация скорости накопления продуктов коррозии в растворе связана с замедлением процесса коррозии, вследствие самопассивации, что свойственно высоколегированным сталям аустенитного класса.

Отношение коррозионных потерь сталей за 500 часов к сумме концентраций всех элементов, перешедших в раствор за то же время, составляет для всех сталей 0,0021—0,0020. Погрешность проводимых экспериментов не превышала 7%.

Таким образом, скорость накопления и количество перешедших ионов металлов в электролит из вышеуказанных сталей различны (в зависимости от легирования). Учитывая допустимые нормы на содержание в готовом продукте ионов Fe<sup>2+</sup> и Ni<sup>2+</sup>, для изготовления производственных аппаратов можно рекомендовать стали ЭИ 943 и ЭП 667. Из стали ЭИ 943 изготовлены сборники отработанного электролита, электролизная ванна, реакторы для выщелачивания руд и трубопроводы, а из ЭП 667 — флянцы для соединения трубопроводов, которые успешно эксплуатируются на РХЗ.

Институт металлургии им. 50-летия  
СССР АН ГССР  
Руставский химический завод

Поступило 28.XII.1978

ზ. თაბაძე, ლ. ზედგინიძე, ზ. კარვალისვილი, თ. ჯვანი,  
ს. მანჯაბაძე, შ. ლელაუტაშვილი, ა. ოთარაშვილი

ქრომ-ნიკელიანი ფოლადების კოროზიის პროფექტების გამოკვლევა  
მანგანუმის სულფატის კომპლექსების ხსნარში

### რ ე ზ ი მ ე

ლითონური მინარევების, განსაკუთრებით რკინის იონების უარყოფითი გავლენის დადგენის მიზნით ელექტროლიზური მანგანუმის ორქანგის გამოსავალსა და ხარისხზე შესწავლილია უქანგავი ფოლადების ЭИ 943, ЭП 667, ЭИ 580, ЭП 54, და ЭИ 448 კოროზიის პროდუქტების შედგენილობა და რაოდენობა მანგანუმის სულფატის საწარმოო და ქიმიურად სუფთა ხსნარებში 90° ტემპერატურაზე.

დადგენილია, რომ ელექტროლიზური მანგანუმის ორქანგის ტიტანის ანოდზე მიღებისას შესაძლებელია საწარმოო აპარატების დამზადება ЭИ 943 და ЭП 667 მარკის უქანგავი ფოლადებისაგან, რადგან მათი გამოყენება აკმაყოფილებს ტექნოლოგიური პირობების გათვალისწინებით ელექტროლიტისათვის მიღებულ ნორმებს.





## STUDIES OF CORROSION PRODUCTS OF CHROME-NICKEL STEELS IN SULPHURIC-ACID SOLUTION OF MANGANEOUS SULPHATE

### Summary

The composition of corrosion products changed to chemically pure and industrial sulphuric-acid solutions of manganous sulphate, from chrome-nickel steels: EI 943, EP 667, EI 580, EP 54 and EI 448 have been studied.

The obtained data show that, in the main, iron ions pass into solution, yield and quality of electrolytic manganese dioxide depend on their amount.

It is established that the rate of accumulation and the amount of metal ions passed into electrolyte from the above mentioned steels are different (depending on the composition of doping elements and the degree of doping).

Taking into account admissible standards for the rate, content of  $Fe^{2+}$  and  $Ni^{2+}$  ions in the ready product, steels EI 943 and EP 667 are recommended for manufacturing of industrial equipment.

### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Зарцкий С. А. Сб. Электрохимия марганца. Тб., Изд. Мецниереба, 1967. т. 3. 220.
2. Федотьев Н. П., Алабышев А. Ф. и др. Прикладная электрохимия, изд. «Химия», Л., 1967.
3. Хомяков В. Г., Машовец В. П., Кузьмин Л. Л. Технология электрохимических производств. Госхимиздат, М., 1943.
4. K u l d a D., Chemicky prumysle 4, (29), 372, 1964.
5. Джапаридзе Л. Н., Цагарели Г. А., Гониашвили Л. Ш. Сообщения АН ГССР, 58, 73 (1970).
6. Краткий технологический процесс получения электролитической двуокиси марганца в крупнокристаллическом виде, фонд ВНИИТА, 1961.
7. Джапаридзе Л. Н., Чагунава Р. В. Сб. «Марганец», 3, 17, Тб., 86, 1969.
8. Джапаридзе Л. Н., Цагарели Г. А., Гониашвили Л. Ш. Известия АН ГССР, серия химическая. 1 т., 2, 72, (1976).
9. Зедгинидзе Л. Н., Манджгаладзе С. Н., Гелагуташвили Ш. Л. Металловедение и коррозия металлов. Изд. «Мецниереба», Тбилиси, 1973, 118.
10. Зедгинидзе Л. Н., Двали Т. М., Бахтадзе Э. И. Азотная промышленность НИИТЭХИМ. М., 4, 13, (1975).
11. Гавашели А. В. Сб., «Марганец», Тб., 2(2) 1966. 3.

УДК 621.357.2.538.22

Г. Ш. МАМПОРИЯ, Р. И. АГЛАДЗЕ

### АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ ЖЕЛЕЗО-МЕДЬ В НЕЙТРАЛЬНОМ И ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ ХЛОРИСТОГО НАТРИЯ

Для синтеза ферритов успешно применяется окисное сырье, полученное анодным растворением сплавов на основе железа в растворах хлористого натрия [1—4].

Данные по получению и применению электролитического окисного сырья для синтеза медных ферритов в литературе отсутствуют, поэтому определенный практический и теоретический интерес может представить изучение процесса получения ферритового сырья путем анодного растворения сплавов системы железо-медь.

В системе железо-медь установлено наличие двух перитектических превращений и одного эвтектидного процесса [5, 6], что, несомненно, должно повлиять на химическое и электрохимическое поведение указанных сплавов.

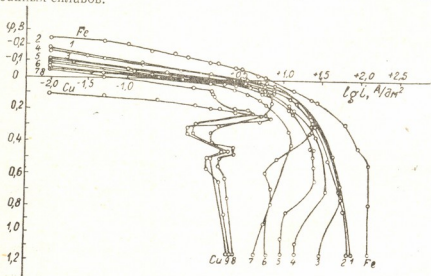


Рис. 1. Поляризация железа, меди и сплавов железа с медью в 1*н* растворе хлористого натрия. 1—сплав 1; 2—сплав 2; 3—сплав 3; 4—сплав 4; 5—сплав 5; 6—сплав 6; 7—сплав 7; 8—сплав 8; 9—сплав 9

С целью выяснения влияния отдельных компонентов на электрохимическое поведение сплавов системы железо-медь, была изучена их поляризация.

Выплавку двойных сплавов системы железо-медь (таблица 1) и изучение их электрохимического поведения проводили по ранее описанной методике [3, 7].

Кривые поляризации железа, меди и их сплавов, полученные потенциометрическим методом, представлены на рис. 1—5.

Из данных, представленных на рис. 1, видно, что характер поляризованных кривых в 1*n* растворе хлористого натрия для железа и всех исследуемых сплавов системы железо-медь одинаков. Хотя характер поляризованных кривых отвечает процессу анодного растворения сплавов,

Таблица 1  
Характеристика образцов, взятых для исследования

№№ сплавов	Состав сплавов, вес. %			
	Расчетный состав		По данным химического анализа	
	Fe	Cu	Fe	Cu
1	10	90	6,41	93,14
2	20	80	14,56	84,96
3	30	70	25,33	74,26
4	40	60	35,53	64,21
5	50	50	37,27	62,30
6	60	40	50,09	49,72
7	70	30	64,65	35,24
8	80	20	76,29	23,29
9	90	10	88,54	11,44

сопровождающемуся постепенным уменьшением активной поверхности анодов. По мере увеличения содержания меди в сплавах системы железо-медь активное растворение сплавов наступает при более положительных значениях потенциалов. При потенциале 300 мВ наблюдается вертикальный ход поляризованных кривых, что указывает на независимость процесса удаления защитной пленки от потенциала.

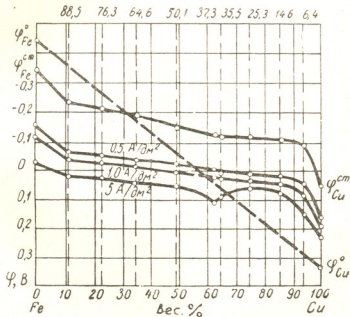


Рис. 2. Диаграмма «потенциал—состав сплава» в растворе хлористого натрия

Таким образом, анодное растворение изучаемых сплавов с образованием двухвалентных ионов в 1*n* растворе хлористого натрия в

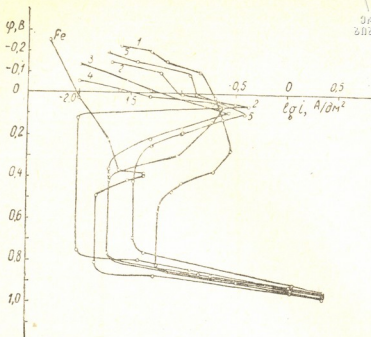


Рис. 3. Поляризация железа и сплавов железа с медью в 1н растворе едкого натра. Обозначения те же, что и на рис. 1

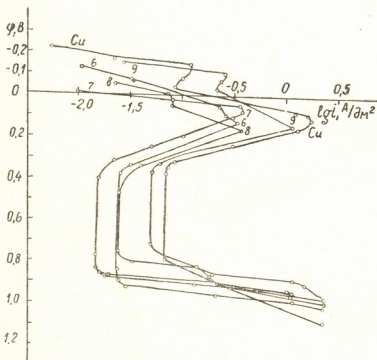


Рис. 4. Поляризация меди и сплавов железа с медью в 1н растворе едкого натра. Обозначения те же, что и на рис. 1

интервале потенциалов от  $-200$  мВ до  $+50$  мВ протекает с частичной поляризацией. В случае железа и железо-медных сплавов явления пассивации не наблюдаются. В указанном интервале потенциалов создаются условия для получения смеси гидроокисей железа и меди заданного состава.

На основании результатов поляризационных исследований сплавов системы железо-медь в 1*n* растворе хлористого натрия была построена диаграмма «потенциал — состав сплава» (рис. 2). Из диаграммы видно, что резкое смещение потенциала в сторону положительных значений наблюдается при содержании в сплаве 11,4% меди. С увеличением содержания меди в сплаве ход кривой потенциал — состав в сторону положительных значений соответствует примерно прямолинейной зависимости. По мере увеличения плотности анодного тока, кривая потенциал — состав смещается в сторону более положительных значений потенциала. Следует отметить, что, поскольку структура железо-медных сплавов большей частью однородна, смещение потенциала в сторону положительных значений, очевидно, обусловлено изменением свойств поверхности, а не исчезновением или появлением одной из фаз в сплаве.

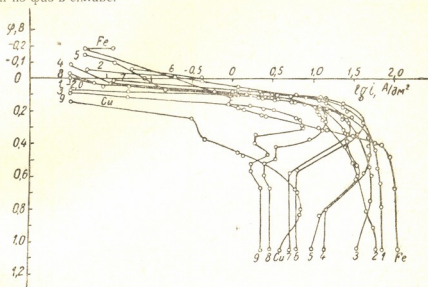


Рис. 5. Поляризация железа, меди и сплавов железа с медью в смеси растворов хлористого натрия и едкого натра при pH 12. Обозначения те же, что и на рис. 1

При анодном растворении металлов в растворах хлористого натрия щелочность электролита возрастает примерно до pH 12. Для выяснения влияния гидроксильных ионов на анодный процесс определенный интерес может представить изучение электрохимического поведения исследуемых металлов и сплавов в щелочном растворе.

Результаты изучения поляризации сплавов системы железо-медь в 1*n* растворе едкого натра представлены на рис. 3 и 4.

Из полученных данных видно, что для меди наблюдаются два максимума тока. Первый максимум наблюдается при потенциале  $-170$  мВ. Этот участок должен соответствовать процессу растворения с образованием одновалентных ионов. При дальнейшем облагораживании потенциала имеет место образование защитного барьера, состояние поверхности электрода изменяется, что находит отражение в уменьшении скорости растворения. Интервал потенциалов от  $-170$  мВ до  $-50$  мВ

отвечает пассивному состоянию, но с несколько иной скоростью растворения. Второй максимум тока наблюдается при потенциале  $+80$  мВ. Этот участок соответствует процессу активного растворения меди в виде двухвалентных ионов. Здесь на поляризационных кривых сплавов (8 и 9), которые по составу ближе к меди, наблюдаются два максимума тока. Для остальных железо-медных сплавов в интервале потенциалов от  $+50$  мВ до  $+150$  мВ наблюдается один максимум тока. Эти участки соответствуют процессу активного растворения сплавов с образованием двухвалентных ионов железа и меди. Интервал потенциалов от  $+150$  мВ до  $+800$  мВ отвечает пассивному состоянию, но с несколько различной скоростью растворения. В интервале потенциалов от  $+800$  мВ до  $+900$  мВ наблюдается выделение кислорода.

Таблица 2  
Анодное растворение железо-медного сплава в I и растворе хлористого натрия

Состав сплава, вес. %		Продолжительность электродлиза, час	Сила тока, А	Анодная плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	Объемная плотность тока, А/л	Напряжение на ванне, В		Температура электролита, °С		Выход по току, %
Fe	Cu					нач.	конеч.	нач.	конеч.	
63,7	36,3	2	1	5	2	2,1	2,5	14	18	96
63,7	36,3	2	3,3	15	6,6	3,5	4,0	22	30	97

На рис. 5 представлены результаты поляризационных исследований металлов и сплавов системы железо-медь в смеси растворов хлористого натрия и едкого натра с  $pH=12$ . Сопоставление полученных данных с поляризационными кривыми, снятыми в I и растворе хлористого натрия и в II растворе едкого натра, показывает, что на анодную поляризацию влияют как ионы хлора, так и ионы гидроксидов. Для железо-медных сплавов это влияние выражается в том, что ход поляризационных кривых более крутой (влияние  $OH^-$ -ионов) однако явления пассивации не наблюдается (влияние  $Cl^-$  ионов).

Таблица 3  
Данные рентгенофазового анализа электролитического окисного сырья для моноферрита меди  
Электролит—I и раствор хлористого натрия

Температура, °С	$a, \text{Å}$	Фазовый состав
20 105 200	8,358	Шпинель+примесь $Cu_2O$
300 400	8,36	
500	8,352	Шпинель+примесь $CuO$
600 700 800 900		$Cu_2FeO_4$ тетрагональной сингонии+примесь $CuO$
1000 1100	8,365 8,338	Шпинель

На основании результатов изучения поляризации сплавов был подобран оптимальный режим электролиза.

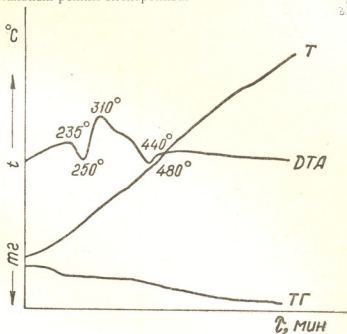


Рис. 6. Термограмма продукта анодного растворения меди

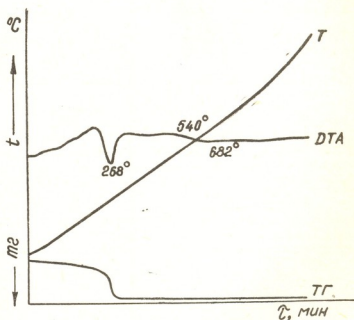


Рис. 7. Термограмма продукта анодного растворения железа

Результаты опытов по получению электролитического окисного сырья для синтеза моноферрита меди  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  представлены в таблице 2.

Результаты рентгенофазового анализа электролитического окисного сырья для моноферрита меди представлены в таблице 3. На основании анализа полученных данных (см. табл. 3) можно заключить, что продукты анодного растворения достаточно реакционно-способны, и образование феррита из смеси гидроокисей начинается уже в ванне для электролиза.

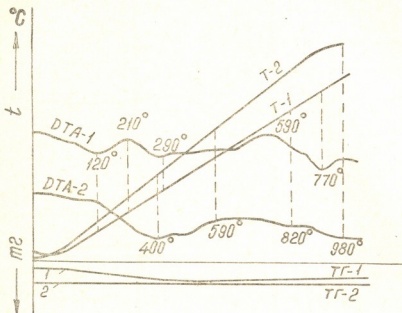


Рис. 8. Термограмма электролитического окисного сырья для моноферрита меди

С целью установления влияния отдельных компонентов на физико-химические свойства ферритового сырья предварительно были изучены термограммы гидроокисей меди и железа.

Термограмма сырья, полученного анодным растворением меди, представлена на рис. 6.

На кривой ДТА при температуре 250° наблюдаемый эндотермический эффект обусловлен дегидратацией  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Этому эффекту на кривой усадки соответствует большая потеря в весе (23%).

Термограмма продукта анодного растворения железа представлена на рис. 7. Эндотермический эффект, наблюдаемый в интервале температур 235—268°C, очевидно, соответствует удалению кристаллической воды. Экзотермический эффект, соответствующий переходу  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , наблюдается в интервале температур 540—590°C.

Результаты термогравиметрического анализа электролитического окисного сырья для моноферрита меди представлены на рис. 8.

Эндотермические эффекты на кривой ДТА, наблюдаемые при температурах 120°C и 290°, соответствуют удалению адсорбционной воды и началу процесса перестройки кристаллической решетки в решетку шпиннели. Эндотермический эффект при 770°C, по-видимому, уже соответствует физико-химическим изменениям, происходящим в смеси при упорядочении кристаллической решетки шпиннели в процессе нагревания. В указанном интервале температур убыль веса на кривой ТГ незначительна.





რ ე ზ ი უ მ ე

ნატრიუმის ქლორიდისა და მწვავე ნატრიუმის 1 ნ ხსნარებში, აგრეთვე ამ ხსნარების ნარევეში, რომლის  $pH=12$ , პოლარიზაციული გამოკვლევებით დადგენილია:

ნატრიუმის ქლორიდის ნეიტრალურ ხსნარში — 200 მგ  $\pm$  50 მგ პოტენციალთა ინტერვალში რკინა-სპილენძის შენადნობების იონიზაცია ორვალენტური იონების სახით მიმდინარეობს უმნიშვნელო პოლარიზაციით. რკინის, სპილენძისა და მათი შენადნობების პასივაციის მოვლენები არ შეიმჩნევა.

მწვავე ნატრიუმის 1 ნ ხსნარებში რკინა, სპილენძი და მათი შენადნობები განიცდიან პოლარიზაციას ანოდური დენის სიმკვრივის მცირე მნიშვნელობის დროსაც კი ( $\sim 3$  მა/მ<sup>2</sup>).  $\pm 150$  მგ — 800 მგ პოტენციალთა ინტერვალში აღნიშნული ლითონები და შენადნობები პასიურ მდგომარეობაში იმყოფებიან. ჟანგბადის გამყოფის უბანი მდებარეობს  $\pm 800$  მგ  $\pm$  900 მგ პოტენციალთა ინტერვალში.

პოლარიზაციული გამოკვლევების შედეგების საფუძველზე აგებულია დიაგრამა „პოტენციალი-შენადნობის შედგენილობა“.

რკინა-სპილენძის შენადნობის ანოდური გახსნით მიღებულია ელექტროლიზური ჟანგური ნედლეული სპილენძის მონოფერიტებისათვის. დენით გამოსავალი უახლოვდება თეორიულს.

ანოდური გახსნის შედეგად მიღებული რკინის, სპილენძის და მათი ნარევეთა ჰიდროქსიდების თერმოგრაფიმეტრიული შესწავლის შედეგად დადგენილია ტემპერატურათა ზღვრები, რომლებიც შეესაბამება დეჰიდრატაციის პროცესს,  $\alpha-Fe_2O_3 \rightarrow \gamma-Fe_2O_3$  გარდაქმნას და ჟანგეულთა მყარ ხსნარებში შპინელური სტრუქტურის მოწესრიგების პროცესის დასაწყისს.

C. SH. MAMPORIA, R. I. AGLADZE

ANODE BEHAVIOUR OF THE ALOYS OF THE SYSTEM IRON-COPPER IN NEUTRAL AND ALKALINE SOLUTIONS OF SODIUM CHLORIDE

Summary

The ranges of potentials and densities of the anode current of an intensive dissolving of alloys of the system iron-copper, when metals pass into the solution in the form of bivalent ions were found, where ferrite as a raw material of a given composition may be obtained. These ranges were found on the basis of the results of polarization studies in a solution of sodium chloride, sodium hydroxide and in their mixture at  $pH=12$ . The diagram of „potential against alloy“ was plotted.

It was shown, on the basis of the roentgen-phase analysis, that the product of the anode dissolving of iron-copper alloy (Fe—63,7%; Cu—36,3%)

was sufficiently reactive and the formation of ferrite from a mixture of hydroxides started already in the electrolyzer.

When hydroxides of copper, iron and their mixture obtained by anode dissolving of corresponding metals and alloys were studied thermogravimetrically, the range of temperatures corresponding to the process of removal of non-structural water, to transition of  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  to  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and starting of the process of spinel structure ordering was established.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Рабкин Л. И., Соскин С. А., Эпштейн Б. Ш. Ферриты, Изд. «Энергия», 1962.
  2. Агладзе Р. И., Джалишвили М. Н. Сообщения АН ГССР, 11, 3, (1966).
  3. Агладзе Р. И., Мампория Г. Ш. Сб. Электрохимия марганца, 5, изд. «Мецნიერება», Тбилиси, 1975.
  4. Агладзе Р. И., Мампория Г. Ш., Гогичадзе Д. Л. Изв. АН ГССР, сер. хим., 2, 4 (1976).
  5. Хансен М., Андерко К. Структура двойных сплавов. Металлургиядат. М., 2 (1963).
  6. Эллиот Р. П. Структура двойных сплавов, изд. «Металлургия», М., 1979.
  7. Мампория Г. Ш. Тр. Ин-та прикладной химии и электрохимии АН ГССР, 4 (1963).
-



## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 543.544

Т. Г. АНДРОНИКАШВИЛИ, Л. Я. ЛАПЕРАШВИЛИ, Т. К. КВЕРНАДЗЕ

### ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ТВЕРДОГО НОСИТЕЛЯ НА СИММЕТРИЧНОСТЬ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ЗОН

Асимметричность хроматографических зон ухудшает в значительной мере возможность объективной количественной оценки хроматограммы. Во многих случаях это связано с адсорбционной активностью твердого носителя [1]. Поэтому для получения высокой разрешающей способности в газо-жидкостной хроматографии стараются по мере возможности использовать носители с пониженной адсорбционной способностью. Существует ряд способов уменьшения адсорбционной активности носителей [2], среди которых немаловажное значение имеет дополнительное прокалывание образцов твердых носителей при высокой температуре [3].

Таблица 1

Коэффициенты асимметричности  $\nu$  сорбатов на различных твердых носителях

Сорбат	Твердый носитель с зернением, мм											
	Хромосорб W 0,17—0,25			Цветохром 1К 0,46—0,60			Образец 1 0,25—0,50			Образец 1а 0,46—0,60		
	Без фазы	П.	Н. П.	Без фазы	П.	Н. П.	Без фазы	П.	Н. П.	Без фазы	П.	Н. П.
Гексан	1	1	1	1	1	1	1	1	1,4	1,0	1	1
Гептан	1	1	1	1	1	1	1	1	1,6	1,8	1	1
Октан	1	1	1	1	1	1	1	1	1,6	3,5	1	1
Нонан	1	1	1	1	1	1	1	1	1,6	8,0	1	1
Декан	1	1	1	1	1	1	1	1	1,8	12,0	1	1
Бензол	1	1	1	1	1	1	1	1	1,2	1,5	1	1
Толуол	1	1	1	1	1	1	1	1,5	1,2	2,8	1	1
Этилбензол	1	1	1	1	1	1	1	1,6	1,4	6,0	1	1
Кумол	1,2	1	1	2,8	1	1,2	1	2,0	1,4	9,3	1	1
Псевдо-кумол	1,4	1	1	5,5	1	1,5	1	2,2	1,4	10,1	1	1

Нами были приготовлены твердые носители на основе вулканических шлаков месторождений ГССР, на которые были нанесены наиболее часто используемые неподвижные фазы: неполярная фаза (Н. П.) — Апиэзон L и полярная фаза (П) — 1,2,3 трис (β-цианэтокси) пропан в количестве 10% от веса наполнителя.

Для ряда соединений был определен коэффициент асимметричности  $\nu$  [4], дающий представление об адсорбционной способности твердого носителя (таблица 1). Отличие образца 1а от 1а' (таблица 2) состоит в том, что образец 1а прокален при 700° в течение 4 часов, а образец 1а' — при 1000° в течение 8 часов. Исходный образец-вулканический шлак также подвергался термической обработке при 700° в течение 4-х часов (образец 1).

Исследования проводились на хроматографе ЛХМ-72 с пламенно-ионизационным детектором. Длина колонки 1,5 м, внутренний диаметр — 4 мм, расход газа-носителя (азота) — 30 мл/мин. Температура нагрева колонки 140°.

Таблица 2  
Коэффициенты асимметричности для различных сорбатов

Сорбаты	Твердые носители зернием 0,25—0,50 мм			
	Образец Ia		Образец Ia'	
	Без фазы	Апиезон L	Без фазы	Апиезон L
Гексан	1,0	1	1	1
Гептан	1,8	1	1	1
Октан	3,5	1	1	1
Нонан	8,0	1	1	1
Декан	12,0	1	1,2	1
Бензол	1,5	1	1	1
Толуол	2,8	1	1	1
Этилбензол	6,0	1	1	1
Кумол	9,3	1	1,5	1
Псевдокумол	10,1	1	2,0	1

Как видно из приведенных данных, нанесение на исходный вулканический шлак неподвижных жидких фаз, в особенности Апиезона L приводит к ухудшению симметричности хроматографических зон. Повидимому, это связано с образованием неравномерной пленки на твердом носителе, что приводит к возникновению отдельных адсорбционных центров. В случае же модифицированных вулканических шлаков, наоборот, нанесение неподвижных жидких фаз приводит к образованию на хроматограмме более симметричных пиков, которые по величинам  $\nu$  идентичны с данными, полученными для таких стандартных твердых носителей, как Хромосорб W и Цветохром ИК. В таблице 2 приведены коэффициенты асимметричности ряда соединений на твердом носителе, прокаленном при различной температуре.

Как видно, прокаливание твердого носителя оказывает большое влияние на величину асимметричности. Так, сильно асимметричные зоны ( $\nu > 6,0$ ) становятся более симметричными ( $\nu = 1,0-2$ ) [5], если вместо 700° прокаливание осуществлять при температуре 1000°.

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

Поступило 13.IV.1979

თ. ანდრონიკაშვილი, ლ. ლაფიანაშვილი, თ. კვიციანი

შპარი სარჩულეების ბუნების გავლენა ქრომატოგრაფიული ზონების  
სიმეტრიულობაზე

რეზიუმე

შესწავლილია ახალი ტიპის შპარი სარჩულეების საქართველოს ბუნებრივი მინერალური ნედლეულის — ვულკანური წიფების და მისი მოდიფიცირებით

მიღებული ნიმუშების ბუნების გავლენა ქრომატოგრაფიული ზონების სიმეტრიულობაზე.



ნაჩვენებია, რომ მყარი საჩხულების ნიმუშების გამოწვა მაღალ ტემპერატურაზე, გავლენას ახდენს ქრომატოგრაფიული ზონების სიმეტრიულობაზე.

T. G. ANDRONIKASHVILI, L. YA. LAPERASHVILI, T. K. KVERNADZE

## EFFECT OF THE NATURE OF SOLID SUPPORTS ON THE SYMMETRY OF CHROMATOGRAPHIC ZONES

### Summary

The effect of the nature of solid support prepared on the basis of volcanic slags of the Georgian SSR on the symmetry of chromatographic zones has been studied.

It is shown that calcinating of solid support samples at high temperature greatly affects the value of symmetry of chromatographic zones.

### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Березкин В. Г. Успехи хроматографии, М., Наука, 214, 1972.
  2. Супина В. Насадочные колонки в газовой хроматографии, М., Изд. «Мир», 46, 1977.
  3. Березкин В. Г., Пахомов Л. Л., Старобинец Л. Л., Березкина Л. Г. Нефтехимия, 5, 438 (1965).
  4. Гольберт К. А., Вигдергауз М. С. Курс газовой хроматографии., М., Химия, 106, 1974.
  5. Stazewski R., Janak J. Collection Czechoslov. Chem. Com., 27, 532, (1962).
-



УДК 541.183+549.67

Ш. И. СИДАМОНИДЗЕ, Г. В. ЦИЦИШВИЛИ, М. Н. ГВИЛАВА,  
Я. В. МИРСКИИ**ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ АММИАКА И  
ПИРИДИНА, АДСОРБИРОВАННЫХ НА СВЕРХВЫСОКО-  
КРЕМНЕЗЕМНОМ ЦЕОЛИТЕ**

За последнее время в химии цеолитов большой интерес вызвали сверхвысокремнеземные (СВК) цеолиты, проявляющие интересные молекулярно-ситовые и адсорбционные свойства, высокую каталитическую активность и селективность в ряде каталитических реакций превращения углеводородов, гидрофобность и др. [1]. Свойства эти обусловлены высоким соотношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , которое может иметь значения от 10 до 100 и более, а следовательно — малым содержанием алюминия, дефицитом катионов (в сравнении с хорошо известными цеолитами типа фожазита и др.), особенностью строения кристаллического каркаса — размером и формой входных окон [1—3], а также характером кислотности этих цеолитов.

В литературе встречаются работы, касающиеся изучения кислотных свойств СВК-цеолитов. Исследования проведены различными методами [4, 5]. В качестве молекулярного зонда при ИК-спектроскопических измерениях, в основном, были использованы молекулы пиридина.

Целью настоящего сообщения является определение возможности применения аммиака в качестве молекулярного зонда при изучении кислотности активных центров СВК-цеолита.

Исследовался образец, в котором соотношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  равнялось 71. Спектры в области  $1200\text{--}3800\text{ см}^{-1}$  снимали при помощи инфракрасного спектрофотометра UR-20 после поэтапной термовакuumной обработки образцов и последующего напуска молекулярных зондов. Спектры пиридина, адсорбированного на цеолите ZSM-5, сопоставлялись нами со спектрами, полученными для исследуемого образца. Сравнение показало, что приведенные в литературе [4, 5] и полученные нами спектры практически совпадают. Для пиридина в [4, 5] получены полосы поглощения  $1460, 1495, 1550, 1628$  и  $1630\text{ см}^{-1}$ , а в случае нашего образца —  $1445, 1490, 1550, 1600$  и  $1640\text{ см}^{-1}$ . После термовакuumной десорбции пиридина (в условиях  $25, 100^\circ\text{--}300^\circ$  и остаточного давления  $p=10^{-4}$  тор.) и полного удаления следов пиридина ( $400^\circ$ ) в систему с образцом вводили аммиак. В ИК-спектре образца СВК-цеолита после адсорбции аммиака появляется лишь одна новая полоса поглощения  $1465\text{--}70\text{ см}^{-1}$ , которая отсутствовала в исходном спектре цеолита, обработанного в вакууме при температуре  $500^\circ$ . Интенсивность полосы  $1465\text{--}70\text{ см}^{-1}$  уменьшается при термовакuumировании образца ( $25^\circ, 100\text{--}200^\circ$ ) и замечается лишь в виде следа при  $300^\circ$ .

ИК-спектры адсорбированных молекул аммиака и пиридина позволили сравнить возможности использования этих двух веществ в качестве молекулярных зондов. Большое разнообразие полос поглощения по-

верхностных соединений пиридина на СВК-цеолите с одной стороны, и небогатый ИК-спектр адсорбированных на этом же цеолите молекул аммиака, с другой, позволяет считать целесообразным в дальнейших исследованиях отдавать предпочтение применению пиридина в качестве молекулярного зонда при изучении кислотных свойств сверхвысококремнеземных цеолитов.

Тбилисский государственный университет

Поступило 7.II.1980

შ. სიდამონიძე, ბ. ციციშვილი, მ. გვილავა, ი. მირსკი

სილიციუმის ზემოდალი შემცველობის ცეოლითზე აღსრობილი ანიამის და პირიდინის შესწავლა ირ-სპექტროსკოპიით

### რეზიუმე

შესწავლილია სილიციუმის ზემოდალი შემცველობის ცეოლითის ნიმუში, რომლის მოლეული უდრის 71.

მოლეკულურ ზონდებად გამოყენებულია ამიაკი და პირიდინი. ირ-სპექტრალური მონაცემების მიხედვით ავტორებს მიაჩნიათ, რომ შემდგომი კვლევისას პირიდინის გამოყენება მოლეკულურ ზონდად უფრო მიზანშეწონილია სილიციუმის ზემოდალი შემცველობის ცეოლითების მკვლევარი ბუნების დასადგენად.

## SH. I. SIDAMONIDZE, G. V. TSITSISHVILI, M. N. GVILAVA, Ya. V. MIRSKIY IR-SPECTROSCOPIC STUDIES OF AMMONIA AND PYRIDINE ADSORBED ON SUPERHIGH SILICEOUS ZEOLITE

### Summary

The present paper deals with the studies of superhigh siliceous zeolite synthesized by the generally accepted technique with the ratio  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  equal to 71.

With the purpose of establishing acidic and adsorption properties of a sample preliminary treated in the vacuum ( $P=10$  tor.) at the temperature  $400^\circ$ , substances of different strength of basicity (ammonia and pyridine) were used as molecular probes.

### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Пигузова Л. И. Новые сверхвысококремнеземные цеолиты и их применение в нефтепереработке, М., ЦНИТЭнефтехим, 1977.
2. Kokotailo G. T., Lawton S. L., Olson D. H. Nature, 272, 437 (1978)
3. Flanigen E. M., Bennett J. M., Grose R. W., Cohen J. P., Patton R. L., Kirchner R. M., Smith J. V., Nature 271, 512, (1978)
4. Auroux A., Bolis V., Wierzchowski P., Gravelle P. C., Vedrine J. C., J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 75, 2544 (1979)
5. Vedrine J. C., Auroux A., Bolis V., Defaive D., Naccache C. P., Wierzchowski P., Derouane E. G., Nagy J. B., Gilson van J. P., Hoof C. van den Berg J. P., Wolthuisen J. of Catal. 59, 248 (1979).



УДК 547.841

О. Б. ЧАЛОВА, Е. А. КАНТОР, Т. К. КИЛАДЗЕ, Р. А. КАРАХАНОВ,  
 Д. Л. РАХМАНКУЛОВ

## НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА 2-АЛКОКСИ-1,3-ДИОКСАЦИКЛАНОВ

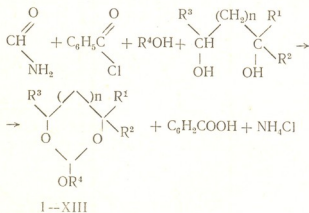
Широко используемым методом синтеза 2-алкокси-1,3-диоксацикланов является переэтерификация ациклических ортоэфиров соответствующими диолами, проводимая обычно в присутствии кислотных катализаторов [1—4].

Триалкилортоформилаты образуются при конденсации хлористого бензоила с формамидом и спиртом [5].

Таким образом, получение циклических ортоэфиров фактически включает два этапа — синтез ациклического ортоэфира и его переэтерификацию.

В литературе отсутствуют сведения о возможности использования гликолей в конденсации формамида с хлористым бензоилом, что позволило бы получить 2-алкокси-1,3-диоксацикланы в одну стадию.

Нами осуществлен одностадийный синтез 2-алкокси-1,3-диоксацикланов из формамида, хлористого бензоила, диола и спирта:



- I  $n=0, \text{R}^1=\text{R}^2=\text{R}^3=\text{H}, \text{R}^4=\text{C}_2\text{H}_5$   
 II  $n=0, \text{R}^1=\text{CH}_3, \text{R}^2=\text{R}^3=\text{H}, \text{R}^4=\text{C}_2\text{H}_5$   
 III  $n=0, \text{R}^1=\text{R}^3=\text{CH}_3, \text{R}^2=\text{H}, \text{R}^4=\text{C}_2\text{H}_5$   
 IV  $n=0, \text{R}^1=\text{R}^2=\text{R}^3=\text{H}, \text{R}^4=i\text{-C}_3\text{H}_7$   
 V  $n=0, \text{R}^1=\text{CH}_3, \text{R}^2=\text{R}^3=\text{H}, \text{R}^4=i\text{-C}_3\text{H}_7$   
 VI  $n=0, \text{R}^1=\text{R}^3=\text{CH}_3, \text{R}^2=\text{H}, \text{R}^4=i\text{-C}_3\text{H}_7$   
 VII  $n=0, \text{R}^1=\text{CH}_2\text{Cl}, \text{R}^2=\text{R}^3=\text{H}, \text{R}^4=i\text{-C}_3\text{H}_7$   
 VIII  $n=1, \text{R}^1=\text{CH}_3, \text{R}^2=\text{R}^3=\text{H}, \text{R}^4=\text{C}_2\text{H}_5$   
 IX  $n=1, \text{R}^1=\text{R}^2=\text{R}^3=\text{H}, \text{R}^4=i\text{-C}_3\text{H}_7$



Условия, результаты получения и физико-химические константы синтезированных 2-алкокси-1, 3-диоксациклонов

Исходные реагенты		Полученный ортоэфир	Темп., °С (мм рт. ст.)	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	Продолжительность, час	Температура, °С	Выход, %
спирт	диол							
этиловый	этиленгликоль	I	145	1.0604	1.4113	3	35—40	9
этиловый	1,2-пропандиол	II	28—39(2)	1.0080	1.4100	2	35—45	20
этиловый	2,3-бутандиол	III	30—32(3)	0.9850	1.4120	5	35—45	25
этиловый	1,3-бутандиол	VIII	43,5(2)	1.0053	1.4235	6	35—45	22
изопропиловый	этиленгликоль	IV	37—38(2)	1.0193	1.4146	3	40—45	20
изопропиловый	1,2-пропандиол	V	49—53(2)	0.9810	1.4124	2	40—45	36
изопропиловый	2,3-бутандиол	VI	75(22)	0.9591	1.4135	3	40—45	29
изопропиловый	3-хлор-1,2-пропандиол	VII	68—69(3)	1.1369	1.4420	2	45—50	36
изопропиловый	1,3-пропандиол	IX	57—(15)	1.0189	1.4270	2	35—45	18
изопропиловый	1,3-бутандиол	X	50—(2)	0.9736	1.4274	3	45—55	39
изопропиловый	2-метил-2,4-пентадиол	XI	87—90(12)	0.9433	1.4241	1,5	35—40	28
n-пропиловый	1,3-бутандиол	XII	88—89(15)	1.0390	1.4262	3	35—40	28
бутиловый	1,2-пропандиол	XIII	73—75(6)	0.9736	1.4160	3	40—45	28
трет-бутиловый	2,3-бутандиол	—	—	—	—	—	—	—
трет-бутиловый	1,3-бутандиол	—	—	—	—	—	—	—

X  $n=1$ ,  $R^1=CH_3$ ,  $R^2=R^3=H$ ,  $R^4=i-C_3H_7$

XI  $n=1$ ,  $R^1=R^2=R^3=CH_3$ ,  $R^4=i-C_3H_7$

XII  $n=1$ ,  $R^1=CH_3$ ,  $R^2=R^3=H$ ,  $R^4=H-C_3H_7$

XIII  $n=0$ ,  $R^1=CH_3$ ,  $R^2=R^3=H$ ,  $R^4=H-C_4H_9$

Строение исходного диола и спирта определенным образом влияет на выход 2-алкокси-1,3-диоксациклана. Из первичных диолов (этиленгликоль, 1,3-пропандиол) циклические ортоэферы образуются с выходом, не превышающим 20%. Несколько более высокий выход 2-алкокси-1,3-диоксацикланов достигается в случае использования первично-вторичных (1,2-пропандиол, 1,3-бутандиол) и вторичных (2,3-бутандиол) диолов.

Введение в конденсацию диола с третичной гидроксильной группой понижает выход циклического ортоэфера. Так, например, выход 2-изопропокси-4,4,6-триметил-1,3-диоксана на 11% меньше выхода 2-изопропокси-4-метил-1,3-диоксана.

Замена первичного спирта на вторичный способствует повышению выхода циклического ортоэфера. Из третичных спиртов 2-алкокси-1,3-диоксацикланы получить не удалось (табл. 1).

#### 2-алкокси-1,3-диоксацикланы

В четырехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, термометром, обратным холодильником и капельной воронкой, загружают формамид (1 моль), абсолютированный спирт (1 моль) и соответствующий диол (1 моль) в 200 мл гексана.

К охлажденной на ледяной бане смеси при перемешивании в течение 1—2 часов по каплям добавляют 1 моль хлористого бензола, после чего смесь выдерживают при 35—55°C в течение 1,5—6 часов. Выкристаллизовавшуюся бензойную кислоту и хлорид аммония отфильтровывают. Фильтрат промывают 15%-ным охлажденным раствором NaOH, сушат над безводным  $Na_2CO_3$ . Для предотвращения побочных реакций следует добавлять хлористый бензол к охлажденной реакционной смеси с такой скоростью, чтобы температура среды не поднималась выше +5—7°C. Целевой продукт выделяют перегонкой в вакууме. Строение синтезированных соединений доказано на основании ИК-, ПМР- и масс-спектров.

Уфимский нефтяной институт

Поступило 17.X.1979

მ. ჩაღოვა, მ. კანტორი, თ. კილაძე, რ. კარახანოვი, ღ. რახმანაშვილი

#### 2-ალკოქსი-1,3-დიოქსაციკლანების სინთეზის ახალი მეთოდი

რეზიუმე

ფორამიდის, ქლორბენზოლის, დიოლისა და სპირტისაგან განხორციელებული 2-ალკოქსი-1,3-დიოქსაციკლანების ერთსაფეხურიანი სინთეზით ნაჩვენებია, რომ საწყისი დიოლისა და სპირტის აღნაგობა გავლენას ახდენს სამიზნო პროდუქტის გამოსავალზე.

სინთეზირებული ნაერთების აღნაგობა დადგენილია იწ-, პმრ- და მას-სპექტრული ანალიზით.

THE HEW METHOD OF SYNTHESIZ OF 2-ALKOXY-1,  
3-DIOXACYCLANES

Summary

One stage synthesiz of 2-alkoxy-1,3-dioxacyclanes from formamide, benzoyl chloride, diol and alcohol is carried out.

It is determined that the former diol and alcohol structure effects the output of 2-alkoxy-1,3-dioxacyclane in a definite way.

The structure of synthesized compounds is proved on the base of IR-PMR-and mass-spectrums.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Межеричкий В. В., Олехнович Е. Н., Лукьянов С. М., Дорюфенко Г. Н. Ортоэфиры в органическом синтезе, 1976.
  2. Soulier J., Farines M., Authier R. M., Fournier M. J. *Heterocyclic Chem.*, **13**, 1125, 1976).
  3. Eliel E., Mader F. J. *Am. Chem. soc.* **92**, 584 (1970).
  4. Ytoh O., Ychikawa., Katano H., Ychikawa K. *Bull. chem. Soc. Jap.* **49**, 1353 (1976).
  5. Ohme R., Schmitz E. *Liebigs. Ann. Chem.* **716**, 207 (1968).
-



УДК 628.543

М. В. ЧАГУНАВА, Л. И. ГВАСАЛИЯ, Д. А. БАСИЛАЯ, Л. Д. ЭРАДЗЕ,  
 М. А. КУСРАШВИЛИ

### РЕКУПЕРАЦИЯ СТОЧНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВА МЕДЬ-ХРОМ-МАРГАНЦЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА

Методика получения медь-хром-марганцевого катализатора основана на совместном осаждении ионов меди, хрома и марганца. В качестве осадителя используется 25% аммиачная вода [1].

Результаты исследования зависимости активности медь-хром-марганцевого катализатора от pH среды осаждения показали, что с увеличением pH среды изменяется активность осажденного катализатора. Наивысшей активностью характеризуется катализатор, приготовленный по способу осаждения при pH 6—7, следующего состава: CuO — 25%, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 4%, MnO<sub>2</sub> — 71%.

Как показали исследования, pH среды осаждения влияет не только на активность медь-хром-марганцевого катализатора, но и на содержание соответствующих ионов в сточной воде. При анализе фильтрата установлено, что при описанной технологии приготовления катализатора в сточной воде всегда присутствуют ионы меди, хрома и марганца, содержание которых колеблется в зависимости от pH осаждения. С повышением pH среды осаждения содержание меди в сточной воде возрастает, что объясняется образованием растворимых аммиакатов меди. С повышением pH среды увеличивается и содержание ионов хрома в сточной воде, так как в щелочной среде трехвалентный хром окисляется до шестивалентного хрома, который переходит в раствор. Содержание ионов марганца в сточной воде с повышением pH среды осаждения уменьшается [2].

С целью исключения перехода ионов меди, хрома и марганца в сточные воды мы использовали способ обработки этих вод железным порошком [3].

Способ заключается в корректировке величины pH фильтрата до 3—4, добавлении к нему железного порошка и интенсивном перемешивании смеси в течение 30 мин. Затем величину pH смеси с помощью раствора щелочи повышали до 9—10 и снова перемешивали ~ 10 мин. Одновременно продували через смесь воздух. Затем добавляли коагулянт, перемешивали 1—2 мин и образовавшийся осадок отделяли фильтрованием [3].

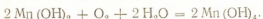
Полученный осадок после соответствующей обработки можно предложить для использования в качестве железо-медь-хром-марганцевого катализатора.

Химизм процесса можно представить в следующем виде. Железо осаждает медь по схеме:



В присутствии металлического железа ионы Cr<sup>6+</sup> восстанавливаются до Cr<sup>3+</sup> (pH 2,5—3,5), который при добавлении щелочи осаж-

дается в виде гидроокиси. В осадок переходит и  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Так как  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  и  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  могут не полностью осаждаться, для количественного выделения железа и марганца их надо предварительно окислять [4]. При описанной технологии окисление производится кислородом воздуха. Из-за быстро протекающего окисления получается практически нерастворимый гидрат окиси железа  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Гидрат закиси марганца телесного цвета в присутствии окислителя сразу бурет вследствие окисления марганца до четырехвалентного и образования нерастворимого гидрата двуокиси марганца:



Металлическое железо мешает обратному окислению трехвалентного хрома до шестивалентного.

В качестве коагулянта был использован сульфат алюминия, который в щелочной среде дает объемистый студенистый осадок, захватывающий в процессе своего образования взвешенные в воде частицы и увлекающий их затем на дно реакционного сосуда.

С целью количественного выделения осадка раствор можно не продолжать время кипятить, вследствие чего происходит коагуляция осадка гидрата окиси железа.

Исследования производили на лабораторной установке, состоящей из реакционного сосуда, мешалки и микрокомпрессора для подачи воздуха. Железным порошком обрабатывали фильтраты, полученные в процессе приготовления медь-хром-марганцевого катализатора при pH среды осаждения 6 и 8.

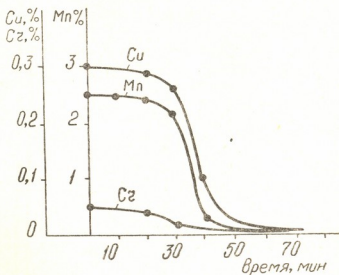


Рис. 1. Зависимость содержания Mn, Cu и Cr в фильтрате от времени обработки

Содержание марганца в растворах определяли методом потенциометрического титрования, содержание меди — иодометрическим методом, содержание хрома — персульфатно-серебряным методом [5].

На рис. 1 представлены результаты исследований. Как видно из диаграммы зависимости содержания марганца, меди и хрома в фильтрате от времени обработки раствора железным порошком, при на-



red). Simultaneously air is blown through the mixture. Then a coagulant is added and the formed precipitate is removed by filtration.

The obtained precipitate is proposed as an initial product for manufacturing iron-copper-chromium-manganese catalyst.

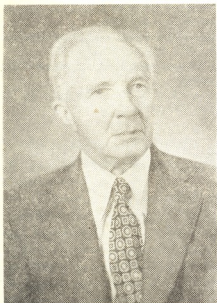
ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Гвасалия Л. И., Эрадзе Л. Д. Известия АН ГССР, серия химическая, т. 1, № 3, 272 (1975).
  2. Гвасалия Л. И., Эрадзе Л. Д. Вопросы кинетики и катализа. Межвузовский сборник. Ивановский хим.-техн. институт., 141 (1948).
  3. Қацура Тэцуо. Способ обработки сточных вод с помощью железного порошка. Sulphuric Acid and Ind., 30, № 9, 215 (1977). РЖХ 9(1), 9И 38711 (1978).
  4. Белецкий Е. Ф., Рискин И. В. Химия и технология пигментов. ГХИ, Ленинград, 213 (1960).
  5. Годовская К. И., Рябина Л. В., Новик Е. Ю., Гернер М. М. Технический анализ, Москва, «Высшая школа», 271 (1967).
-

## ХРОНИКА

*Герою Социалистического Труда, академику М. М. Дубинину*

### ГЛУБОКОУВАЖАЕМЫЙ МИХАИЛ МИХАЙЛОВИЧ!



Химическая общественность Грузии от всей души поздравляет Вас с восьмидесятилетием со дня рождения и шестидесятилетием научной и общественной деятельности.

Вы — выдающийся ученый двадцатого столетия, создавший оригинальные научные направления в современной физической химии, в основном, в области поверхностных явлений.

Большие достижения советских ученых по развитию науки об адсорбции газов, паров и жидкостей пористыми твердыми телами определились Вашими фундаментальными исследованиями, посвященными статике, динамике и энергетике сорбционных процессов.

Созданная Вами теория объемного заполнения микропор, взятая на вооружение всеми передовыми научными школами мира, послужила основой для развития новых полных физического смысла представлений

об адсорбционных явлениях.

Работы, выполненные под Вашим руководством еще в 30-х годах по динамике адсорбции смесей, дали мощный толчок развитию такого важного метода, каким является газовая хроматография. Многие Ваши теоретические и экспериментальные исследования легли в основу создания промышленных адсорбентов и современной сорбционной техники.

Свою многогранную научную деятельность Вы всегда сочетаете с педагогической работой. На Ваших научных трудах и монографиях, под Вашим руководством воспитаны сотни специалистов — ученых, педагогов и инженеров. Вам многим обязаны ученые Грузии. Для Тбилисского государственного университета, Института физической и органической химии им. П. Г. Меликишвили АН СССР Вами подготовлены многие молодые специалисты.

Весьма многообразна и Ваша научно-организационная и общественная деятельность. Академик-секретарь Отделения химических наук, член Президиума АН СССР, Президент Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева, член Комитета по Ленинским и Государственным премиям СССР, член ВАК, главный редактор журнала «Известия АН СССР, серия химическая», Председатель Научного Совета по синтезу, исследованию и применению адсорбентов — на всех этих постах, всегда и повсюду Вы проявляли огромную энергию и большое знание дела и главным Вашим идеалом было подлинное служение развитию Советской химической науки.

Особенно хочется подчеркнуть Вашу роль в создании Научного Совета по синтезу, исследованию и применению адсорбентов АН СССР, который под Вашим руководством в течение двух десятков лет и благодаря Вашей творческой инициативе су-



мел сделать очень многое в деле развития науки об адсорбции, получения адсорбентов и адсорбционной техники в нашей стране, укреплению международного сотрудничества.

Ваша плодотворная деятельность была заслуженно высоко отмечена присвоением звания Героя Социалистического Труда, дважды Государственной премии СССР, награждением многими орденами и медалями.

Дорогой Михаил Михайлович, в день Вашего славного юбилея Ваши грузинские коллеги, ученики искренне поздравляют Вас и горячо желают Вам крепкого здоровья и новых творческих успехов на благо нашей великой Родины.

---

რედაქციის მისამართი:

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

Адрес редакции:

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

Корректор К. Кантария

Сдано в набор 07.01.81; подписано к печати 30.03.81; УЭ 09147; формат  
бумаги 70×108<sup>1</sup>/<sub>16</sub>; бумага № 1; высокая печать; усл. печ. л. 8,4; уч.-изд. л. 6,5;  
тираж 1100; заказ 20; цена 70 коп.

---

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

---

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

628/83

Цена 70 коп.



ՀԱՅԿԱՅԻՆ  
ԳՐԱԴԱՐԱՆ