

CHEMICAL SERIES

484-3  
1981

ISSN-0132-6074



საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИНСКОЙ ССР  
PROCEEDINGS OF THE ACADEMY OF SCIENCES  
OF THE GEORGIAN SSR

ქიმიკი

სერია  
СЕРИЯ

ХИМИЧЕСКАЯ

1981 N 3

თბილისი  
ТБИЛИСИ  
TBILISI

ტომი  
ТОМ  
VOL.

7



საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე  
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИНСКОЙ ССР



# ქიმიის სერია СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ტომი 7, № 3  
Том

ქურნალი დაარსდა 1975 წელს  
Журнал основан в 1975 году

გამომცემლობა „მეცნიერება“ თბილისი 1981  
ИЗДАТЕЛЬСТВО «МЕЦНИЕРЕБА» ТБИЛИСИ

К СВЕДЕНИЮ ЧИТАТЕЛЕЙ!

С 1 января 1982 года цена на экземпляр журнала «Известия Академии наук Грузинской ССР, серия химическая» устанавливается в размере 90 коп.

Подписная плата на год 3 р. 60 к.

სარედაქციო კოლეგია

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

პასუხისმგებელი მდივანი ვ. შუბლაძე

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

16885  
Р. И. Агладзе, А. Ш. Авалиани, Т. Г. Андрионикашвили (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. Broucek (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

ერონალი გამოდის 3 თვეში ერთხელ  
Журнал выходит раз в 3 месяца

საქართველოს  
საბჭოთავო მეცნიერებათა  
აკადემია

## შ ი ნ ა რ ს ი

### არაორგანული და ანალიზური ძივნი

ჯაშიაშვილი თ., ცინცაძე გ., სმოლნიკოვი ი., აბაშიძე მ., ქე- ლიძე თ. თუთიისა და კადმიუმის კოორდინაციული ნაერთები 4,4'-დიამინო- დიფენილმეთანიდან (შპდმ)	202
ტკბილაშვილი მ., შველაშვილი ი., მიქაძე ი., ჭრელაშვილი მ., ქორქოლიანი ნ. სულფამონიმეტოქსინის, ბუკარბანისა და ბუტამიდის კომ- პლექსნაერთები გარდამავალ მეტალებთან	210

### ორგანული ძივნი

ქურიძე მ., ლეონტიევა ე., მუჯირი ლ., სემიონოვი ა., ლაშ- ხია მუხის მერქნისა და ლიგანების სპექტროფოტომეტრული განსაზღვრა საქონიავე სპირტებში	222
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

### ფიზიკური ძივნი

ანდრონიკაშვილი თ., ლაფერაშვილი ლ., კვერნაძე თ. ვულკა- ნური წილები, როგორც საწყისი ნედლეულის, კვლევა მათი გამოყენების მიზნით მყარი სარჩალების მისაღებად აირ-თხევადი ქრომატოგრაფიისათვის	229
მღვივინაშვილი ი., ბეგიაშვილი თ. ამიერკავკასიის ცეოლითების კრისტა- ლოქიმიური თავისებურებანი და მათი კატალიზური აქტიუობა	238
აბაშიძე თ., ცაგარეიშვილი დ., ბაღდავაძე ჯ. არაორგანული კრის- ტალების სტანდარტული ენტროპიისა და ენთალპიის ტემპერატურის განაგარიშება მათი სითბური გაფართოების მიხედვით	245
წერეთელი ბ., არეშიძე ქ., ჩხეიძე ს. ბუნებრივი ალუმოსილიკატის — გუმბარინის ბაზაზე მომზადებული კატალიზატორების რენტგენოგრაფიული და- ხასიათება	251

### ბიქნოლოგია

აგლაძე რ., კერვალიშვილი ნ. მანგანუმის შენადნობების პროტექტორული თვისებები	258
ბახტაძე ა., ბაიარამაშვილი ი., ჩხიკვიშვილი ვ., ხარატი რ. ნიობიუმის და ალუმინის ენჯის ურთიერთმოქმედების გამოკვლევა	264
ანდლულაძე შ., ვასილევია ბ., გაფრინდაშვილი ვ., პანტე- ლიმონოვა ა., სოკოლოვი ვ. გოგირდმქვეს წარმოებაში პირიტული ნაწილის ჰიდრომოცილების სისტემის გაწმენდა დარიშხანაგან	270

### მოკლე წიქრლები

ლაფერაშვილი ლ., ბაბაიანი ს., კოსტანდიანი მ. მეფეური დამუ- შავების გავლენა კლინობტილოლითმცველი ტუფის დამყოფუნარიანობაზე	274
ციციშვილი გ., სიღამონიძე შ., გვილავა მ., წიბახაშვილი გ. სილიციუმის ზემაღალი შემცველობის ცეოლითებზე აღსარბირებული აცტონის ინფრაწითელი სპექტრები	278
სუპატაშვილი გ. ნივთიერებათა ფრაქციონირება თოვლის დნობისას	282
ბალიშვილი მ. კომბინირებული საკვების მრწველობაში ცეოლითების გამოყენე- ბის საკითხისათვის	286

## СОДЕРЖАНИЕ

### НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Джашиашвили Т. К., Цинцадзе Г. В., Смольников Ю. П., Абашидзе М. М., Челидзе Т. П. Координационные соединения цинка и кадмия с 4,4'-диаминодифенилоксидом (ДАДО) . . . . . 199
- Цкитишвили М. Г., Швелашвили А. Е., Микадзе И. И., Чрелашвили М. В., Жоржوليани Н. Б. Комплексные соединения сульфамонотоксина, букарбана и бутамида с переходными металлами . . . . . 204

### ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Куридзе М. Г., Леонтьева В. Г., Муджири Л. А., Семенов А. А., Лашхи А. Д. Спектрофотометрическое определение лигнанов в древесине дуба и коньячных спиртах . . . . . 213

### ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Андроникашвили Т. Г., Лаперашвили Л. Я., Квернадзе Т. К. Исследование применимости вулканического шлака в качестве исходного сырья для твердого носителя в газожидкостной хроматографии . . . . . 224
- Мдивнишвили О. М., Бегиашвили Т. Н. Кристаллохимические особенности и каталитическая активность цеолитов Закавказья . . . . . 231
- Абашидзе Т. Д., Цагарейшвили Д. Ш., Багдавадзе Д. И. Расчет стандартной энтропии и температуры Дебая неорганических кристаллов по их тепловому расширению . . . . . 240
- Церетели Б. С., Арешидзе Х. И., Чхеидзе С. С., Рентгенографическая характеристика катализаторов на основе природного алюмосиликата—гумбрина . . . . . 248

### ТЕХНОЛОГИЯ

- Агладзе Р. И., Кервалишвили Н. В. Протекторные свойства марганцевых сплавов . . . . . 253
- Бахтадзе А. Б., Байрамашвили И. А., Чхиквишвили В. Б., Харати Р. Г. Исследование взаимодействия инобиа с окисью алюминия . . . . . 260
- Андгуладзе Ш. Н., Васильев Б. Т., Гаприндашвили В. Н., Пантелеймонова А. А., Соколов В. С. Очистка системы гидроудаления пиритного огарка сернокислотного производства от мышьяка . . . . . 265

### КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

- Лаперашвили Л. Я., Бабаян С. Г., Костандян М. Н. Влияние кислотной обработки на разделительные свойства клиноптилолитсодержащего туфа . . . . . 272
- Цицишвили Г. В., Сидамонидзе Ш. И., Гвилава М. Н., Цибахашвили Г. Г. Инфракрасные спектры ацетона, адсорбированного на сверхвысококремнеземных цеолитах с различным содержанием алюминия . . . . . 275
- Супаташвили Г. Д. Фракционирование веществ при таянии снега . . . . . 280
- Багишвили М. Г. К вопросу использования цеолитов в комбикормовой промышленности . . . . . 284

## CONTENTS

### INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

- Dzhashiashvili T. K., Tsintsadze G. V., Smolnikov Yu. P.,  
Abashidze M. M., Chelidze T. P. Coordination compounds of zinc and  
cadmium with 4,4'-diaminodiphenyloxide (DADO) . . . . . 202
- Tskitishvili M. G., Shvelashvili A. E., Mikadze I. I., Chrelash-  
vili M. V., Zhorzholiani N. B. Complex compounds of sulphamono-  
methoxyn, bucarban and butamide with transient metals . . . . . 211

### ORGANIC CHEMISTRY

- Kuridze M. G., Leontieva V. G., Mudzhiri L. A., Semenov A. A.,  
Lashkhi A. D. spectrophotometric determination of lignans in the oak  
wood and cognac alcohols. . . . . 223

### PHYSICAL CHEMISTRY

- Andronikashvili T. G., Laperashvili L. Ya., Kvernadze T. K. Stu-  
dies of applicability of volcanic slug as a raw material for solid support in  
gas-liquid chromatography. . . . . 229
- Mdivnishvili O. M., Begiashvili T. N. Crystallochemical peculiarities and  
catalytic activity of Transcaucasian zeolites . . . . . 238
- Abashidze T. D., Tsagareishvili D. Sh., Bagdavadze D. I. Calcula-  
tions of the standard entropy and Debye temperature by thermal expansion  
of inorganic crystals. . . . . 246
- Tsereteli B. S., Areshidze Kh. I., Chkheidze S. S. X-ray characteristic  
of catalyst prepared on the basis of natural aluminosilica gumbrine. . . . . 252

### TECHNOLOGY

- Agladze R. I., Kervalishvili N. V. Protective properties of manganese  
alloys . . . . . 258
- Bakhtadze A. B., Bairamashvili I. A., Chkhikvishvili V. B., Kha-  
rati R. G. Studies of the interaction between niobium and aluminium  
oxide . . . . . 264
- Andguladze Sh. N., Vasilieva B. T., Gaprindashvili V. N., Pante-  
leimonova A. A., Sokolov V. S. Precipitation of arsenic in the sys-  
tem of hydroremoval of pyrite cinders at sulfuric acid manufacture . . . . . 271

### SHORT COMMUNICATIONS

- Laperashvili L. Ya., Babayan S. G., Kostandyan M. N. Effect of  
acid treatment on separating properties of clinoptilolite containing tuff. . . 274
- Tsitsishvili G. V., Sidamonidze Sh. I., Gvilava M. N., Tsibakh-  
ashvili G. G. IR-spectra of acetone adsorbed on superhigh siliceous zeo-  
lites with different content of aluminium . . . . . 278
- Supatashvili G. D. Fractionation of substances at snow thawing . . . . . 282
- Bagishvili M. G. On the application of zeolites in the complex fodder industry 287





## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.47.48 + 547.415.1

Т. К. ДЖАШИАШВИЛИ, Г. В. ЦИНЦАДЗЕ, Ю. П. СМОЛЬНИКОВ,  
 М. М. АБАШИДЗЕ, Т. П. ЧЕЛИДЗЕ

### КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЦИНКА И КАДМИЯ С 4,4'-ДИАМИНОДИФЕНИЛОКСИДОМ (ДАДО)

Продолжая исследования [1—5] координационных соединений металлов с ароматическими диаминами, используемыми в качестве мономеров при получении термостойких полиимидов, мы в настоящей работе сделали попытку получить на основе ДАДО координационные соединения цинка и кадмия.

Реакция комплексообразования между соответствующими солями цинка и кадмия и ДАДО проводилась в среде смешанных растворителей при комнатной температуре и при соотношении исходных компонентов 1:2. Сульфатные комплексы получались из смеси вода-ацетон, а все остальные соединения выделялись из смеси этанол-ацетон.

Исходные соли (0.01 моля), кроме сульфатов, растворялись в 70—100 мл этанола и к ним при непрерывном перемешивании по каплям добавлялся раствор 4 г (0.02 моля) ДАДО в 100 мл ацетона. Сульфаты цинка и кадмия растворялись в 40 мл воды.

Образующиеся соединения выпадали в осадок сразу же при сливании растворов исходных компонентов. После четырехчасового отстаивания реакционных смесей на воздухе, осадки отфильтровывались, промывались на фильтре небольшими порциями растворителей,

Таблица 1

Результаты элементного анализа синтезированных соединений

Соединения	Найденно, %				Вычислено, %				Цвет порошка
	М	С	Н	N	М	С	Н	N	
ZnCl <sub>2</sub> · ДАДО	18,98	42,52	3,72	8,49	19,42	42,83	3,59	8,32	белый
ZnBr <sub>2</sub> · ДАДО	15,27	33,29	2,90	6,21	15,37	33,88	2,84	6,58	белый
ZnSO <sub>4</sub> · ДАДО	17,85	39,27	3,30	8,02	18,07	39,85	3,34	7,75	белый
CdBr <sub>2</sub> · ДАДО	23,94	30,71	2,89	6,12	23,79	30,50	2,56	5,93	белый
CdSO <sub>4</sub> · ДАДО	27,42	35,87	2,72	6,50	27,50	35,27	2,96	6,85	белый
Cd(SCN) <sub>2</sub> · ДАДО	25,99	38,87	2,93	13,20	26,24	39,26	2,82	13,03	белый

из которых были получены, и сушились в вакуум-эксикаторе над CaCl<sub>2</sub>. Высушенные осадки анализировались на металл трилометрическим методом [6], углерод, водород и азот — по микрометоду.

Согласно данным элементного анализа (табл. 1), как в случае цинка, так и в случае кадмия состав синтезированных соединений от-

вещает формуле:  $\text{MX}_2 \cdot \text{ДАДО}$ , где  $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}$ ;  $\text{X} = \text{Cl} (\text{Zn}), \text{Br}^-, \frac{1}{2} \text{SO}_4^{2-}, \text{SCN}^- (\text{Cd})$ .

Все полученные соединения устойчивы на воздухе, растворяются (кроме сульфатоккомплексов) в диметилформамиде и диметилсульфоксиде; не растворяются в воде, бензоле, хлороформе, циклогексане.

Сравнение рентгенограмм порошков некоторых синтезированных соединений с рентгенограммой ДАДО (табл. 2) показало, что они отличаются друг от друга.

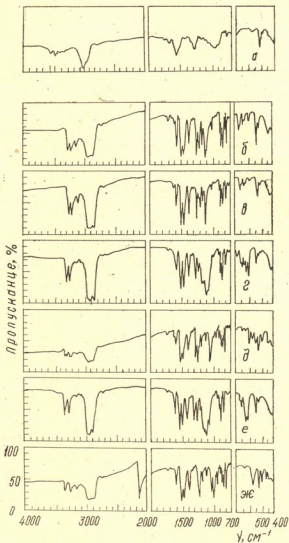


Рис. 1. ИК-спектры поглощения синтезированных соединений  
 а—ДАДО, б— $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{ДАДО}$ ; в— $\text{ZnBr}_2 \cdot \text{ДАДО}$ ; г— $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{ДАДО}$ ;  
 д— $\text{CdBr}_2 \cdot \text{ДАДО}$ ; е— $\text{CdSO}_4 \cdot \text{ДАДО}$ ; ж— $\text{Cd}(\text{SCN})_2 \cdot \text{ДАДО}$

С целью установления способа координирования молекул ДАДО,  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{SCN}^-$ -групп в исследуемых соединениях были изучены их ИК-спектры поглощения. Спектры были получены на спектрофотометре UR-20 с применением обычной методики растирания поликристаллических образцов с вазелиновым маслом. ИК-спектры поглощения не-

которых соединений приведены на рис. 1, а результаты их расшифровки (максимумы полос поглощения, см<sup>-1</sup>) приведены ниже. Наиболее интенсивные полосы поглощения даны другим шрифтом.

Таблица 2

Результаты рентгенографического анализа синтезированных соединений\*

ДАДО (Fe)		ZnCl <sub>2</sub> · ДАДО		ZnBr <sub>2</sub> · ДАДО		ZnSO <sub>4</sub> · ДАДО		CdBr <sub>2</sub> · ДАДО	
J	d, Å	J	d, Å	J	d, Å	J	d, Å	J	d, Å
5	4,66	10	12,63	2	4,93	8	6,81	10	2,80
5	4,15	4	6,33	2	4,44	1	5,58	8	2,64
10	3,22	9	5,54	3	4,23	9	4,93	8	2,37
6	2,83	5	4,93	10	3,67	10	4,44	3	2,15
6	2,70	4	4,23	3	3,56	8	4,04	5	2,06
1	2,59	10	3,65	9	2,98	7	3,56	6	1,97
1	2,45	4	3,43	1	2,25	8	3,30	5	1,90
2	2,34	4	3,18			2	2,98	2	1,76
4	2,13	6	2,98			8	2,71	1	1,64
5	2,06	2	2,88			1	2,64	2	1,54
7	1,91	4	2,64			6	2,43		
3	1,83	4	2,43			1	2,37		
3	1,73	4	2,55			1	2,20		
3	1,64					2	2,06		
						4	1,90		
						5	1,62		
						3	1,54		

ДАДО: 438, 495, 508, **516**, 585, 695, 728, 770, 805, 860 920, 1020, 1042, 1093, 1130, 1180, **1240**, **1530**, 1650, 1725, 2740, 2880, 2950 (?), 3130, 3260, 3340, 3380 (п.), 3398, 3460.

ZnCl<sub>2</sub> · ДАДО: 435, 515, 532, 590, 630, 640, 665 (п.), 675, 725, 750, **785**, 810, 835, **856**, 876, 930, 980, 1015, 1095, 1112, 1170, 1210, 1230 (п.), **1258**, 1290, 1300, 1325, **1585**, 1615, 1650, 1720, 2670, 2725, 3030, 3050, 3130, 3220, 3262.

ZnBr<sub>2</sub> · ДАДО: 430, 515, **530**, 590, 628, 638, 658, 668, 725, 785, 810, **835**, 855, 930, 970, 1018, **1112**, 1152, 1168, 1210, 1230, **1256**, 1300, 1325, 1578, 1612, 1645, 1750, 2670, 2720, 3025, 3120, 3220, 3260.

ZnSO<sub>4</sub> · ДАДО: 418, 500, 520, 535, **596**, 615, 625, 646, 655, 690, 725, 790, 815, 820, 840, 860, 885, 935 (п.), 965 (п.), 985, 1070, (п.), 1090 (п.), 1098, 1160, 1175, 1205, 1225, **1272**, 1305, 1330, **1518**, 1585, 1710, 1722, 2670, 2730, 3060, 3072, 3150, 3260, 3315.

CdBr<sub>2</sub> · ДАДО: 438, 490, 516, 538, 565, **590**, 620, 640, 710, 728, 740, 788, 820, 833, 856, 876, 930, 940, 1010 (п.), 1022, 1092, 1120, 1160 (п.), 1170, 1270, 1210, 1220, 1260, 1300 (п.), 2320, **1380**, 1448, 1580, 1600, 1660, 1712, 2670, 2730, 3135, 3240, 3305, 3320.

CdSO<sub>4</sub> · ДАДО: 405, 516, 534, 595, 610, 643, 650 (п.), 725, 790, 820, **840**, 856, 880, 935, 1030, **1070**, 1098, 1118, 1170, 1200, **1228**, 1268, 1305, 1322, **1510**, 1590, 1710, 2670, 2730, 3050, 3070, 3150, 3275, 3325.

\* вид излучения — (Cu)

Cd(SCN)<sub>2</sub>·ДАДО 435, 445, 413, 505, 525, 575, 638, 646, 710, 725, 762, 788, 830, 840, 862, 870, 892, 930, 950, 992, 1018, 1098, 1168, 1212, 1280 (п.), 1320, 1505, 1592, 1640, 1710, 2115, 2670, 2730, 3145, 3235, 3332.



В ИК-спектрах всех исследуемых соединений присутствуют полосы поглощения в области  $\sim 3120\text{--}3332\text{ см}^{-1}$ , которые относятся к симметричным и ассимметричным валентным колебаниям  $\text{NH}_2$ -групп. Эти частоты понижены по сравнению с аналогичными частотами неkoordinированного ДАДО на  $\sim 100\text{--}130\text{ см}^{-1}$ , что указывает на координирование молекул ДАДО с металлами через атомы азота  $\text{NH}_2$ -групп [7]. Таким образом, во всех соединениях молекулы ДАДО выполняют роль бидентатно-мостиковых лигандов.

В спектрах сульфатных комплексов цинка и кадмия в области  $\sim 1100\text{ см}^{-1}$ , где лежат полосы поглощения  $\nu_3(\text{SO}_4^{2-})$ , проявляются интенсивные полосы, которые расщеплены на несколько компонентов. Это обстоятельство указывает на вхождение  $\text{SO}_4^{2-}$ -групп во внутреннюю координационную сферу комплексов. В тиоцианатном комплексе кадмия группы  $\text{SCN}^-$  также находятся во внутренней сфере комплекса. Частоты преимущественно валентного колебания  $\nu(\text{CN})$  группы  $\text{SCN}^-$  проявляются около  $\sim 2112\text{ см}^{-1}$  и повышены по сравнению с  $\nu(\text{CN})$  иона  $\text{SCN}^-$ , что указывает на мостиковый характер  $\text{SCN}^-$ -групп в соединении кадмия.

Институт неорганической химии  
и электрохимии АН ГССР

Поступило 13.III.1980

თ. ჯაშიაშვილი, გ. ცინცაძე, ი. სმოლნიკოვი, მ. აბაშიძე, თ. ჯიღიძე

თუთიისა და კადმიუმის კოორდინაციული ნაერთები 4,4'-დიამინოდისფენილოქსიდთან (დადო)

### რეზიუმე

შერეული ორგანული გამსხნელებიდან (აცეტონი — ეთანოლი, აცეტონი — მეთანოლი) მიღებულია თუთიისა და კადმიუმის კოორდინაციული ნაერთები დადოსთან. სინთეზირებული ნაერთების შედგენილობა  $\text{MX}_2 \cdot \text{დადო}$ , სადაც  $\text{M}=\text{Zn}, \text{Cd}$ ;  $\text{X}=\text{Cl}^-(\text{Zn}), \text{Br}^-, 1/2\text{SO}_4^{2-}, \text{NCS}^-(\text{Cd})$ .

ლიგანდის ცენტრალურ ატომთან კოორდინირების წესის დასადგენად შესწავლილია შთანთქმის ინფრაწითელი სპექტრები. დადგენილია, რომ დადოს მოლეკულები ცენტრალურ ატომთან კოორდინირებულია  $\text{NH}_2$ -ის ჯგუფის აზოტის ატომის საშუალებით — ასრულებენ ბიდენტატურ — ხიდურ როლს.

T. K. DZHASHIASHVILI, G. V. TSINTSADZE, YU. P. SMOLNIKOV,  
M. M. ABASHIDZE, T. P. CHELIDZE

## COORDINATION COMPOUNDS OF ZINC AND CADMIUM WITH 4,4'-DIAMINODIPHENYLOXIDE (DADO)

### Summary

Coordination compounds of zinc and cadmium with 4,4'-diaminodiphenyloxide of the composition  $\text{MX}_2 \cdot \text{DADO}$ , where  $\text{M}=\text{Zn}, \text{Cd}$ ;

X=Cl<sup>-</sup>(Zn), Br<sup>-</sup>, 1/2 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, SCN<sup>-</sup> (Cd), were synthesized in a medium of mixed organic solvents.



On the basis of studies of IR-spectra and roentgenograms of the synthesized compounds the latter structure was discussed and it was shown that coordination of DADO molecules with a metal proceeds via a nitrogen atom of the NH<sub>2</sub>-groups. Thus, in all compounds DADO molecules play the role of bidentant-bridge ligands.

სტრუქტურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Смольников Ю. П., Джашиашвили Т. К. Тезисы докл. республ. конф. молодых химиков ГССР. Изд. «Мецниереба», Тб., 161, 1975.
2. Джапаридзе А. В., Смольников Ю. П., Джашиашвили Т. К. Тезисы докл. республ. конф. молодых химиков ГССР, Изд. «Мецниереба», Тб., 70, 1975.
3. Джапаридзе А. В., Джашиашвили Т. К., Смольников Ю. П. Изв. АН ГССР, серия химическая, 3, 4, 380 (1977).
4. Джашиашвили Т. К., Смольников Ю. П., Цинцадзе Г. В., Абашидзе Е. И. Изв. АН ГССР, серия химическая, 4, 1, 89 (1978).
5. Джашиашвили Т. К., Смольников Ю. П. Тезисы докл. XXI Республ. научно-техн. конференции профессорско-препод. состава ГПИ им. Ленина, Тб., III, 88 (1978).
6. Пршибил Р. Комплексоны в химическом анализе, И.—Л., М., 1960.
7. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений, Изд. «Мир», М., 1966.
8. Харитонов Ю. Я., Дейчман Э. П. ЖНХ, 10, 853 (1965).
9. Nakamoto K., Fajita J., Tanaka S., Koboski M. J. Am. Chem. Soc., 79, 4904 (1957).
10. Харитонов Ю. Я., Зайцев Л. М., Бочкарев Г. С., Евстафьева Д. Е. ЖНХ, 9, 1617 (1964).
11. Порай-Кошиц М. А., Цинцадзе Г. В. Кристаллохимия, т. 2, «Итоги науки», Изд. ВИНТИ, М., 1967.
12. Цинцадзе Г. В. Смешанные псевдогалондо-аминные соединения некоторых металлов, Изд. «Мецниереба», Тб., 1974.

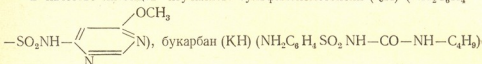
УДК 541.49:546.7:547.551.525.211.1

М. Г. ЦКИТИШВИЛИ, А. Е. ШВЕЛАШВИЛИ, И. И. МИКАДЗЕ,  
 М. В. ЧРЕЛАШВИЛИ, Н. Б. ЖОРЖОЛИАНИ

### КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ СУЛЬФАМОНОМЕТОКСИНА, БУКАРБАНА И БУТАМИДА С ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

В настоящей работе проведено исследование по выяснению влияния структуры лиганда на образование комплексов. Осуществлено выделение этих соединений и изучение их некоторых физико-химических свойств.

В качестве лигандов изучались: сульфамонетоксин (QH)  $(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4 -$

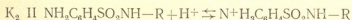
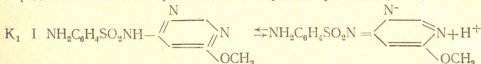


и бутамид (EH)  $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_4\text{H}_9)$ .

Нами синтезированы следующие типы соединений: I— $\text{MQ}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{M} - \text{Cu}, \text{Cd})$ ; Q—депротонированная молекула сульфамонетоксина); II— $\text{M}(\text{АН})_2\text{X}_2$  и III— $(\text{АН}_2)_2\text{MX}_4$  (где M—Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd; АН—нейтральные, а АН<sub>2</sub>—протонированные молекулы QH, KH, EH; X—Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>) по методике [1]. Результаты химического анализа приведены в таблицах 1 и 2.

Изучено образование комплексных соединений кобальта и никеля с QH, KH и EH в водно-ацетоновом растворе потенциометрическим методом [2] и определены их последовательные константы устойчивости. Эксперименты проводились с использованием рН-метра типа рН-673.

Взятые для исследования сульфаниламиды, кроме бутамида, должны обладать амфотерными свойствами. Щелочные свойства обусловлены наличием в молекуле  $\text{NH}_2$ -группы, которая легко протонируется в кислых средах, а кислотные — наличием атома водорода  $\text{NH}$ -группы. Для характеристики кислотно-основных свойств сульфаниламидов нами определены константы равновесия следующих реакций:



при титровании 50%-ного водно-ацетонового раствора сульфаниламидов соляной кислотой и едким натром. Для QH  $\lg K_1 = 6,74 \pm 0,03$ ;  $\lg K_2 = 2,60 \pm 0,07$ ; для KH  $\lg K_1 = 6,26 \pm 0,03$ ;  $\lg K_2 = 2,72 \pm 0,05$ ; для EH  $\lg K_1 = 5,62 \pm 0,03$ . EH не имеет  $\lg K_2$ , так как не характеризуется щелочным свойством.

Результаты химического анализа и некоторые свойства I и II типа соединений металлов с сульфонометоксином, букарбаном и бутамидом

Соединения	Найдено, %						Вычислено, %						Темп., °С	Молек. электр. провод., ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup> , моль <sup>-1</sup>	рН	Цвет
	М	S	X	C	H	N	М	S	X	C	H	N				
$\text{CuQ}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	10,0	9,60	—	40,3	4,45	16,95	9,75	9,40	—	40,2	4,15	17,0	125	—	—	Коричн
$\text{CdQ}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	15,9	9,11	—	37,6	4,00	16,00	15,7	9,24	—	37,6	3,83	15,8	—	—	—	Белый
$\text{Co}(\text{QH})_2\text{Cl}_2$	8,7	9,60	10,7	38,6	3,27	16,54	8,54	9,28	10,3	38,3	3,50	16,2	130	137,5	4,60	Синий
$\text{Ni}(\text{QH})_2\text{Cl}_2$	8,3	9,40	10,5	38,5	3,42	16,38	8,51	9,29	10,3	38,3	3,50	16,2	160	152,0	4,20	Желтый
$\text{Cu}(\text{QH})_2\text{Cl}_2$	9,5	9,58	10,3	38,3	3,71	16,19	9,14	9,22	10,2	38,0	3,48	16,1	90	74,3	3,65	Зеленый
$\text{Mn}(\text{QH})_2\text{Cl}_2$	8,2	8,99	10,0	38,9	3,38	16,21	8,00	9,34	10,3	38,5	3,52	16,3	85	92,0	5,57	Темно-белый
$\text{Zn}(\text{QH})_2\text{Cl}_2$	9,1	9,47	10,4	38,7	3,05	16,62	9,20	9,25	10,2	38,0	3,25	16,1	100	55,9	4,81	Белый
$\text{Cd}(\text{QH})_2\text{Cl}_2$	15,2	9,88	9,7	35,8	3,64	15,47	15,1	8,62	9,5	35,5	3,47	15,1	80	30,6	4,70	Белый
$\text{Co}(\text{KH})_2\text{Cl}_2$	8,8	9,99	10,8	39,8	4,88	12,04	8,76	9,53	10,5	39,3	5,09	12,5	120	129,7	5,75	Голубой
$\text{Ni}(\text{KH})_2\text{Cl}_2$	9,3	5,13	10,7	39,8	4,96	13,27	8,72	9,53	10,6	39,3	5,09	12,5	180	108,9	5,26	Св-зелен.
$\text{Cu}(\text{KH})_2\text{Cl}_2$	9,3	9,88	10,9	39,6	4,90	12,43	9,39	9,47	10,5	39,0	5,06	12,4	90	—	—	Коричн
$\text{Cd}(\text{KH})_2\text{Cl}_2$	15,9	8,41	10,1	36,4	4,67	12,06	15,40	8,83	9,7	36,4	4,72	11,6	85	78,7	5,30	Белый
$\text{Zn}(\text{KH})_2\text{Cl}_2$	10,2	10,2	11,4	39,2	5,01	12,14	9,60	9,44	10,4	38,9	5,04	12,4	110	34,5	6,25	Серый
$\text{Mn}(\text{KH})_2\text{Cl}_2$	8,0	9,85	10,4	39,6	5,15	13,35	8,22	9,59	10,6	39,5	5,12	12,6	60	46,2	5,10	Белый
$\text{Co}(\text{EH})_2\text{Cl}_2$	8,5	9,79	10,2	43,0	5,81	8,86	8,70	9,23	10,5	42,9	5,41	8,4	100	39,4	4,75	Розовый
$\text{Ni}(\text{EH})_2\text{Cl}_2$	8,4	9,61	11,2	42,9	6,01	9,12	8,70	9,24	10,5	42,9	5,41	8,3	120	42,0	5,92	Зеленый
$\text{Mn}(\text{EH})_2\text{Cl}_2$	8,4	9,68	11,9	43,0	5,81	8,89	8,24	9,39	10,6	43,2	5,44	8,4	—	—	—	Св-кор.
$\text{Cu}(\text{EH})_2\text{Cl}_2$	8,3	9,37	10,8	42,5	6,13	8,26	9,40	9,12	10,5	42,7	5,37	8,3	80	37,0	3,45	Т-зелен.
$\text{Zn}(\text{EH})_2\text{Cl}_2$	9,0	9,42	10,1	42,4	5,25	9,16	9,65	9,10	10,4	42,6	5,35	8,3	—	—	—	Белый
$\text{Cd}(\text{EH})_2\text{Cl}_2$	15,1	9,06	10,5	39,6	5,50	8,08	15,5	8,79	9,8	39,8	5,01	7,7	—	—	—	Белый
$\text{Co}(\text{KH})_2\text{Br}_2$	7,4	9,10	21,4	33,8	5,23	11,15	7,74	8,42	20,9	34,7	4,50	11,0	90	58,7	6,30	Синий
$\text{Ni}(\text{KH})_2\text{Br}_2$	7,8	8,78	20,9	33,8	5,80	11,11	7,71	8,41	20,9	34,7	4,50	11,0	100	50,0	5,80	Зеленый
$\text{Mn}(\text{KH})_2\text{Br}_2$	7,4	9,60	20,8	34,6	5,23	10,53	7,25	8,46	21,1	34,8	4,52	11,1	102	43,5	6,30	Белый
$\text{Co}(\text{KH})_2\text{Br}_2$	8,5	9,38	21,5	33,6	4,73	11,23	8,29	8,37	20,9	34,4	4,47	11,0	93	72,5	4,90	Коричн
$\text{Cd}(\text{KH})_2\text{Br}_2$	12,9	7,20	19,5	33,0	3,97	9,80	13,8	7,86	19,6	32,4	4,20	10,3	70	131,1	6,90	Белый
$\text{Zn}(\text{KH})_2\text{Br}_2$	8,1	9,25	—	21,4	4,66	10,90	8,51	8,35	20,8	34,4	4,46	10,9	—	—	—	Белый

Таблица 2

Результаты качественного анализа и некоторые свойства III типа соединений переходных металлов с сульфидомомтоксинием и бикарбонатом

Соединения	Найдено, %						Вычислено, %						Тпл, °С	Молек. электр. провод., ом <sup>-1</sup> , см <sup>2</sup> , моль <sup>-1</sup>	рН	Цвет
	М	S	X	C	H	N	М	S	X	C	H	N				
(QH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> [CoCl <sub>2</sub> ]	7,90	8,71	18,4	35,2	4,00	14,8	7,72	8,40	18,6	34,6	3,43	14,7	140	296,4	1,03	Зеленый
(QH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> [NiCl <sub>2</sub> ]	7,85	8,05	18,2	31,7	3,55	14,9	7,69	8,40	18,6	31,6	3,43	14,7	150	256,9	1,06	Т-желтый
(QH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> [MnCl <sub>2</sub> ]	7,46	8,19	18,9	35,0	3,62	14,6	7,23	8,44	18,7	31,8	3,49	14,8	125	173,7	1,00	Т-желтый
(QH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> [C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ]	8,00	8,27	18,7	34,5	3,33	15,6	8,28	8,34	18,5	31,3	3,41	14,6	170	313,5	1,12	Коричн.
(QH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> [C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ]	13,91	7,64	18,9	32,0	3,83	13,7	13,9	7,85	18,4	32,4	3,40	13,7	70	302,7	1,08	Желтый
(QH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> [Z <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	8,71	8,54	18,1	34,5	3,47	14,9	8,50	8,32	18,4	34,3	3,21	14,7	75	186,8	1,10	Желтый
(KH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> [CoCl <sub>2</sub> ]	7,57	8,70	19,2	35,9	5,01	11,3	7,80	8,60	19,2	35,4	4,86	11,3	120	208,9	1,10	Синий
(Cr <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> [NiCl <sub>2</sub> ]	7,41	7,97	19,5	35,7	5,17	12,0	7,80	8,60	19,3	35,5	4,86	11,3	100	300,7	1,10	Св-зелен.
(KH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> [M <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	7,07	8,01	18,8	35,8	5,11	11,7	7,40	8,64	19,1	35,6	4,89	11,3	90	293,5	1,05	Св-коричн.
(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> [C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ]	8,44	8,73	15,8	35,6	4,98	11,7	8,40	8,56	18,9	35,3	4,85	11,2	55	229,7	1,07	Зеленый
(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> [C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ]	13,91	7,56	17,8	33,3	4,77	10,8	14,1	8,02	17,8	33,1	4,51	10,5	60	264,2	1,15	Белый
(K <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> [ZnCl <sub>2</sub> ]	8,90	8,82	19,0	35,5	5,20	11,8	8,69	8,52	18,9	35,2	4,83	11,2	—	—	—	Св-корич.
(KH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> [C <sub>2</sub> B <sub>2</sub> ]	5,95	6,98	34,5	28,3	3,98	9,3	6,38	6,94	31,6	28,0	3,93	9,1	—	—	—	Т-синий
(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> [NiBr <sub>2</sub> ]	6,19	6,40	34,5	28,9	4,60	9,2	6,36	6,91	31,6	28,6	3,93	9,1	110	172,1	2,95	Св-зелен.
(KH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> [M <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ]	6,91	6,23	34,6	28,9	4,13	8,1	5,97	6,97	31,8	28,7	3,94	9,2	—	—	—	Св-коричн.
(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> [CuCl <sub>2</sub> ]	6,58	6,80	34,3	28,2	4,16	9,4	6,84	6,91	34,4	28,5	3,91	9,1	60	198,9	3,55	Коричн.
(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> [CIBr <sub>2</sub> ]	10,84	7,01	32,9	26,9	3,19	9,1	11,5	6,56	32,8	27,1	3,71	8,6	—	—	—	Белый
(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> [ZnBr <sub>2</sub> ]	7,83	7,17	34,5	28,3	3,80	8,3	7,07	6,89	34,4	28,4	3,90	9,3	—	—	—	Белый





Для расчета констант устойчивости соединений исходные данные получали титрованием смесей растворов 0,02 мол/л  $MCl_2 \cdot 6H_2O$  ( $M = Co, Ni$ ) и  $3,6 \cdot 10^{-4}$  мол/л  $HCl$  в 50%-ном ацетоне 0,05 мол/л водно-ацетонными растворами сульфамонетоксина, букарбана и бутамида. Титрование проводили в интервале  $pH$  3—5.

Вычисляли функцию образования  $\bar{n}$  и равновесную концентрацию лиганда  $p[АН]$ , затем на кривой образования (рис. 1) выбирали зна-

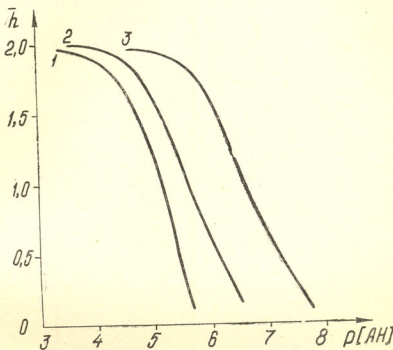


Рис. 1. Функция образования комплексных соединений кобальта с сульфаниламидами: 1—ЕН, 2—КН, 3—QH

чения  $p[АН]$ , соответствующие  $\bar{n}$  0,5 и 1,5, и по формулам [2] вычисляли последовательные константы устойчивости.

Результаты вычислений  $\bar{n}$  и  $p[КН]$  для соединения кобальта с букарбаном приведены в таблице 3.

Из таблицы 3 и рис. 1 видно, что значения  $\bar{n}$  изменяются от 0,1 до 2,0, что позволяет предположить наличие в исследуемом растворе соединений  $M(АН)Cl_2$  и  $M(АН)_2Cl_2$ .

Последовательные константы устойчивости комплексов кобальта и никеля с сульфаниламидами приведены в табл. 4. Значения этих констант устойчивости уменьшаются в следующем ряду  $QH > KH > EN$ , что, вероятно, связано со строением лигандов.

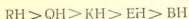
Нами были определены также константы устойчивости комплексов кобальта и никеля с сульфациридазином  $(RH) (NH_2C_6H_4SO_2NH-$



и альбуцидом  $(BH) (NH_2C_6H_4SO_2NHCOCH_3)$ , которые

равны  $lgx_1 = 6,81$  (для  $Co$ ); 6,93 (для  $Ni$ ) и  $lgx_2 = 4,76$  (для  $Co$ ); 4,92 (для  $Ni$ ) соответственно. При сравнении этих величин с константами устойчиво-

сти соединений этих же металлов с QH, KH и EH, мы получили следующий ряд по уменьшению значений  $\lg \kappa_2$ :



$\lg \kappa_2$  6,81 6,24 5,25 4,81 4,76

Таблица 3  
Функция образования  $\bar{y}$  и равновесная концентрация лиганда  $p$  [АН] комплекса кобальта с букарбаном

Начальные концентрации, моль/л			[H <sup>+</sup> ]	$\bar{y}_d$	$\bar{y}$	$\alpha \cdot 10^{-1}$	$p$ [KH]
KH · 10 <sup>-2</sup>	HCl · 10 <sup>-2</sup>	Co <sup>2+</sup> · 10 <sup>-2</sup>					
0,192	3,506	1,923	1,91 · 10 <sup>-4</sup>	1,088	0,100	0,026	6,415
0,690	3,143	1,724	1,41 · 10 <sup>-4</sup>	1,065	0,391	0,036	6,232
0,968	2,540	1,613	1,12 · 10 <sup>-4</sup>	1,052	0,587	0,047	6,099
1,323	2,681	1,471	7,08 · 10 <sup>-5</sup>	1,028	0,887	0,074	5,846
1,429	2,104	1,429	6,17 · 10 <sup>-5</sup>	1,022	0,983	0,085	5,779
1,711	2,399	1,316	2,95 · 10 <sup>-5</sup>	0,997	1,284	0,180	5,420
1,795	2,337	1,282	2,14 · 10 <sup>-5</sup>	0,986	1,383	0,248	5,273
1,951	2,223	1,219	1,20 · 10 <sup>-5</sup>	0,962	1,582	0,435	5,022
2,093	2,120	1,144	7,76 · 10 <sup>-6</sup>	0,938	1,780	0,659	4,844
2,160	2,072	1,136	3,47 · 10 <sup>-6</sup>	0,865	1,880	1,366	4,493
2,220	2,026	1,111	1,82 · 10 <sup>-6</sup>	0,769	1,975	2,317	4,218
2,283	1,982	1,087	3,31 · 10 <sup>-7</sup>	0,376	2,052	6,240	3,484

Как видно, соединения QH менее устойчивы, чем соединения RH, что также вытекает из значений констант диссоциации этих лигандов. RH характеризуется более кислотными свойствами, чем QH, и поэто-

Таблица 4  
Константы устойчивости сульфаниламидных комплексов кобальта и никеля

Лиганды	Co <sup>2+</sup>		Ni <sup>2+</sup>	
	$\lg \kappa_1$	$\lg \kappa_2$	$\lg \kappa_1$	$\lg \kappa_2$
Сульфамонетоксин (QH)	7,17	6,24	7,27	6,18
Букарбан (KH)	5,98	5,25	6,13	5,33
Бутамид (EH)	5,27	4,81	5,16	4,66

му легче образует соединения в щелочной среде. Букарбан и бутамид образуют более устойчивые соединения, чем альбунид, что, по-видимому, обусловлено сравнительно большой циклообразующей способностью букарбана и бутамида.

Проведенная экспериментальная работа по синтезу комплексных соединений вышеотмеченных сульфаниламидов с металлами (табл. 1, 2 и [1]) дает возможность отметить, что комплексообразующие способности RH и QH (изомеры) совершенно отличаются друг от друга. RH сравнительно легко образует соединения как в щелочной, так и в кислой среде, а соединения QH с трудом получаются в щелочной среде (только с Cu и Cd). Так как RH и QH отличаются только строением гетероцикла, поэтому мы предполагаем, что последнее вызывает различное действие, т. е. RH и QH образуют с медью и кадмием соединения различного оттенка и в случае QH при их получении создают

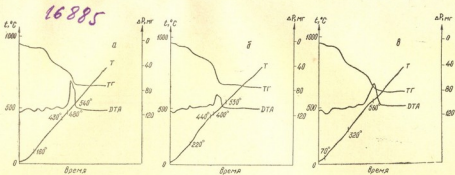


Рис. 2. Термограммы и термогравиметры:  $\text{CdQ}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (а),  $\text{Co}(\text{QH})_2\text{Cl}_2$  (б) и  $(\text{QH})_2 \cdot \text{CoCl}_2$  (в).

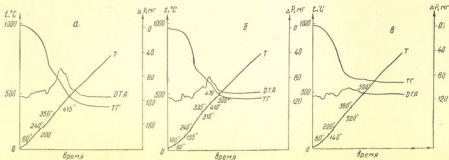
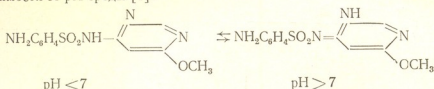


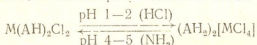
Рис. 3. Термограммы и термогравиметры:  $\text{Ni}(\text{KH})_2\text{Cl}_2$  (а),  $(\text{KH})_2 \cdot \text{CuCl}_2$  (б) и  $\text{Cu}(\text{ENH})_2 \cdot \text{Cl}_2$  (в).

трудности. Образованию соединений в щелочной среде способствует, вероятно, химическая природа Cu и Cd и частично, то что QH аналогично RH претерпевает amino-иминное таутомерное превращение в зависимости от pH среды [1]:



Букарбан проявляет аналогичные свойства с альбудином и образует соединения II и III типа, бутамид же дает соединения только II типа. EH, не имея в молекуле координационно ненасыщенной NH<sub>2</sub> группы у бензольного кольца (которая в сильнокислой среде может присоединить молекулы кислот и образовать катион [1]), не образует соединения тетрацидового (III) типа.

Установлены взаимопревращения II и III типов соединений в зависимости от pH раствора для хлоридных соединений кобальта, никеля и меди с сульфамонетоксином и букарбаном по разработанному нами методу [1]. Продукты взаимопревращения выделены в твердом состоянии и установлен их состав. На основе этого исследования для соединения сульфамонетоксина и букарбана можно привести двухступенчатые реакции взаимопревращения по общей схеме:



Соединения I типа не растворяются в воде и органических растворителях. На воздухе устойчивы.

Соединения II и III типа в воде разлагаются, растворяются в этаноле, метаноле, ацетоне. По значениям молекулярной электропроводности, определенной в метаноле при разбавлении 1000 л и температуре 25°C, они являются трехионными электролитами (табл. 1, 2). Повышенная электропроводность соединений III типа вызвана неустойчивостью MX<sub>4</sub><sup>2-</sup>-иона.

Изучена термическая устойчивость соединений: CdQ<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (рис. 2а); Co(QH)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (рис. 2б); (QH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CdCl<sub>4</sub> (рис. 2в); Cu(KH)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (рис. 3а); (KH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub> (рис. 3б); Cu(EH)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (рис. 3в).

Выявлено, что при термоллизе, как и следовало ожидать, сначала удаляются молекулы воды или HCl, а затем — органическая часть комплекса. Конечными продуктами являются окислы или галогениды соответствующих металлов (рис. 2, 3).

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

Поступило 10.VII.197

ა. ცვირიშვილი, ბ. ზვალაშვილი, ი. შივაძე, ვ. ჰრალაშვილი, ნ. შოგოლიანი

სულფამონეტოქსინის, ბუკარბანისა და ბუტამიდის კომპლექსნაერთები  
გარდაამავალ მებაღეობას

რ ე ი უ მ ე

სინთეზირებულია ორგანულიანი გარდაამავალ მეტალებთან სულფამონეტოქსინის, ბუკარბანისა და ბუტამიდის შემდეგი ტიპის კომპლექსნაერთები:



I— $MQ_2 \cdot nH_2O$  ( $M—Cu, Cd$ ;  $Q$ —სულფამონომეტოქსინის დეპროტონირებული მოლეკულა; II— $M(AH)_2X_2$  და III— $(AH)_2MX_4$  ( $M—Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd$ ; X— $Cl^-, Br^-$ ; AH—ნეიტრალური, ხოლო  $AH_2$ —პროტონირებული მოლეკულებია ბუკარბანის, ბუტამიდისა და სულფამონომეტოქსინის). გამოკვლეულია ლიგანდის სტრუქტურის გავლენა კომპლექსნაერთთა წარმოქმნაზე. შესწავლილია სინთეზირებული ნაერთების ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები.

დადგენილია, რომ ხსნარის pH-საგან დამოკიდებულებით ეს სამი ტიპის ნაერთი ურთიერთგარდაიქმნება; შესწავლილია ამ პროცესის მექანიზმი.

გამოკვლეულია სულფამონომეტოქსინთან, ბუკარბანთან და ბუტამიდთან კობალტისა და ნიკელის ნაერთების კომპლექსწარმოქმნა აცეტონწყალხსნარებში პოტენციომეტრული მეთოდით და განსაზღვრულია მათი მიმდევრობითი მდგრადობის მუდმივები, რომელთა მნიშვნელობა მცირდება შემდეგი რიგით: სულფამონომეტოქსინი > ბუკარბანი > ბუტამიდი.

ნაჩვენებია, რომ სულფამონომეტოქსინთან ტუტე არეში მეტალთა ნაერთების წარმოქმნის სიძნელე გამომდინარეობს დისოციაციის მუდმივას მნიშვნელობიდანაც. QH ხასიათდება ნაკლები მჟავური თვისებით, ვიდრე სხვა სულფამიდები, რომელთა მოლეკულაშიც სულფამიდური ჯგუფი, სულფამონომეტოქსინის მსგავსად, დაკავშირებულია ჰეტეროციკლთან.

ბუკარბანი და ბუტამიდი წარმოქმნიან უფრო მდგრად ნაერთებს, ვიდრე ალბუციდი, რაც ალბათ გაპირობებულია მათი ხელატური ეფექტით.

M. G. TSKITISHVILI, A. E. SHVELASHVILI, I. I. MIKADZE,  
M. V. CHRELASHVILI, N. B. ZHORZHOLIANI

## COMPLEX COMPOUNDS OF SULPHAMONOMETHOXYN, BUCARBAN AND BUTAMIDE WITH TRANSIENT METALS

### Summary

Complex compounds of sulphamonomethoxyn, bucarban and butamide with bivalent transient metals of the following types: I— $MQ_2 \cdot nH_2O$  ( $M—Cu, Cd$ ;  $Q$  is a deprotonated molecule of sulphamonomethoxyn); II— $M(AH)_2X_2$  and III— $(AH)_2MX_4$  ( $M—Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd$ ; X— $Cl^-, Br^-$ ; AH is a neutral and  $AH_2$  is a protonated molecule of sulphamonomethoxyn, bucarban or butamide) have been synthesized. The effect of the ligand structure of the complex formation has been found. Some physico-chemical properties of the synthesized compounds have been studied.

It is found that depending on the medium pH these three types of compounds are interconverted and the mechanism of this process is studied. Complex formation in aqueous-acetone solution of cobalt and nickel compounds with sulphamonomethoxyn, bucarban and butamide was studied by the potentiometric method and their subsequent stability constants were determined. Their values decrease in the following series: sulphamonomethoxyn > bucarban > butamide.

It was shown that not easy formation of compounds between metals and sulphamonomethoxyn in alkaline medium is caused by the values of

dissociation constants. QH is characterized by less acidic properties than other sulphanilamides in molecules of which the sulphamide group is bound to heterocycle like sulphamonomethoxyn, bucarban and butamide form more stable compounds than albucid that is probably due to their chelate effect.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Цкитишвили М. Г., Гогоришвили П. В., Чрелашвили М. В., Швелашвили А. Е. Известия АН ГССР, серия химическая, 5, 13 (1979).
  2. Яцимирский К. Б., Васильев В. П. Константы нестойкости комплексных соединений. Изд. АН СССР, М., 33. 1959.
-



## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 581.19

М. Г. КУРИДЗЕ, В. Г. ЛЕОНТЬЕВА, Л. А. МУДЖИРИ, А. А. СЕМЕНОВ,  
А. Д. ЛАШКИ

### СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛИГНАНОВ В ДРЕВЕСИНЕ ДУБА И КОНЬЯЧНЫХ СПИРТАХ

Ранее из ацетонового экстракта древесины дуба (*Quercus iberica*) нами были выделены и идентифицированы фенольные соединения, представленные фенолоальдегидами, фенолокислотами и лигнанами [1—3].

В литературе по химии виноделия в последнее время появились данные об определенной роли лигнанов, как соединений, являющихся составной частью аромата и вкуса коньячных спиртов [4]. В связи с этим мы провели идентификацию лигнанов в коньячных спиртах, состав которых приведен в табл. 1.

С целью изучения динамики накопления идентифицированных лигнанов при выдержке коньячных спиртов необходимо было разработать методику их количественного определения, так как в литературе отсутствуют методы количественного определения этих соединений. Исходя из этого, нами была предпринята попытка проведения количественного анализа лигнанов в древесине дуба и коньячных спиртах методом спектроскопии, широко используемом для количественной оценки различных классов соединений в растительных объектах [5—10].

Характер поглощения в УФ- области показывает отсутствие в исследуемых соединениях системы сопряженных хромофорных групп. Абсорбционные максимумы изучаемых лигнанов проявляются в области 230 и 280 нм. Количественный спектрофотометрический анализ раствора одного поглощающего вещества сводится к определению концентрации этого вещества в растворе по известной оптической плотности раствора при аналитической длине волны. Аналитическую длину волны для изучаемых лигнанов выбирали на максимуме поглощения определенного соединения.

Спектрофотометрический метод определения лигнанов включает предварительное выделение их в тонких слоях (ТСХ) силикагеля. С целью максимального извлечения лигнанов с носителя после хроматографирования в тонком слое на хроматографическую пластинку с силикагелем откалиброванным мерным капилляром наносили растворы исследуемых лигнанов при концентрациях от 1 до 20 мкг/мл и проявляли в системе растворителей хлороформ:метанол 9:1. Эталонный образец лигнана обнаруживали реагентом Паули. Затем зону сорбента с исследуемым лигнаном снимали с пластинки и экстрагировали последовательно хлороформом, ацетоном, этанолом и метанолом. Как видно из таблицы 2, лучшим элюентом является этанол. Поэтому для извле-



Поглощение лигнанов в УФ-спектре

Содержание		$\lambda_{\max}$ (lgε) (nm)	
		I-полоса	III-полоса
	секоизоларицирезинол	282 (3,98)	232 (4,24)
	R=H ларицирезинол	281 (3,91)	231 (4,25)
	R=OH иливил	282 (3,89)	231 (4,29)
	Ar=Ar <sub>1</sub> =		
	пиноре- зинол	281 (3,93)	233 (4,31)
	эудес- мин	281 (3,91)	231 (4,27)
	R=R <sub>1</sub> =H мататирезинол	283 (3,78)	231 (4,33)
	R <sub>1</sub> =H, R=OH оксимататирезинол	283 (3,95)	232 (4,29)
	R=R <sub>1</sub> =OH лиовил	282 (3,89)	232 (4,19)
	изоларицирезинол	289 (3,97)	230 (4,39)
		283 (4,08)	

чения всех лигнанов с сорбента при препаративной тонкослойной хроматографии использовали этот растворитель.

Для определения брали растворы точной концентрации (50 мг образца в 50 мл этанола). Последующим разбавлением получали растворы, содержащие лигнаны в количестве 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 20, 30, 40 мкг/мл. По 3 мл раствора каждой из приведенных концентраций переносили в кварцевые кюветы (d=1 см) и на спектрофотометре СФ-26 определяли оптическую плотность при максимальной длине волны в УФ-области для каждого изучаемого лигнана. После этого из заданных концентраций растворов вычисляли удельные показатели по уравнению:





1	Количество образца, нанесенного на сорбент (мкг/мл)	Количество образца, извлеченного с сорбента (мкг/мл)			
		хлороформ	ацетон	этанол	метанол
2	3	4	5	6	
1	Секоизоларидирезинол				
	1,0	0,47	0,73	0,91	0,89
	2,0	1,28	1,77	1,92	1,92
	3,0	2,10	2,67	2,81	2,83
	4,0	3,22	3,55	3,77	3,78
	5,0	4,15	4,60	4,62	4,61
	6,0	5,10	5,48	5,66	5,65
	7,0	6,10	6,53	6,67	6,63
	8,0	7,12	7,63	7,79	7,79
	9,0	8,14	8,43	8,73	8,71
	10,0	9,11	9,46	9,65	9,63
	20,0	19,08	19,21	19,45	19,47
2	Лиовил				
	1,0	0,63	0,72	0,86	0,83
	2,0	1,20	1,76	1,89	1,83
	3,0	2,10	2,58	2,78	2,76
	4,0	3,21	3,53	3,78	3,77
	5,0	4,27	4,47	4,61	4,58
	6,0	5,15	5,48	5,60	5,59
	7,0	6,19	6,54	6,61	6,58
	8,0	7,19	7,54	7,71	7,68
	9,0	8,16	8,42	8,62	8,59
	10,0	9,18	9,45	9,60	9,60
	20,0	19,11	19,18	19,34	19,29
3	Ларицирезинол				
	1,0	0,63	0,75	0,86	0,86
	2,0	1,20	1,82	1,91	1,92
	3,0	2,02	2,66	2,77	2,76
	4,0	3,37	3,54	3,69	3,70
	5,0	4,26	4,56	4,62	4,63
	6,0	5,20	5,47	5,59	5,60
	7,0	6,15	6,56	6,61	6,59
	8,0	7,22	7,56	7,68	7,68
	9,0	8,21	8,39	8,61	8,57
	10,0	9,22	9,46	9,60	9,58
	20,0	19,09	19,40	19,20	19,21
4	Оливил				
	1,0	0,49	0,73	0,89	0,86
	2,0	1,29	1,79	1,90	1,89
	3,0	2,11	2,66	2,81	2,80
	4,0	3,25	3,56	3,77	3,76
	5,0	4,15	4,60	4,62	4,61
	6,0	5,14	5,48	5,65	5,61
	7,0	6,20	6,54	6,65	6,64
	8,0	7,13	7,63	7,79	7,68
	9,0	8,17	8,43	8,70	8,67
	10,0	9,13	9,46	9,64	9,62
	20,0	19,10	19,21	19,36	19,37

\* — приведены средние значения, вычисленные из трех измерений



1	2	3	4	5	
5	Пинорезинол				
	1,0	0,68	0,77	0,86	0,84
	2,0	1,21	1,82	1,89	1,87
	3,0	2,10	2,66	2,76	2,76
	4,0	3,45	3,51	3,63	3,64
	5,0	4,31	4,50	4,59	4,57
	6,0	5,29	5,48	5,55	5,57
	7,0	6,19	6,53	6,59	6,58
	8,0	7,29	7,56	7,64	7,62
	9,0	8,22	8,40	8,58	8,57
	10,0	0,27	9,47	9,57	9,56
	20,0	10,02	19,08	19,14	19,14
6	Эудесмин				
	1,0	0,69	0,78	0,84	0,84
	2,0	1,20	1,81	1,89	1,88
	3,0	2,11	2,67	2,76	2,76
	4,0	3,45	3,51	3,61	3,60
	5,0	4,32	4,50	4,59	4,58
	6,0	5,29	5,48	5,53	5,53
	7,0	6,28	6,53	7,61	6,59
	8,0	7,30	7,58	7,63	7,62
	9,0	8,40	8,39	8,57	8,57
	10,0	9,27	9,47	9,55	9,54
	20,0	19,03	19,10	19,16	19,15
7	Матаирезинол				
	1,0	0,65	0,75	0,36	0,85
	2,0	1,20	1,81	1,89	1,87
	3,0	2,10	1,66	2,75	2,75
	4,0	3,45	3,53	3,65	3,65
	5,0	4,30	4,51	4,59	4,60
	6,0	5,28	5,47	5,56	5,56
	7,0	6,19	6,52	6,58	6,59
	8,0	7,28	7,55	7,66	7,63
	9,0	7,22	8,36	8,60	8,57
	10,0	9,25	9,46	9,58	9,58
	20,0	19,05	19,08	19,19	19,18
8	Оксиматаирезинол				
	1,0	0,64	0,75	0,86	0,84
	2,0	1,20	1,81	1,91	1,90
	3,0	2,10	2,65	2,77	2,76
	4,0	3,40	3,53	3,69	3,68
	5,0	4,28	4,56	4,60	4,61
	6,0	5,21	5,46	5,57	5,62
	7,0	6,18	6,55	6,59	6,58
	8,0	7,26	7,55	7,67	7,66
	9,0	8,23	8,39	8,60	8,57
	10,0	9,25	9,47	9,59	9,75
	20,0	19,08	19,12	19,20	19,21



1	2	3	4	5	6
9	Изолярицирезинол				
	1,0	0,58	0,73	0,88	0,85
	2,0	1,30	1,78	1,92	1,92
	3,0	2,10	2,65	2,80	2,79
	4,0	3,37	3,55	3,70	3,71
	5,0	4,28	4,57	4,61	4,60
	6,0	5,15	5,48	5,61	5,60
	7,0	6,19	6,55	6,62	6,59
	8,0	7,20	7,56	7,71	7,68
	9,0	8,16	8,41	8,62	8,58
	10,0	9,18	9,46	9,61	9,59
	20,0	19,11	19,16	19,33	19,36

$$E = \frac{A}{B \cdot C}$$

где E — удельный показатель поглощения, B — толщина слоя, в см, A — оптическая плотность, C — концентрация вещества.

В таблице 3 приведены значения оптической плотности и удельных показателей поглощения растворов лигнанов, позволяющие установить границы концентраций, при которых имеется соответствие с законом Бугера-Ламберта-Бера. Исходя из этого, величины удельных показателей поглощения растворов изучаемых лигнанов близки в пределах концентрации от 1 до 40 мг/мл и при этих концентрациях светопоглощение растворов лигнанов подчиняется закону Бугера-Ламберта-Бера.

В виду того, что предлагаемый метод включает предварительное хроматографирование и элюирование лигнанов, определяемых в древесине дуба и коньячных спиртах, были проведены такие же опыты и для растворов заданной концентрации с эталонными образцами лигнанов с последующим спектрофотометрическим анализом элюатов. Измерение оптической плотности элюатов с исследуемыми лигнанами осуществляли на фоне элюата равного количества сорбента, на котором производилось хроматографирование. На основании полученных результатов строили калибровочные кривые, данные по которым сведены в таблице 4.

Обработку экспериментальных данных проводили методом математической статистики. В частности, были вычислены дисперсии и стандартное отклонение среднего результата. Сначала определяли критерий Стьюдента при доверительном интервале вероятности 0,95 (по таблице Стьюдента-Фишера), затем — точность определения среднего результата после хроматографирования.

Чтобы определить точность метода, получили хлороформно-метанольный экстракт коньячных спиртов, к которому добавляли чистые лигнаны. Исходя из данных, установили, что средняя относительная погрешность не превышает 1,88% (табл. 5).

В результате проведенных исследований пропись предлагаемого метода выглядит следующим образом.

**Пропись метода.** Берут 100 мл коньячного спирта или такое же количество спиртового экстракта древесины дуба, сгущают под вакуумом до 10 мл. Полученную массу смешивают с хроматоном N—AW

Оптические плотности (A) и удельные показатели поглощения (E) лигнинов в спиртовом растворе  
 (толщина слоя 1 см)

Лигнин	A E	Количество вещества (мкг/мл)												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	20	30	40
Скволацарезинол	A	0,050	0,100	0,145	0,195	0,230	0,280	0,320	0,360	0,405	0,455	0,915	1,360	1,840
	E	0,050	0,050	0,045	0,045	0,046	0,046	0,045	0,045	0,045	0,045	0,045	0,045	0,046
Лявонл	A	0,030	0,060	0,085	0,125	0,150	0,175	0,210	0,245	0,280	0,310	0,605	0,900	1,205
	E	0,030	0,030	0,028	0,031	0,030	0,029	0,030	0,030	0,031	0,031	0,030	0,030	0,030
Ларцарезинол	A	0,010	0,025	0,035	0,040	0,050	0,065	0,080	0,095	0,100	0,105	0,220	0,315	0,365
	E	0,010	0,012	0,011	0,010	0,010	0,010	0,011	0,011	0,011	0,010	0,011	0,010	0,009
Оливал	A	0,045	0,095	0,140	0,180	0,230	0,260	0,315	0,365	0,410	0,455	0,900	1,340	1,790
	E	0,045	0,047	0,046	0,045	0,046	0,043	0,045	0,045	0,045	0,045	0,045	0,044	0,043
Пипорезинол	A	0,025	0,055	0,080	0,100	0,125	0,150	0,170	0,190	0,225	0,250	0,505	0,740	1,015
	E	0,025	0,027	0,026	0,025	0,025	0,025	0,024	0,024	0,024	0,025	0,025	0,024	0,025
Эудесон	A	0,020	0,040	0,065	0,085	0,100	0,120	0,145	0,165	0,190	0,200	0,395	0,605	0,850
	E	0,020	0,020	0,021	0,021	0,020	0,020	0,020	0,020	0,021	0,020	0,019	0,021	0,021
Маттарезинол	A	0,035	0,070	0,110	0,145	0,170	0,215	0,245	0,285	0,315	0,360	0,730	1,040	1,410
	E	0,035	0,035	0,036	0,036	0,034	0,035	0,035	0,035	0,035	0,036	0,036	0,034	0,035
Оксиматтарезинол	A	0,015	0,030	0,050	0,060	0,070	0,085	0,105	0,120	0,140	0,160	0,295	0,445	0,600
	E	0,015	0,015	0,016	0,015	0,014	0,015	0,015	0,015	0,015	0,016	0,014	0,014	0,014
Изолацарезинол	A	0,040	0,080	0,125	0,165	0,205	0,245	0,275	0,305	0,360	0,400	0,810	1,220	1,590
	E	0,040	0,040	0,041	0,041	0,040	0,040	0,039	0,038	0,040	0,040	0,040	0,040	0,039

Таблица 4

Количественное определение лигнанов по оптической плотности

Соединение (мкг/мл)	$D_{\lambda_{max}}$																			
	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40	0,45	0,50	0,55	0,60	0,65	0,70	0,75	0,80	0,85	0,90	0,95	1,00
Секонколаринрезинол	1,3	2,4	3,6	5	6,5	7,9	9,1	10,5	11,6	12,7	13,8	15	16,4	17,8	18,9	20,1	21,5	23	24,2	25,5
Лионил	1,5	3,5	5,3	5,5	8,0	10,3	11,5	13,5	15,3	16,5	17,8	19,5	21,5	23,0	24,8	26,0	28,5	30,3	32,0	33,5
Ларинрезинол	4,6	10,5	14,6	20,5	25,4	29,5	35,3	40,5	45,3	50,3	54,5	60,3	65,3	71,3	75,3	79,6	85,0	90,5	95,3	100,2
Оливал	1,3	2,5	3,0	4,5	5,3	6,5	7,9	8,5	9,5	11,3	12,3	13,4	14,5	15,5	17,0	17,8	18,5	20,3	21,5	22,5
Пиворезинол	2,2	4,3	6,5	8,2	10,3	12,5	13,5	15,5	18,5	20,3	22,3	24,2	26,5	28,2	30,3	32,5	34,5	36,5	38,5	40,3
Эудесмин	2,3	4,5	7,3	10,5	12,4	14,5	17,0	20,3	23,5	25,2	27,5	30,3	32,6	34,6	37,2	40,5	43,0	45,3	47,6	49,6
Матаварезинол	1,5	3,0	4,2	5,5	7,2	8,5	9,8	11,0	12,5	14,0	15,3	16,8	18,0	19,5	21,0	22,6	24,0	25,3	27,0	28,5
Окситаврезинол	3,5	6,5	10,0	14,0	17,0	20,5	23,5	26,5	30,5	32,4	36,5	40,3	43,5	46,5	50,4	54,0	57,0	59,5	63,5	65,5
Изоларинрезинол	1,0	2,3	3,5	5,5	6,5	8,0	9,0	10,5	11,5	12,8	14,0	15,5	16,5	18,0	19,2	20,5	21,6	22,5	24,0	25,5



Результаты опытов с добавлением чистых лигнанов к хлороформно-метанольному экстракту коньячных спиртов

Лигнаны	Добавле- но, мг/мл	Найдено, мг/мл	Среднее, мг/мл	Относительная погрешность	
				отдельного результата	среднего результата
1	2	3	4	5	6
Секоизоларичрезинол	0,010	0,0192	0,0191	2,89	2,90
		0,0189		2,94	
		0,0193		2,88	
	0,015	0,0240	0,0242	2,32	2,30
		0,0244		2,18	
		0,0242		2,30	
0,020	0,0293	0,0291	1,90	1,91	
	0,0291		1,91		
	0,0289		1,92		
Лиовил	0,010	0,0213	0,0211	2,06	2,08
		0,0211		2,08	
		0,0210		2,09	
	0,015	0,0263	0,0260	1,69	1,69
		0,0260		1,67	
		0,0259		1,69	
0,020	0,0313	0,0311	1,40	1,41	
	0,0311		1,41		
	0,0310		1,42		
Ларичрезинол	0,010	0,0218	0,0217	2,01	2,02
		0,0215		2,04	
		0,0217		2,02	
	0,015	0,0268	0,0266	2,07	2,09
		0,0265		2,11	
		0,0264		2,11	
0,020	0,0316	0,0317	1,39	1,38	
	0,0319		1,38		
	0,0317		1,38		
Оливил	0,010	0,0233	0,0231	2,38	2,40
		0,0230		2,42	
		0,0229		2,42	
	0,015	0,0280	0,0282	1,99	1,97
		0,0284		1,95	
		0,0282		1,97	
0,020	0,0333	0,0333	1,32	1,32	
	0,0331		1,34		
	0,0334		1,32		
Пикорезинол	0,010	0,0240	0,0240	1,83	1,83
		0,0241		1,82	
		0,0238		1,84	
	0,015	0,0290	0,0289	2,39	2,40
		0,0292		2,38	
		0,0287		2,42	
0,020	0,0341	0,0340	1,28	1,28	
	0,0339		1,29		
	0,0342		1,28		



1	2	3	4	5	6
Эудесмин	0,010	0,0173	0,0173	1,61	1,61
		0,0172		1,62	
		0,0174		1,60	
	0,015	0,0221	0,0223	1,99	1,97
		0,0224		1,96	
		0,0223		1,97	
	0,020	0,0272	0,0272	2,46	2,46
		0,0269		2,49	
		0,0274		2,44	
Матаирезинол	0,010	0,0203	0,0201	2,16	2,18
		0,0200		2,19	
		0,0201		2,18	
	0,015	0,0252	0,0252	1,10	1,10
		0,0253		1,09	
		0,0251		1,11	
	0,020	0,0304	0,0302	1,83	1,84
		0,0303		1,83	
		0,0300		1,85	
Оксиматаирезинол	0,010	0,0253	0,0252	1,74	1,74
		0,0251		1,75	
		0,0254		1,73	
	0,015	0,0303	0,0301	1,44	1,45
		0,0302		1,45	
		0,0300		1,46	
	0,020	0,0352	0,0352	1,58	1,58
		0,0353		1,57	
		0,0340		1,59	
Изоларицирезинол	0,010	0,0189	0,0187	2,32	2,34
		0,0186		2,36	
		0,0188		2,34	
	0,015	0,0238	0,0238	1,17	1,17
		0,0237		1,17	
		0,0239		1,16	
	0,020	0,0287	0,0287	1,94	1,94
		0,0285		1,95	
		0,0289		1,92	

(1:1) и вносят в колонку, заполненную хроматоном (1:30). Колонку элюируют петролевым эфиром, толуолом и системой хлороформ:метанол (9:1). Элюат хлороформ-метанола отгоняют в вакууме досуха. Полученную сумму растворяют в 5 мл этилового спирта. От раствора берут 0,05 мл и наносят на хроматографическую пластинку с силикагелем (ЛС 5/40+13% гипса) вместе с эталонным образцом лигнана. После хроматографирования в системе хлороформ:метанол (9:1) хроматограмму высушивают и проявляют эталонный образец реактивом Паули. Соответствующую зону снимают с пластинки и элюируют 10 мл этилового спирта. С той же пластинки берут такое же количество чистого сорбента и элюируют 10 мл этилового спирта.

Полученные образцы центрифугируют в течение 20 мин, по 3 мл раствора переносят в кварцевые кюветы и измеряют оптическую плотность при соответствующем максимуме поглощения лигнана.

По рабочей таблице 4 находят количество лигнана, соответствующее показаниям спектрофотометра.



Разработанным методом определяли количественное содержание лигнанов в коньячных спиртах разной выдержки. Как показано в таблице 6, наблюдается взаимосвязь количественного содержания практически каждого из лигнанов со степенью выдержки коньячных спиртов.

Таблица 6  
Изменение количественного содержания лигнанов при выдержке коньячных спиртов (мг/л)

Л и г н а н ы	Время выдержки коньячного спирта (в годах)							
	1	3	5	7	10	13	15	20
Секонизоларицезинол	4,5	6,3	7,5	8,2	9,5	11,1	13,6	15,3
Лиовил	4,7	6,5	8,1	9,3	11,5	12,6	13,7	15,9
Ларицезинол	4,5	7,3	8,2	10,3	12	12,8	14,3	16,2
Оливил	4,3	6,3	7,8	10,5	13,5	14,3	15,2	16
Пипорезинол	5,2	7,1	8,2	11,6	14,3	15,3	16,3	16,8
Эудесмин	4,1	5,2	6,1	6,9	7,5	15,3	11,5	12,3
Матарезинол	4,6	6,8	8,3	9,5	10,5	12,5	13,3	15,6
Оксиматарезинол	5,3	7,2	8,5	10,3	15,5	16,4	18,1	18,8
Изоларицезинол	4,2	5,8	6,7	8,5	9	10,2	12	14
И т о г о	41,4	58,5	69,4	85,1	103,3	115,5	128,1	140,9

Таким образом, разработанный нами спектрофотометрический метод количественного определения лигнанов позволяет исследовать содержание этих соединений в древесине дуба и коньячных спиртах.

НИИ садоводства, виноградарства и виноделия МСХ ГССР

Иркутский институт органической химии СО АН СССР

Поступило 18.VII.1979

მ. ჭაბიძე, ვ. ლიონიძე, ლ. მუჯირი, ა. სანიონიძე, ა. ლაშვი

**შუნის მარკანსა და ლიგნანების სპექტროფოტომეტრული განსაზღვრა  
საკონიაკე სპირტებში**

**რ ე ზ ი უ მ ე**

შემუშავებულია ლიგნანების რაოდენობრივი განსაზღვრის სპექტროფოტომეტრული მეთოდი. შერჩეულია მაქსიმალური ელუაციის უნარის მქონე განმზსნელი, რომლის საშუალებითაც შესაძლებელია ლიგნანების გამოწველივა სორბენტის თხელი ფენიდან.

დადგენილია ლიგნანების კონცენტრაციის ის საზღვრები 1-დან 40 მკგ/მლ-მდე, სადაც დაცულია ბუგერ-ლამბერტ-ბერის კანონი.

ლიგნანების სხვადასხვა კონცენტრაციის ხსნარების ოპტიკური სიმკვრივეების საფუძველზე აგებული საკალიბრო მრუდების საშუალებით შედგენილია ცხრილი, რომელიც შესაძლებლობას იძლევა განისაზღვროს ლიგნანების რაოდენობრივი შემცველობა საკვლევ ობიექტში.

ექსპერიმენტის მონაცემები დამუშავებულია მათემატიკური სტატისტიკის მეთოდებით.

შემუშავებული მეთოდის სიზუსტის დასადგენად ჩატარებულია კვლევა საკონიაკე სპირტის, ქლოროფორმ-მეთანოლის ექსტრაქტზე სუფთა ლიგ-



ნანების დამატებით. მიღებული მონაცემების საფუძველზე დადგენილია, სპექტრომეტრიული მეთოდით ცდომილება არ აღემატება 1,88%.

შემუშავებული მეთოდის გამოყენებით შესწავლილია ლიგნანების რაოდენობრივი შემცველობის ცვალებადობა საკონიაკე სპირტების დაძველებისას.

M. G. KURIDZE, V. G. LEONTIEVA, L. A. MUDZHIRI, A. A. SEMENOV,  
A. D. LASHKHI

## SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF LIGNANS IN THE OAK WOOD AND COGNAC ALCOHOLS

### Summary

A spectrophotometric method for a quantitative determination of lignans has been developed. The limits of concentrations at which light absorption of lignan solutions obeys the law of Buger, Lambert, Beer were found: from 1 to 40 (ml to 40) ml. A table was compiled on the basis of the calibrating curves plotted using data of optical densities of lignan solutions of different concentration. The table permits to determine the quantitative content of lignans in the object under study.

The experimental data were processed using the methods of mathematical statistics. To determine the accuracy of the method, studies were carried out when pure lignans were added to chloroform-methanol extract of cognac alcohols. It was found on the basis of the experimental data that the mean relative error did not exceed 1,88%.

Changes of the quantitative content of lignans at maturing of cognac alcohols were studied with the developed method.

### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Муджири Л. А., Куридзе М. Г., Лашхи А. Д. Тезисы докладов девятой научно-технической конференции специалистов коньячной промышленности Грузии, 24, (1976).
2. Куридзе М. Г., Муджири Л. А. Тезисы докладов республиканской конференции молодых ученых и аспирантов Груз. СХИ, 32 (1977).
3. Муджири Л. А., Куридзе М. Г., Степанишвили Н. С. Тезисы докладов республиканской научной конференции по вопросам технической биохимии, посвященной XXVI съезду Коммунистической Партии Грузии, 153 (1980).
4. Марше Мишель, Жозеф Эдгар. Теоретическое исследование коньяка, его состава и процесса естественного старения в дубовых бочках. Перевод № 369, Торгово-промышленная палата ГССР, 183, Тб., 1979. Источник: Revue française oenologie no 57, 1975.
5. Кривут Б. А., Перельсон М. Е. ХПС, 5, 524 (1970).
6. Ляликов Ю. С. Физико-химические методы анализа, Госхимиздат, 1960.
7. Муджири М. М., Вачнадзе В. Ю., Муджири К. С. Сообщения АН ГССР, 67, 2, 353 (1972).
8. Николаева А. Г., Прокопенко А. П., Кривенчук П. Е. ХПС, 5, 708 (1970).
9. Сапунов Л. А., Лошкарев П. М. Труды ВИЛР, 1, 48 (1970).
10. Лашхи А. Д., Муджири Л. А. Известия АН ГССР, серия биологическая, 1, 3, 238 (1975).



## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.544

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

### ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИМЕНИМОСТИ ВУЛКАНИЧЕСКОГО ШЛАКА В КАЧЕСТВЕ ИСХОДНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ТВЕРДОГО НОСИТЕЛЯ В ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Характер разделения сложных смесей в газовой хроматографии главным образом определяется природой неподвижной жидкости, хотя во многих случаях немаловажную роль играют также и физико-химические свойства твердого носителя [1]. Так, твердые носители, приготовленные на основе диатомита различного происхождения, характеризуются неодинаковыми адсорбционными свойствами, что оказывает влияние на разделительную способность хроматографических колонок [2]. В настоящее время в качестве твердых носителей наиболее широко используют материалы на основе природных диатомитов, однако в последние годы появились сообщения о возможности применения и других алюмосиликатных систем естественного происхождения, таких, например, как туфы или перлиты [3]. Нами приготовлены твердые носители на основе переработки вулканических шлаков месторождений ГССР и исследованы их хроматографические свойства [4]. Для того, чтобы определить их качественные показатели на них была нанесена наиболее часто используемая неподвижная жидкая фаза — Аплиззон L (высоковакуумная смазка), характеризующаяся полярностью по Роршнайдеру 7—9 [5], в количестве 10% от веса твердого носителя. Для сравнения в идентичных условиях были исследованы такие стандартные твердые носители как хромосорб W и цветохром ИК.

Опыты проводили на хроматографе ЛХМ-72 с детектором пламенно-ионизационного типа, газом-носителем служил азот, расход которого составлял 30 мл/мин. Длина хроматографической колонки составляла 1,5 метра, внутренний диаметр — 4 мм. Модельные смеси составлялись из соединений, относящихся по принятой в практике газовой хроматографии классификации к группам А, В, Д [6].

В таблице 1 приведены относительные времена удерживания исследованных соединений на твердых носителях, изготовленных модификацией вулканических шлаков (образцы 1а и 1а'), а также на исходном вулканическом шлаке (образец 1) и на стандартных твердых носителях — хромосорбе W и цветохроме ИК. Отличие образца 1а от 1а' состоит в том, что образец 1а был прокален при 700° в течение 4 часов, образец 1а' — при 1000° в течение 8 часов. Исходный образец — вулканический шлак также подвергался термической обработке при 700° в течение 4-х часов.

Как видно из табличных данных, на всех исследованных твердых носителях соединения элюируются в последовательности, соответствующей увеличению их температур кипения. Исключение составляет



образец 1а' где пропанол-2 вымывается после пропанола, что вообще не характерно для неподвижных фаз типа Апиэсона Л. Величины времени удерживания исследованных соединений практически идентичны для образцов, полученных модификацией вулканических шлаков, и стандартных твердых носителей отечественного и зарубежного производства.

Таблица 1

Относительные времена удерживания (tr/tr—и пентана) насыщенных, ароматических углеводородов и спиртов на твердых носителях с 10% содержанием Апиэсона Л. Температура колонки — 140°

Адсорбат	Температура кипения, °С	Наименование образца и размер частиц, мм.				
		Хромосорб W 0,17— 0,25	Цветохром ИК 0,46— 0,60	I 0,25— 0,50	Ia 0,46— 0,60	Ia' 0,315— 0,40
1	2	3	4	5	6	7
<b>Насыщенные углеводороды</b>						
Пентан	36,0	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Гексан	69,0	1,21	1,54	1,35	1,26	1,32
Гептан	79,1	1,49	2,10	2,70	1,56	1,86
Октан	125,7	2,04	3,30	2,57	2,10	2,93
Нонан	150,0	3,01	6,15	4,05	3,04	4,92
Декан	174,0	3,72	9,06	4,51	4,74	8,40
<b>Ароматические углеводороды</b>						
Бензол	80,0	1,55	2,30	2,35	1,54	1,66
Толуол	110,8	2,18	3,52	2,91	2,14	3,07
Этилбензол	136,8	3,07	5,56	6,22	2,94	4,57
Кумол	152,6	3,93	6,5	7,76	3,75	6,29
Псевдокумол	168,2	5,98	9,9	11,27	5,58	9,89
<b>Спирты</b>						
Этанол	73,8	1,11	0,92	1,49	1,19	0,93
Пропанол	97,8	1,23	1,17	1,97	1,43	1,55
Пропанол — 2	82,4	1,18	1,21	1,43	1,21	1,84
Бутанол	117,0	1,26	1,60	2,03	1,46	2,95

Для определения пригодности предложенных нами твердых носителей были вычислены высоты, эквивалентные теоретическим тарелкам (ВЭТТ), для всех исследованных соединений (таблица 2). Полученные данные были сравнены с ВЭТТ тех же соединений, определенных для стандартных твердых носителей (таблица 2). Расчет ВЭТТ позволяет наиболее достоверно определить меру эффективности (сравнительной) твердого носителя.

Из полученных данных следует, что по своей эффективности колонка, заполненная твердым носителем, полученным модификацией вулканического шлака, не уступает, а в некоторых случаях превосходит хромосорб W и цветохром ИК. Что касается исходного продукта—вулканического шлака, то его эффективность относительно исследованных соединений почти в несколько десятков раз ниже модифицированных образцов (образцы Ia и Ia'), несмотря на то, что по величинам времен удерживания углеводородов и спиртов, они мало отличаются от данных, полученных для хромосорба W и цветохрома ИК. Расчет степени разделения (K) [7] отдельных бинарных смесей как ароматических, так и предельных углеводородов показал, что хромосорб W, цветохром ИК, а также образцы, полученные модификацией

Величина ВЭТТ (мм) исследованных соединений для различных твердых носителей с 10% содержанием Аниезона L. Температура колонки — 140°C

Соединения	Наименование образца и размер частиц, мм				
	Хромосорб W 0,17—0,25	Цветохром IK 0,46—0,60	Ia 0,25—0,50	Ia' 0,46— 0,60	Ia' 0,315— 0,40
Насыщенные углеводороды					
Гексан	1,4	1,6	30,0	0,74	1,42
Гептан	1,4	2,3	33,3	0,97	1,52
Октан	1,8	1,7	33,3	0,98	1,05
Нонан	1,9	2,8	33,3	1,23	0,86
Декан	2,2	1,7	45,3	1,80	0,81
Ароматические углеводороды					
Бензол	1,2	1,9	65,2	0,74	1,88
Толуол	1,2	1,9	65,2	1,51	1,39
Этилбензол	1,2	1,7	65,2	1,22	0,93
Кумол	2,0	1,8	71,4	1,22	0,89
Псевдокумол	2,7	1,4	71,4	1,30	1,16
Спирты					
Этанол	2,7	3,45	45,2	1,12	4,22
Пропанол	1,9	2,5	45,2	1,37	3,20
Пропанол—2	2,2	2,7	65,2	1,49	3,20
Бутанол	1,8	2,2	65,2	1,49	3,20
Бутанол—2	1,4	1,9	65,2	1,70	—

вулканического шлака и содержащие 10% Аниезона L, характеризуются хорошей разделительной способностью по отношению к указанным в таблице 3 бинарным смесям, в то время как исходный образец — вулканический шлак не разделяет вышеуказанные смеси.

Как видно из табличных данных, на образце Ia', подвергнутом более высокой термической обработке, имеет место лучшее разделение отдельных бинарных смесей.

Таблица 3

Степень разделения (K) отдельных бинарных смесей на твердых носителях. Неподвижная жидкость—Аниезон L. Температура колонки—140°

Бинарная смесь	Х-омо- сорб W	Цветохром IK	Образец I	Образец Ia	Образец Ia'
степень разделения, K					
Гексан—гептан	0,95	0,94	—	0,98	2,0
Гептан—октан	0,98	2,55	—	2,33	2,7
Октан—нонан	1,33	2,39	—	2,4	3,28
Нонан—декан	2,30	2,80	—	2,33	3,87
Бензол—толуол	2,0	2,5	0,04	2,0	3,22
Толуол—этилбензол	2,3	2,34	0,07	2,1	3,58
Этилбензол—кумол	1,2	1,83	—	1,43	2,51
Кумол—псевдокумол	2,42	2,5	0,08	2,3	3,55

На рис. 1 приведена хроматограмма смеси углеводородов, состоящей из 1-пентана, 2-бензола, 3-толуола, 4-этилбензола, 5-кумола, 6-псевдокумола на стационарной фазе Аниезона L, соответственно нанесенной на: а) образец I, б) образец Ia, в) хромосорб W и г) образец Ia'. Температура нагрева хроматографической колонки — 140°. Как

видно из этого рисунка, во всех случаях происходит идентичное полное разделение модельной смеси.

Для оценки равномерности разделения вышеуказанной многокомпонентной смеси был использован критерий равномерности  $\Delta$  [8], величина которого изменяется в пределах от 0 до 1. Причем, чем боль-

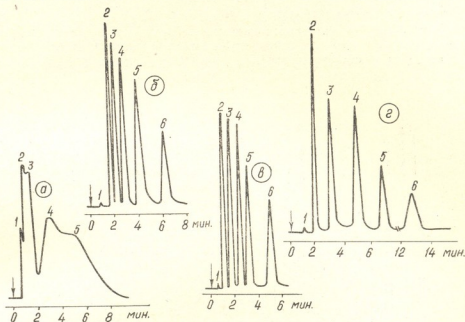


Рис. 1. Хроматограмма смеси ароматических углеводородов:

1—пентан; 2—бензол; 3—толуол; 4—этилбензол; 5—кумол; 6—псевдокумол.

Неподвижная жидкость— Аниезон L: а) образец 1; б) образец Ia; в) хромосорб W; г) образец Ia'

ше величина этого критерия, тем более компактна хроматограмма, и ширина пиков отдельных соединений мало отличается друг от друга. Этот критерий был вычислен для модельной смеси предельных и ароматических углеводородов (таблица 4).

Таблица 4

Величины  $\bar{\Delta}$ ,  $\lambda$ ,  $L_{k=1}$ ,  $t_{k=1}$  для смесей ароматических и предельных углеводородов в зависимости от природы твердого носителя. неподвижная жидкость — Аниезон L

Смеси:	Хромосорб W				Образец Ia				Образец Ia'			
	$\bar{\Delta}$	$\lambda_M$	$L_{k=1}$ $M$	$t_{k=1}$	$\bar{\Delta}$	$\lambda_M$	$L_{k=1}$ $M$	$t_{k=1}$	$\bar{\Delta}$	$\lambda_M$	$L_{k=1}$ $M$	$t_{k=1}$
Ароматические углеводороды	0,239	$3,9 \cdot 10^{-2} \text{г}^{-1}$	0,617	5 мин 38 сек	0,165	$2,5 \cdot 10^{-2} \text{г}^{-1}$	0,71	5 мин. 20 сек.	0,205	$5,8 \cdot 10^{-2} \text{г}^{-1}$	0,47	4 мин. 25 сек
Предельные углеводороды	0,220	$2,8 \cdot 10^{-2} \text{г}^{-1}$	1,03	3 мин 38 сек.	0,283	$6,1 \cdot 10^{-2} \text{г}^{-1}$	0,35	4 мин. 25 сек	0,225	$6,0 \cdot 10^{-2} \text{г}^{-1}$	0,29	4 мин. 08 сек

В этой таблице приведены коэффициенты быстросействия (1), позволяющие дать представления о качестве и скорости хроматографического разделения многокомпонентной смеси [8], данные о длине колонки ( $L_{k=1}$ ), необходимой для полного разделения наилучшим образом разделяемой пары, и время анализа соответствующей смеси в указанных условиях эксперимента ( $t_{k=1}$ ) [8].

Как видно из табличных данных, по всем показателям твердые носители, полученные на основе вулканического шлака, мало чем отличаются от стандартных твердых носителей (хромосорб W, цвето-

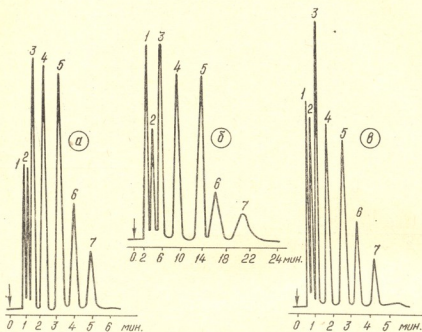


Рис. 2. Хроматограмма смеси углеводородов: 1—пентан; 2—гексан; 3—бензол; 4—толуол; 5—нонан; 6—кумол; 7—декан. Неподвижная жидкость—Апиезон L; а) Хромосорб W; б) Цветохром ИК; в) Образец 1а

хром ИК), а в некоторых случаях на них можно осуществить полное разделение смесей, используя более короткие колонки или затрачивая на анализ меньше времени. На предложенном твердом носителе может быть с успехом разделена смесь, состоящая из ароматических и предельных углеводородов (рис. 2). Из хроматограмм, представленных на этом

Таблица 5

Величины  $\bar{\Delta}$ ,  $\lambda$ ,  $L_{k=1}$ ,  $t_{k=1}$  для модельной смеси, состоящей из пентана, бензола, гексана, толуола, нонана, кумола и декана, в зависимости от природы твердого носителя.

Смесь	Хромосорб W				Цветохром ИК				Образец 1а			
	$\bar{\Delta}$	$\lambda_M$	$L_{M=1}$	$t_{k=1}$	$\bar{\Delta}$	$\lambda_M$	$L_{M=1}$	$t_{k=1}$	$\bar{\Delta}$	$\lambda_M$	$L_{M=1}$	$t_{k=1}$
Ароматические и предельные углеводороды	0,229	$2,1 \cdot 10^{-2} \text{г}^{-1}$	1,85	5 мин 31 сек	0,109	$3,8 \cdot 10^{-2} \text{г}^{-1}$	2,30	25 мин, 10 сек.	0,178	$1,7 \cdot 10^{-2} \text{г}^{-1}$	1,90	1 мин. 55 сек.



რისუნკე, явствует, что характер разделения такой смеси идентичен для всех трех исследованных твердых носителей. Расчеты,  $\Delta$ ,  $\lambda$ ,  $L_k$  приведенные в таблице 5, также подтверждают высказанные выше соображения.

Таким образом, полученные данные показывают, что твердые носители, синтезированные на основе вулканического шлака, не уступают твердым носителям, выпускаемым зарубежной и отечественной промышленностью.

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

Поступило 22.11.1980

თ. ანდრონიკაშვილი, ლ. ლაპერაშვილი, თ. კვერნაძე

ვულკანური წიღების, რომორც საფუძის ნედლეულის, კვლევა მათი მოდიფიცირებით მიზნით მყარი სარჩულეების მისაღებად აირ.თხევადი ქრომატოგრაფიისათვის

რ ე ზ ი ე მ ე

ჩატარებულია ახალი ტიპის მყარი სარჩულეების — საქართველოს ბუნებრივი მინერალური ნედლეულის — ვულკანური წიღებისა და მათი მოდიფიცირებით მიღებული ნიმუშების ქრომატოგრაფიული კვლევა. ნიმუშები შედარებულია სტანდარტულ მყარ სარჩულეებთან („ხრომოსორბი W“ და „ცვეტოხრომი IK“).

შესწავლილია 5 ნიმუში: ბუნებრივი ვულკანური წიდა, მისი მოდიფიცირებით მიღებული ნიმუშები Ia, Ia' და შესადარებლად აღებული მყარი სარჩულეები „ხრომოსორბი W“ და „ცვეტოხრომი IK“. უძრავ ფაზად გამოყენებულია აპიეზონი L, დაფენილი 10%-ის რაოდენობით მყარი სარჩულის საერთო მასიდან. მოდელური ნარევი შესდგება არომატული, ნაჯერი ნახშირწყალბადებისა და სპირტებისაგან.

თეორიული თეფშების ექვივალენტური სიმაღლის და რიცხვის, აგრეთვე ნარევის გაყოფის ხარისხის გამოთვლა მოწმობს, რომ ჩვენს მიერ მიღებული მყარი სარჩულეები არ ჩამორჩებიან ჩვენი ქვეყნის და საზღვარგარეთის მრეწველობის მიერ გამოშვებულ ისეთ სტანდარტულ მყარ სარჩულეებს, როგორცაა „ხრომოსორბი W“ და „ცვეტოხრომი IK“.

T. G. ANDRONIKASHVILI, L. Ya. LAPERASHVILI, T. K. KVERNAZDE

STUDIES OF APPLICABILITY OF VOLCANIC SLUG AS A RAW MATERIAL FOR SOLID SUPPORT IN GAS-LIQUID CHROMATOGRAPHY

Summary

Chromatographic properties of a new solid support, prepared on the basis of volcanic slugs from the deposits in the Georgian SSR have been studied.

The following samples were studied: natural volcanic slug, the products



of modifications and standard solid supports produced by the industry, Chromosorb W and tsvetochrom IK.

The effect of the solid support nature on the efficiency of chromatographic separation was studied using the stationary phase-Apizyon L. Mixtures of saturated hydrocarbons, aromatic hydrocarbons and alcohols were used model ones.

The calculations of HETP, number of theoretical plates, the degree of separation of different binary mixtures and criteria of uniformity of separation of hydrocarbon mixture showed that the solid support prepared on the basis of volcanic slug is better than the other commercial standard supports.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Руководство по газовой хроматографии. Изд. «Мир», М., 74, 1969.
2. Супина В. Насадочные колонки в газовой хроматографии. Изд. «Мир», 38, 1977.
3. Березкин В. Г., Пахомов В. П., Сакодынский К. И. Твердые носители в газовой хроматографии. Изд. «Химия», М., 9, 1975.
4. Андроикашвили Т. Г., Схиртладзе Н. И., Лаперашвили Л. Я., Квернадзе Т. К. Известия АН ГССР, серия химическая., 6, 4, 332 (1980).
5. Коцев Н. Справочник по газовой хроматографии. Изд. «Мир», М., 11, 1976.
6. Киселев А. В., Яшин Я. И. Газо-адсорбционная хроматография М., «Наука», 18, 1967.
7. Гольберт К. А., Вигдергауз М. С. Курс газовой хроматографии. Изд. «Химия», М., 59, 1974
8. Вигдергауз М. С. Расчеты в газовой хроматографии. Изд. «Химия», М., 30, 1978.







УДК 661.183:549.67

О. М. МДИВНИШВИЛИ, Т. Н. БЕГИАШВИЛИ

## КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ЦЕОЛИТОВ ЗАКАВКАЗЬЯ

Успехи нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности в значительной степени связаны с использованием цеолитсодержащих катализаторов. Наибольшее применение получили синтетические катализаторы, получаемые в результате химического модифицирования синтезированных цеолитов различного состава. Наличие в нашей стране и, в частности, в Закавказье крупных запасов цеолитсодержащего сырья, в котором природные цеолиты минералогически представлены в основном клиноптилолитом и морденитом, обуславливает актуальность их всестороннего изучения и выявления рациональных путей использования в народном хозяйстве.

Высококремнистые цеолиты — клиноптилолит и морденит характеризуются термической стабильностью алюмокремниевого каркаса и кислотостойкостью, что делает возможным их использование в ряде каталитических процессов и, в первую очередь, в крекинг-процессе. В простейшем случае приготовление катализатора осуществляется путем перевода цеолита в водородную форму и прокаливания при температуре 550°C. Исследованию каталитических свойств природных цеолитов посвящено сравнительно небольшое число работ [1—3, 5, 7—9].

Одной из важных задач при изучении каталитических свойств природных цеолитов является увязка их кристаллохимических особенностей с каталитическими свойствами, с целью разработки научных основ прогнозирования и регулирования свойств природных цеолитов.

Изучению были подвергнуты образцы цеолитсодержащих пород месторождений Дзегви с участком Хекордзула, Хведурети, Чнатура, Ахаллихе, Тетри-Цкаро (ГССР), Носмберян и Куйбышевское (Арм. ССР) и Таузское (Аз. ССР). Исходные образцы переводились в водородные формы двумя способами — обработкой нормальными растворами хлористого аммония и термическим разложением аммонийных форм при 400°C, а также обработкой 10% раствором серной кислоты с последующим в обоих случаях таблетированием и прокаливанием при температуре 550°C. В подготовленных таким способом образцах определялись молярное соотношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , остаточное количество щелочных катионов ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ), количество термически стабильных ионообменных центров и каталитическая активность [4, 6]. Термически стабильные активные центры определялись путем рекатионирования исходных и прокаленных водородных форм, обработкой образцов раствором хлористого натрия и пламеннотометрического определения обменного натрия, а каталитическая активность — по выходу бензина при крекинге газойлевой фракции нефти в стандартных условиях. Результаты этих определений приведены в таблице 1.



№, № п/п	Наименование месторождений (способ перевода образцов в Н-форму)	% цеолита в исход. проб. Мольное отношение SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Остаточное количество ионов Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> и NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> в Н-форме, мг. экв./100г			Каталитическая актив- ность, % (фр. 240°)	Обменная емкость, мг. экв./100г			
			Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>		Исходные образцы	Н-форма	Н-форма после таблетирования и прокал. при 550°	
1	Дзегвское, участок Хекордула (обр. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	94	15,94	19,35	21,28	35,7	175,8	42,0	38,9	
2	Дзегвское, участок Хекордула (обр. NH <sub>4</sub> Cl)	"	8,62	10,3	8,51	4,40	48,0	"	58,0	42,9
3	Дзегвское I (обр. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	85	14,60	25,8	24,66	22,69	174,0	63,2	55,8	
4	Дзегвское I (обр. NH <sub>4</sub> Cl)	"	8,35	9,68	7,66	11,11	33,76	"	135,0	70,9
5	Чнатурское II (обр. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	31	15,36	21,3	26,81	43,51	77,4	40,0	35,3	
6	Чнатурское II (обр. NH <sub>4</sub> Cl)	"	11,96	22,58	27,66	7,78	39,0	"	45,1	42,5
7	Дзегвское II (обр. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	47	14,48	10,9	42,55	21,11	87,1	69,0	24,7	
8	Дзегвское II (обр. NH <sub>4</sub> Cl)	"	7,38	6,45	31,91	3,26	40,81	"	98,3	60,3
9	Дзегвское III (обр. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	75	20,46	22,58	12,77	20,58	141,58	116,1	26,5	
10	Дзегвское III (обр. NH <sub>4</sub> Cl)	"	9,65	7,1	6,38	8,80	28,29	"	141,9	72,9
11	Тетри-Цкаркойское (обр. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	—	11,48	100,0	17,62	35,5	135,5	116,1	63,0	
12	Тетри-Цкаркойское (обр. NH <sub>4</sub> Cl)	—	9,23	74,2	12,77	3,34	42,2	"	135,0	130,0
13	Хведуретское (обр. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	47	18,57	8,4	23,4	31,05	135,5	54,8	48,4	
14	Хведуретское (обр. NH <sub>4</sub> Cl)	"	9,75	8,34	21,28	3,0	47,1	"	74,84	40,1
15	Авалцхское (обр. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	41	14,25	14,5	46,81	39,0	167,7	48,4	32,1	
16	Авалцхское (обр. NH <sub>4</sub> Cl)	"	6,85	14,5	33,2	3,46	33,2	"	37,4	30,2
17	Ноемберянское, участок Цент- ральный пласт I (обр. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	31	14,10	6,45	76,6	37,0	100,0	40,0	29,7	
18	Ноемберянское, участок Цент- ральный пласт I (обр. NH <sub>4</sub> Cl)	"	9,66	6,45	39,57	16,9	33,5	"	55,0	54,8
19	Ноемберянское, участок Цент- ральный пласт II (обр. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	65	12,64	19,35	53,2	28,3	116,1	74,2	54,7	
20	Ноемберянское, участок Цент- ральный пласт II (обр. NH <sub>4</sub> Cl)	"	9,6	9,67	51,02	8,7	22,04	"	101,3	64,5
21	Ноемберянское, участок Новый Кохб пласт IV (обр. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	63	18,5	19,35	36,17	27,13	142,0	74,2	64,1	
22	Ноемберянское, участок Новый Кохб пласт IV (NH <sub>4</sub> Cl)	"	9,36	16,1	21,28	8,9	28,52	"	87,4	64,6
23	Ноемберянское, участок Южный пласт II (обр. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	50	14,62	5,45	68,08	29,13	74,2	27,7	28,4	
24	Ноемберянское, участок Южный пласт II (обр. NH <sub>4</sub> Cl)	"	8,88	8,4	67,7	14,40	24,46	"	103,2	60,3
25	Ноемберянское, цеолит—бенто- нит (обр. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	41	14,78	19,35	42,55	20,0	138,7	81,3	37,0	
26	Ноемберянское, цеолит—бенто- нит (обр. NH <sub>4</sub> Cl)	"	8,92	12,9	40,43	4,48	33,57	"	125,8	49,0
27	Куйбышевское (обр. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	—	13,92	25,8	93,62	23,04	29,0	30,26	27,5	
28	Куйбышевское (обр. NH <sub>4</sub> Cl)	—	11,43	16,1	93,62	4,6	27,14	"	29,68	29,7
29	Таузское (обр. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	69	21,82	7,74	23,4	27,85	161,3	83,8	25,5	
30	Таузское (обр. NH <sub>4</sub> Cl)	"	10,87	109,68	17,02	4,2	22,31	"	128,1	26,3

На основании анализа данных этой таблицы изученные месторождения цеолитов можно разбить на две группы. К первой группе относятся месторождения Чиатура, Ахалцихе, Ноемберян, Таузское, цеолиты которых обладают более высокой каталитической активностью после кислотной обработки и несколько более низкой активностью после аммонийной обработки, хотя это различие незначительно. Характерно, что и остаточное количество щелочей в декатионированных образцах также мало зависит от способа активации. Ко второй группе относятся месторождения Дзевги с участком Хекордзула, Тетри-Цкаро, Хведурети и Куйбышевское, цеолиты которых обладают более высокой каталитической активностью после аммонийной обработки и более низкой активностью после обработки кислотой. Обращает на себя внимание более высокое содержание остаточных щелочей в декатионированных образцах, полученных кислотной обработкой. Попытка провести корреляцию между мольным отношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  и каталитической активностью не дала результатов, так как мольное отношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  для исходных и подвергнутых кислотной обработке проб колеблется в пробах изученных месторождений примерно в одинаковых пределах (средние значения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  исходных 8—9, обработанных кислотой 14—15).

Полученные данные подтверждаются также результатами определения сорбционных свойств цеолитсодержащих пород рассматриваемых месторождений, для которых получены два типа кривых, приведенных на рис. 1. Эти данные, полученные с использованием молекул

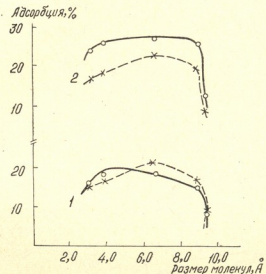


Рис. 1. Адсорбция молекул различного диаметра клиноптилолитом месторождений Ахалцихе (1) и Хекордзула (2), подвергнутым обработке хлористым аммонием и серной кислотой и прокаленным при 550°C; ○— обработка  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . ×--× обработка  $\text{H}_2\text{SO}_4$

зондов различного размера, показывают, что сорбционные свойства цеолитсодержащих пород месторождений, отнесенных нами к первой группе, не зависят от способа получения декатионированных форм при адсорбции молекул размером 3—9 Å. Сорбционные свойства цеолитсодержащих пород месторождений второй группы заметно зависят от способа получения декатионированных форм, причем сорбционные свойства проб, полученных аммонийным способом, как правило, выше,

чем полученных кислотной обработкой. Такое различие в сорбционных и каталитических свойствах проб различных групп месторождений цеолитсодержащего сырья должно быть связано с вещественным составом и структурными особенностями изученных проб. На рисун-

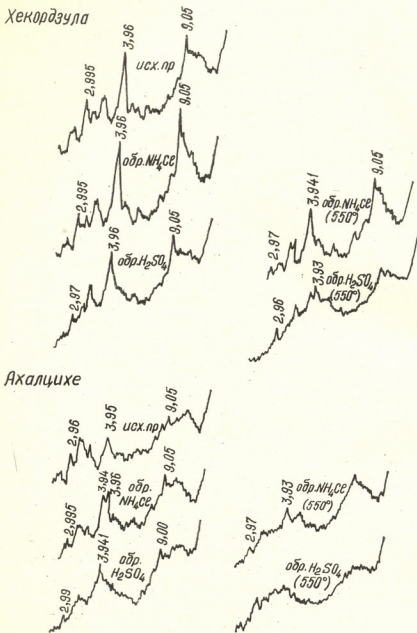


Рис. 2. Дифрактограммы клиноптилолита месторождений Ахалцихе и Хекордзула в зависимости от условий обработки

ке 2 приведены рентгенодифрактограммы исходных, декатионированных различным способом и прокаленных при  $550^\circ$  декатионированных образцов, типичных для первой и второй группы месторождений.



Диагностика осуществлялась по трем наиболее характерным для каопитилолита пикам — 2,97Å, 3,96Å (или дублет 3,94—3,98Å) и 9,05Å. Анализ дифрактограмм показывает, что месторождения первой группы представлены образцами, дифрактограммы которых характеризуются набором диагностических пиков слабой интенсивности. Это может быть обусловлено как сравнительно невысоким содержанием цеолита в породе, так и несовершенной его кристаллизацией в природных условиях. После химической обработки таких образцов (декатонирования) и последующего прокаливания, интенсивность пиков меняется незначительно. Для образцов цеолитов месторождений второй группы характерна более высокая интенсивность пиков на дифрактограм-

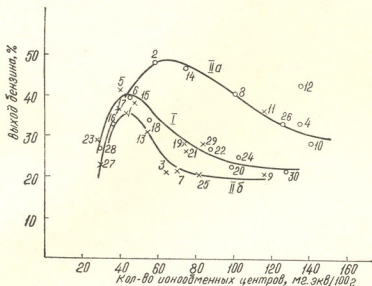


Рис. 3. Общее количество ионообменных центров и каталитическая активность Н-форм клиноптилолитов различных месторождений в зависимости от способа получения; —○— обработка NH<sub>4</sub>Cl. —×— обработка H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

мах. После аммонийной обработки интенсивность пиков сохраняется, а в некоторых случаях немного повышается. Прокаливание незначительно ослабляет интенсивность пиков или же сохраняет ее на прежнем уровне. На дифрактограммах образцов, подвергнутых кислотной обработке, интенсивность пиков заметно слабее, чем в исходных образцах, а после прокаливания ослабление интенсивности еще более значительно.

Таким образом, на основании анализа дифрактограмм можно заключить, что термическая стабильность декатонированных образцов, полученных аммонийной обработкой, значительно выше, чем термическая стабильность тех же образцов, полученных кислотной обработкой. Это различие тем больше, чем выше кристалличность исходного образца. В данном конкретном случае, кислотная обработка, в результате которой наряду с декатонированием идет деалюминирование алюмосиликатного каркаса и растет отношение SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, не приводит к повышению термической стабильности структуры цеолитного каркаса, а, наоборот, снижает ее. В связи с этим представляет интерес проследить зависимость между каталитической активностью и количеством термически стабильных ионообменных центров тех же образцов. Эти данные приведены на рисунках 3 и 4. Здесь отчетливо видно (рис. 3)

различие между месторождениями первой (кривая I) и второй группы (кривая II, а и б). Верхняя ветвь кривой II (а) соответствует образцам, полученным аммонийной обработкой, а нижняя ветвь (б) той же кривой соответствует образцам, полученным кислотной обработкой, причем аммонийные формы, в силу необходимости, прокаливались при 400°. Исключение составляют пробы цеолитов месторождения Тетри-Цкаро (№ 11 и 12), представленных морденитом. На рисунке 4 приведены аналогичные данные для таблетированных и прокаленных при 550° образцов. Характер зависимости остается тот же, однако область максимальных значений каталитической активности заметно сужается.

Характерно, что образцы, полученные различными способами обработки, точки которых лежат на одной ординате, имеют разную каталитическую активность при одинаковом количестве термически ста-

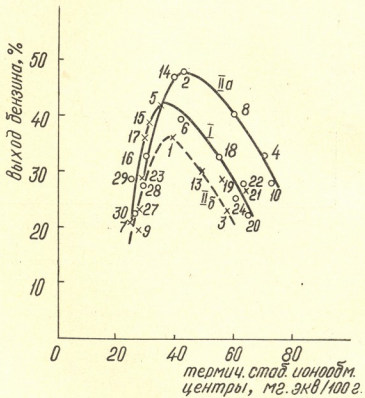


Рис. 4. Количество термически стабильных ионообменных центров и каталитическая активность образцов клиноптилолита различных месторождений в зависимости от способа подготовки; —○— обработка NH<sub>4</sub>Cl; —×— обработка H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

бильных обменных центров. Сопоставление этих данных с сорбционными свойствами образцов (рис. 1) позволяет считать, что более низкая каталитическая активность изученных образцов природных цеолитов месторождений второй группы, подвергнутых кислотной обработке, предопределяется более низкой сорбционной способностью этих образцов. Очевидно, в сорбционных и каталитических процессах, при

крекинге нефтепродуктов, помимо термически стабильных ионообменных центров, количественно эквивалентных заряду кристаллической решетки, существенную роль играют также активные центры другого типа.

Нами установлено, что адсорбционная способность цеолитов различного состава по отношению к иону аммония в изученном нами интервале отношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,0-12,0$  растет с увеличением количества кремнекислородных тетраэдров в каркасе цеолита. Следовательно, при адсорбции  $\text{NH}_4^+$ -иона возможно его закрепление в кар-

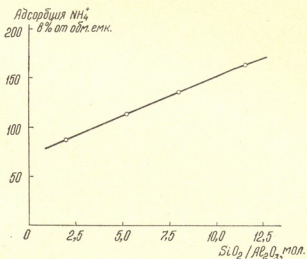


Рис. 5. Адсорбция синтетическими цеолитами ионов аммония в зависимости от отношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в цеолите

касе цеолита не только в результате ионообменных реакций, но и в поле действия кислородных атомов кремнекислородных тетраэдров. При этом наблюдается прямолинейная зависимость между количествами адсорбционных ионов и молярным отношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Эти результаты приведены на рисунке 5. Получение аммонийных форм в этом случае осуществлялось путем многократной обработки синтетических цеолитов различного состава нормальными растворами хлористого аммония и отмывкой до отрицательной реакции на хлор-ион. При декатионировании аммонийных форм цеолитов, которое происходит в процессе прокаливании, аммонийные ионы в ионообменных и других позициях в определенном температурном интервале оказывают стабилизирующее действие на структуру, в то время как кислотный способ декатионирования цеолитов, сопровождающийся частичным dealюминированием, приводит к ослаблению отдельных связей в структуре, еще более усиливающемуся при прокаливании.

Между каталитической активностью и зарядом решетки существует определенная связь, особенно четко выраженная в таблетированных и прокаленных при  $550^\circ$  пробах (рис. 4). Образцы месторождений первой группы, независимо от способа декатионирования и образцы месторождений второй группы, подвергнутые кислотной обработке, проявляют оптимум каталитических свойств при заряде решетки 0,35—0,40 мг-эквг, а образцы месторождений второй группы, подвергнутые аммонийной обработке — при заряде решетки 0,40—0,50 мг-эквг. Это свидетельствует о том, что существуют оптимальные условия состоя-



ния пространственной структуры и соотношения активных центров различной природы цеолитного каркаса, при которых максимально реализуются каталитические свойства цеолитов. Решение этого вопроса требует проведения дальнейших исследований по корреляции генетических, кристаллохимических и технологических особенностей природных цеолитов.

Кавказский институт минерального сырья,  
г. Тбилиси

Поступило 23.II.1980

ო. მდივნიშვილი, თ. ბეგიაშვილი

ამიერკავკასიის ცხოვლითების კრისტალოქიმიური თავისებურებანი და მათი კატალიზური აქტივობა

რ ე ზ ი მ ე

ჩატარებულია ამიერკავკასიის საბადოების ბუნებრივი ცეოლითების, მათი მოდიფიცირებული და 550°C-ზე გახურებული ნიმუშების სტრუქტურული და ფიზიკურ-ქიმიურ თავისებურებათა შედარებითი გამოკვლევა. დადგენილია, რომ კლინოპტილოლითის შემცველობისა და მისი სტრუქტურის სრულყოფის მიხედვით შესწავლილი საბადოები შეიძლება დაიყოს ორ ტექნოლოგიურ ჯგუფად, რომლებიც სხვადასხვა სახის აქტივაციის მიხედვით განსხვავდება თავიანთი კატალიზური თვისებებით. პირველ ჯგუფს მიეკუთვნება ისეთი ცეოლითები, რომელთა კატალიზური თვისებები არ არის დამოკიდებული აქტივაციის მეთოდზე. მეორე ჯგუფს კი ისეთები, რომელთა მჟავური დამუშავება იწვევს უფრო დაბალი კატალიზური თვისებების მქონე კატალიზატორების წარმოქმნას, ვიდრე ამონიუმის ქლორიდით დამუშავების შედეგად. ნაჩვენებია, რომ გაზოილის ფრაქციის კრეკინგის დროს კატალიზური აქტივობის ოპტიმუმი შეესაბამება თერმიულად მდგრადი იონგაცვლითი ცენტრების განსაზღვრულ რაოდენობას. ამ ცენტრების რაოდენობის გადიდება ან შემცირება იწვევს კატალიზური აქტივობის დაქვეითებას.

O. M. MDIVNISHVILI, T. N. BEGIASHVILI

CRYSTALOCHEMICAL PECULIARITIES AND CATALYTIC ACTIVITY OF TRANSCAUCASIAN ZEOLITES

S u m m a r y

A comparative study of structural and physico-chemical peculiarities of samples of rocks, containing zeolites, from different deposits in Transcaucasia was carried out. The samples were studied both in their natural form and after their modifying in neutral and acid media with the following thermal treatment at 550°C. It was found that, depending on the clinoptilolite content in the rock and on its structure perfection, zeolites from the studied deposits can be divided into two technological types differing by



their catalytic properties after activation. Zeolites with the catalytic properties not depending on the way of activation belong to the first type. Those for which the acid treatment results in obtaining catalysts with lower catalytic properties than after treatment with ammonium chloride belong to the second type. It was shown that the optimum of catalytic properties at cracking of the gas oil fraction of petroleum corresponds to the certain amount of thermally stable ion exchange centres. An increase or decrease in the amount of these centres results in a decrease of the catalytic activity.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Бенашвили Е. М. Исследования в области разделения и термokatалитических превращений углеводородов, Изд. «Мецნიერება», Тб., 65, 1972.
2. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита, Изд. «Мир», М., 1976.
3. Жданов С. П., Егорова Е. Н. Химия цеолитов, Изд. «Наука», Л., 1968.
4. Мдивнишвили О. М., Махарадзе Л. И., Известия АН ГССР, серия химическая, том I, 3, 265 (1975).
5. Миначев Х. М., Гаранин В. И., Исаков Я. И. Успехи химии, т. XXXV 1251, 1966.
6. Мерабишвили М. С., Мдивнишвили О. М., Бегнашвили Т. Н. Сб. Природные цеолиты, Изд. «Мецნიერება», Тб., 1979.
7. Цицишвили Г. В., Багратишвили Г. Д., Бежашвили К. А., Авалиани К. Е., Геджадзе Ц. А., Шуакришвили Л. С., Окропиридзе Ц. М., Адолашвили М. Г. Цеолиты, их синтез, свойства и применение, «Наука», М.-Л., 168, 1965.
8. Цицишвили Г. В., Багратишвили Г. Д., Барнабишвили Д. Н., Шуакришвили Л. С., ДАН СССР, 152, 5, 1136 (1963).
9. Пигузова Л. И. Высококремнистые цеолиты и их применение в нефтепереработке и нефтехимии, Изд. «Химия», М., 1974.



УДК 536.7.206.1

Т. Д. АБАШИДЗЕ, Д. Ш. ЦАГАРЕИШВИЛИ, Д. И. БАГДАВАДЗЕ

### РАСЧЕТ СТАНДАРТНОЙ ЭНТРОПИИ И ТЕМПЕРАТУРЫ ДЕБАЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ ПО ИХ ТЕПЛОВОМУ РАСШИРЕНИЮ

За последние годы ведутся интенсивные исследования по измерению различными методами термического коэффициента расширения ( $\alpha$ ) твердых тел в широком интервале температур ( $T$ ). Представляет интерес изыскать пути использования накопленного к настоящему моменту экспериментального материала по функции  $\alpha = \alpha(T)$  неорганических кристаллов для приближенного расчета их стандартных энтропий ( $S_{298}$ ) и характеристических температур Дебая ( $\Theta$ ).

В [1] описана методика расчета  $S_{298}$  и  $\Theta$  твердых веществ по их низкотемпературным ( $0 \leq T \leq 298$  К) экспериментальным кривым  $\alpha = \alpha(T)$ . В данной работе предпринята попытка установить связь энтропии и температуры Дебая кристаллов с билогарифмической производной  $\mu = (\partial \ln \alpha / \partial \ln T)_p$  при 298 К; для вычисления безразмерной величины  $\mu_{298}$  достаточно располагать экспериментальными данными  $\alpha(T)$  вблизи 298 К.

Рассмотрим неорганические кристаллы, вводя при этом следующие ограничения:

1) в интервале температур  $0 - T_m$ , где  $T_m$  — температура плавления рассматриваемого кристалла, термические коэффициенты линейных расширений по его главным осям не переходят в область отрицательных значений; 2) температура плавления кристалла превышает 500 К; 3) в интервале температур 200—500 К он не претерпевает полиморфные превращения; 4) спектр частот кристалла может быть аппроксимирован с одной характеристической температурой Дебая.

Будем исходить из известного термодинамического соотношения [1]

$$(\partial S / \partial T)_p = C_p / T, \quad (1)$$

где  $S$  — изобарная энтропия, а  $C_p$  — изобарная теплоемкость вещества при температуре  $T$ .

Используя правило преобразования частных производных [1] и вводя обозначение  $\lambda = (\partial \ln C_p / \partial \ln T)_p$ , уравнению (1) можно придать вид

$$(\partial S / \partial C_p)_p = (\partial \ln C_p / \partial \ln T)_p^{-1} = \lambda^{-1} \quad (2)$$

Проинтегрируем соотношение (2) в интервале  $0 - T$ , вследствие чего будем иметь:

$$S = \int_0^T \lambda^{-1} \partial C_p \quad (3)$$



Для оценки интеграла в выражении (3) воспользуемся теоремой [2], согласно которой значение определенного интеграла заключено между произведениями наименьшего и наибольшего значений подинтегральной функции на длину интервала интегрирования. Исходя из известного закона Дебая  $C_v = 464,5(T/\theta)^3$  [3] и принимая вблизи ОК  $C_v \approx C_p$ , где  $C_v$  — изохорная теплоемкость, легко установить, что наименьшее значение подинтегральной функции  $\lambda^{-1} = 1/3$ . Следовательно, на базе вышеупомянутой теоремы можно написать следующее неравенство

$$(1/3)C_p \leq \int_0^{C_p} \lambda^{-1} dC_p \leq \lambda^{-1} C_p \quad (4)$$

Функция  $\lambda^{-1} = f(C_p)$  в интервале 0—Т обычно (при отсутствии полиморфных превращений) является вогнутой (или выпуклой вниз); следовательно, искомое значение интеграла в выражении (4) можно принять приблизительно равным среднегеометрической величине его предельных значений

$$\int_0^{C_p} \lambda^{-1} dC_p = (C_p / \sqrt{3}) \lambda^{-1/2} \quad (5)$$

Таким образом, учитывая (5) из (3) получаем

$$S = C_p (3\lambda)^{-1/2} \quad (6)$$

или при стандартной температуре (Т=298 К)

$$S_{298} = C_{p298} (3\lambda_{298})^{-1/2} \quad (7)$$

Результаты апробации соотношения (7) для различных неорганических кристаллов приведены в таблице 1, в которой  $C_{p298}$  и  $S_{298}$  даны в единицах кал/г·атом.град. При этом значения производной  $\lambda_{298}$  для рассмотренных веществ вычислялись методом конечных отрезков с использованием низкотемпературных (Т<298 К)  $C_p$  (Т) данных, приведенных в [4]. Среднее расхождение между вычисленными из (7) и экспериментальными значениями стандартных энтропий представленных в табл. 1 кристаллов составляет  $\pm 0,7$  кал/г·атом.град, что является обычно вполне приемлемым [1]; следовательно, использование для оценки интеграла в выражении (3) среднегеометрической аппроксимации (5) следует считать оправданным.

Для отыскания однозначной функциональной зависимости  $S_{298} = f(\mu_{298})$  преобразуем соотношение (7) так, чтобы в его правой части взамен величин  $\lambda_{298}$  и  $C_{p298}$  фигурировала бы производная  $\mu_{298}$ . С этой целью воспользуемся приближением [5].

$$\alpha C_v / C_p^2 = f(T) = \text{const} \quad (8)$$

Продифференцируем (8) по Т при P=const, вследствие чего будем иметь

$$(\partial \ln \alpha / \partial T)_p + (\partial \ln C_v / \partial T)_p - 2(\partial \ln C_p / \partial T)_p = 0 \quad (9)$$

При 298 К можно принять  $(\partial \ln C_v / \partial T)_p \approx (\partial \ln C_p / \partial T)_p$ ; тогда, учитывая (9), получаем

$$\lambda_{298} = \mu_{298} \quad (10)$$

В таблице 1 для различных веществ сопоставлены значения производных  $\lambda_{298}$  и  $\mu_{298}$ . При этом значения параметра  $\mu_{298}$  для рассмотренных кристаллов находились методом конечных отрезков (если



функция  $\alpha = \alpha(T)$  была задана в виде графика или же протабулирована с шагом  $20-50^\circ$ ) или путем дифференцирования уравнения  $\alpha = \alpha(T)$ , заданных в виде полиномов различной степени. Заметим, что приведенные в таблице 1 значения  $\mu_{298}$  для LiF, KF и KCl получены путем усреднения величин  $\alpha(T)$  по данным различных авторов. Данные таблицы 1 подтверждают приемлемость аппроксимации (10).

Подставляя (10) в (7), находим

$$S_{298} = C_{p298} (3\mu_{298})^{-1/2} \quad (11)$$

Вычисленные из соотношения (11) и экспериментальные величины  $S_{298}$  рассмотренных веществ сопоставлены в таблице 1. Как видно, формула (11) обладает достаточно высокой точностью ( $\sim \pm 0,4$  кал/г·атом.град), и в принципе она позволяет оценить  $S_{298}$  кристаллов по величинам их  $C_{p298}$  и  $\mu_{298}$ . Таким образом, для получения искомой однозначной функции  $S_{298} = f(\mu_{298})$  остается отыскать связь между  $C_{p298}$  и  $\mu_{298}$ .

В [1] на базе теории Дебая [3] показано, что разность  $[3 - (\partial \ln C_v / \partial \ln T)_v]$  является универсальной функцией отношения  $\Theta/T$ . В приближении Дебая график функции  $C_v = f[(\partial \ln C_v / \partial \ln T)_v]$  в координатах  $\frac{C_v}{R} - \left[ 3 - \left( \frac{\partial \ln C_v}{\partial \ln T} \right)_v \right]^2$ , где  $R$  — газовая постоянная, в широком интервале значений  $C_v$  незначительно отличается от прямой линии; учитывая при этом приближения  $C_{p298} \approx C_{v298}$  и  $\left( \frac{\partial \ln C_v}{\partial \ln T} \right)_{v298} \approx \mu_{298}$ , можно написать

$$C_{p298} = (2\sqrt{3}/9)R(3 - \mu_{298})^2 \quad (12)$$

Подставляя (12) в (11), окончательно получим уравнение, выражающее искомую взаимосвязь между величинами  $S_{298}$  и  $\mu_{298}$  твердых тел

$$S_{298} = (2/9)R(3 - \mu_{298})^2 \cdot \mu_{298}^{-1/2} \quad (13)$$

В таблице 1 представлены результаты расчета по формуле (13) стандартных энтропий некоторых неорганических кристаллов. Среднее расхождение между расчетными и экспериментальными величинами  $S_{298}$  рассмотренных веществ равно  $\pm 0,5$  кал/г·атом. град. Следовательно, формула (13) характеризуется вполне удовлетворительной точностью и может быть использована для оценки  $S_{298}$  неорганических кристаллов по величинам их параметра  $\mu_{298}$ .

Для раскрытия взаимосвязи между  $\Theta$  и  $\mu_{298}$  установим вначале связь  $\Theta$  с величиной  $C_p/S$ . При этом воспользуемся функцией  $C_v/S_v = f(\Theta/T)$  (где  $S_v$  — изохорная энтропия), которая в приближении Дебая протабулирована в [1]. Опираясь на данные этой таблицы, легко найти связь между  $\Theta$  и отношением  $C_v/S_v$  в виде следующего уравнения

$$C_v/S_v = \left[ \ln \left( 1 + 3 \cdot \frac{T}{\Theta} \right) \right]^{-1}, \quad (14)$$

которое с точностью  $\pm 4\%$  аппроксимирует функцию  $C_v/S_v = f(\Theta/T)$  в интервале температур  $0,1 \leq (\Theta/T) \leq 7$ .

При  $T = 298$  К можно допустить, что  $(C_v/S_v) \approx (C_p/S)$ ; тогда из (14) находим

$$\Theta = \frac{894}{\exp(S_{298}/C_{p298}) - 1} \quad (15)$$

Сопоставление вычисленных по уравнениям (7), (11) и (13) и экспериментальных величин  $S_{298}$  для некоторых неорганических кристаллов

Кристалл	$C_{p298}$ [4,6]	$\lambda_{298}$	$\rho_{298}$	$S_{298}$				Кристалл	$C_{p298}$ [4,6]	$\lambda_{298}$	$\rho_{298}$	$S_{298}$			
				(7)	(11)	(13)	[4,6]					(7)	(11)	(13)	[4,6]
Cu	5,83	0,133	0,200 [7]	9,27	7,57	7,75	7,91	Pd	6,21	0,132	0,179 [14]	9,88	8,48	8,32	9,06
Ag	6,10	0,085	0,122 [8]	12,06	10,09	10,49	10,20	Pt	6,18	0,089	0,114 [8]	11,97	10,56	10,89	9,95
Au	6,07	0,101	0,104 [9]	11,02	10,88	11,51	11,31	BeO	3,04	1,023	0,992 [15]	1,74	1,76	1,79	1,69
Be	3,93	0,796	0,798 [8]	2,54	2,54	2,40	2,28	MgO	4,52	0,620	0,652 [16]	3,32	3,23	3,02	3,23
Mg	5,93	0,195	0,197 [8]	7,75	7,71	7,82	7,81	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,78	0,867	0,758 [17]	2,34	2,51	2,55	2,43
Al	5,83	0,220	0,259 [10]	7,18	6,61	6,52	6,77	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4,51	0,429	0,361 [18]	3,98	4,22	4,91	4,69
Tl	6,29	0,066	0,070 [8]	14,13	13,70	14,32	15,34	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	4,03	0,688	0,650 [19]	2,81	2,89	3,03	3,25
Tl	5,98	0,249	0,213 [8]	6,92	7,47	7,43	7,32	LiH	4,14	0,819	0,828 [20]	2,64	2,63	2,29	2,40
Zr	6,12	0,126	0,182 [11]	9,95	8,28	8,22	9,32	LiF	5,01	0,434	0,490 [21, 22]	4,39	4,13	3,98	4,27
V	5,90	0,205	0,232 [12]	7,52	7,07	7,03	6,91	LiCl	5,76	0,222	0,238 [22]	7,06	6,81	6,91	7,09
Nb	5,88	0,137	0,168 [8]	9,18	8,26	8,65	8,70	NaF	5,60	0,250	0,316 [22]	6,47	5,75	5,67	6,13
Ta	6,06	0,123	0,128 [13]	9,97	9,77	10,18	9,92	NaCl	5,93	0,101	0,143 [23]	10,63	9,06	9,54	8,62
Bi	6,20	0,090	0,057 [8]	11,93	14,98	16,02	13,56	KF	5,86	0,143	0,158 [21, 22]	8,95	8,52	8,99	7,96
Mo	5,68	0,176	0,248 [8]	7,81	6,59	6,72	6,85	KCl	6,10	0,092	0,133 [21, 24]	11,62	9,65	9,95	9,85
Fe	6,00	0,349	0,304 [8]	5,94	6,29	5,83	6,52	KBr	6,23	0,096	0,107 [25]	11,60	11,00	11,31	11,47
Co	5,93	0,165	0,215 [8]	8,41	7,35	7,39	7,18	KI	6,10	0,073	0,095 [21]	13,04	11,43	12,11	12,45
Ru	5,75	0,175	0,322 [8]	7,90	5,86	5,59	6,82	CaF <sub>2</sub>	5,34	0,318	0,253 [8]	5,47	6,13	6,63	5,49

Составлены вычисленных по уравнениям (15), (16) и полученных другими методами значений температур Дебая  $\theta$  для некоторых неорганических кристаллов

Кристалл	$\theta$ К, расч.		$\theta$ К	Кристалл	$\theta$ К, расч.		$\theta$ К
	(15)	(16)			(15)	(16)	
Cu	313	339	343 [26], 339 [27], 313 [28]	Ku	393	506	600 [26], 400 [29], 555 [31]
Ag	207	212	225 [26], 230 [29], 214 [28]	Pd	468	307	274 [26], 290 [29], 2,5 [27]
Au	164	179	165 [26], 177 [29], 173 [28]	Pt	224	198	240 [26], 225 [30], 229 [27]
Be	1137	985	1440 [26], 920 [29], 1160 [27]	BeO	1202	1159	1400 [32], 1280 [33]
Mg	327	335	400 [26], 290 [28], 350 [30]	MgO	857	856	913 [34]
Al	407	424	428 [26], 595 [29], 399 [28]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	991	951	1050 [34], 1010 [35]
Tl	85	114	79 [26], 110 [30], 96 [28]	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	721	855	736 [34]
Ti	372	359	420 [26], 273 [27], 390 [30]	LiF	665	608	696 [34], 722 [36]
Zr	249	312	291 [26], 260 [29], 270 [27]	LiCl	369	395	390 [34], 450 [30], 422 [37]
V	402	387	380 [26], 335 [29], 273 [27]	NaF	450	499	474 [34], 430 [38], 466 [39]
Nb	264	290	275 [26], 252 [27], 250 [30]	NaCl	273	248	305 [34], 281 [28], 290 [30]
Ta	216	223	240 [26], 230 [29], 231 [27]	KF	309	273	318 [34]
Bi	113	88	119 [26], 117 [27], 120 [30]	KCl	222	232	224 [34], 230 [28], 235 [30]
Mo	382	409	450 [26], 390 [29], 425 [27]	KBr	169	185	166 [34], 177 [28], 173 [40]
Fe	455	483	470 [26], 400 [30], 433 [28]	KJ	133	162	127 [34], 133 [40], 128 [36]
Co	379	362	445 [26], 385 [28], 380 [30]	CaF <sub>2</sub>	498	416	,515 [34] 474 [28]



Результаты расчета  $\Theta$  по формуле (15) для некоторых неорганических кристаллов приведены в таблице 2. Как видно, вычисленные из (15) и найденные другими методами (в частности, на основании вышеупомянутого закона  $T^3$  Дебая или из упругих постоянных) значения  $\Theta$  согласуются весьма хорошо. Следовательно, аппроксимация (14) является вполне приемлемой.

Сопоставляя соотношения (11) и (15), получаем искомое уравнение

$$\Theta = \frac{894}{\exp(1/3\mu_{298})^{1/2} - 1}, \quad (16)$$

которое позволяет рассчитать значения  $\Theta$  неорганических кристаллов по величинам  $\mu_{298}$ .

Результаты апробации уравнения (16) представлены в таблице 2, из которой видно, что для всех рассмотренных кристаллов наблюдается удовлетворительное согласие между вычисленным из (16) и найденными различными способами значениями  $\Theta$ . По-видимому, погрешность определения  $\Theta$  неорганических кристаллов по формуле (16) следует оценить в пределах  $\pm 10-15\%$ , и она в определенной степени зависит от точности опытных  $\alpha(T)$  данных, на основании которых вычислена билогарифмическая производная  $\mu_{298}$ .

Институт металлургии имени  
50-летия СССР АН ГССР

Поступило 28.III.1980

თ. აბაშიძე, დ. ცაგარეიშვილი, ჯ. ბაღდავაძე

არაორგანული კრისტალების სტანდარტული ენტროპიისა და დეზაის ტემპერატურის ბანახარეშება მათი სითბური გაზარტოების მიხედვით

### რ ე შ ი მ ე

გამოკვლეულია არაორგანული კრისტალების გაფართოების თერმული კოეფიციენტის ( $\alpha$ ) ტემპერატურისაგან ( $T$ ) დამოკიდებულების ექსპერიმენტული მრუდის საფუძველზე მათი სტანდარტული ენტროპიის ( $S_{298}$ ) და დეზაის მახასიათებელი ტემპერატურის ( $\Theta$ ) მიახლოებითი გაანგარიშების შესაძლებლობა. ამ მიზნით გამოყენებულია ბილოგარიტმული წარმოებულის  $\mu_{298} = (\partial \ln \alpha / \partial \ln T)_{p_{298}}$  სიდიდე, გათვლილი 298 K ტემპერატურის ახლოს  $\alpha(T)$  ექსპერიმენტული მონაცემების საშუალებით. ზუსტი თერმოდინამიკური თანაფარდობისა და სითბოტევადობის დეზაის თეორიის ბაზაზე კვაზითერმოდინამიკური გზით მიღებულია შემდეგი ფორმულები:

$$S_{298} = (2/9)R(3 - \mu_{298})^2 / \mu_{298}^2,$$

$$\Theta = \frac{894}{\exp(1/\mu_{298})^{1/2} - 1},$$

სადაც  $R$ -აირული მუდმივაა. შედარებულია ზოგიერთი არაორგანული კრისტალების სტანდარტული ენტროპიის გაანგარიშებული და ცდით დადგენილი სიდიდეები; შედარებულია აგრეთვე მიღებული ფორმულის გამოყენებით გათვლილი და სხვა არსებული მეთოდებით ნაპოვნი  $\Theta$ -ს მნიშვნელობები. ნაჩვენებია, რომ კრისტალების სტანდარტული ენტროპიის და დეზაის ტემპერატურ-



რის უცნობი მნიშვნელობები შეიძლება შევადგინოთ  $\mu_{298}$  პარამეტრის მნიშვნელობით სავსებით დამაკმაყოფილებელი სიზუსტით, რომელიც სტანდარტული ენტალპიისათვის შეადგენს  $0,5 \frac{\text{კალ}}{\text{გ-ატ. K}}$ , ხოლო დებაის ტემპერატურისათვის — 10—15%.

T. D. ABASHIDZE, D. Sh. TSAGAREISHVILI, D. I. BAGDAVADZE

CALCULATIONS OF THE STANDARD ENTROPY AND DEBYE TEMPERATURE BY THERMAL EXPANSION OF INORGANIC CRYSTALS

Summary

A possibility of approximate calculations of the standard entropy ( $S^{298}$ ) and Debye temperature ( $\Theta$ ) for inorganic crystals was studied on the basis of the experimental curve of the temperature (T) dependence of their coefficient of thermal expansion ( $\alpha$ ). For this purpose it is suggested to use a bilogarithmic derivative  $\mu_{298} = (\partial \ln \alpha / \partial \ln T)_{p_{298}}$ , calculated using  $\alpha$  (T) experimental data close to 298 K. On the basis of the precise thermodynamic relation and the Debye heat capacity theory the following formulas were obtained in a quasithermodynamic way:

$$S_{298} = (2/9)R(3 - \mu_{298}^2 / \mu_{298}^2)$$

$$\Theta = \frac{894}{\exp(1/\mu_{298})^{1/2} - 1}$$

where R is the gas constant. The calculated and the experimental values of  $S_{298}$  for solids were compared; the values of  $\Theta$  calculated from the above-given formula and found in other ways were juxtaposed. It was shown that unknown values of  $S_{298}$  and  $\Theta$  for different inorganic crystals can be estimated by the value of  $\mu_{298}$  with a quite satisfactory accuracy of 0,5 cal/atom K for the standard entropy and 10—15% for Debye temperature.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Цагарейшвили Д. Ш. Методы расчета термических и упругих свойств кристаллических неорганических веществ, «Мецниереба», Тб., 1977.
2. Бронштейн И. Н., Семендяев К. А. Справочник по математике, М., 1955
3. Debye P. Ann. Phys., (4), 39, 789, (1912).
4. Kelley K. K., King E. G. U. S. Bur. Mines, Bull., 592, (1961).
5. Воложин Я. С. Изв. вузов, Черная металлургия, 8, 91, (1959).
6. Киреев В. А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций, «Химия», М., 1975.
7. Найдт Т. А. J. Appl. Phys., 41, 5096, (1970).
8. Новикова С. И. Тепловое расширение твердых тел, «Наука», М., 1974.
9. Dutta V. N., Dayal V. Phys. stat. sol., 3, 3,473, (1963).
10. Микитишин С. И., Щерба Н. Д. Физико-химическая механика материалов, 2, 2,231, (1966).





11. Goldak J., Lloyd L. T., Barrett C. S. *Phys. Rev.*, 144, 2, 478, (1966).
12. Westlake D. G., Ockers S. T. *J. Less-Common Metals*, 22, 2, 225, (1970).
13. Conway J. B., Losekamp A. C. *Trans. Metallurg. Soc. AIME*, 236, 5, 702 (1966).
14. Dutta V. N., Dayal V. *Phys. stat. sol.*, 3, 12, 2253, (1963).
15. Кржижановский Р. Е., Штерн З. Ю. *Теплофизические свойства неметаллических материалов*, «Энергия», Л., 1973.
16. Anderson O. L., Andreatch P. J. *Am. Ceram. Soc.*, 49, 8, 404, (1966).
17. Chung D. H., Simmons G. J. *Appl. Phys.*, 39, 5316, (1968).
18. Manning W. R., Hunter O., Calderwood F. W., Stacy D. W. *J. Am. Ceram. Soc.*, 55, 342, (1972).
19. Soga N., Anderson O. L. *J. Am. Ceram. Soc.*, 50, 5, 239, (1967).
20. Jex H. J. *Phys. Chem. Solids*, 35, 9, 1221, (1974).
21. Whittemore D. O. *J. Am. Ceram. Soc.*, 45, 513, (1962).
22. Rapp J. E., Merchant H. D. *J. Appl. Phys.*, 44, 3919, (1973).
23. Laredo E. J. *Phys. Chem. Solids*, 30, 1037, (1969).
24. Enck F. D., Engle D. G., Marks K. I. *J. Appl. Phys.* 33, 6, 2070, (1962).
25. Вадец Д. И., Гиллер Я. Л., Кавич И. В., Федышин Я. И. *Изв. вузов, Физика*, 12, 160, (1970).
26. Киттель Ч. *Введение в физику твердого тела*, «Наука», М., 1971.
27. Смирнов А. А. *Молекулярно-кинетическая теория металлов*, «Наука», М., 1966.
28. Мелвин—Хьюз Э. А. *Физическая химия*, т. I, ИЛ, М., 1962.
29. Вейсс Р. *Физика твердого тела*, Атомиздат, М., 1968.
30. Путилов К. А. *Термодинамика*, «Наука», М., 1971.
31. Reese W., Johnson W. L. *Phys. Rev. B: Solid State*, 2, 8, 2972, (1970).
32. Gmelin E. C. *g. Acad. sci.*, C262, 20, 1452, (1966).
33. Cline C. F., Dunegan H. L., Henderson G. W. *J. Appl. Phys.*, 38, 4, 1944, (1967).
34. Андерсон О. В. кн. «Физическая акустика», т. 3, ч. Б. *Динамика решетки*, под ред. У. Мезон, «Мир», М., 1968.
35. Slack G. A. *Phys. Rev.*, 126, 427, (1962).
36. Scales W. W. *Phys. Rev.*, 112, 49, (1958).
37. Moyer D. F. *J. Phys. Chem. Sol.*, 26, 9, 1459, (1965).
38. Коняева А. Г. *Ж. физ. химии*, 50, 7, 1691, (1976).
39. Harrison J. P., Lombardo G., Peressini P. P. *J. Phys. Chem. Solids*, 29, 3, 557, (1968).
40. Martin D. L. *Proc. Phys. Soc.*, 83, 99, (1964).





УДК 542.27

Б. С. ЦЕРЕТЕЛИ, Х. И. АРЕШИДЗЕ, С. С. ЧХЕИДЗЕ

## РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО АЛЮМОСИЛИКАТА — ГУМБРИНА

Природный алюмосиликат-гумбрин и приготовленные на его основе катализаторы исследовались нами в реакциях аминирования спиртов [1] и изомеризации циклоолефинов [2, 3].

Приготовление катализаторов и изучение их свойств дается в работах [4, 5]. Целью данной работы является исследование указанных катализаторов рентгенографическим методом до и после каталитических реакций.

Нами были проведены рентгенографические исследования различных видов гумбрина: природного, прокаленного при 400°C, активированного 30%-ной серной кислотой и подвергнутого комплексной кислотнотермической обработке. Было установлено, что термическая обработка гумбрина приводит к уменьшению величины базального межплоскостного расстояния с 15,2 Å до 9,6 Å и падению интенсивности соответствующей линии на дебаеграмме. Это, по всей вероятности, вызвано обезвоживанием гумбрина при термической обработке, приводящей к сжатию элементарной ячейки вдоль оси С. То же наблюдалось и при исследовании Пыжеской глины [6]. В основном каркас кристаллической решетки сохраняется.

Кислотная обработка гумбрина по данным некоторых исследователей [7, 8] приводит к частичному или даже полному разрушению кристаллической структуры монтмориллонитовой среды.

Однако исследованный нами образец гумбрина не претерпел сколько-нибудь серьезных изменений кристаллической структуры ни при кислотной, ни при кислотнотермической обработке. Величины межплоскостных расстояний для соответствующих образцов приведены в табл. 1.

Данные изучения методом ИК-спектроскопии также подтверждают сохранность кристаллической структуры гумбрина при кислотной обработке.

Из рис. 1 видно, что в спектре исследованного образца в основном сохранились полосы поглощения, характерные для исходного гумбрина в области каркасных колебаний 400—1300 см<sup>-1</sup>. При обработке гумбрина кислотой наблюдается изменение относительной интенсивности полос поглощения 435, 525 и 920 см<sup>-1</sup> и смещение полосы 1040 см<sup>-1</sup> в сторону высоких частот (до 1055 см<sup>-1</sup>), что, вероятно, вызвано частичным деалюминированием и декатионированием исходного образца.

Нами был произведен также рентгенографический анализ образцов после их использования в качестве катализаторов (табл. 2). Отработанные образцы гумбрина претерпевают сжатие элементарной

Данные рентгенографического анализа гумбина и активированного гумбина

Гумбин исходный		Гумбин, прокаленный при 400°C		Гумбин, активированный 30%-ой H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		Гумбин активированный 30 %-ой H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> и прокаленный при 400°C	
d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I
15,2	10	—	—	15, 2	9	15, 2	9
—	—	9, 6	6	—	—	—	—
5,05	2	4, 86	2	4, 88	2	5, 05	2
4,47	7	4, 47	6	4, 47	6	4, 47	7
4,00	5	4, 00	4	4, 00	4	4, 00	5
3,67	1	—	—	3, 67	1	3, 67	1
3,31	3	3, 31	3	3, 31	3	3, 31	3
3,13	3	3, 13	3	3, 14	4	3, 13	3
2,96	1	—	—	2, 98	1	2, 97	1
2,75	2	2, 76	2	2, 76	2	2, 76	2
2,52	5	2, 52	5	2, 52	5	2, 52	5
1,868	1	1,840	1	1,875	1	1,868	—
1,698	3	1,693	2	1,702	2	1,698	2
1,648	3	1,642	2	1,647	2	1,646	2
1,490	8	1,490	7	1,505	8	1,500	7
1,429	1	1,422	1	1,433	1	1,429	1
1,376	2	1,374	2	1,376	2	1,276	2
1,292	3	1,292	3	1,292	3	1,292	3
1,246	2	1,245	2	1,246	2	1,246	2

Таблица 2

Данные рентгенографического анализа гумбина и активированного гумбина после применения в каталитических реакциях

Гумбин исходный (до реакции)		Гумбин, прокаленный при 400°C		Гумбин, исходный		Гумбин, активированный 30 %-ной H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I
15, 2	10	—	—	—	—	—	—
—	2	9, 6	6	9, 6	5	9, 6	5
5, 05	2	4, 95	2	4, 93	2	4, 98	2
4, 47	7	4, 47	6	4, 47	6	4, 47	5
4, 00	5	4, 00	4	4, 00	4	4, 00	3
3, 67	1	—	—	3, 65	1	3, 68	1
3, 31	3	3, 31	3	3, 32	3	3, 32	3
3, 13	3	3, 13	3	3, 13	2	3, 13	2
2, 97	1	—	—	—	—	—	—
2, 75	2	2, 76	2	2, 76	2	2, 76	2
2, 52	5	2, 52	5	2, 52	4	2, 52	3
1,868	1	1,840	1	—	—	—	—
1,698	3	1,693	2	1,698	2	1,691	2
1,648	3	1,652	3	1,652	3	1,654	2
1,490	8	1,497	7	1,500	7	1,501	5
1,429	1	1,433	1	1,433	1	1,433	1
1,376	2	1,376	2	1,376	2	1,377	—
1,292	3	1,293	3	1,288	2	1,294	2
1,246	2	1,247	2	1,248	2	1,248	2

ячйки вдоль оси С, но сохраняют кристаллическую структуру, характерную для этого минерала.

Рентгенографически были исследованы также гумбрин с добавкой 8% окиси железа, а также с добавками 6, 8, 10% окиси железа

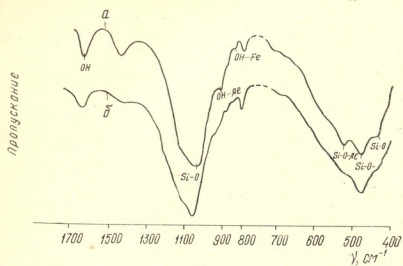


Рис. 1. ИК-спектры: а) исходного гумбрина, б) активированного гумбрина

и модифицированный 5%-ным раствором едкого кали. Гумбрин с добавкой 8% окиси железа сохраняет исходную структуру, но базальное межплоскостное расстояние уменьшается с 15,2 до 9,6 Å. На дебаграммах образцов с добавкой 8% и 10% окиси железа рефлекс,

Таблица 3  
Данные рентгенографического анализа катализаторов с добавкой окиси железа

Гумбрин исходный		Гумбрин с добавкой 6% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Гумбрин с добавкой 8% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Гумбрин с добавкой 10% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Гумбрин модифицированный, с добавкой 8% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I
15, 2	10	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	9, 6	5	—	—	—	—	—	—
5, 05	2	4, 87	2	4, 86	2	4, 86	2	4, 86	1
4, 47	7	4, 46	6	4, 46	6	4, 46	6	4, 46	4
4, 00	5	4, 00	4	4, 00	4	4, 00	4	4, 00	3
3, 67	1	3, 65	1	3, 65	1	3, 64	1	3, 64	1
3, 31	3	3, 31	2	3, 32	2	3, 36	2	3, 37	1
3, 13	1	3, 13	1	3, 13	1	3, 15	1	—	—
2, 97	1	2, 97	1	2, 97	1	2, 97	1	—	—
2, 75	2	2, 76	2	2, 76	1	2, 76	1	2, 76	1
2, 52	5	2, 52	4	2, 52	4	2, 52	4	2, 53	3
1,868	1	1,876	1	—	—	—	—	—	—
1,698	3	1,696	3	1,695	3	1,702	3	1,693	3
1,648	3	1,648	3	1,648	2	—	2	1,660	2
1,490	8	1,498	7	1,499	6	1,501	6	1,500	5
1,429	1	1,431	1	1,431	1	1,458	1	—	—
1,376	2	1,374	1	1,374	1	1,381	1	1,381	1
1,292	3	1,293	2	1,293	2	1,294	2	1,295	2
1,246	2	1,247	2	1,247	2	1,250	2	1,248	1

соответствующий базальному межплоскостному расстоянию, имеет диффузный, расплывчатый характер и его промер не представляется возможным.



Таким образом, здесь также имеет место сжатие кристаллической решетки, которое тем интенсивнее, чем больше  $Fe_2O_3$  содержит катализатор (табл. 3).

Те же катализаторы были рентгенографически исследованы после их использования.

Установлено, что в катализаторах с добавкой 8 и 10% окиси железа произошло некоторое расширение элементарной ячейки по оси С, что вызвано, по-видимому, их частичным набуханием, но основная кристаллическая структура гумбрина опять-таки не претерпела серьезных изменений.

Межплоскостные расстояния, интенсивность линий на дебаеграммах приведены в табл. 4. Модифицированный 5%-ным раствором едкого кали гумбрин с добавкой 8% окиси железа практически не отличается от содержащего 8% окиси железа, но не обработанного КОН.

Результаты экспериментов свидетельствуют о том, что гумбрин практически не претерпевает изменений кристаллической структуры ни при кислотной, ни при кислотнo-термической обработке.

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

Поступило 24.IV.1980

ბ. ჟივარძელი, ძრ. არაშვიძე, ს. ჩხიძე

**გუმბრინის ალუმოსილიკატის—გუმბრინის ბაზაზე მომზადებული კატალიზატორების რენტგენოგრაფიული დასასინათება**

**რ ე ზ ი უ მ ე**

რენტგენოგრაფიული მეთოდით შესწავლილია ბუნებრივი ალუმოსილიკატის-გუმბრინის ბაზაზე მომზადებული კატალიზატორები კატალიზურ რეაქციამდე და რეაქციაში მონაწილეობის შემდეგ. გუმბრინი 30%-იანი ვოგირდ-მჟავით გააქტივებული გუმბრინი, გუმბრინი 4, 6, 8 და 10% რკინის ქანვის დამატებით, და 5%-იანი კალიუმის ტუტის ხსნარით მოდიფიცირებული გუმბრინი, რომელსაც 8% რკინის ქანვი ჰქონდა დამატებული.

დადგენილია, რომ გუმბრინი არ განიცდის კრისტალური სტრუქტურის რამდენადმე მნიშვნელოვან ცვლილებას არც მჟავური და არც მჟავურ-თერმული დამუშავების შედეგად. გუმბრინზე რკინის ქანვის დამატებისას ხდება კრისტალური მესერის შექმნა. ეს პროცესი მით უფრო ინტენსიურია, რაც მეტია  $Fe_2O_3$ . რეაქციაში მონაწილეობის შემდეგ კატალიზატორების რენტგენოგრაფიულმა შესწავლამ გვიჩვენა, რომ ისინი ძირითადად ინარჩუნებენ გუმბრინისათვის დამახასიათებელ კრისტალურ სტრუქტურას.

## X-RAY CHARACTERISTIC OF CATALYST PREPARED ON THE BASIS OF NATURAL ALUMISILICA GUMBRINE

### Summary

The catalysts prepared on the basis of natural alumo-silica gumbrine before and after catalytic reaction were studied by X-ray method. The following catalysts were studied: gumbrine, gumbrine activated by 30 per cent sulfuric-acid, gumbrine with 4, 6, 8 and 10 %  $Fe_2O_3$  and gumbrine modified by 5 per cent KOH with 8 per cent  $Fe_2O_3$  addition. It was estimated that gumbrine crystal structure undergoes no considerable change while acid or acid—thermal treatment.

$Fe_2O_3$  being added to gumbrine, the narrowing of crystalline lattice takes place. The higher is the content of  $Fe_2O_3$  the more intensive the narrowing is. The X-ray study of catalysts used in catalytic reactions, showed, that they preserve in the main crystal structure characteristic for gumbrine.

### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Арешидзе Х. И., Церетели Б. С. Авторское свидетельство СССР, Бюлл. изобр, 36, 1970.
2. Арешидзе Х. И., Церетели Б. С. Сообщения АН ГССР, 60, 325, 1970.
3. Церетели Б. С. Тезисы докладов второй республиканской научной конференции молодых химиков ГССР, Кутаиси, 1978.
4. Арешидзе Х. И., Церетели Б. С. Сообщения АН ГССР, 61, 69, 1971.
5. Церетели Б. С., Арешидзе Х. И. Джашиашвили Л. Г. Материалы докладов V Советско-Японского семинара по катализу, Изд. «Фан», Ташкент, 1978.
6. Тарасевич Ю. И., Овчаренко Ф. Д., Валицкая В. М., Островская А. Б. Сб. Иониты и ионный обмен, Изд. «Наука», 210, 1966.
7. Зулфугаров З. Г. Исследование физико-химических свойств и отбеливающей способности глины месторождений Азербайджанской ССР и гумбрина. Баку, Изд. АН Аз. ССР, 1957.
8. Комаров В. С. Адсорбционно-структурные, физико-химические и каталитические свойства глины Белоруссии, Изд. «Наука и техника», Минск, 1970.



## ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 669.747:546.711

Р. И. АГЛАДЗЕ, Н. В. КЕРВАЛИШВИЛИ

### ПРОТЕКТОРНЫЕ СВОЙСТВА МАРГАНЦЕВЫХ СПЛАВОВ

В системах защиты морских судов от коррозии могут быть использованы марганцевые сплавы [1, 2].

Изысканию марганцевых протекторных сплавов уделяется большое внимание благодаря их перспективному высоким электрохимическим характеристикам: коэффициент полезного использования (к.п.и.) может достигать 95%, а значение электроотрицательного потенциала при анодной поляризации 750—800 мВ [3].

Оптимальный химический состав указанных сплавов установлен на основании исследований при стационарных режимах поляризации—анодной плотности тока 3—5 А/м<sup>2</sup> [3].

Кинетика анодного растворения протекторных сплавов зависит от многочисленных факторов: материала и электрохимических характеристик защищаемой конструкции, солёности и температуры морской воды, свойств и состояния лакокрасочных покрытий на подводной части корпуса и т. д. Однако все эти факторы в конечном счете сказываются на режиме анодной поляризации—плотности тока растворения протекторных сплавов. В результате эксплуатационных испытаний на морских судах установлено, что анодная плотность тока растворения протекторных сплавов меняется в интервале 1—10 А/м<sup>2</sup>. Для обеспечения эффективного использования протекторов в период всего планируемого срока службы (срок службы составляет от 1 до 4 лет) исследование их электрохимических свойств следует проводить в указанном интервале плотностей тока. В связи с этим сплавы с оптимальным содержанием легирующих элементов были испытаны при широких режимах поляризации.

Для сравнительной оценки оптимальных сплавов проводили исследования также в условиях естественной анодной поляризации при их коротком замыкании на стальные листы. Этот метод дает возможность наиболее близкого воспроизведения условий работы протекторов.

Опыты проводили в синтетической морской воде среднего океанского состава. Соотношение площадей анода и катода (стали) составляло 1:10. Схема короткого замыкания обеспечивала возможность периодического измерения тока пары и потенциалов электрода. Продолжительность опытов при коротком замыкании составляла 70 часов, а при гальваностатических измерениях — 20 суток.

Результаты изменения анодных потенциалов и к. п. и. марганцевых сплавов в зависимости от плотности тока даются на рис. 1—3.

Как видно, в условиях гальваностатирования анодная активность марганцевых сплавов снижается с увеличением плотности тока. Наиболее сильно подвержены анодной поляризации сплавы Mn3Cu (рис. 1а). С увеличением плотности тока от 1 до 10 А/м<sup>2</sup> электроотрицательный потенциал сплава меняется от —750 до —660 мВ. В этих же условиях потенциалы сплавов Mn3Cu3Al и Mn3Cu1—1,5Sn сдвигаются в положительную сторону всего лишь на 10—15 мВ (рис. 1б, 2).

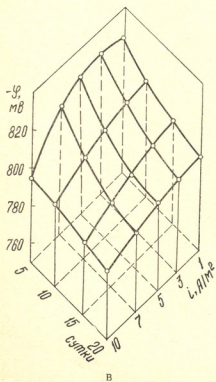
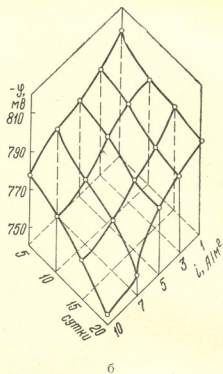
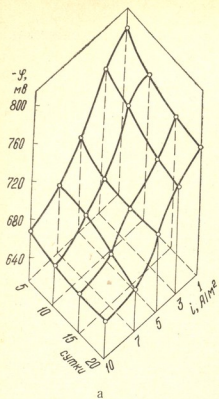


Рис. 1. Влияние плотности тока и длительности испытаний на потенциал сплавов:  
 а—Mn<sub>3</sub>Cu; б—Mn<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub>Al; в—Mn<sub>3</sub>Cu<sub>3</sub>Al



При принятых плотностях тока к. п. и. всех сплавов меняется значительно. Исключение составляют сплавы  $Mn_3Cu_3Al$  (рис. 3, кр. 6) для которых наблюдается уменьшение к. п. и. на 12% с увеличением плотности тока от 1 до  $10 A/m^2$ .

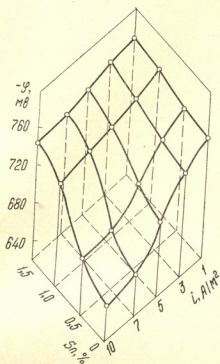


Рис. 2. Влияние плотности тока и содержания олова на потенциал сплавов системы  $Mn_3Cu-Sn$

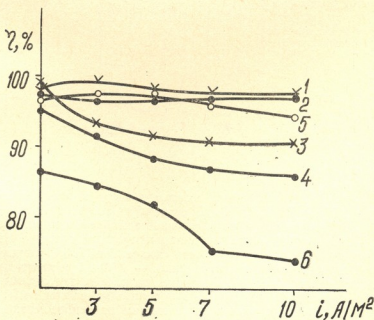


Рис. 3. Зависимость коэффициента полезного использования от плотности тока для сплавов: 1—  $Mn_3Cu$ ; 2—  $Mn_3Cu$  0,5Sn; 3—  $Mn_3Cu_1Sn$  4.  $Mn_3Cu_{1.5}Sn$ ; 5—  $Mn_3Cu_2Al$ ; 6—  $Mn_3Cu_3Al$

Оптимальным режимом эксплуатации для сплава  $Mn_3Cu$  считать анодную плотность тока  $1-5 \text{ A/m}^2$ , при которой достигается потенциал  $-750-700 \text{ мВ}$ . Сплавы системы  $Mn_3Cu-Al$  и  $Mn_3Cu-Sn$  могут быть использованы во всем интервале плотностей тока.

Изучение электрохимических характеристик сплавов, замкнутых коротко со стальными листами, показало хорошее совпадение с результатами, полученными при длительном гальваностатировании (табл. 1).

Таблица 1

Электрохимические характеристики марганцевых протекторов в условиях естественной анодной поляризации

Наименование электрохимических характеристик	Протекторы			Защищенная протектором сталь 3		
	$Mn_3Cu$	$Mn_3CuSn$	$Mn_3Cu_3Al$	$Mn_3Cu$	$Mn_3CuSn$	$Mn_3Cu_3Al$
Стационарный потенциал, мВ	920	960	940	450	450	450
Установившееся значение потенциала, мВ	770	775	810	725	730	760
Плотность защитного тока, $A/m^2$	1,57	1,70	2,55	0,157	0,170	0,255
Скорость коррозии незащищенной стали, $г/м^2 \cdot час$	0,096	0,96	0,096	—	—	—
Скорость коррозии защищенной стали, $г/м^2 \cdot час$	0,0041	0,0028	0,0034	—	—	—
Скорость коррозии протектора без анодной поляризации, $г/м^2 \cdot час$	0,384	0,291	0,408	—	—	—
Скорость коррозии протектора, короткозамкнутого со сталью, $г/м^2 \cdot час$	2,512	2,305	5,187	—	—	—
Защитный эффект, %	95,7	97,1	96,5	—	—	—
Теоретический выход тока протектора, $A \cdot час/г$	0,970	0,960	0,990	—	—	—
Практический выход тока протектора, $A \cdot час/г$	0,930	0,950	0,820	—	—	—
Коэффициент полезного использования, к. п. и. %	95,7	98,9	82,6	—	—	—

Стационарный потенциал оптимальных марганцевых сплавов  $Mn_3Cu$ ,  $Mn_3Cu-Sn$  и  $Mn_3Cu_3Al$  составляет соответственно  $-920, 960$  и  $940 \text{ мВ}$ . При работе в паре с защищаемой сталью анодные потенциалы протекторов смещаются в положительную сторону. Из данных, приведенных в табл. 1, следует, что сплавы  $Mn_3Cu_3Al$  имеют наибольший электроотрицательный потенциал  $-810 \text{ мВ}$  и дают максимальный защитный ток (рис. 4). По значению к. п. и. эти сплавы уступают другим марганцевым сплавам, но превосходят применяемые в настоящее время в протекторной защите сплавы на основе магния.

Скорость растворения незащищенной стали составляет  $0,096 \text{ г/м}^2 \cdot \text{час}$  (табл. 1). При коротком замыкании образцов с протектором скорость растворения защищенной стали уменьшается почти в 30 раз.

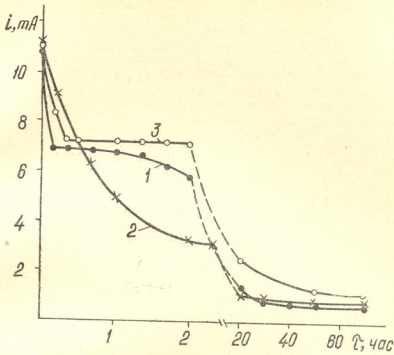


Рис. 4. Изменение силы тока пары протектор—сталь во времени:  
 1— $Mn_3Cu$ —ст.3; 2— $Mn_3Cu_1Sn$ —ст.3; 3— $Mn_3Cu_3Al$ —ст.3

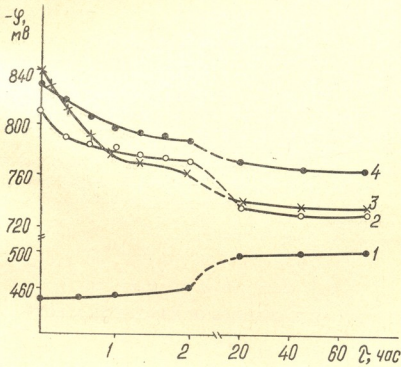


Рис. 5. Изменение потенциалов незащищенной (1) и защищенной протекторами  
 стали во времени:  $Mn_3Cu$  (2);  $Mn_3Cu_1Sn$  (3).  $Mn_3Cu_3Al$  (4)



Тем самым подтверждается эффективность защиты стали марганцевыми протекторами. Защитный эффект сплавов составляет 95—97%.

На рис. 5 показано изменение потенциалов защищенной стали во времени. Как показывают данные испытаний, стационарный потенциал стали составляет — 450 мВ. В контакте с протектором потенциал стали достигает значения — 725—760 мВ в зависимости от применяемого марганцевого сплава.

При электрохимической защите морских судов в качестве основного критерия обычно принимается величина сдвига электродного потенциала защищаемой поверхности от стационарного значения под действием катодной поляризации, так как величина защитного потенциала в отличие от плотности защитного тока мало зависит от состояния поверхности металла и условий эксплуатации. В соответствии с теорией локальных элементов, для обеспечения защиты достаточно заполяризовать металл до потенциала местных анодов в разомкнутом состоянии. Исходя из этого условия рассчитана величина защитного потенциала от морской коррозии — 600 мВ [4].

Таким образом, в паре с защищенным металлом — сталь 3, сплавы марганца обеспечивают необходимый катодный сдвиг потенциала стали на величину, достаточную для подавления ее коррозии.

Грузинский политехнический институт им. В. И. Ленина

Поступило 21.XI.1979

რ. აგლაძე, ნ. კერვალიშვილი

მანგანუმის შენადნობების პროტექტორული თვისებები

რეზიუმე

შესწავლილია ოპტიმალური შედგენილობის მანგანუმის საპროტექტორო შენადნობის ელექტროქიმიური თვისებები ანოდური პოლარიზაციის რეჟიმისაგან დამოკიდებულებით და ბუნებრივი ანოდური პოლარიზაციის დროს.

ნაჩვენებია, რომ შენადნობი  $Mn_3Cu$  დამაკმაყოფილებლად მუშაობს 1—5 ა/მ<sup>2</sup> დენის სიმკვრივის ფარგლებში.  $Mn_3Cu-Sn$  და  $Mn_3Cu-Al$  სისტემის შენადნობების გამოყენება შესაძლებელია დენის ყველა სიმკვრივის (1—10 ა/მ<sup>2</sup>) დროს.

ბუნებრივი ანოდური პოლარიზაციის პირობებში მანგანუმის შენადნობები უზრუნველყოფენ დასაცავი ლითონის — ფოლადის პოტენციალის კათოდურ გადანაცვლებას 270—310 მვ-ით, რაც სრულიად საკმარისია მისი კოროზიისაგან დასაცავად.

დაცვის ეფექტი შეადგენს 95—97%.

R. I. AGLADZE, N. V. KERVALISHVILI

PROTECTIVE PROPERTIES OF MANGANESE ALLOYS

Summary

Electrochemical characteristics of manganese protecting alloys, depending on the regime of anode polarization and under the conditions of the

natural anode polarization, at their electric combining with the cathode steel, have been studied.

It is shown that the optimal regime for use of the alloy  $Mn_3Cu$  is the anode current density of  $1-5A/m^2$ . Protective alloys of the system  $Mn_3Cu-Sn$  and  $Mn_3Cu-Al$  can be used over the whole range of current densities ( $1-10A/m^2$ ).

The studies of electrochemical characteristics of alloys, short-circuited with steel sheets shows that, in a pair with the protected metal (steel 3), manganese alloys provide the required shift of the cathode potential of the order of  $270-310mV$ , quite sufficient for corrosion suppression. The protective effect of alloys is  $95-97\%$ .

#### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Агладзе Р. И., Бибиков Н. Н., Люблинский Е. Я., Махарадзе К. Г. Технология судостроения, 8, 123 (1971).
2. Агладзе Р. И., Кервалишвили Н. В., Махарадзе К. Г. Тезисы докладов XXI Республиканской научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава ГПИ им. В. И. Ленина и работников производства, ч. II, 95 (1978).
3. Агладзе Р. И., Кервалишвили Н. В., Махарадзе К. Г., Люблинский Е. Я., Гиоргидзе Э. Г. Известия АН ГССР, серия химическая, 3,6, 265 (1980).
4. Богоград И. Я., Искра Е. В., Клишова В. А., Кузьмин Ю. Л. Коррозия и защита морских судов, Л., «Судостроение», 1973.

УДК 621.792.4:543.422.8

А. Б. БАХТАДЗЕ, И. А. БАЙРАМАШВИЛИ, В. Б. ЧХИКВИШВИЛИ,  
Р. Г. ХАРАТИ

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НИОБИЯ С ОКИСЬЮ АЛЮМИНИЯ

Процесс взаимодействия керамики с металлом принято относить к разряду сложных топохимических процессов, определяемых параллельным протеканием нескольких реакций. Термодинамический анализ этих процессов связан с определенными предположениями о механизме их протекания. Прочная связь между соединяемыми поверхностями обеспечивается только в том случае, если между ними термодинамически возможно химическое взаимодействие.

Согласно современным представлениям, сварка в твердом состоянии происходит в результате активации соприкасающихся поверхностей (под действием температуры и давления), что создает условия для протекания в контакте химической реакции, т. е. квантовомеханических процессов взаимодействия.

В работах [1—3] проведены систематические исследования механизма и кинетики образования соединения керамики из окиси алюминия с ниобием. О наличии химических изменений в зоне контакта для случая плазменного напыления [2] судили по изменению цвета свечения катодolumинесценции.

Необходимым условием для взаимодействия является полный физический контакт соединяемых поверхностей, который создает условия для протекания поверхностных процессов, среди которых определяющее значение имеет адгезия керамики к металлу.

При установлении физического контакта проявляются ван-дер-ваальсовы силы связи, отличающиеся дальностью действия и низкой энергией связи (адгезия составляет величину долей или нескольких единиц ккал/моль). При активации поверхности между частицами соприкасающихся фаз устанавливаются прочные химические связи. При этом адгезия составляет десятки и сотни ккал/моль [4, 6].

Цель настоящей работы — установить природу связи, обуславливающую сцепление в зоне контакта исследуемой соприкасающейся пары.

Для этого был проведен эксперимент по определению адгезии окиси алюминия к ниобию. С целью обеспечения полного физического контакта на тщательно отполированной металлической подложке из ниобия расплавляли каплю из окиси алюминия при температуре 2050°C (метод лежащей капли). После 30-минутной выдержки нагрев выключался. В процессе опыта определялось изменение контактного угла во времени (рис. 1).

Изменение контактного угла  $\Theta$  связано с изменением величины адгезии  $W$  формулой:

$$W = \sigma(1 + \cos \theta)$$

где  $\sigma$  — коэффициент поверхностного натяжения, значение которого для  $Al_2O_3$  составляет  $350 \text{ эрг/см}^2$  [4].

Как следует из рис. 1, после некоторой выдержки процесс растекания расплава по поверхности ниобия приостанавливается, и угол  $\theta$  принимает значение, близкое к  $30^\circ$ . Это значение можно принять за равновесный краевой угол смачивания. Адгезия окиси алюминия к ниобию, рассчитанная по вышеприведенной формуле, для упомянутых условий составляет  $651 \text{ эрг/см}^2$ .

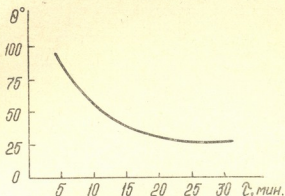


Рис. 1. Зависимость величины контактного угла  $\theta$  от времени

Удельное значение адгезии, пересчитанное к молярным величинам, в предположении, что моль вещества растянут в мономолекулярную пленку, составляет для окиси алюминия  $W_{\text{мол}} = 11,8 \text{ ккал/моль}$ . Расчет проводился по формуле [5]:

$$W_{\text{мол}} = WSN_0 = W \left( \frac{M}{\rho} \right)^{2/3} N_0 f,$$

где  $M$  — молекулярный вес;  $\rho$  — плотность;  $S$  — площадь, приходящаяся на 1 молекулу;  $N_0$  — число Авогадро;  $f$  — структурный фактор. Такое высокое значение адгезии могут обеспечить взаимодействия, протекающие на контактной поверхности, типа химических, например, процесс растворения, образование промежуточных фаз и т. д. [4, 5].

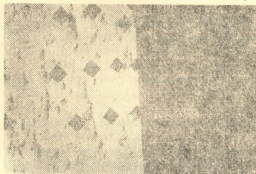


Рис. 2. Контактная зона  $Al_2O_3$ —Nb(X 200)

В зоне контакта при рассмотрении под металлографическим микроскопом (рис. 2) не обнаруживается образование промежуточных фаз.



Однако, микротвердость, замеренная от границы вглубь металла, заметно уменьшается ( $H_v: 700, 595, 415 \text{ кг/мм}^2$ ) и стабилизируется на расстоянии примерно 50 мкм от границы.

Методом микрорентгеноспектрального анализа была обнаружена довольно широкая диффузионная зона. На микроанализаторе «Самса» были записаны концентрационные кривые распределения ниобия и алюминия и проведен точечный анализ [7]. Расчет истинной концентрации проводили по методу, описанному в [8], с учетом атомного фактора и поглощения.

Для сопоставления процессов, происходящих в твердом состоянии и в случае расплавления окиси алюминия на керамике, концентрационные кривые были сняты с образца, полученного сваркой давлением в вакууме при температуре  $1700^\circ\text{C}$ , давлении  $1,5 \text{ кг/мм}^2$  в течение 3 часов и образца, полученного методом лежащей капли при вышеуказанных режимах.

На рис. 3 приведены концентрационные кривые распределения алюминия в ниобии и ниобия в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  для образца, полученного сваркой давлением. На границе раздела двух фаз концентрации ниобия и

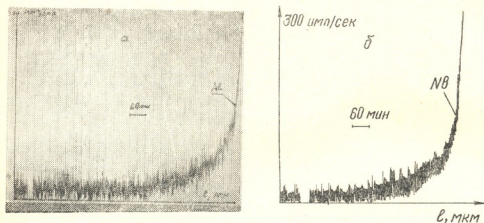


Рис. 3. Концентрационные кривые распределения: а) алюминия в ниобии и б) ниобия в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на образце, полученном сваркой давлением

алюминия резко падают и примерно с 20—40 мкм от границы начинают плавно уменьшаться. Аналогичная картина наблюдается и на образце, полученном расплавлением  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на подложке из ниобия (рис. 4).

Точечный анализ, результаты которого приведены в таблице 1, подтвердил данные, полученные с помощью концентрационных кривых распределения. Алюминий диффундирует в ниобий на расстояние 540—570 мкм, а ниобий на расстояние 450—510 мкм.

Концентрация диффундированного в ниобий алюминия (0,3—4,5 вес. %) по диаграмме состояния системы  $\text{Al-Nb}$  соответствует области твердого раствора [9].

Указанные выше режимы сварки давлением и расплавления на металлической подложке, судя по концентрационным кривым, создают одинаковые условия для протекания этого взаимодействия. Следовательно предположение, основанное на расчете величины адгезии, о химическом характере взаимодействия в зоне контакта можно распространить и на соединение, полученное сваркой давлением.

Химический характер взаимодействия подтверждается также термодинамическим анализом процесса взаимодействия керамики с ту-



гоплавкими металлами в работе [10], где показано, что окись алюминия  $Al_2O_3$  восстанавливается до Al и  $Al_2O$ , Nb же окисляется освоен

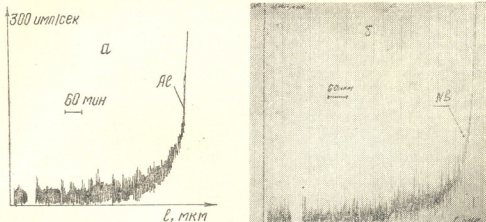


Рис. 4. Концентрационные кривые распределения: а) алюминия в ниобии и б) ниобия в алюминии на образце, полученном расплавлением  $Al_2O_3$  на подложке из ниобия

дившимся кислородом. Вероятность образования любого из окислов ниобия одинакова. В работе [11] при взаимодействии этой пары обнару-

Таблица 1

Результаты точечного анализа

№№ образцов	Метод получения соединений	Концентрация, в.с. %		Расстояния от границы, мкм
		Al - Nb	Nb - Al	
1	Сварка давлением	4.3	4, 9 0.37	20 510 570
		0.3		
2	Расплавление на подложке из ниобия	4.5	4, 2 0.34	20 450 540
		0.3		

жено образование  $Nb_2O_5$  при температуре 2100 К в атмосфере гелия. Частично освободившийся кислород может оставаться в металле в растворенном виде.

В результате проведенной работы на основании расчета величины адгезии установлен химический характер взаимодействия между Nb и  $Al_2O_3$ .

По обе стороны от границы раздела наблюдается довольно широкая зона взаимной диффузии Nb и Al с изменением микротвердости со стороны ниобия.

Обнаруженные значения концентрации алюминия в ниобии соответствуют области твердого раствора.

რეზიუმე

შესწავლილია ალუმინის ქანვისა და ნიობიუმის ურთიერთმოქმედება საკონტაქტო ზონაში. გამოყენებულია მეტალოგრაფიული, რენტგენოსპექტრალური მეთოდები, აგრეთვე გამოთვლილია ადგეზიის სიდიდე ალუმინის ქანვისა ნიობიუმთან.

დადგენილია ქიმიური ურთიერთმოქმედება ნიობიუმის და ალუმინის ქანვს შორის. საკონტაქტო ზონის ორივე მხარეს შეიქმნევა საკმაოდ ღრმა დიფუზია ნიობიუმისა და ალუმინის ქანვში.

ნიობიუმის კონცენტრაცია ალუმინში შეესაბამება მყარ ხსნარს მდგომარეობის დიაგრამის მიხედვით.

A. B. BAKHTADZE, I. A. BAIRAMASHVILI, V. B. CHKHIVISHVILI,  
R. G. KHARATI

## STUDIES OF THE INTERACTION BETWEEN NIOBIUM AND ALUMINIUM OXIDE

### Summary

The zone close to contact one of the compound niobium-aluminium oxide was studied.

The methods of metallographic and X-ray analyses were used. The value of adhesion of aluminium oxide to niobium was also calculated.

As a result of the carried out work the chemical character of the interaction between niobium and aluminium oxide was found on the basis of calculations of the adhesion value.

A rather wide zone of mutual diffusion of niobium and aluminium with a change of niobium microhardness is observed on the both sides of the interface.

The found values of concentrations of aluminium and niobium correspond to the region of solid solution.

### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Каракозов Э. С., Котелкин А. С., Матвеев Г. М., Меркулов В. А., Шоршоров М. Х. Физика и химия обработки материалов, 3, 123 (1968).
2. Деген М. Г., Деркаченко Л. И., Козлова И. Р., Рябиков С. В., Сидоров А. Ф., Терентьева З. П., Тутов А. Г., Шкляревский Е. Е. Физика и химия обработки материалов, 2, 61 (1975).
3. Елютин В. П., Лысов Б. С., Минин Б. С. Известия ВУЗ-ов. Черная металлургия, 5, 145 (1965).
4. Попель С. И. Теория металлургических процессов, М., 1972.
5. Еременко В. Н. Сб. Поверхностные явления в металлах и сплавах и их роль в процессах порошковой металлургии. Изд. АН УССР, Киев, 1961.
6. Сб. Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. КБ книжное издательство, Нальчик, 1965.
7. Бирке Л. С. Рентгеновский микроанализ с помощью электронного зонда. Металлургия, М., 1966.
8. Белк Дж. Сб. Физические основы рентгеноспектрального анализа, Изд. «Наука», 1973.
9. Шанк Ф. Структура двойных сплавов. Изд. «Металлургия», М., 1973.
10. Мархолия Т. П., Юдин Б. Ф., Воронин Н. И. О взаимодействии тугоплавких металлов с глиноземом. Химия высокотемпературных материалов, Изд. «Наука», М., 1967.
11. Economos G, Kingeri W. D. Amer. Ceram. Soc. 36, 12, 403 (1953).



УДК 628.242.8.042.5:628.179

შ. Н. АНДГУЛАДЗЕ, Б. Т. ВАСИЛЬЕВ, В. Н. ГАПРИНДАШВИЛИ,  
А. А. ПАНТЕЛЕИМОНОВА, В. С. СОКОЛОВ

### ОЧИСТКА СИСТЕМЫ ГИДРОУДАЛЕНИЯ ПИРИТНОГО ОГАРКА СЕРНОКИСЛОТНОГО ПРОИЗВОДСТВА ОТ МЫШЬЯКА

В отечественной и зарубежной практике для очистки промышленных сточных вод от мышьяка применяют химические (осаждение и соосаждение), электрохимические, экстракционные, сорбционные, ионообменные, дистилляционные и др. способы [1, 2]. Учитывая сложность вещественного состава и большой объем (20—30 тыс. м<sup>3</sup>/сутки) сточных вод в системе гидроудаления пиритного огарка, а также режим эксплуатации шламонакопителя, наиболее целесообразным считается для очистки от мышьяка указанных стоков использовать химические способы осаждения.

Применяемый в настоящее время способ осаждения мышьяка из указанных стоков известковым молоком обладает многими недостатками: не достигается достаточная полнота осаждения мышьяка, его содержание в очищенном стоке выше ПДК, при длительном хранении осадка возможно вымывание мышьяка. В условиях осаждения мышьяка в интервале рН 7—10 присутствующие в оборотной воде металлы практически все выделяются в виде гидроокисей, что увеличивает объем и влажность осадков и тем самым значительно уменьшается полезная емкость шламонакопителя.

В данной работе изучена возможность применения сульфида натрия в качестве осадителя мышьяка для разработки технологии, позволяющей достаточно полно и быстро осадить мышьяк из оборотных вод с образованием плотного осадка с незначительной влажностью.

Объектом исследования служили оборотные воды системы гидроудаления пиритного огарка сернокислотного производства Череповецкого химического завода.

Таблица 1

Химический анализ оборотной воды Череповецкого химического завода

№№ проб	рН	Содержание ионов водорастворимых солей, мг/л				
		As <sub>30пт.</sub>	Fe <sup>2+</sup>	As <sup>5+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>
1	2,40	15	1680	14,0	5300	1230
2	2,10	35	2010	33,0	1650	745
3	2,05	3	1020	2,8	153	91
4	2,20	17	1460	16,0	595	260
5	2,25	24	1020	23,0	368	1010

Химический состав оборотной воды по основным компонентам изменяется в широких пределах (табл. 1). Здесь необходимо отметить, что при непрерывной работе системы гидроудаления количество соеди-



нений мышьяка в оборотной воде непрерывно увеличивается и может достигнуть нескольких десятков и даже сотен миллиграммов на литр (300—500 мг/л), что намного превышает предельно допустимую концентрацию (0,05 мг/л). Оборотная вода, находящаяся в шламонакопителях (до 100—200 тыс. м<sup>3</sup>), представляет потенциальную опасность для загрязнения грунтовых вод и ближайших водоемов в случае прорыва дамбы или проникновения оборотной воды через защитные устройства шламонакопителя.

Поэтому возникла проблема обезвреживания от мышьяка оборотной воды системы гидроудаления во время транспортирования ее от печного отделения до шламонакопителя.

Для оценки возможности применения сульфида натрия в качестве осадителя мышьяка, выяснения химизма процесса и выбора оптимального режима осаждения проведен анализ состояния ионов мышьяка в водных растворах при концентрации 10<sup>-5</sup>—10<sup>-3</sup> М в интервале рН 2—12 в присутствии сульфида натрия и сопутствующих солей железа, меди, цинка.

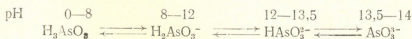
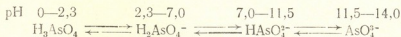
Результаты расчета долевых концентраций молекулярной и ионизированных форм мышьяка при различных значениях рН раствора

Таблица 2

Результаты расчета долевых концентраций молекулярной и ионизированных форм пятиявалентного мышьяка при различных рН

рН	$\alpha_{\text{H}_3\text{AsO}_4}$	$\alpha_{\text{H}_2\text{AsO}_4^-}$	$\alpha_{\text{HAsO}_4^{2-}}$	$\alpha_{\text{AsO}_4^{3-}}$
1	9,4 · 10 <sup>-1</sup>	5,9 · 10 <sup>-2</sup>	5,9 · 10 <sup>-8</sup>	1,9 · 10 <sup>-18</sup>
2	6,1 · 10 <sup>-1</sup>	3,8 · 10 <sup>-1</sup>	3,8 · 10 <sup>-6</sup>	1,2 · 10 <sup>-15</sup>
3	1,4 · 10 <sup>-1</sup>	8,6 · 10 <sup>-1</sup>	8,6 · 10 <sup>-5</sup>	2,7 · 10 <sup>-11</sup>
4	1,6 · 10 <sup>-2</sup>	9,8 · 10 <sup>-1</sup>	9,8 · 10 <sup>-4</sup>	3,1 · 10 <sup>-13</sup>
5	1,6 · 10 <sup>-3</sup>	9,9 · 10 <sup>-1</sup>	9,9 · 10 <sup>-3</sup>	3,1 · 10 <sup>-9</sup>
5	1,6 · 10 <sup>-4</sup>	9,1 · 10 <sup>-1</sup>	9,0 · 10 <sup>-2</sup>	2,9 · 10 <sup>-7</sup>
5	7,9 · 10 <sup>-6</sup>	5,0 · 10 <sup>-1</sup>	5,0 · 10 <sup>-1</sup>	1,6 · 10 <sup>-5</sup>
5	1,4 · 10 <sup>-7</sup>	9,1 · 10 <sup>-3</sup>	9,1 · 10 <sup>-1</sup>	3,1 · 10 <sup>-4</sup>
9	1,6 · 10 <sup>-9</sup>	9,8 · 10 <sup>-2</sup>	9,8 · 10 <sup>-1</sup>	3,1 · 10 <sup>-3</sup>
10	1,6 · 10 <sup>-11</sup>	9,8 · 10 <sup>-1</sup>	9,6 · 10 <sup>-1</sup>	4,1 · 10 <sup>-2</sup>
11	1,2 · 10 <sup>-13</sup>	7,5 · 10 <sup>-5</sup>	7,5 · 10 <sup>-1</sup>	2,4 · 10 <sup>-1</sup>
12	3,8 · 10 <sup>-16</sup>	2,3 · 10 <sup>-6</sup>	2,4 · 10 <sup>-1</sup>	7,6 · 10 <sup>-1</sup>
13	4,9 · 10 <sup>-18</sup>	3,0 · 10 <sup>-6</sup>	3,0 · 10 <sup>-2</sup>	9,7 · 10 <sup>-1</sup>
14	4,9 · 10 <sup>-22</sup>	3,0 · 10 <sup>-7</sup>	3,0 · 10 <sup>-3</sup>	9,9 · 10 <sup>-1</sup>

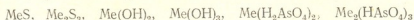
(таблица 2, 3) указывают, что в зависимости от величины рН ионные равновесия пятиявалентного и трехвалентного мышьяка в растворе определяются следующими уравнениями:



Вследствие гидролиза сульфида натрия концентрация сульфид-ионов будет определяться не только концентрацией соли в растворе, но и величиной рН. Как видно из табл. 4, равновесная концентрация сульфид-ионов равна концентрации сульфида натрия в растворе только при рН ≥ 14, при рН < 14 необходимо учитывать  $\alpha_{s,2}$ .

При введении сульфида натрия в водный раствор при рН 2—12, содержащий ионы мышьяка и ионы железа, меди, цинка в 100—1000-

кратном избытке по отношению к мышьяку, возможно предположить образование труднорастворимых соединений в виде сульфидов, роокисей, арсенатов и арсенидов:



Мышьяк при значениях pH 4,5—9,0 присутствует в растворе в основном в виде ионов  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  и  $\text{HAsO}_4^{2-}$  [3, 4], которые, взаимодействуя с ионами сопутствующих металлов, образуют труднорастворимые сое-

Таблица 3

Результаты расчета долевых концентраций молекулярной и ионизированных форм трехвалентного мышьяка при различных pH

pH	$\alpha_{\text{H}_3\text{AsO}_3}$	$\alpha_{\text{H}_2\text{AsO}_3^-}$	$\alpha_{\text{HAsO}_3^{2-}}$	$\alpha_{\text{AsO}_3^{3-}}$
1	1,0	$7,9 \cdot 10^{-8}$	$6,2 \cdot 10^{-19}$	$2,5 \cdot 10^{-31}$
2	1,0	$7,9 \cdot 10^{-7}$	$6,2 \cdot 10^{-17}$	$2,5 \cdot 10^{-28}$
3	1,0	$7,9 \cdot 10^{-6}$	$6,2 \cdot 10^{-15}$	$2,5 \cdot 10^{-25}$
4	$9,9 \cdot 10^{-1}$	$7,9 \cdot 10^{-5}$	$6,2 \cdot 10^{-13}$	$2,5 \cdot 10^{-22}$
5	$9,9 \cdot 10^{-1}$	$7,9 \cdot 10^{-4}$	$6,2 \cdot 10^{-11}$	$2,5 \cdot 10^{-19}$
6	$9,9 \cdot 10^{-1}$	$7,8 \cdot 10^{-3}$	$6,1 \cdot 10^{-9}$	$2,5 \cdot 10^{-16}$
7	$9,2 \cdot 10^{-1}$	$4,4 \cdot 10^{-2}$	$6,0 \cdot 10^{-7}$	$2,3 \cdot 10^{-13}$
8	$5,5 \cdot 10^{-1}$	$4,4 \cdot 10^{-1}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-10}$
9	$1,1 \cdot 10^{-1}$	$8,8 \cdot 10^{-1}$	$6,9 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-8}$
10	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$9,8 \cdot 10^{-1}$	$8,6 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-6}$
11	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$9,3 \cdot 10^{-1}$	$7,2 \cdot 10^{-2}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$
12	$6,9 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-1}$	$4,3 \cdot 10^{-1}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$
13	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$8,4 \cdot 10^{-2}$	$6,5 \cdot 10^{-1}$	$2,6 \cdot 10^{-1}$
14	$3,2 \cdot 10^{-9}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-1}$	$8,0 \cdot 10^{-1}$

динения, которые соосаждаются с сульфидами. При pH 10—14 в растворе образуется  $\text{AsO}_4^{3-}$ -ион, который, взаимодействуя с ионами щелочных металлов, образует растворимые соединения. Таким образом, результаты расчетов позволяют предположить, что наиболее полное осаждение мышьяка из раствора в присутствии сульфида натрия происходит в интервале pH 4—9 путем соосаждения арсенатов и арсенидов металлов на носителях-сульфидах сопутствующих металлов.

Таблица 4

Результаты расчета долевой концентрации сульфид-иона при различных pH

pH	$\alpha_{\text{S}^{2-}}$	pH	$\alpha_{\text{S}^{2-}}$
1	$5,3 \cdot 10^{-18}$	8	$5,4 \cdot 10^{-5}$
2	$5,3 \cdot 10^{-16}$	9	$5,9 \cdot 10^{-4}$
3	$5,3 \cdot 10^{-14}$	10	$6,0 \cdot 10^{-3}$
4	$5,3 \cdot 10^{-12}$	11	$5,6 \cdot 10^{-2}$
5	$5,3 \cdot 10^{-10}$	12	0,37
6	$5,3 \cdot 10^{-8}$	13	0,86
7	$2,8 \cdot 10^{-6}$	14	0,98

Для проверки предполагаемого поведения мышьяка в растворах были изучены закономерности процесса осаждения мышьяка на модельных и производственных растворах. Исследовано влияние на полноту удаления мышьяка в осадок наличия в системе как каждого катиона отдельно, так и их смесей. Как видно из рис. 1, в отсутствие

катионов железа, меди и цинка при введении в систему сульфида натрия содержание мышьяка в растворе остается неизменным (кривая 5). Образующиеся арсенаты железа, меди и цинка, хотя и имеют низкие значения произведений растворимости, самостоятельно в осадок не выделяются. При наличии в модельных растворах сопутству-

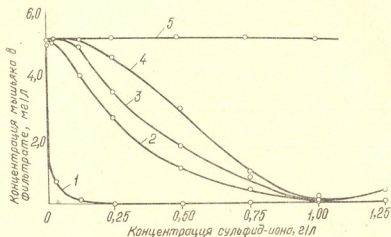


Рис. 1. Изменение концентрации мышьяка в растворе в зависимости от природы сопутствующих катионов и концентрации сульфид-иона. Ионы: 1— $Zn^{2+}+As^{5+}$ ; 2— $Cu^{2+}+As^{5+}$ ; 3— $Fe^{3+}+As^{5+}$ ; 4—Смесь катионов  $Zn^{2+}+Cu^{2+}+Fe^{3+}+As^{5+}$ ; 5— $As^{5+}$

ющих катионов в макроколичествах (г/л) введение сульфида натрия приводит к осаждению мышьяка (кривые 1—4). Это позволило предположить, что в данном случае происходит соосаждение мышьяка на коллекторах—труднорастворимых сульфидах. Данный химизм осаждения мышьяка был подтвержден химическим, рентгенофазовым, термogravиметрическим и ИК-спектроскопическим методами анализа.

Для разработки технологических параметров процесса осаждения мышьяка предлагаемый осадитель испытан на огарковой пульпе системы гидроудаления огарка сернокислотного цеха Череповецкого химического завода.

Известно, что одним из основных факторов, определяющих закономерности поведения сольватов, является величина pH равновесного раствора. Поэтому для исследования состояния соединений мышьяка в системе гидроудаления огарка изучено изменение концентраций мышьяка в растворе в зависимости от количества вводимого осадителя и соответственно величины pH раствора. Полученные для сульфида натрия и гидрата окиси кальция данные представлены на рис. 2. Из рис. 2 следует, что поведение мышьяка при использовании обоих осадителей аналогично: концентрация мышьяка в растворе при определенном pH резко снижается, проходит через плато минимальных значений и снова возрастает.

При использовании сульфида натрия минимальные концентрации мышьяка (0,05—0,10 мг/л) в растворе сдвинуты в область величин pH 4,5—8; в случае применения гидрата окиси кальция минимальное содержание мышьяка наблюдается в интервале pH 7—10.

Для выбора режима процесса в интервале оптимальной величины pH (4,5—5,0) осаждения мышьяка было исследовано влияние количества вводимого в пульпу осадителя (и соответственно pH раствора)

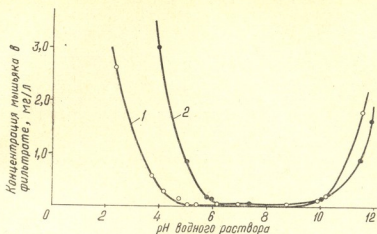


Рис. 2. Зависимость концентрации мышьяка от величины pH раствора. Осадитель: 1—гидроксид кальция, 2—сульфид натрия

на скорость расщепления пульпы, объем выделяющихся осадков и их влажность (рис. 3).

Скорость осаждения осадка в присутствии сульфида натрия (кривая 2, рис. 3 а) в 2 раза превышает аналогичную величину при использовании в качестве осадителя гидрата окиси кальция (кривая 1). Увеличение скорости расщепления благоприятно сказывается на эффективности эксплуатации шламонакопителя.

Определяющими показателями, от которых зависит длительность работы шламонакопителя, являются объем выделяющихся осадков и их влажность.

Объем осадка (рис. 3 б, кривая 2) в случае применения сульфида натрия практически не отличается от объема, занимаемого чистым огарком в присутствии осадителя. При использовании извлекательного молока для осаждения мышьяка оптимальная величина pH составляет 7—8. При этом обильно выделяются в осадок гидроксиды металлов, кото-

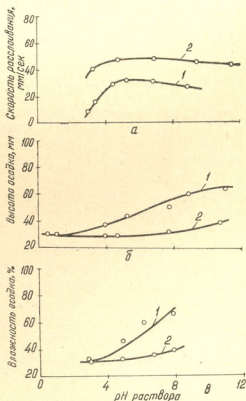


Рис. 3. Зависимость скорости расщепления пульпы (а), объема выделяющихся осадков (б) и их влажности (в) от pH



რე являются рыхлыми гидрофильными соединениями. Объем осадка (рис. 3 б, кривая 1) значительно превышает (~на 60%) объема чистого огарка и приводит к нерациональному использованию шламонакопителя.

Влажность осадка, образующегося при использовании гидроокиси кальция в оптимальных режимах осаждения (рН 7—8), составляет ~60% (рис. 3 в, кривая 1), а при применении сульфида натрия (рН 4,5—5,0) ~38% (рис. 3 в, кривая 2). Количественное осаждение мышьяка в производственных растворах системы гидроудаления пиритного огарка 20%-ным раствором сульфида натрия достигается в течение 15—20 минут. Расход сульфид-ионов составляет 70—100 мг/л. Установлено, что при длительной выдержке системы «огарок-оборотная вода» не происходит вымывания мышьяка из осадка, что обеспечивает многократное использование воды для гидротранспортирования огарка без угрозы загрязнения окружающей среды.

Таким образом, применение сульфида натрия в качестве осадителя мышьяка выгодно отличается по наиболее важным показателям от известкового молока, что позволяет улучшить работу шламонакопителя и упростить операции отгрузки и транспортирования огарка для дальнейшего использования.

Институт неорганической химии и электрохимии АН ГССР,

Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам им. проф. Я. В. Самойлова

Поступило 7.V.1980

შ. ანდლულაძე, ზ. ვასილუვი, ვ. ზაფრიძე, ა. კანტალიაშვილი, ვ. სოკოლოვი

**გოგირდმჟავას წარმოებაში პირიტული ნაფხვის ჰიდრომომცილების სისტემის გაუმჯობესება დარიშხანასაგან**

რ ე ზ ი მ ე

შესწავლილია ნატრიუმის სულფიდის, როგორც დარიშხანას დამლექავი რეაგენტის, გამოყენება პირიტული ნაფხვის ჰიდრომომცილების სისტემის გასაუმჯობესებლად.

როგორც მოდელურ, ისე საწარმოო წყლებში გამოკვლეულია, სამვალენტნიანი და ხუთვალენტნიანი დარიშხანას შემცველობის დამოკიდებულება დამლექავი რეაგენტის კონცენტრაციისა და ხსნარის pH-საგან.

დადგენილია ნატრიუმის სულფიდის გამოყენებისას დარიშხანას დალექვის ოპტიმალური რეჟიმი — pH 4,5—5,0; ამ შემთხვევაში დარიშხანას შემცველობა ჰიდრომომცილების სისტემაში არ აღემატება 0,05—0,10 მლ/ლ.

ნაჩვენებია, რომ მოდელურ ხსნარებში კატიონების — რკინის, სპილენძისა და თუთიის არყოფნისას ნატრიუმის სულფიდით დარიშხანას დალექვა არ ხდება.

ნაღვეების ფიზიკურ-ქიმიური ანალიზის შედეგად დადგენილია, რომ სულფიდური გაწმენდისას დარიშხანა ილექება თანხლები კატიონების არსებობისა და არსენიტების სახით შესაბამის სულფიდებზე.





დარიშხანას დაღეძვის ტექნოლოგიის დამუშავებისათვის ჩატარებული გამოკვლევებით დადგინდა ნატრიუმის სულფიდის უპირატესობა კირის რქესთან შედარებით, რაც საშუალებას გვაძლევს მკვეთრად გავაუმჯობესოთ გორდმეივას წარმოების ჰიდრომომცილების სისტემის მუშაობა.

Sh. N. ANDGULADZE, B. T. VASILIEVA, V. N. GAPRINDASHVILI,  
A. A. PANTELEIMONOVA, V. S. SOKOLOV

## PRECIPITATION OF ARSENIC IN THE SYSTEM OF HYDROREMOVAL OF PYRITE CINDERS AT SULFURIC ACID MANUFACTURE

### Summary

The possible use of sodium sulfide as an arsenic precipitator in the system of hydroremoval of pyrite cinders has been studied. The arsenic behaviour in model and commercial solutions, depending on the precipitator concentration and the solution pH, was investigated. It was found that pH 4.5—5.0 was the optimal regime for the process of arsenic precipitation by sodium sulfide the concentration of arsenic in the solution was decreased to 0.05 mg/l. The use of sodium sulfide as the precipitator is more advantageous by most important indices than that of lime milk and it permits to improve the slime pit operation and to simplify the processes of cinders unloading and transportation for the further utilization.

### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Маркова Л. С., Тюленев Г. В., Тюленева Л. И. Вывод и обезвреживание мышьяка в технологических процессах, «Цветметинформация», 1977.
2. Передерий О. Г., Любимов А. С., Пустовалов Н. Н., Григорьев Ю. О. Методы очистки сточных вод от мышьяка, «Цветметинформация», 1977.
3. Немодрук А. А. Аналитическая химия мышьяка, «Наука», М., 1976.
4. Фойгель Ф. Капельный анализ исследования веществ, т. I, «Мир», М., 360, 1976.

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 543.544

Л. Я. ЛАПЕРАШВИЛИ, С. Г. БАБАЯН, М. Н. КОСТАНДЯН

### ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОЙ ОБРАБОТКИ НА РАЗДЕЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КЛИНОПТИЛОЛИТСОДЕРЖАЩЕГО ТУФА

В последнее время внимание исследователей многих стран привлекают специфические физико-химические свойства природных клиноптилолитсодержащих туфов, с целью использования их в различных ионообменных, адсорбционных и хроматографических процессах.

Клиноптилолит характеризуется размерами входных окон  $\leq 3,5 \text{ \AA}$  [1], которые недоступны для молекул с критическим диаметром более  $4 \text{ \AA}$  вследствие чего для использования клиноптилолита в каталитических и адсорбционных процессах необходимо увеличивать эффективный диаметр пор. Обычно этот процесс в случае кислотоустойчивых пористых минералов осуществляют путем кислотной обработки [2].

В работе [3] исследованы хроматографические свойства клиноптилолитсодержащего туфа месторождения Дзегви ГССР, модифицированного 1 н соляной кислотой. В этой работе при температуре  $473 \text{ K}$  и расходе газа-носителя  $50 \text{ мл/мин}$  компоненты смеси углеводородных газов элюируются из хроматографической колонки в следующей последовательности:  $\text{C}_3\text{H}_8$ — $\text{CH}_4$ — $\text{C}_2\text{H}_6$ — $\text{C}_2\text{H}_4$ , что позволяет предположить об увеличении входных окон клиноптилолита в пределах критических диаметров молекул  $4,44$ — $4,9 \text{ \AA}$ .

Таблица 1  
 Химический состав природного клиноптилолитсодержащего туфа и его модифицированных форм (масс. %)

Концентрация HCl (м)	Температура (K)	Время обработки (т, ч.)	Температурная активизация (K)	Время термич. активизации (т, ч.)	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$n = \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
0,00	273	0	вод. сухой	0	68,70	12,10	4,44	0,95	2,12	1,45	1,10	9,7
4,00	353	3	623	4	80,95	6,69	1,47	0,60	1,82	0,60	0,87	20,4
6,00	371	6	823	5	85,30	4,20	0,98	6,44	1,23	0,60	1,22	34,6

Целью настоящей работы являлось изучение газо-адсорбционных свойств природного клиноптилолита Ноемберянского месторождения Армянской ССР и его модифицированных форм.

Модификация осуществлялась обработкой 4—6 н соляной кислотой при температуре  $253$ — $371 \text{ K}$  (продолжительность обработки 3—6 часов), с последующей активацией образцов при  $623$ — $823 \text{ K}$ . В таблице 1



приведены данные химического анализа и условия модифицирования образцов.

Хроматографические свойства указанных выше образцов изучались на примере разделения углеводородных газов  $C_1-C_4$  в интервале температур 293—393 К.

Исследования проводились на хроматографе марки «Хром-2», детектор — ДИП. Длина колонки 90 см, внутренний диаметр 6 мм, расход газа-носителя (азот) 30 и 50 мл/мин.

В таблице 2 приведены удельные удерживаемые объемы исследуемых образцов, из которых следует, что повышение концентрации соляной кислоты до определенного предела (4н) приводит к росту удерживаемых объемов всех компонентов, по сравнению с природным образцом. Дальнейшее повышение концентрации HCl (6 н) вызывает значительное уменьшение этих величин, что очевидно, связано с частичным нарушением кристаллической структуры цеолита.

Таблица 2

Удельные удерживаемые объемы ( $V_g$ , мл/г) углеводородных газов  $C_1-C_4$  на природном и модифицированном кислотой клиноптилолите. Температура колонки 298 К

Соединение	Расход газ-носителя, V, мл/мин	Удерживаемый объем ( $V_g$ , мл/г)		
		Клиноптилолит		
		природный	модифицированный кислотой	
4н	6н			
$CH_4$	30	1,5	3,0	0,6
	50	1,0	2,6	0,8
$C_2H_6$	30	2,2	13,5	0,9
	50	1,6	11,7	1,0
$C_3H_8$	30	5,4	16,5	2,9
	50	4,2	15,8	3,1
$C_4H_{10}$	30	23,4	45,0	10,4
	50	16,0	42,5	8,2
$C_2H_4$	30	5,4	21,0	1,4
	50	4,6	17,5	1,4
$C_3H_6$	30	—	52,5	6,1
	50	23,4	47,5	4,8

Хроматографические исследования показали, что ввиду малых размеров входных окон природного клиноптилолита смесь углеводородных газов  $C_1-C_4$  из-за критических диаметров молекул не может диффундировать в полости клиноптилолита и адсорбируется на поверхности адсорбента.

Модифицирование клиноптилолита 4 н кислотой увеличивает критический диаметр входных окон, и молекулы смеси свободно проникают в полости цеолита. Увеличение удерживаемых объемов исследуемых молекул является следствием усиления сил взаимодействия молекул адсорбата с адсорбентом.

Клиноптилолит, модифицированный 6 Н соляной кислотой, характеризуется высоким значением кремнеземного модуля  $SiO_2/Al_2O_3=34,6$ , минимальным числом катионов и низкими значениями удерживаемых объемов исследуемых соединений (табл. 1, 2).

Проведенные исследования показали, что модифицированные формы клиноптилолита Ноemberянского месторождения Армянской ССР могут быть использованы в практике газовой хроматографии в качестве адсорбентов для разделения углеводородных газов  $C_1-C_4$ .

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

Ереванский отдел неорганических материалов ВНИИИРЕА

Поступило 25.X.1980

ლ. ლაპერაშვილი, ს. ბაბაიანი, მ. კოსტანდიანი

მეცნიერული და მეთოდური მუშაუბის შედეგები კლინოპტილოლით შეამუშავებული ტუფის დაყოფის უნარიანობაზე

რ ე ზ ი უ მ ე

შესწავლილია ნოემბერიანის ადგილმდებარეობის (სომხეთის სსრ) ბუნებრივი კლინოპტილოლითის ქრომატოგრაფიული თვისებები.

მოდირიცირება ხორციელდებოდა ბუნებრივი ნიმუშის დამუშავებით 4—6 ნორმალობის მარილმჟავათა (დამუშავების ხანგრძლივობა 3—6 საათი) 353—371K-ზე, შემდგომი აქტივობით 623—823 K-ზე.

ქრომატოგრაფიული თვისებები შესწავლილი იყო  $C_1-C_4$  ნახშირწყალბადური აირების დაყოფის მაგალითზე 293—393K. გამოთვლილია შესწავლილი ნიმუშების ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლები.

L. Ya. LAPERASHVILI, S. G. BABAYAN, M. N. KOSTANDYAN

## EFFECT OF ACID TREATMENT ON SEPARATING PROPERTIES OF CLINOPTILOLITE CONTAINING TUFF

### Summary

The chromatographic properties of natural clinoptilolite from the deposit Noemberyan in the Armenian SSR were studied.

A modification was obtained by acid treatment with 4—6 n hydrochloric acid at 353—371K for 3—6 hours with the following activation of samples at 623—823K.

The chromatographic properties were studied taking the separation of hydrocarbon gases  $C_1-C_4$  over the temperature range 293—393K.

Physico-chemical characteristics of the samples under study were determined.

### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита, М., изд. «Мир», 153, 1976.
2. Barrer R. M., Макки М. В. Can. J. Chem., 42, 1481, (1964).
3. Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г., Сабелашвили Ш. Д., Коридзе З. И. Природные цеолиты, Тбилиси, изд. «Мецნიერება», 209, 1977.



УДК 541.183+549.67

Г. В. ЦИЦИШВИЛИ, Ш. И. СИДАМОНИДЗЕ, М. Н. ГВИЛАВА,  
Г. Г. ЦИБАХАШВИЛИ

## ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ АЦЕТОНА, АДсорБИРОВАННОГО НА СВЕРХВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНЫХ ЦЕОЛИТАХ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ АЛЮМИНИЯ

Сверхвысококремнеземные (СВК) цеолиты стали предметом интенсивного исследования из-за уникальных адсорбционных, каталитических и молекулярно-ситовых свойств. Особенности свойств СВК-цеолитов обусловлены очень малым содержанием алюминия, и, соответственно, катионов, структурой, а также, природой и силой активных центров. С целью изучения кислотности цеолитов широко применяются такие основные молекулярные зонды, как аммиак, пиридин, *n*-бутиламин и др. Однако, нужно отметить, что возможности применения этих веществ ограничены при необходимости отдельного детектирования протондонорных и электроноакцепторных центров, т. к. они взаимодействуют как с одним, так и с другим типом центров. В то же время, для выявления каталитической активности и других физико-химических свойств цеолитов представляется интересным изучить адсорбцию таких молекул, которые в качестве молекулярного зонда могли бы быть «щупом» только лишь на один вид центров. С такой точки зрения молекулы ацетона, обладающие преимущественно электронодонорными свойствами, должны быть чувствительны к электроноакцепторным центрам.

С этой целью в настоящей работе методом ИК-спектроскопии изучена адсорбция ацетона на СВК-цеолитах, аналогах ZSM-5, в которых соотношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  равнялось  $M=71, 110, 214$ . Методика обработки образцов и снятия ИК-спектров неоднократно описывалась, например в [2].

Перед введением в систему ацетона исходным являлся ИК-спектр образцов, обработанных в вакууме (остаточное давление  $p=10^{-4}$  тор.) при температуре  $t=500^\circ$ . В области  $1300-3800 \text{ см}^{-1}$  исходный спектр содержит одинаковые для всех образцов полосы поглощения при 1630, 1880, 2000 и слабую 3740  $\text{см}^{-1}$ , о которых шла речь ранее [3]. Введение в систему ацетона меняет характер ИК-спектров образцов (рис. 1, 2). Для всех образцов имеется полоса поглощения 1715  $\text{см}^{-1}$ . По данным литературы эта полоса поглощения характерна для молекул ацетона на различных цеолитах и относится к валентному колебанию  $\text{C}=\text{O}$  связи. Для цеолитов с одновалентными катионами широкая интенсивная полоса поглощения в области валентного колебания  $\text{C}=\text{O}$  обычно представлена в виде двух перекрывающихся полос с общим максимумом при 1715  $\text{см}^{-1}$  (рис. 1, 2) [4]. Как видно из ИК-спектров, и в нашем случае, интенсивная полоса при 1715  $\text{см}^{-1}$  для всех образцов имеет плечо при 1690  $\text{см}^{-1}$ , что указывает на неоднородность рас-

предела катионов в структуре СВК-цеолитов. С возрастанием температуры обработки образцов от 100° до 200° интенсивность данной полосы меняется неодинаково: для образца с  $M=71$  из двух перекрывающихся полос 1715 и 1690  $\text{см}^{-1}$  первая исчезает уже при 100° (рис. 1, в), а при 200° замечается в виде следа. На образце с  $M=214$  также более устойчива полоса 1690, а 1710  $\text{см}^{-1}$  не проявляется уже

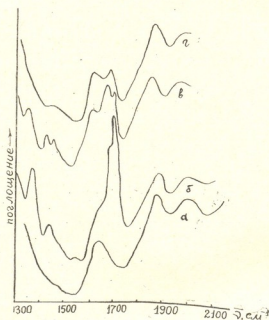


Рис. 1а — Исходный ИК-спектр образцов, обработанных в вакууме при  $t=500^\circ$  и молекул ацетона, адсорбированных на СВК-цеолите с  $M=71$  при б— $t=25^\circ$ ,  $p=10^{-4}$  тор., в— $t=100^\circ$ ,  $p=10^{-4}$  тор., г— $t=300^\circ$ ,  $p=10^4$  тор.

при 100° (рис. 2, г). Для всех образцов с различным содержанием алюминия устойчивость связи  $\text{C}=\text{O}$  с поверхностью уменьшается с возрастанием соотношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ : в ИК-спектре образца с  $M=71$ , прогретого при 300°, полоса 1690  $\text{см}^{-1}$  еще сохранена, в то время, как для образца с  $M=110$  эта полоса представлена в виде следа, а в случае образца с  $M=214$  в этих же условиях, вообще отсутствует. Здесь же нужно отметить, что сохранение данной полосы при столь высоких температурах (200°, 300°) в отличие от изученных цеолитов типа фожазита (100°, 170°) [4], говорит о том, что в нашем случае наблюдается более сильное электронодонорное взаимодействие молекул ацетона с поверхностью. Это взаимодействие по-видимому, усилено силовым полем СВК-цеолитов, кристаллы которых обладают компактностью, а также, такими позициями катионов, в которых они способны более сильно взаимодействовать с адсорбированными молекулами ацетона.

Полоса поглощения 1550  $\text{см}^{-1}$ , обычно наблюдаемая для других цеолитов, после адсорбции ацетона для наших образцов не характерна. Лишь в ИК-спектре самого низкомолекулярного образца она замечена в виде следа (рис. 1, в), что можно было ожидать, т. к. обычно мало-

интенсивная полоса  $1550\text{ см}^{-1}$  приписывается молекулам ацетона, связанным с атомами алюминия — по аналогии со спектрами растворов  $\text{AlBr}_3$  в ацетоне ( $1545\text{ см}^{-1}$ ) [1].

В ИК-спектрах СВК-цеолитов, также, появляется новая полоса  $1380\text{ см}^{-1}$ , которую по данным литературы можно отнести к молекулам ацетона, координационно связанным с алюминием [4]. Судя по ИК-спектрам, сила координационной связи уменьшается соответственно уменьшению модуля: в случае  $M=71$  полоса  $1380\text{ см}^{-1}$  сохраняется вплоть до  $300^\circ$ , а для  $M=214$  она исчезает при температуре  $200^\circ$ .

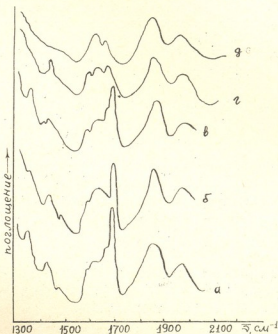


Рис. 2. ИК-спектры молекул ацетона, адсорбированных на СВК—цеолит.х с  $M=110$  при а— $t=25^\circ$ ,  $p=10^{-4}$  тор., б— $t=100^\circ$ ,  $p=10^{-4}$  тор., и на образце с  $M=214$  при в— $t=25^\circ$ ,  $p=10^{-4}$  тор., г— $t=100^\circ$ ,  $p=10^{-4}$  тор., д— $t=200^\circ$ ,  $p=10^{-4}$  тор.

Для всех образцов характерны полосы поглощения  $1600$ ,  $1445$ ,  $1470$  и  $1490\text{ см}^{-1}$ . Как и в случае [5], появление данных полос с увеличением температуры от  $100^\circ$  и выше можно объяснить образованием енольной формы адсорбированных молекул, енолятно-координационной связью с поверхностью. Для цеолитов типа фожазита полосы  $1600$ ,  $1490$ ,  $1460$ ,  $1445\text{ см}^{-1}$  (валентное колебание  $\nu(\text{C}=\text{O}) + \delta(\text{C}-\text{H})$ ) проявляется в спектре после нагревания системы до  $100^\circ$ . В нашем случае, для образца с  $M=214$  полоса  $1600\text{ см}^{-1}$  наблюдается уже при  $25^\circ$ , а с повышением температуры до  $100^\circ$  ее интенсивность немного возрастает. Полосы енолятно-координационной связи молекул ацетона характерны и для образцов с  $M=71$  и  $M=110$ . Судя по ИК-спектрам можно предположить, что с повышением соотношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  равновесие кето-енольной таутомерии в адсорбированных молекулах ацетона преимущественно сминуто в сторону енольной формы (уже при  $25^\circ$  для  $M=214$ ), тогда как для цеолитов типа фожазита это происходило при  $100^\circ$  и выше.



Исходный ИК-спектр образцов содержит слабую полосу  $3740 \text{ см}^{-1}$ . Нами было найдено, что эта полоса является чувствительной к адсорбции молекул пиридина и *n*-бутиламина. В случае же адсорбции молекул ацетона гидроксильные группы с частотой  $3740 \text{ см}^{-1}$  не взаимодействуют с адсорбированными молекулами.

Таким образом, несмотря на ожидаемое слабое взаимодействие СВК-цеолитов с электронодонорными молекулами ацетона, из-за малого содержания катионов и атомов алюминия, оказалось, что СВК-цеолиты обладают большей способностью сильного взаимодействия с молекулами ацетона, чем цеолиты типа фожазита. При этом, для образца с наименьшим содержанием алюминия наблюдается образование енольной формы ацетона уже при  $25^\circ$ , что указывает на более сильное воздействие этого образца на сдвиг кето-енольного равновесия в адсорбированных молекулах ацетона.

Тбилисский государственный университет

Поступило 25.11.1980

ა. ციციშვილი, შ. სიღამონიძე, მ. გვილაზა, გ. წიბახაშვილი

სილიციუმის ზემალალი უამცვალოზის ცეოლითთაზე აღსორბირებაული აცეტონის ინფრაწითელი სპექტრები

რ ე ზ ი ე მ ე

ნაშრომში შესწავლილია სილიციუმის ზემალალი შემცველობის ცეოლითებზე აღსორბირებული აცეტონის ი. წ.-სპექტრები. ნიმუშებში  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ფარდობა შეადგენდა  $M=71$ ,  $M=110$ ,  $M=214$ .

ნაჩვენებია აცეტონის ელექტრონოდონორული მოლეკულების ი. წ.-სპექტრების განსხვავება სხვადასხვა მოდულის ნიმუშებისათვის, მიღებული მონაცემები შედარებულია ფოჯაზიტის ტიპის ცეოლითების მონაცემებთან.

G. V TSITSISHVILI, SH I SIDAMONIDSE, M N GVILAVA,  
G. G. TSIBAKHASHVILI

## IR-SPECTRA OF ACETONE ADSORBED ON SUPERHIGH SILICEOUS ZEOLITES WITH DIFFERENT CONTENT OF ALUMINIUM

### Summary

When based on electron-donating properties of acetone molecules the R adsorbtion of acetone on superhigh siliceous zeolites was studied by IR—spectroscopy method. The  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ratio was equal to  $M=71$ ,  $M=110$  and  $M=214$ . The differences in IR—spectra of adsorbed molecules of acetone with enhanced modulus were shown. The comparison with zeolites of fozhasit tipe was carried out.





1. Теренин А. Н. Избранные труды, Л., «Наука», 3, 36, 1975.
  2. Сидамонидзе Ш. И., Иашвили И. И., Гвилава М. Н. Изв. АН ГССР, сер. хим., 4, 3, 223 (1978).
  3. Сидамонидзе Ш. И., Цицишвили Г. В., Мирский Я. В., Гвилава М. Н. Изв. АН ГССР, сер. хим., 6, 4, 367 (1980).
  4. Геодакян К. Т., Киселев А. В., Лыгин В. И. ЖФХ, вып. 2, 460 (1967).
  5. Тьонг Ван Дао, Китаев Л. Е., Топчиева К. В., Кубасов А. А., Ра-  
тов А. Н. Вестник МГУ, 6, 719 (1971).
-



УДК 542.934:550.42

Г. Д. СУПАТАШВИЛИ

### ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ВЕЩЕСТВ ПРИ ТАЯНИИ СНЕГА

Ранее нами было установлено, что при частичном таянии снег деминерализуется [1]. Причиной деминерализации является вымывание из снега водорастворимых веществ первыми фракциями талой воды. Учитывая индивидуальные свойства веществ, можно предположить, что они должны отличаться по скорости вымывания из снега. В таком случае частичное таяние снега должно способствовать фракционированию веществ атмосферного происхождения.

В целях количественной оценки относительной скорости вымывания в колонку из органического стекла ( $l=120$ ,  $d=6,5$  см) помещали свежесвыпавший снег, который таял при комнатной температуре. Талую воду собирали фракционно в полиэтиленовые сосуды. При определении органических веществ в талой воде использовались стеклянные колонка и сосуды. Химические анализы проведены по описанным в [2, 3] методам.

Фракции талых вод снега заметно отличаются друг от друга по содержанию растворенных веществ (табл. 1). Деионизация снега очевидна и по изменению удельной электропроводности талой воды [1]. В процессе деминерализации снега в талых водах изменяется не только абсолютное, но и относительное содержание ионов. Воды сульфатного класса переходят в карбонатный (табл. 1), что, очевидно, является следствием различий в скоростях вымывания ионов  $SO_4^{2-}$  и  $HCO_3^-$  из снега.

Таблица 1  
 Химический состав талых вод снега (19.1. 1977 г., объем фракций по 250 мл)

№№ фракций	рН	мг/л								Индекс воды
		Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Σи	
1	7,16	1,7	13,0	11,5	1,3	0,8	7,1	0,8	36,3	S <sub>II</sub> <sup>Ca</sup>
2	7,10	1,3	11,0	10,2	1,0	0,7	6,2	0,6	31,0	S <sub>II</sub> <sup>Ca</sup>
3	7,03	0,9	8,9	8,0	0,6	0,6	5,0	0,4	24,4	S <sub>II</sub> <sup>Ca</sup>
4	7,00	0,6	6,5	5,9	0,3	0,4	3,8	0,2	17,7	S <sub>II</sub> <sup>Ca</sup>
5	6,80	0,4	4,2	3,5	0,2	0,3	2,4	0,0	11,1	S <sub>II</sub> <sup>Ca</sup>
6	6,72	0,3	1,5	2,8	0,1	0,2	1,3	0,0	6,2	C <sub>II</sub> <sup>Ca</sup>
7	6,56	0,2	0,6	1,7	0,1	0,1	0,6	0,0	3,3	C <sub>II</sub> <sup>Ca</sup>
8	6,36	0,1	0,5	1,2	0,0	0,1	0,4	0,0	2,3	C <sub>II</sub> <sup>Ca</sup>

В целях количественной оценки относительной скорости вымывания ионов из снега ( $v$ ) нами применен графический метод. На ось абс-

цисс наносили суммарный объем талой воды, на ось ординат — относительную концентрацию иона в данной фракции (концентрация иона в первой фракции талой воды была принята за 100%). По тангенсу угла наклона между ординатой и линией деминерализации определяют (рис. 1).

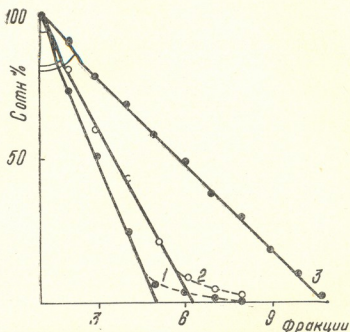


Рис. 1. График для определения скорости вымывания ионов из снега по изменению их относительных концентраций в талых водах. 1—K<sup>+</sup>, 2—SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 3—Fe<sup>2+</sup>

Из полученных нами результатов видно, что из снега легче других вымываются K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> (tg α ≤ 0,40), труднее — HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> (tg α > 0,55; табл. 2). Легко можно заметить, что в находится в тесной связи с кислотно-основными свойствами ионов. Об этом можно судить по величине коэффициента корреляции  $\rho$  с относительной основностью катионов (B<sub>к</sub>, табл. 2), а также с рК гидроксидов металлов. Однако

Таблица 2

Зависимость скорости вымывания ионов из снега от ионного потенциала (z), относительной основности (B<sub>к</sub>), химических теплот (ΔH) и энергий гидратации (ΔG) ионов

И о н	Скорость вымывания (tg α)	z [4]	B <sub>к</sub> [8]	Ккал/г—ион [6]	
				-ΔH	ΔG
K <sup>+</sup>	0,39	0,75	9,5	81	79
Na <sup>+</sup>	0,40	1,02	8,5	101	97
Ca <sup>2+</sup>	0,54	2,02	7,5	386	373
Mg <sup>2+</sup>	0,59	3,03	5,5	437	450
Cu <sup>2+</sup>	0,70	2,78	4,1	509	491
Fe <sup>2+</sup>	1,00	4,69	2,0	1056	1025
Cl <sup>-</sup>	0,40	0,55	—	84	79
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,53	0,87	—	255	249
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,17	0,63	—	332	313
BO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	0,75	1,57	—	—	—
Коэффициент корреляции с tg α		0,97	-0,96	0,99	0,99

причинную связь между  $\sigma$  и  $V_k$  трудно обосновать теоретически. Кроме того, трудно увязать  $v$  с кислотно-основными свойствами анионов.

Фактором, определяющим  $\sigma$ , вероятно является ионный потенциал ( $z$ ), от которого зависят в свою очередь  $V_k$ , рК гидроксидов и другие химические и геохимические параметры ионов [4]. Ионный потенциал определяет теплоту ( $-\Delta H$ ) и энергию ( $\Delta G$ ) гидратации ионов в растворе, энергию связи между ионом и растворителем, подвижность иона и др. [5, 6]. По этой причине связь  $\sigma$  с  $\Delta H$  и  $\Delta G$  носит почти функциональный характер (коэффициенты корреляции 0,97—0,99; табл. 2).

Тесная связь  $v$  с  $z$  и  $\Delta G$  обусловлена тем, что вокруг гидратированного иона изменяются вязкость воды и скорость трансляционного движения близлежащих молекул [5—7]. С увеличением заряда иона, или уменьшением его радиуса (т. е. увеличением ионного потенциала) увеличивается энергия связи ион—вода и вязкость раствора. Однозарядные ионы со сравнительно большими радиусами  $K^+$ ,  $(Cs^+, Cl^-$  и др.), обладая т. н. «отрицательной гидратацией» [5], более подвижны, чем  $Li^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  и др. Иначе говоря, подвижность ионов определяется ионным потенциалом, или адекватной в данном случае величиной — энергией гидратации ионов.

Эффект деминерализации и фракционирования веществ при частичном таянии снега даст возможность внести ясность в сложные вопросы формирования химического состава природных вод.

Тбилисский государственный университет

Поступило 4.III.1980

ბ. სუპატაშვილი

ნეონთიერებათა ფრაქციონირება თოვლის დნობისას

რ ე ზ ი უ მ ე

ნაღნობი წყლებით თოვლის დემინერალიზაციის დროს იონების გამორეცხვის სიჩქარე განისაზღვრება მათი იონიზაციის პოტენციალით და ჰიდრატაციის ენერგიით. ამ პარამეტრებს შორის მჭიდრო კავშირია. დემინერალიზაციის სიჩქარის კლებადობის მიხედვით იონები შემდეგნაირად არიან განაწილებული:  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $BO_3^{3-}$ ,  $Fe^{3+}$ .

G. D. SUPATASHVILI

## FRACTIONATION OF SUBSTANCES AT SNOW THAWING

### Summary

It is found that at partial thawing water-soluble substances are washed out from snow by melting water. The rate of washing out ions from snow is in a functional relation with the ionic potential and energy of hydration (the correlation coefficients are 0.97 and 0.99, respectively). According to the rate of their washing out from snow the ions form the following series:  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $BO_3^{3-}$ ,  $Fe^{3+}$ .



1. Супаташвили Г. Д. Тр. Тбилисского госуниверситета, 104, 115 (1964).
2. Супаташвили Г. Д. Тр. Тбилисского госуниверситета, 167, 5 (1976).
3. Унифицированные методы анализа вод, Изд. «Химия», 1973.
4. Щербина В. В. Основы геохимии, Изд. «Недра», 295, 1972.
5. Самойлов О. Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов, Изд. АН СССР, 180, 1957.
6. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов, Изд. «Химия», 575, 1966.
7. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. Основы теоретической электрохимии, Изд. «Высшая школа», 237, 1978.
8. Бородин Л. С. ДАН СССР, 236, 5, 1199 (1977).

---



УДК 636.085:549.67

М. Г. БАГИШВИЛИ

## К ВОПРОСУ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЦЕОЛИТОВ В КОМБИКОРМОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Для организации полноценного кормления сельскохозяйственных животных большое значение имеет поиск новых видов сырья и разработка методов их подготовки и ввода в состав комбикормов.

Определенную роль в расширении сырьевой базы для производства комбикормов, а также в целях улучшения их качества и повышения эффективности использования могут сыграть природные цеолиты, которые в последнее время начинают применяться в качестве кормовых добавок в комбикормах [1—4].

Следует отметить, что в качестве кормовых добавок главным образом используются клиноптилолитсодержащие туфы, месторождения которых широко представлены в нашей республике.

В настоящей работе приведены результаты изучения возможности использования природных цеолитов в комбикормовой промышленности.

В качестве кормовой добавки применялся клиноптилолитсодержащий туф месторождения Дзегви (ГССР), в котором содержание цеолита достигало 80%. Методами химического и спектрального анализов был определен процентный химический состав клиноптилолитсодержащего туфа вышеуказанного месторождения (таблица 1). Из

Таблица 1

Химический состав клиноптилолитсодержащего туфа месторождения  
 Дзегви ГССР (%)

Влага	П.П.П.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
5,00	10,28	62,10	12,50	1,89	0,23	0,13
MnO	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Ni
2,02	3,00	1,02	1,88	1,70	0,38	0,0013
V	As	Sn	Pb	Cu	Ca	Mo
0,0029	0,0085	0,00013	0,00022	0,0024	0,00027	0,014

данных таблицы 1 следует, что в состав природного цеолита входят такие необходимые организму животного элементы, как калий, натрий, кальций, магний, железо и другие, в то время, как содержание токсичноопасных элементов в них чрезвычайно мало. Показано, что физико-химические свойства цеолита соответствуют требованиям, предъявляемым к сырью для комбикормовой промышленности. Он является легко доступным, дешевым сырьем, и, что очень важно, при хранении не слеживается.



Распределение цеолита в смеси является достаточно равномерным. Равномерность распределения природного цеолита в смеси устанавливалась определением в отобранных пробах содержания алюминия в виде окиси алюминия. Оказалось, что коэффициент однородности не превышал 2,8% при смешивании на смесителе периодического действия и 17,3% — на смесителе непрерывного действия. Пред-

Таблица 2

Влияние клиноптилолитовых диетических добавок на продуктивность свиней

Показатели опыта	Г р у п п ы		
	Контрольная	I опытная	II опытная
	10	10	10
Живая масса, кг			
а) в начале эксперимента	34,0	33, 9	34, 1
б) в конце эксперимента	101,6	109,55	111, 9
П р и р о с т			
а) общий, кг	67,4	75, 6	77, 8
б) среднесуточный, г	479	536	552
в) в % к контрольной группе	100	111, 6	115, 2
Затрачено на 1 кг прироста			
а) кормовых единиц	5,80	4,88	4,59
б) в % к контрольной группе	100	84,14	79,14
Переваримость протеина, г	570	455	432
Переваримость протеина, в % к контролю	100	79,82	75,79
Стоимость затраченных кормов на 1 кг прироста, руб.	0,63	0,54	0,50

ставляет интерес тот факт, что с увеличением процента ввода цеолита достигается лучшее его распределение в смеси, улучшается также сыпучесть. Таким образом, достигается большая равномерность смешивания цеолита с комбикормами, что очень важно, так как однородность смеси является одним из показателей качества комбикормов. В задачу исследования входило также определение эффективности использования комбикормов с определенным содержанием цеолитовых добавок для кормления сельскохозяйственных животных.

С этой целью на стендовой установке Грузинского филиала ВНИИКП были наработаны опытные партии комбикормов с различным содержанием минеральной добавки — клиноптилолитсодержащих туфов и также сравнительная партия комбикормов, не содержащая цеолиты. Зоотехнические опыты по скармливанию сельскохозяйственным животным комбикормов с природными цеолитами, как следовало ожидать [2, 3], показали, что за период опытного кормления никаких заболеваний не отмечалось.

Показано, что при откорме крупного рогатого скота, молодняка и мясного откорма свиней имеет место общий и среднесуточный прирост живой массы подопытных животных в случае использования комбикормов, содержащих добавку — клиноптилолит. В качестве примера приведены результаты опытов по кормлению откормочного поголовья свиней. Были взяты 3 группы свиней (крупной белой породы) в возрасте 4—4,5 месяцев. 1 опытная группа получала комбикорм с 5% содержанием клиноптилолита. Животные же контрольной группы получали тот же комбикорм, но только без цеолитовой добавки. Кормление животных продолжалось до достижения свиньями 100 килограммовой живой массы. Эксперимент продолжался 141 день. Ниже з



табл. 2 приведены основные показатели, полученные в результате кормления свиней комбикормами с цеолитовыми добавками.

Приведенные в таблице 2 данные показывают, что введение в комбикорма цеолитовых добавок улучшает хозяйственные показатели кормления и тем самым и экономические, так как полученная продукция в опытных группах больше, а стоимость затраченных кормов на единицу продукции меньше, чем в случае контрольной группы.

С целью выяснения влияния клиноптилолитовых добавок в комбикормах на переваримость питательных веществ были проведены балансовые опыты. Из каждой группы были отобраны по три особи и помещены в специальные клетки. После прохождения подготовительного периода начинался 6-дневный учетный период. Учитывался задаваемый корм, остатки и количество выделений. Результаты этого эксперимента приведены в таблице 3.

Таблица 3

Переваримость питательных веществ рациона, в %

Показатели	Группы		
	контрольная	I опытная	II опытная
Сухое вещество	81,5	82,4	82,9
Органическое вещество	82,7	85,0	85,5
Протеин (сырой)	73,3	75,0	76,2
Ж и р	37,9	32,0	36,7
Б Э В	89,4	92,3	94,2

Из данных таблиц следует, что переваримость питательных веществ почти по всем показателям в опытных группах несколько выше контрольной, что сказывается на мясной продуктивности свиней этих групп (общий прирост, среднесуточный прирост).

Таким образом, проведенные исследования показывают, что введение в комбикорма для свиней природных цеолитовых добавок благоприятно влияет на усвояемость питательных веществ рациона и тем самым на мясную продуктивность свиней.

Грузинский филиал Всесоюзного научно-исследовательского института комбикормовой промышленности Министерства заготовок СССР

Поступило 16.IV.1980

მ. ბალიშვილი

კომბინირებული საკვების მრეწველობაში ცეოლითების გამოყენების საკითხისათვის

რ ე ზ ი მ ე

ჩატარებულ კვლევათა საფუძველზე დადგენილია, რომ კომბინირებულ საკვებებში ცეოლითოვანი კერძოდ, კლინოპტილოლითშემცველი ტუფების დამატება და სასოფლო-სამეურნეო ცხოველთა ასეთი კომბინირებული საკვებით კვება აღიღებს ცხოველთა ცოცხალ მასას, ამავე დროს საგრძნობლად უმჯობესდება ულუფის საყუფათო ნივთიერებათა შეთვისებადობა საკონტროლო ჯგუფთან შედარებით.



ON THE APPLICATION OF ZEOLITES IN THE COMPLEX  
FODDER INDUSTRY

S u m m a r y

It is shown that inclusion of zeolite supplements and namely of clinoptilolite—containing tufts into complex fodders and using them for feeding of agricultural animals, results in an increasing of live mass and in a better assimilation of nourishing components of a ration in comparison with a control group.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г. Природные цеолиты и возможности их использования в народном хозяйстве, Тб., 53, 1978
  2. Mumpston F. A., Fishman P. H. *Journal of Animal Science*, 45, 5, 1188. (1977)
  3. Torii K. *Natural Zeolites*, Pergamon Press, 442, 1978.
  4. Челищев Н. Ф., Челищева Р. В. *Вестн. с/х наук*, 2, 126 (1978).
-

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 31.07.81; подписано к печати 22.09.81; УЭ 09509; формат  
бумаги 70×108<sup>1</sup>/<sub>16</sub>; бумага № 1; высокая печать; усл. печ. л. 8,4; уч.-изд. л. 6,6;  
тираж 1100            заказ 2493;            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

629/168

Цена 70 коп.



ՀԱՅԿԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ  
ՆԱԽԱՐԱՐԱԿԱՆ ԳՐԱԴԱՐԱՆ

76 203