

CHEMICAL SERIES

784-f
1986

ISSN—0132—6074
საქართველოს
აкадеმიის
გეოგრაფიული
ზეგლიტიტიტიტი

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

ქიმიკა
სერია
ХИМИЧЕСКАЯ

1986 N2 - თბილისი - ტომი
Tbilisi - TOM
VOL. 12



ქიმიის სერია СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ტომი 12, № 2
Том

ჟურნალი დაარსდა 1975 წელს
Журнал основан в 1975 году

გამომცემლობა „მეცნიერება“ თბილისი 1986
ИЗДАТЕЛЬСТВО «МЕЦНИЕРЕБА» ТБИЛИСИ

რედაქციის მისამართი:

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

Адрес редакции:

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

Корректор К. Кантария

Сдано в набор 25.11.1985; подписано к печати 14.4.1986; формат
бумаги 70×108¹/₁₆; бумага № 1; высокая печать; усл. печ. л. 7,0; уч.-изд. л. 5,7;
УЭ 06610; тираж 1110; заказ 4043; цена 90 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

სარიდაქციო კოლეგია

რ. აგლაძე, ა. ავალიანი, თ. ანდრონიკაშვილი (რედაქტორის მოადგილე), ფ. ბროუჩეკი (სწავლული მდივანი), ფ. თავაძე, ლ. მელიქაძე, ნ. ფირცხალავა, ე. კემერტელიძე, გ. ციციშვილი (რედაქტორი), პ. ცისკარიშვილი, კ. ჯაფარიძე (რედაქტორის მოადგილე)

პასუხისმგებელი მდივანი ვ. შუბლაძე

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

Ответственный секретарь В. В. Шубладзе

EDITORIAL BOARD

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

Executive Secretary V. V. Shubladze

ჟურნალი გამოდის 3 თვეში ერთხელ
Журнал выходит раз в 3 месяца

18236

ბაკ. სსრ კ. მარქსის
სახ. საბ. რესპუბ.
ბიბლიოთეკა

შ ი ნ ა ა რ ს ი

არარობანული და ანალიზური ძიების

დავითაშვილი ე., ჭაბიშვილი ნ., ორლოვსკი ვ., კარგარეთელი ლ. ლუტციუმის ნიტრატის ტუტელიფიონების ორთოფოსფატებთან და ამონიუმთან ურთიერთქმედების შესწავლა	91
გლაზოვა ა., კუჭიევი ა., ტყეშელაშვილი გ., შატბეროვა ე. იზოტოპური ელექტების შესწავლა პერფორმეთილაზინის მოლეკულის CF_3NF_2 დისოციაციის დროს CO_2 -ლაზერის გამოსხივების ველში	95

ობრანული ძიების

ჩივაძე გ., კობალაძე ზ., გოგოლიძე ვ., ნასყიდაშვილი ც. მხესუმზირის ზეთის პილაროგენზაციის პროცესის გამოკვლევა სტაციონარულ კატალიზატორებზე	101
პირაქაძე გ., ლონგურაშვილი ნ., საგინაშვილი მ., ხომასურიძე ე. კაუბადუმცველ ნერთთა ზედაპირზე აზოპრენთა სინთეზი	106
თაქთაქიშვილი მ., ბერლინი ი. GACCCCAGGGATT ტეტრადეკალუოქსირიბონუკლეოტიდის სინთეზი fd და M13 ბაქტერიოფაგების მიმართული მუტაგენეზისათვის	113

ფიზიკური ძიების

ნადირაძე ა. იშვიათი ელემენტების ვოლფრამატების სითბოტექნადომების გათვლის ახალი მეთოდი	118
ბერძენიშვილი ი., სარუხანიშვილი ა., დგებუაძე თ., დაუშვილი დ. $ZrO_2 \cdot SiO_2 - MnO \cdot B_2O_3 - Na_2O \cdot 3SiO_2$ სისტემის მიწების გამოკვლევა	124

ბიანოლოგია

აგლაძე რ., ჰოფმანი ნ., ქაბზინაძე ე. წყალბადის გავუნა ელექტროლიზური მანგანუმის მოდიფიკაციაზე	130
ქარდავა მ., ციციშვილი გ., ანდრონიკაშვილი თ., კოვალჩუკი მ., ონიანი გ. ბოსტნეული კულტურების მოყვანის ორგანულ-ციოლითური სასუქების გამოყენების ზოგიერთი მაჩვენებლების შესახებ	136
იაშვილი რ., რაზმაძე ზ., ხიდაშელი თ. ღვინის საფუარის ლევის პრობა შადრენისებურ ღვინოში	139

მოკლე წერილები

გოგოძე ნ., ბარნაბიშვილი დ., ციციშვილი გ., მამედოვი ი. წყლის ორთქლის ადსორბცია წარმოებაში გამოცდილ ბუნებრივ კლინობტილოლოგებზე	142
ოზიაშვილი ე., ესაკია კ., სირაკანიანი ნ. პიფენიუმის (IV) კომპლექსონომეტრული განსაზღვრა ვერობიუმის (III) ან ტანტალის (V) თანაობისას	145
ციციაძე მ., ცივაძე ა., მარკოვა თ. ლითონების კოორდინაციული ნერთები 2,6-დიეთილ-2,4,6-ტეტრააზაბიციკლო-[3,3,0]-ოქტანდიონ-3,7-თან	148
საგინაშვილი მ., გაგოლიშვილი მ., ვარდოსანიძე გ., პირაქაძე გ. 1,3-დიჰეტეროციკლოლენების პამინოფენილნაწარმების სინთეზი	151
სხირტლაძე ნ. α-ბენზილნაფთალინის პილარიზება	154
გოგოშვილი ნ., აგლაძე რ. ელექტროლიზური მანგანუმისა და მსხვილკრისტალური მანგანუმის დიოქსიდის ერთდროული მიღების პროცესის შესწავლა	159



СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Давиташвили Е. Г., Джабишвили Н. А., Орловский В. П., Каргаретели Л. Н. Исследование взаимодействия нитрата лютеция с ортофосфатами щелочных металлов и аммония	87
Глазова А. М., Кудзиев А. Г., Ткешелашвили Г. И., Шатберова Э. Б. Исследование изотопных эффектов при диссоциации молекулы перфторметиламина CF_3NF_2 в поле излучения CO_2 -лазера	93

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Чивадзе Г. О., Кобаладзе З. В., Гоголидзе В. А., Наскидашвили Ц. И. Исследование процесса гидрогенизации подсолнечного масла на стационарных катализаторах	97
Чиракадзе Г. Г., Лонгурашвили Н. Т., Сагинашвили М. Г., Хомасуридзе Ж. Ф. Синтез азопигментов на поверхности кремний-содержащих соединений	103
Тактакишвили М. О., Берли Ю. А. Синтез тетрадекадесоксиинуклеотида GACCCCAGGGGATT в качестве праймера для направленного мутагенеза бактериофагов fd и M13	108

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Надирадзе А. А. Новый метод расчета высокотемпературных теплоемкостей вольфрамовых редкоземельных элементов	115
Бердзенишвили И. Г., Саруханишвили А. В., Дгебуадзе Т. П., Даушвили Д. А. Исследование стекол системы $ZrO_2 \cdot SiO_2 - MnO \cdot B_2O_3 - Na_2O \cdot 3SiO_2$	120

ТЕХНОЛОГИЯ

Агладзе Р. И., Гофман Н. Т., Кабзиадзе Э. В. Влияние водорода на модификацию электролитического марганца	126
Кардава М. А., Цицишвили Г. В., Андроикашвили Т. Г., Ковальчук М. А., Ониани Г. Г. О некоторых экономических показателях использования органо-цеолитовых удобрений при выращивании овощных культур	133
Иашвили Р. Я., Размадзе З. Ш., Хидашели Т. М. Сушка винных и дрожжевых осадков в фонтанирующем слое	137

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Гогодзе Н. И., Барнабишвили Д. Н., Цицишвили Г. В., Мамедов И. И. Сорбционная способность по парам воды клиноптилолитов после их промышленного испытания	140
Озишвили Е. Д., Эсакия К. Е., Сираканин Н. М. Комплексонометрическое определение гафния (IV) в присутствии европия (III) или тантала (V)	143
Цинцадзе М. Г., Чивадзе А. Ю., Маркова Т. Б. Координационные соединения металлов с 2,6-диэтил-2,4,6,8-тетраазабицикло[3,3,0]-октадиеном-3,7	146
Сагинашвили М. Г., Гаголишвили М. Ш., Вардосанидзе Г. О., Чиракадзе Г. Г. Синтез п-аминофенилпроизводных 1,3-дигетероциклоалканов	149
Схиртладзе Н. Н. Гидрирование α -бензилнафталина	153
Гогошвили Н. Ш., Агладзе Р. И. Изучение процесса одновременного получения электролитического марганца и крупнокристаллической двуокиси марганца	156

ХРОНИКА



CONTENTS

INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

Davitashvili E. G., Jabishvili N. A., Orlovskiy V. P., Kar-garetegi L. N. A study of the interaction of lutecium nitrate with ortho-phosphates of alkaline elements and ammonium	91
Glazova A. M., Kudziev A. G., Tkeshelashvili G. I., Shatberova E. B. Investigation of isotopic effects while dissociation of perfluoromethylamine molecule CF_3NF_2 in the radiation field of CO_2 -laser	95

ORGANIC CHEMISTRY

Chivadze G. O., Kobaladze Z. V., Gogolidze V. A., Naskidas-hvili Ts. I. Investigation of hydrogenation process of sunflower oil on stationary catalysts	102
Chirakadze G. G., Longurashvili N. T., Saginashvili M. G., Khomasuridze G. Ph. Synthesis of azopigments on the surface of the siliceous substances	106
Taktakishvili M. O., Berlin Yu. A. Synthesis of tetradecadeoxyribonucleotide as a primer for the directed mutation of the bacteriophages fd and M13	113

PHYSICAL CHEMISTRY

Nadiradze A. A. The new method of calculation of high-temperature heat capacities of tungstates of rare-earth elements	118
Berdzenishvili I. G., Sarukhanishvili A. V., Dgebuadze T. P. The investigation of $ZrO_2 \cdot SiO_2 - MnO \cdot B_2O_3 - Na_2O \cdot 3SiO_2$ glass system	124

TECHNOLOGY

Agladze R. I., Gofman N. T., Kabzinadze E. V. Hydrogen effect on electrolytic manganese modification	130
Kardava M. A., Tsitsishvili G. V., Andronikashvili T. G., Kovalchuk M. A., Oniani G. G. On some economic indices of organo-zeolite fertilizers use in vegetable-cultures growth	136
Iashvili R. Ya., Razmadze Z. Sh., Khidasheli T. M. Drying of wine yeast precipitates in the fluidized bed	139

SHORT COMMUNICATIONS

Gogodze N. I., Barnabishvili G. V., Tsitsishvili G. V., Mamedov I. I. Sorptive ability of clinoptilolites by water vapour after their industrial test	124
Oziashvili E. D., Esakia K. E., Sirakanyan N. M. Complexometric determination of hafnium (IV) in the presence of europium (III) or tantalum (V)	145
Tsintsadze M. G., Tsivadze A. Yu., Markova T. B. Coordination complexes of metals with 2,6-dyethyl-2,4,6,8-tetraazabicyclo-[3,3,0]-octandion-3,7	148
Saginashvili C. G., Gagolishvili M. Sh., Vardosanidze G. O., Chirakadze G. G. Synthesis of p-aminophenyl-derivatives 1,3-diheterocycloalkanes	151
Skhyrtladze N. N. Hydration of α -benzyl-naphthalene	154
Gogishvili N. Sh., Agladze R. I. The study of the process of simultaneous obtaining of electrolytic manganese and coarsely crystalline manganese dioxide	159

CHRONICLE

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.669.185

Е. Г. ДАВИТАШВИЛИ, Н. А. ДЖАБИШВИЛИ, В. П. ОРЛОВСКИЙ,
 Л. Н. КАРГАРЕТЕЛИ

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НИТРАТА ЛЮТЕЦИЯ С ОРТОФОСФАТАМИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ И АММОНИЯ

В последнее время большое внимание уделяется фосфатным системам типа $\text{Ln}^{3+} - \text{M}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Ln}^{3+} - \text{PЗЭ}$, $\text{M}^1 -$ щелочной металл). Интерес к ним вызван прежде всего тем, что некоторые материалы на их основе обладают рядом ценных свойств, позволяющих применять их в различных областях техники и народного хозяйства.

В связи с этим представлялось интересным провести систематическое изучение процесса осаждения фосфатов лютеция в системе типа $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 - \text{M}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, где $\text{M} = \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{NH}_4^+$, с целью выяснения характера взаимодействия и установления состава соединений, образующихся в растворах.

Системы изучались при 25° , постоянной исходной концентрации $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$, равной 0,025 моль/л. Равновесие в растворах достигалось перемешиванием смесей в течение 6 часов (время достижения равновесия определяется экспериментально). Состав соединений устанавливался методом остаточных концентраций И. В. Тананаева для малорастворимых осадков. Кроме того, проводился непосредственный анализ твердых фаз, отжатых под прессом. Лютеций определялся в виде

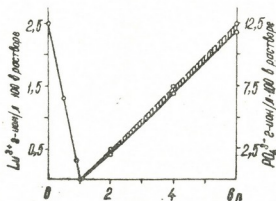


Рис. 1. Изменение концентрации Lu^{3+} и PO_4^{3-} в системе $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 - \text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

фосфата [1], фосфор, после предварительного отделения лютеция, осаждался хлористым иттрием [2] (при малых количествах) или магниальной смесью [3]. Результаты исследования систем приведены в табл. 1 и на рис. 1.

В начале реакции во всех системах до эквивалентного количества осадителя — фосфата щелочного металла образуется средний фосфат лютеция — $\text{LuPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с соотношением $\text{PO}_4^{3-} : \text{Lu}^{3+} = 1$.

Данные по растворимости в системе
 $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 - \text{M}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ (25°)
 (постоянное содержание $\text{Lu}^{3+} = 0,025$ моль/л)

В исходной смеси		Найдено в растворе		Найдено в осадке		PO_4^{3-} : Lu^{3+} в осадке	Состав твердой фазы
п	PO_4^{3-} моль/л · 100	моль/л · 100					
		Lu^{3+}	PO_4^{3-}	Lu^{3+}	PO_4^{3-}		
$\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 - \text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$							
0,5	1,25	1,3	—	1,22	1,25	1,0	} $\text{LuPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
0,9	2,25	0,3	—	2,20	2,25	1,0	
2,0	2,5	—	—	2,50	2,50	1,0	} Осадок перемен. состава
1,0	5,0	—	2,14	2,50	2,96	1,1	
4,0	10	—	7,04	2,50	2,96	1,1	
6,0	15	—	12,00	2,50	3,00	1,2	
10,0	25	—	22,00	2,50	3,00	1,2	} $5\text{LuPO}_4 \cdot \text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
20,0	50	—	47,00	2,50	3,00	1,2	
$\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 - \text{K}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$							
0,5	1,25	1,30	—	1,20	1,24	1,03	} $\text{LuPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
0,9	2,25	0,22	—	2,28	2,25	0,98	
1,0	2,50	—	—	2,50	2,50	1,00	} осадок перемен. состава
2,0	5,00	—	2,15	2,50	2,85	1,10	
4,0	10,00	—	7,05	2,50	2,95	1,18	
6,0	15,00	—	11,78	2,50	3,22	1,29	
10,0	25,00	—	21,25	2,50	3,75	1,50	} $2\text{LuPO}_4 \cdot \text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
$\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 - (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$							
0,5	1,25	1,25	—	1,25	1,25	1,00	} $\text{LuPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
0,9	2,25	0,28	—	2,25	2,25	1,01	
1,0	2,50	—	—	2,50	2,50	1,00	} осадок перемен. состава
2,0	5,00	—	2,04	2,50	2,96	1,10	
4,0	10,00	—	6,98	2,50	3,02	1,21	
6,0	15,00	—	11,50	2,50	3,50	1,40	
10,0	25,00	—	21,25	2,50	3,75	1,50	} $2\text{LuPO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Анализ этого соединения дал следующие результаты:

найдено, %: Lu^{3+} — 56,84; PO_4^{3-} — 29,76; H_2O — 13,40;

вычислено, %: Lu^{3+} — 57,20; PO_4^{3-} — 31,05; H_2O — 11,76,

При дальнейшем увеличении концентрации $\text{Na}_3(\text{K}, \text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ происходит постепенный переход среднего фосфата в смешанные соединения, формирование которых завершается во всех трех системах при $p = 6$.

Согласно химическому анализу, состав соли, образовавшейся в системе с Na_3PO_4 в интервале $p = 6-20$ в исходной смеси, соответствует формуле $5\text{LuPO}_4 \cdot \text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, для которой

найдено, %: Lu^{3+} — 47,92; PO_4^{3-} — 31,97; Na^+ — 3,91; H_2O — 16,20;

вычислено, %: Lu^{3+} — 48,50; PO_4^{3-} — 31,60; Na^+ — 3,80; H_2O — 15,90.

В системах с K_3PO_4 и $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ образуются соли с соотношением PO_4^{3-} к лютецию 1,5. Анализ этих соединений дал следующие результаты: для $2\text{LuPO}_4 \cdot \text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

найдено, %: Lu^{3+} — 40,72; PO_4^{3-} — 32,89; K^+ — 13,74; H_2O — 12,65;

вычислено, %: Lu^{3+} — 40,69; PO_4^{3-} — 33,10; K^+ — 13,63; H_2O — 12,55.

Для $2\text{LuPO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
 найдено, %: Lu^{3+} — 43,74; PO_4^{3-} — 35,65; NH_4^+ — 6,83; H_2O — 13,78;
 вычислено, %: Lu^{3+} — 43,91; PO_4^{3-} — 35,75; NH_4^+ — 6,77; H_2O — 13,55

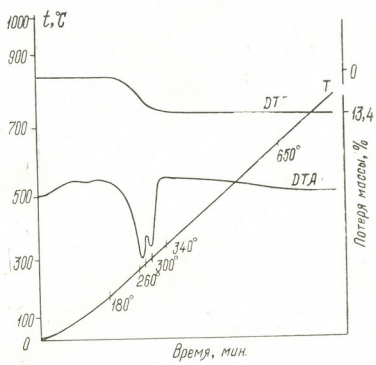


Рис. 2. Термограмма $\text{LuPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

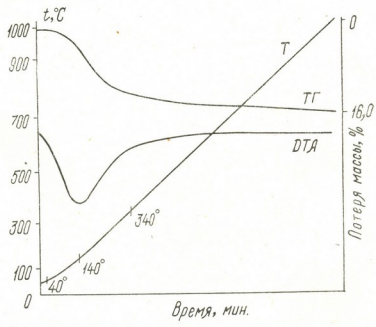


Рис. 3. Термограмма $5\text{LuPO}_4 \cdot \text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$

Выделенные соединения в исходном состоянии рентгеноаморфны. Результаты термического исследования среднего фосфата лютеция представлены на рис. 2.

Как показывает кривая потери массы, два эндотермических эффекта при 260 и 300° соответствуют удалению основной части воды. Потеря воды ступенчатой дегидратацией характерна для фосфатов лантана [4], церия и гадолиния [5]. Дальнейшее нагревание LuPO_4 до 900° не вызывает изменения состава осадка и соответственно изменения его массы.

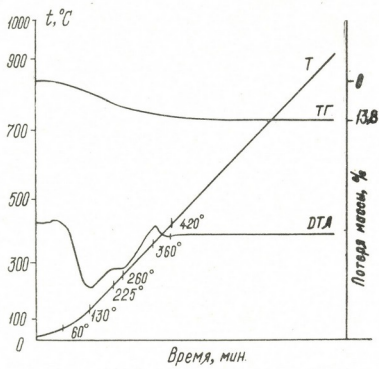


Рис. 4. Термограмма $2\text{LuPO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

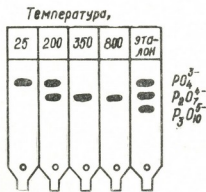


Рис. 5. Хроматограмма $2\text{LuPO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и продуктов его нагревания

Термограммы синтезированных смешанных фосфатов натрия и калия сходны, поэтому приводим термограмму $5\text{LuPO}_4 \cdot \text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (рис. 3).



Разложение $5\text{LuPO}_4 \cdot \text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ сопровождается одним эндотермическим эффектом при 140° , который связан с дегидратацией и разрушением кристаллической структуры. Дальнейшее нагревание не сопровождается никакими-либо эффектами на кривой нагревания.

В отличие от термического разложения двойных солей с Na_3PO_4 и K_3PO_4 , при нагревании $2\text{LuPO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 4) наряду с процессом дегидратации происходит его разложение с выделением NH_3 и H_2O . Глубокий эндотермический эффект в интервале температур $60-225^\circ$ соответствует, по данным химического анализа и кривой потери массы, удалению четырех молекул воды. Экзотермический эффект при 360° обусловлен окислением выделенного аммиака. Данные хроматографического анализа (рис. 5) показывают, что соль, прокаленная при 200° , содержит орто- и пиррофосфатогруппы. Соль, прокаленная при 350° , содержит только пиррофосфат-ион. Конечный продукт прокаливания при 800° по данным хроматографического анализа содержит пиррофосфат.

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

Поступило 13.10.1983

ა. დავითაშვილი, ბ. ჯაბიშვილი, ვ. ორლოვსკი, ლ. კარგარეთელი

ლუტეციუმის ნიტრატის ორთოფოსფატთან და ამონიუმთან ურთიერთქმედების შესწავლა

რეზიუმე

შესწავლილია ლუტეციუმის ნიტრატის ურთიერთქმედების რეაქციები ნატრიუმის, კალიუმისა და ამონიუმის ორთოფოსფატებთან (25°). კვლევის ძირითად მეთოდად გამოყენებულია ი. ტანანაევის ნარჩენ კონცენტრაციათა მეთოდი.

გამოყოფილი ნაერთები $\text{LuPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $5\text{LuPO}_4 \cdot \text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, $2\text{LuPO}_4 \cdot \text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ და $2\text{LuPO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ შესწავლილია ქიმიური, თერმოგრაფული, ქაღალდის ქრომატოგრაფული და რენტგენოგრაფული ანალიზის მეთოდებით.

დადგენილია მათი წარმოქმნის პირობები.

E. G. DAVITASHVILI, N. A. JABISHVILI, V. P. ORLOVSKIY, L. N. KARGARETELI

A STUDY OF THE INTERACTION OF LUTECIUM NITRATE WITH ORTHO-PHOSPHATES OF ALKALINE ELEMENTS AND AMMONIUM

Summary

The interaction of lutecium nitrate with sodium, potassium and ammonium ortho-phosphates has been studied at 25° . Tananaev's method of residual concentration was used as the main method of research.

The isolated compounds $\text{LuPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $5\text{LuPO}_4 \cdot \text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, $2\text{LuPO}_4 \cdot \text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $2\text{LuPO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ were investigated by chemical, thermographic, paper chromatographic and radiographic methods of analyses. The optimal conditions for their formation were established.

1. Василенко Н. А., Чепелевецкий М. А., Журн. неорганической химии, 1957, 2, II, 2486—2489.
 2. Таанаев И. В., Джабишвили Н. А., Журн. аналитической химии, 1965, 20, 9, 1019—1020.
 3. Кольтгоф И. М., Сендэл Е. Б., Количественный анализ, М.—Л., Госхимиздат, 1948, 347—348.
 4. Таанаев И. В., Васильева В. П., Журн. неорганической химии, 1963, 8, 5, 1070—1075.
 5. Петушкова С. М., Таанаев И. В., Журн. неорганической химии, 1963, 8, 5, 1064—1069.
-



УДК 621.039348; 546.2627

А. М. ГЛАЗОВА, А. Г. КУДЗИЕВ, Г. И. ТКЕШЕЛАШВИЛИ,
 Э. Б. ШАТБЕРОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОТОПНЫХ ЭФФЕКТОВ ПРИ ДИССОЦИАЦИИ МОЛЕКУЛЫ ПЕРФТОРМЕТИЛАМИНА CF_3NF_2 В ПОЛЕ ИЗЛУЧЕНИЯ CO_2 -ЛАЗЕРА

В настоящей работе рассматривается возможность получения изотопов азота лазерным методом. Используется метод многофотонной селективной диссоциации молекул в поле CO_2 -лазера, являющийся в настоящее время наиболее перспективным среди лазерных методов разделения изотопов. Этот метод основан на эффекте селективной бесстолкновительной диссоциации молекул в сильном ИК-поле CO_2 -лазера, частота которого совпадает с частотой колебания молекул.

Как показал анализ литературных данных, до сих пор не найдена подходящая молекула, удовлетворяющая необходимым для лазерного разделения требованиям [1] (высокая селективность, стабильные продукты диссоциации, низкий энергетический порог и т. д.). Одним из главных критериев выбора молекул, пригодных для лазерного разделения, является наличие полос поглощения в области излучения CO_2 -лазера, соответствующих колебаниям по связи, содержащей целевой изотоп.

В работах [2, 3] исследованы многоатомные молекулы CH_3CN , CH_3NO_2 и CH_3NH_2 . Была показана возможность диссоциации этих молекул при воздействии сильного ИК-поля и определены продукты ИК-фотолиза, образующиеся в электронно-возбужденных состояниях. Методом селективной диссоциации был исследован нитрометан CH_3NO_2 в двух изотопных модификациях. Был сделан вывод о неперспективности использования этой молекулы в качестве исходной для получения изотопов ^{14}N и ^{15}N , ввиду низкой селективности процесса диссоциации (коэффициент обогащения $k=1,5$).

При исследовании молекулы NF_3 [4] также был сделан вывод о нецелесообразности ее использования для разделения изотопов азота лазерным методом ввиду высокого порога диссоциации и низкой селективности процесса. В работе [5] были исследованы изотопные эффекты на S-тетразине $C_2H_2N_4$, которые пока не нашли практического применения.

Объектом настоящего исследования является молекула перфторметиламина, имеющая полосы поглощения в области излучения CO_2 -лазера [4, 5]. Полосы поглощения при частотах 951 см^{-1} и 1018 см^{-1} идентифицируются, как соответствующие связи N—F, причем полоса на частоте 1018 см^{-1} — как соответствующая симметричному N—F колебанию, а полоса на частоте 951 см^{-1} — соответствующая несимметричному N—F по аналогии с большинством других соединений типа — NF_2 , в которых симметричное колебание проявляется на частоте на $50\text{—}100\text{ см}^{-1}$ выше, чем несимметричное [6, 7].

Перфторметиламин был синтезирован нами по методу, предложенному [8], обеспечивающему высокий выход и чистоту целевого продукта. Реакция протекала по схеме:



Выход CF_3NF_2 составил $\sim 90\%$, чистота $\approx 95\%$.

ИК-спектр поглощения полученного продукта приведен на рисунке (кривая 1). На спектре наблюдаются полосы поглощения, характерные для перфторметиламина: полосы при частотах 950 см^{-1} и 1018 см^{-1} , соответствующие несимметричному и симметричному колебаниям N—F, и полоса интенсивного поглощения при частоте 1290 см^{-1} , соответствующая связи C—F [7].

Исследование изотопных эффектов перфторметиламина проводилось на экспериментальной установке с использованием импульсного

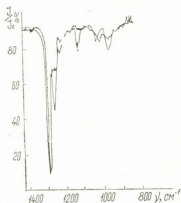


Рис. 1. ИК-спектры поглощения перфторметиламина:

· — · — · — до облучения
— — — — после облучения

перестраиваемого CO_2 -лазера. Облучение исследуемого вещества происходило при частотах: $938,19\text{ см}^{-1}$, $945,98\text{ см}^{-1}$ и $951,68\text{ см}^{-1}$; при этом средняя энергия на генерируемых импульсах была 3 Дж, частота повторения импульсов не менее 0,2 Гц, длительность импульса на полувысоте составляла 120 нсек.

Вещество CF_3NF_2 в газообразном состоянии помещалось в кювету-реактор, представляющую собой полый цилиндр из нержавеющей стали, с окнами из NaCl. Давление изменялось в диапазоне от 133 до 800 Па. Одновременно исследовалось влияние буферного газа (аргона), давление которого в 3—10 раз превышало давление исследуемого вещества, на степень диссоциации молекулы.

На рисунке представлены ИК-спектры поглощения перфторметиламина до и после облучения CO_2 -лазером на частоте излучения $945,98\text{ см}^{-1}$ и при давлении в кювете 200 Па. В результате воздействия излучения падала интенсивность полос поглощения 951 см^{-1} и 1018 см^{-1} и появлялись полосы поглощения при частотах 1250 см^{-1} и 1116 см^{-1} , идентифицированные как соответствующие соединению C_2F_6 , а полоса при частоте 1010 см^{-1} — как соответствующая соединению N_2F_4 . Изменение спектра поглощения в присутствии буферного газа при облучении лазером не было зафиксировано.

Выход диссоциации за один импульс при плотности излучения 4 Дж/см² в нефокусированном пучке составил 3%. Одновременно на масс-спектрометре проводилось определение изотопного состава продуктов диссоциации при облучении при разных частотах. Результаты масс-спектрометрических измерений для частот облучения $951,18\text{ см}^{-1}$ и $938,68\text{ см}^{-1}$ приведены в таблице 1.

Т а б л и ц а 1

Продукты диссоциации	Концентрация изотопов (облучение при $\nu=951,19\text{ см}^{-1}$)	Концентрация изотопов (облучение при $\nu=938,68\text{ см}^{-1}$)
NF_2^+	N^{15} —0,49%	N^{15} —1,44%
N_2F_3^+	N^{15} —0,50%	N^{15} —1,5 %

Из приведенной таблицы следует, что при отстройке лазера в «красную» сторону спектра селективность процесса возрастает, и при облучении при частоте $938,68\text{ см}^{-1}$ достигается 4-кратное обогащение продукта.



Полученные результаты по селективности процесса разделения молекулы перфторметиламина не являются окончательными.

Известно, что при появлении фрагментов диссоциации существует вероятность процесса рекомбинации, приводящего к снижению эффективности процесса разделения. Одним из возможных путей повышения выхода диссоциации является использование соответствующего акцептора, что может также способствовать переводу целевого изотопа в более удобное, с точки зрения конверсии, соединение.

В заключение приносим благодарность Циклаури Т. Г. за проведение синтеза перфторметиламина.

Научно-исследовательский институт
стабильных изотопов, г. Тбилиси

Поступило 21.06.1984

ა. გლავოვა, ა. კუდიევი, გ. ტკეშელაშვილი, ე. შატბეროვა

იზოტოპური ეფექტების შესწავლა პერფტორმეთილამინის მოლეკულის CF_3NF_2 დისოციაციის დროს CO_2 -ლაზერის გამოსხივების ველში

რეზიუმე

შესწავლილია იზოტოპური ეფექტები პერფტორმეთილამინის მოლეკულის მრავალფოტონური დისოციაციის დროს იმპულსური CO_2 -ლაზერის გამოსხივების ველში. დისოციაციის პროდუქტების იდენტიფიცირება ხდებოდა ი.წ. შთანთქმის სპექტრის საშუალებით. განსაზღვრულია დისოციაციის პროდუქტების იზოტოპური შედგენილობა და გამოსავალი, როგორც ფუნქცია ლაზერული სიხშირისა.

შემჩნეულია იზოტოპური სელექტივობის და მრავალფოტონური დისოციაციის გამოსავლის ზრდა ლაზერის გამოსხივების წანაცვლების დროს სპექტრის გრძელტალღიან უბანში კერძოდ 938 სმ^{-1} ტალღის სიგრძით პერფტორმეთილამინის დასხივებისას მიღებული იყო 4-ჯერადი გამდიდრება N-15 იზოტოპით.

A. M. GLAZOVA, A. G. KUDZIEV, G. I. TKESHELASHVILI, E. B. SHATBEROVA

INVESTIGATION OF ISOTOPIC EFFECTS WHILE DISSOCIATION OF PERFLUOROMETHYLAMINE MOLECULE CF_3NF_2 IN THE RADIATION FIELD OF CO_2 -LASER

Summary

Isotopic effects while multiphotone dissociation of perfluoromethyl amine molecule were studied in the radiation field of a pulsed switched over CO_2 -laser. Dissociation products were identified by IR-adsorption spectra; the dissociation yields and isotopic compositions of the products were determined depending on radiation frequency of laser. The increase of selectivity and dissociation yield while laser tuning out to the long-wave side of the adsorption spectra was fixed. The 4-fold enrichment with isotope nitrogen-15 was obtained by irradiation of the substance at 938 cm^{-1} .



საქართველოს
აкадеმიის
ბიბლიოთეკა

1. Летохов В. С., Мур С. Б., Квантовая электроника, 1976, 3, № 2—3.
2. Ambartsumian R. V., Chekalin N. V., Ryabov E. A. Chem. Phys. Lett., 1974, 25, 515.
3. Лохман В. Н., Чекалин Н. В., Шибанов А. Н., Квантовая электроника, 1979, 6, 1911.
4. Асланиди Е. Б., Бахтадзе А. Б., Баиадзе К. В., Зайнулин Р. И., Кернер М. Н., Турищев Ю. С., Сообщения АН ГССР, 1978, 90, 3, 573.
5. Matterson D. S., Moody R. J. J. of the American Chem. Society, 1977, 99, 9, 3197.
6. Atalia R. H., Craig A. D., J. Chem. Phys., 1966, 45, 2, 423.
7. Atalia R. H., Craig A. D., J. Chem. Phys., 1966, 45, 2, 427.
8. Львов А. И., Каганюк Д. С., Авторское свидетельство, 1974, № 437749, Б. И., № 28.





ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 661.98.097.332

Г. О. ЧИВАДЗЕ, З. В. КОБАЛАДЗЕ, В. А. ГОГОЛИДZE,
Ц. И. НАСКИДАШВИЛИ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРОГЕНИЗАЦИИ ПОДСОЛНЕЧНОГО МАСЛА НА СТАЦИОНАРНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

18236

Интенсифицировать процесс гидрогенизации жиров можно путем применения стационарных катализаторов. Основными преимуществами стационарных катализаторов, по сравнению с существующими в промышленности суспендированными, являются непрерывность процесса и отсутствие стадии фильтрации продукта.

Среди катализаторов различных типов важное место занимают катализаторы на носителях.

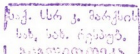
В свете сказанного актуальным является систематическое изучение высококачественных глин и природных цеолитов ГССР в качестве носителей металлических катализаторов для реакции гидрогенизации растительных масел с целью получения пищевого саломаса. Поэтому разработка новых активных, селективных и стабильных катализаторов для крупнотоннажного процесса производства маргарина является актуальной задачей современной пищевой промышленности.

В последнее время появились работы, посвященные изучению стационарных катализаторов на основе никель-алюминиевых сплавов, промотированных различными металлами [1, 2]. Но и эти катализаторы имеют ряд недостатков, усложняющих производство гидрогенизации жиров. Приготовление этих катализаторов производится в плавильных агрегатах в несколько стадий. В качестве исходных материалов для плавки применяются металлы высокой чистоты. Для получения активного катализатора требуется периодическое выщелачивание его в реакторах, а главное, в результате гидрогенизации на сплавных катализаторах большей частью получается технический саломас и наблюдается вынос частиц катализатора.

Целью настоящей работы является исследование гидрирования подсолнечного масла с применением нанесенных катализаторов на природные алюмосиликаты месторождений Грузии для повышения экономической эффективности процесса и улучшения качества получения саломаса.

Для реакции гидрогенизации катализаторы 1 и 2 готовились из природного цеолита — клиноптилолита (месторождение Хекордзула ГССР — КлХ), 3 — из ахалцхских диатомита (ДТ), 4 и 5 — из монтмориллонита — гумбрина (Г) пропитыванием определенным количеством водных растворов солей, как это описано в нашей работе [3]. Характеристика катализаторов приведена в табл. 1.

Клиноптилолит для приготовления катализатора брали в виде зерен размером 3 мм, а из гумбрина и диатомита получали тестообразную массу, из которой получали гранулы размером 3×4 мм.



Гранулы помещались в реактор из нержавеющей стали диаметром 10 мм, высотой 80 см и восстанавливались в токе электролитического водорода при постепенном повышении температуры до 250° в течение 12 часов.

Данные о влиянии температуры на процесс гидрогенизации подсолнечного масла на изученных катализаторах приведены в таблице 2.

Таблица 1

Характеристика исследованных катализаторов

Номер образца	Содержание металла, масс. %	Применяемые соли	Удельная поверхность, м ² /г	Механическая прочность, кг/см ²	Применяемый носитель
1	Ni—6,0; Cu—1,9	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	—	192	КлХ
2	Ni—5,9; Cu—1,9 Ru—0,2	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O RuCl ₄ ·5H ₂ O	—	190	КлХ
3	Ni—5,9 Cu—1,8 Ru—0,2	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O Cu(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O RuCl ₄ ·5H ₂ O	—	110	ДТ
4	Ni—5,9; Cu—1,8	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	78	125	Г
5	Ni—0,6; Cu—1,8; Ru—0,2	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O RuCl ₄ ·5H ₂ O	75	121	Г

Как видно из табл. 2, из исследованных катализаторов наиболее активным оказался катализатор 5, содержащий кроме никеля и меди 0,2% рутения. С увеличением температуры реакции от 160 до 200° твердость саломасы возрастает от 180 до 220 г/см, а подное число уменьшается от 78 до 68.

Саломасы, полученные на катализаторах 1 и 2, не удовлетворяют требованиям ГОСТ-а.

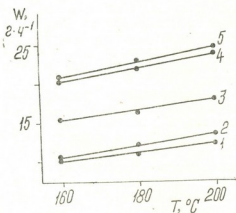


Рис. 1. Зависимость скорости реакции гидрирования от температуры при $P_{H_2} = 1$ атм. Цифры на кривых соответствуют номерам катализаторов

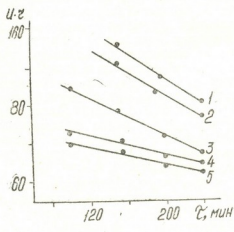


Рис. 2. Зависимость подного числа от времени контакта масла на различных катализаторах при 200° и $P_{H_2} = 1$ атм



Таблица 2

34.1935320
302-00101030Гидрирование подсолнечного масла при давлении $H_2=1$ атм, $W_{H_2}=200$ мл/мин

Номер катализатора	Температура опыта, °C	V масла, час ⁻¹	Иодное число	Кислотное число	Твердость при 15 °C, г/см	Температура плавления, °C	Содержание твердых триглицеридов при 25 °C, %	Жирнокислотный состав, %		
								Линолевая	Олеиновая	Насыщен.
1	160	0,25	90,0	0,3	115	28,5	21,2	30,2	48,1	25,7
	180	0,25	86,0	0,5	130	30,5	23,6	29,4	48,6	22,0
	200	0,25	80,5	0,5	155	31,0	27,0	28,1	52,3	20,6
2	160	0,25	87,0	0,5	125	29,5	22,5	30,5	47,6	21,9
	180	0,25	81,0	0,5	150	31,0	25,0	28,0	51,5	20,5
	200	0,25	77,0	0,6	165	32,0	25,0	24,1	56,7	19,2
3	160	0,30	80,0	0,9	170	32,0	30,2	27,0	45,0	28,0
	180	0,30	75,5	1,0	185	32,5	33,1	25,5	48,0	26,5
	200	0,30	71,0	1,0	195	34,0	35,0	21,0	54,0	25,0
4	160	0,40	79,0	0,9	175	32,0	30,0	25,3	46,3	28,4
	180	0,40	75,0	0,9	190	33,5	34,1	23,0	51,5	25,5
	200	0,40	70,0	1,0	200	35,0	35,6	19,5	56,0	24,5
5	160	0,40	78,0	0,9	180	32,5	29,8	24,3	47,0	28,7
	180	0,40	72,5	1,0	200	34,0	34,0	20,8	53,4	25,8
	200	0,40	68,8	1,0	220	35,0	35,4	18,3	59,8	21,9
Исходное подсолнечное масло	—	—	130	0,5	—	—	—	63,2	22,4	14,4



Указанное обстоятельство можно объяснить наличием мелких пор у клиноптилолита, в результате чего реакция гидрирования протекает не только на внешней поверхности, которая составляет около 10% от общей поверхности.

При насыщении непредельных связей в присутствии катализатора скорость реакции зависит от условий проведения процесса: температуры, давления водорода, скорости подачи веществ и природы катализатора.

Из рис. 1 видно, что повышение температуры от 120 до 220° увеличивает скорость насыщения масла водородом. При повышении температуры изменяется вязкость масла, снижается препятствие перемещению водорода к поверхности катализатора.

При проведении реакции гидрирования в оптимальных условиях (температура 200°, давление водорода 1 атм, скорость пропускания избыточного водорода 200 мл/мин) было изучено влияние объемной скорости подачи подсолнечного масла на глубину гидрирования. По результатам построен график зависимости логарифма скорости от времени контакта масла с катализатором (рис. 2).

Как видно из рисунка, данная зависимость носит прямолинейный характер. Это указывает на то, что реакция гидрирования масла в изученных условиях имеет нулевой порядок по непредельному соединению. Пользуясь уравнением нулевого порядка, для интервала 160—220° были вычислены величины скорости и построен график зависимости логарифма скорости реакции от обратной температуры (рис. 3).

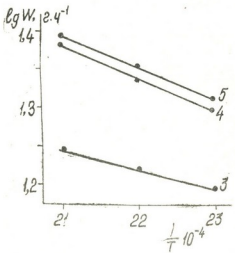


Рис. 3. Зависимость логарифма скорости реакции гидрирования масла от обратной температуры

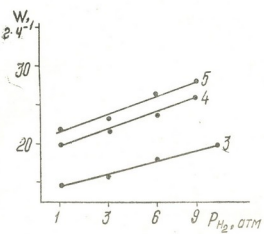


Рис. 4. Зависимость скорости гидрирования подсолнечного масла от давления водорода на различных катализаторах при температуре 200° и объемной скорости подачи масла 0,3 час⁻¹

На катализаторах 3, 4 и 5 в изученном интервале температуры скорость реакции гидрирования быстро возрастает с увеличением температуры, и зависимость $\lg W$ от $1/T$ описывается уравнением Аррениуса, а вычисленная кажущаяся энергия активации изменяется от 15 до 13 ± 1 ккал/моль, что свидетельствует о протекании реакции в области адсорбции слабо связанного молекулярного водорода.

В нашем случае эта зависимость выражается прямой линией, свидетельствующей о том, что кинетическая область протекания реакции в изученном интервале температур не изменяется.

В оптимальных условиях гидрирования подсолнечного масла была изучена зависимость скорости гидрирования от количества ката-



лизатора 5 (25—100 см³). Было найдено, что эта зависимость имеет прямолинейный характер, что указывает на протекание реакции в указанном интервале кинетической области. Изменение размера гранул (0,5—4 мм) также не оказывало влияние на кинетические параметры реакции.

Для выяснения порядка реакции по водороду изучали влияние давления на скорость насыщения подсолнечного масла на катализаторах 3, 4 и 5 (рис. 4). Из рисунка видно, что с увеличением давления от 1 до 9 атм при 220° имеется прямолинейная зависимость скорости от давления. Это указывает на то, что реакция гидрирования по водороду протекает по первому порядку.

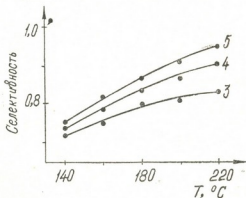


Рис. 5. Зависимость селективности от температуры процесса при гидрировании подсолнечного масла на различных катализаторах при $P_{H_2} = 1$ атм и объемной скорости масла 0,4 час⁻¹

Указанная закономерность была отмечена ранее в большинстве случаев при гидрировании органических соединений и масел [4, 5].

Температура гидрирования подсолнечного масла существенным образом влияет на селективность процесса. На рис. 5 показана зависимость селективности от температуры.

Повышение селективности в этом случае, как показано в работе [6], связано с десорбцией слабо связанного водорода и повышением скорости активации прочно связанного водорода, которым гидрируется линолевая кислота.

Саломасы, полученные на катализаторах 4 и 5, не нуждаются в фильтрации и по физико-химическим показателям соответствуют пищевым саломасам.

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

Поступило 20.04.1984

ბ. ჩივაძე, ზ. კობლაძე, ვ. გობოლიძე, ვ. ნასვიძე-შვილი

შეასრუბრის ზეთის ჰიდროგენირების პროცესის გამოკვლევა
საბიონარულ კაბალიზატორებზე

რ ე ზ ი მ ე

მცნარეული ზეთების ჰიდროგენირების სტაციონარული კატალიზატორების გამოყენება გამტარ სისტემაში, არსებულ სუსტპენიურ კატალიზატორებთან შედარებით, ტექნოლოგიური პროცესიდან გამორიცხავს მზა პროდუქტის ფილტრაციის საფეხურს; პროცესი მიმდინარეობს უწყვეტად, რაც დიდ ეკონომიკურ ეფექტს იძლევა.

კატალიზატორების სარჩულად გამოცდილი იყო საქართველოში არსებული ბუნებრივი ალუმოსილიკატები, კერძოდ — კლინოპტილოლითი (ხეკორძულას საბადო), ახალციხის დიატომიტი და გუმბრინი, გაყენილი ნიკელის, სპილენძის და რუთენიუმის მარილების წყალხსნარით.

შესწავლილია ტემპერატურის, ზეთის მიწოდების სიჩქარის და წყალბადის წნევის გავლენა რეაქციის მიმდინარეობაზე. გამოთვლილია რეაქციის სიჩქარე და აქტივაციის ენერგია.

შესწავლილი კატალიზატორებიდან უკეთეს აქტივობას იჩენს Ni—6,0, Cu—1,8 და Ru—0,2% გუმბრინზე დაფენილი ნიმუში. მიღებული სალომასი აკმაყოფილებს საკვებ სალომასზე სახელმწიფო სტანდარტით წაყენებულ მოთხოვნებს.

G. O. CHIVADZE, Z. V. KOBALADZE, V. A. GOGOLIDZE, TS. I. NASKIDASHVILI

INVESTIGATION OF HYDROGENATION PROCESS OF SUNFLOWER OIL ON STATIONARY CATALYSTS

Summary

In comparison with the suspensive catalysts, the use of stationary catalysts for oil hydrogenation excludes ready product fraction from technological process. The process proceeds continuously, that gives a big economic effect.

Natural aluminosilicates of Georgian deposits, especially clinoptilolite and gumbrine, saturated by nickel, copper and ruthenium salt solutions have been used as linings.

The influence of temperature, oil supply rate and hydrogen pressure on the reaction was studied. The reaction rate and the activation energies were calculated.

Ni—6,0, Cu—1,8 and Ru—0,2% contact spread on gumbrine turned out to have the best activity of the studied catalysts. The obtained salomass meets the demands of food salomass state standards.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Жубанов К. А., Ключников Ю. П., Сокольский Д. В. Материалы конференции «Каталитические реакции в жидкой фазе», Алма-Ата, «Наука», 1978, 112.
2. Прокопенко Л. Г., Жубанов К. А., Ключников Ю. П., Сокольский Д. В. Материалы конференции «Каталитические реакции в жидкой фазе», Алма-Ата, «Наука», 1978, 114.
3. Арешидзе Х. И., Чивадзе Г. О., Сокольский Д. В. Масло-жировая промышленность, 1973, № 3, 20.
4. Баландин А. А. Современное состояние мультиплетной теории гетерогенного катализа, М., «Наука», 1928, 203.
5. Нечаев А. Н., Сокольский Д. В., Голодов Ф. Г., Шляхов В. И., Масло-жировая промышленность, 1968, № 1, 15.
6. Сокольский Д. В., Жубанов К. А., Гидрирование растительных жиров, Алма-Ата, «Наука», 1972, 180.



УДК 557.556.3 : 661.183.7 : 677.51

Г. Г. ЧИРАКАДЗЕ, Н. Т. ЛОНГУРАШВИЛИ, М. Г. САГИНАШВИЛИ,
 Ж. Ф. ХОМАСУРИДЗЕ

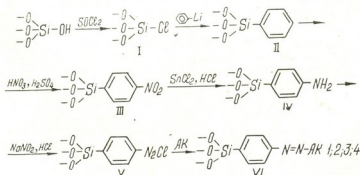
СИНТЕЗ АЗОПИГМЕНТОВ НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

В различных отраслях народного хозяйства широко используются кремнийсодержащие материалы, окраска которых в настоящее время осуществляется пигментами, в состав которых входят оксиды железа, хрома, марганца и др. Невысокая красящая и кроющая способность указанных пигментов, их относительно низкая диспергируемость и маслосъемность, а также «узкая цветовая гамма» ограничивают сферу их применения [1].

Многочисленными исследованиями подтверждено наличие хемisorбированной воды на поверхности простейшего кремнийсодержащего соединения — силикагеля, которая в виде одиночных и парных OH-групп остается связанной с атомами кремния после нагревания до 110—150° и удаления с поверхности оксида кремния физичесорбированной воды [2]. Количество OH-групп/нм² соответствует ≈ 4,6 [3].

В настоящем исследовании описан синтез отличающихся широким спектром цветовых оттенков и высокой светостойкостью азопигментов [4] на поверхностях асбеста и силикагеля, т. е. материалов с поверхностными силанольными группами [5]. Принципиальная возможность присоединения к атомам кремния алкильных, ацильных, алкокси- и других органических фрагментов описана в работах [6—8].

Синтез азопигментов на поверхностях асбеста и силикагеля осуществлен по схеме:



где азокомпонента АК - 1 — β-нафтол, АК - 2 — Аш-кислота,
 АК - 3 — 2-фенил-1,3-диоксолан и
 АК - 4 — 2-фенил-1,3-дитиепан



В работе использовались: силикагели L—40/100, 100/400 и 100/250, и асбест М—5—50, предварительно промытые серной кислотой и водой (рН промывной воды 6,5—6,7) и высушенные до постоянной массы при температуре 110—130° в течение 1—1,5 ч [9].

Экспериментальная часть

Хлорирование (I) и фенилирование (II) силикагеля.

К навеске силикагеля (20 г) добавляют 764,5 г и 4,5 М раствора хлористого тионила в бензоле. Смесь при энергичном перемешивании кипятят в течение 3 ч. Из той же колбы отгоняют растворитель и избыток хлористого тионила до образования густой массы. Полученный хлорированный силикагель (I) сушат при $T=60^{\circ}\text{C}/2,7$ кПа. К(I) добавляют по каплям со скоростью, предотвращающей бурное течение реакции (реакционная колба помещается в ледяную баню), 700 мл 0,5 М раствора фениллития [10] в смеси эфир-гексан (1:1). Смесь нагревают в течение 1 ч до 60° при энергичном перемешивании. Избыток фильтруют и остаток на фильтре тщательно промывают этанолом, ацетоном, многократно — водой и сушат в течение 1 ч при $T=60^{\circ}/3,2$ кПа. Привес силикагеля после фенилирования равен 5,2 г, что указывает на полное замещение ОН-групп фенильными радикалами.

Нитрование (III) и аминирование (IV)-фенилсиликагеля.

К II добавляют смесь концентрированных растворов азотной и серной кислот и нитрование проводят при $T=60^{\circ}$ в течение 20 мин при энергичном перемешивании. Реакционную массу охлаждают добавлением к ней десятикратного по объему количества воды. Отфильтрованный остаток промывают водой до нейтрального рН и ацетоном. (III) сушат аналогично (II).

К высушенному (III) добавляют смесь 300 мл 1 М раствора хлорида олова (II) в соляной кислоте ($\rho=1,198$) и 50 мл метанола. Реакционную массу при перемешивании кипятят в течение 20 мин. Отфильтрованный остаток промывают этанолом, водой и ацетоном и сушат аналогично (II).

Диазотирование IV и азосочетание V.

IV диспергируется в 250 мл 2 М раствора соляной кислоты. К полученной суспензии при температуре не выше 10° добавляют по каплям 50 мл 2 М раствора нитрата натрия. К диазокомпоненте прибавляют заранее приготовленные и охлажденные растворы азокомпонент АК-1, АК-2, АК-3 и АК-4. На поверхности асбеста и силикагеля образуются азопигменты: АК-1 — красный, АК-2 — фиолетовый, АК-2 — желтый и АК-4 — коричневый (для силикагеля), АК-1 — темно-красный, АК-2 — сиреневый и АК-3 — темно-коричневый (для асбеста). Окрашенные асбест и силикагель проявляют устойчивость к обработке водой, растворами щелочей и кислот, органическими растворителями, а также характеризуются светостойкостью.

Строение II, III, IV и V подтверждено данными ИК-спектров (рис. 1а—д), которые сняты на приборе SPECORD IR-75. Образцы II, III, IV и V в тонкоизмельченном виде смешивались с бромидом калия в соотношениях 1:100 и 1:200 и из полученной смеси готовились таблетки ($P=150$ кгс/см², продолжительность — 3 с). Введенные в поверхностный слой асбеста и силикагеля функциональные группы в анализируемых соединениях имеют характерное поглощение в области 800—4000 см⁻¹.

Спектр силикагеля (рис. 1а) содержит сильное поглощение в областях 950 см⁻¹, 1090 см⁻¹, 3450 см⁻¹, соответственно обусловленное поверхностными силанольными группами, парными ОН-группами, внутренними ОН-группами и связью Si-O (II).



В спектре II (рис. 16) появляются новые пики в области 1420 см^{-1} (сильное), 1120 см^{-1} (плечо), что подтверждает образование связи Si-C фенильной группы [12].

В спектре III (рис. 1в) появляется сильное поглощение в областях 1520 см^{-1} и 1345 см^{-1} , обусловленное валентными колебаниями нитро-группы [12].

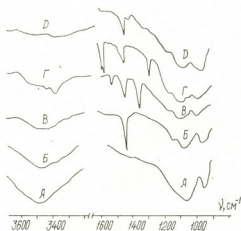
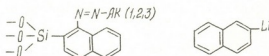


Рис. 1. ИК-спектры промежуточных соединений, образующихся при синтезе азопигментов на поверхности силикагеля: а) силикагель б) фенилированный силикагель в) нитрированный силикагель д) аминофенилсиликагель д) азопигмент

В спектре IV (рис. 1г) появляются две полосы поглощения в области 3460 см^{-1} и 3380 см^{-1} , обусловленные симметричными и антисимметричными колебаниями атомов водорода первичной аминогруппы. Кроме того, имеется максимум при 1250 см^{-1} , обусловленный валентными колебаниями C-N. Примечательно, что поглощение в области 1520 см^{-1} и 1345 см^{-1} , обусловленное нитрогруппой, исчезает, что указывает на полное восстановление нитрогрупп.

Спектр V (рис. 1д) содержит слабое поглощение в области 1430 см^{-1} , обусловленное наличием азогруппы. Примечательно, что пики, характерные для аминогруппы, исчезают.

С целью расширения цветовых оттенков азопигментов, введение аминогруппы, ее диазотирование и сочетание с различными азокомпонентами осуществлялось на нафталиновом радикале, присоединенном к атому кремния по схеме 1. Нафтирование силикагеля проводилось следующим образом: к 1 М лития добавляют раствор 0,5 М 1-бромнафталина в 250 мл сухого эфира. После добавления 10—15 мл раствора реакционную смесь подогревают до начала выделения пузырьков водорода. Остальную массу раствора добавляют в течение 1,5 ч. В 1 мл полученного раствора содержится 0,1674 г нафталилития (анализ проводился титрованием раствора 0,1 М HCl). Нитрование, восстановление нитрогруппы, диазотирование и азосочетание с различными азокомпонентами (AK-1,2,3) — по методике, описанной для фенилированного силикагеля. Образующиеся азопигменты состава





(AK-1 — светло-красный, AK-2 — голубой и AK-3 — светло-желтый) характеризуются устойчивостью к обработке органическими растворителями, слабыми растворами щелочей и светостойкостью. Строение азопигментов и промежуточных соединений подтверждено ИК-спектрами.

Окрашенные кремнийсодержащие соединения могут быть использованы в строительстве и для декоративных целей.

Грузинский политехнический институт им. В. И. Ленина

Поступило 30.05.1984

ბ. ჭირაკაძე, ნ. ლონგურაშვილი, მ. საგინაშვილი, შ. ხომასურიძე

კაპალაშვილის სახელის ქიმიური ინსტიტუტი

რეზიუმე

სინთეზირებულია სხვადასხვა აღნაგობის აზოპიგმენტები კაჟბადშემცველ ნაერთთა ზედაპირზე. სინთეზი განხორციელებულია სქემით: სილიკაველი ან ასბესტი — ქლორირება — ფენილირება (ნაფტილირება) — ნიტრირება — ნიტროჯგუფის აღდგენა — აზოშეუღლება β-ნაფტოლთან, აშ-მეკეასთან, 2-ფენილ-1,3-დიოქსოლანთან, 2-ფენილ-1,3-დიტიეპანთან. სინთეზირებული პიგმენტები ხასიათდებიან მაღალი ტუტე და წყალმდეგობით, ორგანული გამხსნელებით დამუშავებისადმი მდგრადობით, შუქ- და თერმომდეგობით. შეღებილი სილიკაველი და ასბესტი შეიძლება გამოყენებულ იქნას მშენებლობაში და დეკორატიული მიზნებისათვის.

G. G. CHIRAKADZE, N. T. LONGURASHVILI, M. G. SAGINASHVILI,
G. PH. KHOMASURIDZE

SYNTHESIS OF AZOPIGMENTS ON THE SURFACE OF THE SILICEOUS SUBSTANCES

Summary

Some azopigments have been synthesized on the surface of the siliceous substances. The synthesis was carried out by the following scheme: silicagel or asbestos → chlorination → phenylation (naphthilation) → nitration → nitrogroups reduction → diazotation → azocoupling with β-naphtol, H-acid, 2-phenyl-1,3 dioxolane, 2-phenyl-1,3-dithiepane.

Pigments are light and thermo-resistant, water and alkali resistant and also resistant to organic solvents treatments. Dyeing silicagel and asbestos can be employed in building and for decorative purposes.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Берней И. И. Технология асбестоцементных изделий, М., Высшая школа, 1977, с. 26—27.
2. Окерсе К. В кн. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов, М., Мир, 1973, с. 233—284.
3. Айлер Р. К. Химия кремнезема, М., Мир, 1982, ч. 2, с. 856—879.
4. De Voar J. H., Angew. Chem., 1958, 70 (13), p. 383—385.
4. Химия синтетических красителей. Ленинград, 1974, том III, с. 1704—1705.



5. Асбестовые технические изделия. Каталог-справочник, М., 1973.
 6. Iler R. K., пат. США, 2657149 (Du Pont), 1953
 7. Ballard C. C., Broge E. C., Iler R. K., J. Phys. Chem., 1961, 65, p. 20
 8. Fripiat J. J., Van Tongelen M., J. Catal., 1966, 5., p. 158.
 9. Лурье А. А. Сорбенты и хроматографические носители (справочник), М., Химия, 1972, с. 205—255.
 10. Vogel A. I., Practical Organic Chemistry, N. Y., Longmans, 1964, p. 931
 11. Armistead C. C., Tyler A. J., Hamleton F. H. et al. J. Phys. Chem., 1969, 73, p. 3947.
 12. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул, М., ИЛ, 1963, с. 355—373, 422—433, 472—485.
-



УДК 547.962.32.07

М. О. ТАКТАКИШВИЛИ, Ю. А. БЕРЛИН

**СИНТЕЗ ТЕТРАДЕКАДЕЗОКСИНУКЛЕОТИДА
GACCCCCAGGGATT В КАЧЕСТВЕ ПРАЙМЕРА
ДЛЯ НАПРАВЛЕННОГО МУТАГЕНЕЗА БАКТЕРИОФАГОВ
fd И M13**

Бактериофаги fd и M13 входят в группу фагов, родственных фагу f1. Это семейство бактериофагов специфично к мужским штаммам *E. coli*, то есть образуют стерильные пятна на газоне F⁺- и Hfr-штаммов бактерий. Подобная специфичность обусловлена свойством этих бактериофагов вступать во взаимодействие с имеющимися у мужских штаммов клетки-хозяина (и отсутствующими у женских) половыми пилями. При контакте с F-пилями фаговая частица распадается на составные части, и молекула нуклеиновой кислоты инъецируется в клетку.

ДНК фага f₁ и родственных ему фагов представляет собой одноцепочечную молекулу длиной 5,7 к.в. Внутриклеточная репликация этой ДНК в клетке-хозяине начинается с превращения «плюс»-цепи в РФ в результате образования комплементарной реплики первой — «минус»-цепи. Образовавшаяся РФ служит затем матрицей как для транскрипции иРНК, так и для симметричной и асимметричной репликации, осуществляемой ДНК-полимеразой III, в ходе которой соответственно образуются дополнительные копии РФ и дочерние молекулы «плюс»-цепи ДНК. Молекулы иРНК транслируются с образованием белков фага, в то время как дочерние «плюс»-цепи ДНК окружаются фаговым белком и в виде зрелых частиц фагового потомства секреторируются через бактериальную стенку.

Для инициации цикла репликации ДНК-полимеразой III необходима затравка — праймер-рибоолигонуклеотид, синтезируемый РНК-полимеразой. В нашей работе такой затравкой служил синтетический тетрадекадезоксирибонуклеотид, комплементарный (за исключением 10-го звена) участку ДНК, расположенному в конце гена VII. В присутствии ингибитора РНК-полимеразы — рифамицина — не происходит превращения «плюс»-цепи инфицирующего фага в двухцепочечную РФ. В тоже время, такое превращение происходит в присутствии ингибитора синтеза белка — хлорамфеникола. Из этого следует, что подавление образования РФ рифамицином вовсе не связано с тем, что из-за нарушения синтеза РНК этим антибиотиком не образуются какие-то необходимые для синтеза РФ белки. Это скорее указывает, что для инициации синтеза комплементарной «минус»-цепи, при образовании РФ непосредственно необходима РНК, синтезируемая из 4-х рибонуклеозидтрифосфатов РНК-полимеразой. Используя синтезированный РНК-праймер, ДНК-полимераза III затем синтезирует из 4-х дезоксирибонуклеозидтрифосфатов комплементарную «минус»-цепь на служащей матрицей «плюс»-цепи фага M13. И, наконец, ковалентное замыкание в кольцо синтезированной молекулы осуществляется ДНК-полимеразой I (Корнберга), которая, используя свою экзонуклеазную

активность, удаляет рибонуклеотидные остатки с 5'-конца синтезированной молекулы и замещает их соответствующими дезоксирибонуклеотидными остатками и, затем, ДНК-лигазой, ковалентно сшивающей 5'- и 3'-концы [2] (рис. 1).

Цель нашей работы состояла в попытке индуцировать некоторые точечные мутации — изменения последовательности нуклеотидов ДНК фагов fd и M13.

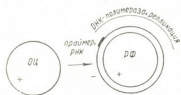


Рис. 1. Репликация бактериофага fd (fd и M13)

между G и C и, соответственно, правильного считывания ДНК необходимо, чтобы эти основания находились в особой таутомерной—кетоаминной форме (лактам—енаминная форма). Однако основания могут существовать и в другой, менее вероятной, лактим-кетиминной таутомерной форме. Образование водородных связей основаниями в этой менее вероятной таутомерной форме приводит к неправильному спариванию оснований (A незаконно сочетается с C, вместо T, T — с G вместо A), в результате чего происходит неправильное считывание родительской ДНК с заменой основания — самопроизвольная точечная мутация, в частности, транзиция, т. е. мутация, когда пурин ошибочно заменяется другим пурином, пиримидин — другим пиримидином.

Механизм трансверсии — мутации с заменой пиримидина на пурин и наоборот — пока не установлен.

Для искусственного индуцирования мутаций в настоящее время используется ряд химических агентов. Мощным мутагеном является аналог тимина — бромурацил. Механизм его мутагенного действия определяется тем, что водородный атом при азоте гетероцикла фиксирован у него менее прочно, чем у тимина. Иногда этот водородный атом перемещается к кислороду кетогруппы. В такой енольной форме бромурацил может спариваться с гуанином. Таким же механизмом действия обладает аналог пуринового основания — 2-аминопурин, включающийся в ДНК вместо А и комплементирующий как с Т (2 водородные связи), так и с С (1 связь).

Азотистая кислота действует на НК, вызывая замену аминогрупп кетогруппами, превращая одно основание в другое (А в Н, G в X, C в У) и тем самым непосредственно изменяет генетическую информацию [3, 4]. Высокой избирательностью к С обладает гидроксилламин.

Этилтансульфонат взаимодействует с фаговой ДНК, этилируя пуриновое кольцо А и G по азотному атому имидазольного гетероцикла (положение 7), после чего происходит гидролиз гликозидной связи между этилированным основанием и дезоксирибозой, что приводит к утрате этого пуринового основания. При репликации фаговой ДНК, имеющей в одной из своих полинуклеотидных цепей индуциро-

ванную этилированием брешь, в гомологический участок синтезируемой комплементарной реплики может включаться неправильно спаривание, происходит мутация. Акридиновые красители способны теркалировать между пурин-пиримидиновыми парами двойной спирали ДНК, вызывая деформацию ее молекулы, в результате чего происходит включение дополнительных нуклеотидов в реплицирующуюся цепь ДНК (вставка) либо их выпадение (делеция) [5].

При изучении относительных частот мутационных событий наблюдается следующая картина: большинство одиночных нуклеотидных замен обратимо, и частота обратных мутаций, ведущих к восстановлению нормальной последовательности нуклеотидов, та же, что и частота первичных — прямых мутаций. Реверсия мутанта к дикому типу соответствует представлению о мутации, как результату неправильного спаривания оснований, равновероятного как при прямой мутации, так и при обратной.

Как мы отмечали выше, фаг fd реплицируется в клетке-хозяине *E. coli*, давая РФ, служащую затем матрицей для синтеза ДНК фаговых частиц. Однако при репликации выросшего на штамме K fdK в клетке-хозяине штамма В *E. coli*, образующаяся двухцепочечная РФ подпадает под действие бактериальных эндонуклеаз рестрикции, имеющих у штамма В и отсутствующих у штамма K12 и расщепляется ими. Однако около 0,07% таких фагов fdK все же вырастает на клетках штамма В и дает нерестриктивное потомство fdV. Такие фаги с полной эффективностью развиваются как на штамме K12, так и на штамме В. Химический анализ ДНК «плюс»-цепей обоих фагов показал, что у нерестрикцируемого fdV имеются 2 лишних, по сравнению с fdK, остатка 6-метиламинопурина (модификация А). Система рестрикции — модификации штамма В специфически метилирует 2 адениннуклеотида, тем самым делая ДНК нечувствительной к действию рестриктазы. Аналогичным образом две мутации в критических точках ДНК fdK также делают ее резистентной к рестриктазе [6].

Таким образом, мутации могут возникать как спонтанно, так и индуцироваться некоторыми упомянутыми химическими мутагенами. Однако как спонтанные, так и индуцированные мутации носят статистический характер распределения относительных частот и их мишенью может оказаться любая пара оснований полинуклеотидной цепи, мутация «слепа». Большинство этих мутагенов мы и использовали в нашей работе для внесения направленных изменений в ДНК fd и M13, но не смогли получить определенных результатов. Это побудило нас воспользоваться принципиально иным способом индуцирования мутации — направленным мутагенезом, который позволяет провести произвольного характера изменение последовательности нуклеотидов (транзицию, трансверсию, вставку, делецию) в любой желаемой точке ДНК. В основе этого метода лежит образование несовершенного дуплекса ДНК с синтетическим дезоксирибонуклеотидом заданного строения. Обычно такой дуплекс содержит одну некомплементарную пару оснований. Матричной элонгацией олигонуклеотида с помощью ДНК-полимеразы III и смеси дезоксирибонуклеозид-5'-фосфатов и замыканием кольца под действием ДНК-лигазы образуются двухцепочечная ДНК с соответствующим дефектом двойной спирали. В результате репликации такой ДНК одна из цепей служит источником двухцепочечной ДНК дикого типа, тогда как вторая цепь, включающая олигонуклеотидную затравку-праймер, приводит к мутантной двухцепочечной ДНК, где положение и характер точечной мутации определяются соответствующим звеном в исходном олигонуклеотиде.

Мы предприняли синтез тетрадекадезоксирибонуклеотида GACCCCCAGGGATT, комплементарного (за исключением 10-го звена) участку одноцепочечной ДНК бактериофагов fd и M13, расположенному в конце гена VII, перед началом транскрипции самой короткой иРНК, кодирующей

основной белок оболочки. С помощью этого олигонуклеотида предполагается осуществить трансверсию G→C в положении 1191 фаговой ДНК (нумерация ДНК M13) и в результате создать в соответствующем месте участок CСТGG, который в составе двухцепочечной ДНК узнается и специфически расщепляется эндонуклеазой рестрикции EcoRII. Это сделает возможным встраивание по этому сайту различных фрагментов ДНК, а также вычленение прилегающего участка, содержащего эффективную промоторную область, и его использование для конструирования рекомбинантных молекул ДНК (рис. 2).

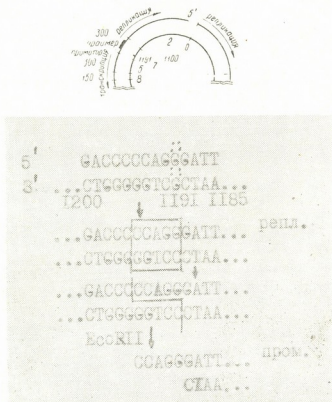


Рис. 2. G→C трансверсия ДНК фагов fd и M13 в положении 1191 синтетическим тетрадекануclidом

Об эффективности промотора (участка связывания РНК-полимеразы для последующей транскрипции иРНК гена VIII) можно судить по тому, что этот капсидный белок (белок оболочки) расходуется в количестве около 3000 копий на один вирион и поэтому синтезируется фаговой частицей в больших количествах. Следовательно, количество копий иРНК, с которой транслируется этот белок, также должно быть велико и, очевидно, иРНК транскрибируется РНК-полимеразой с высокоэффективного промотора.

Синтез 14-членника и предшествующего ему 10-членника осуществили химически, фосфотриэфирным методом, из динуклеотидных блоков, наращивая цепь с 5'-конца [7, 8]. N-ацилнуклеозиды получали действием на нуклеозиды хлористого ацила с последующим частичным щелочным гидролизом, 5'-гидроксил защищали диметокситригильной группой. Полностью защищенные нуклеозид-3'-фосфаты получали, обрабатывая 5', N-защищенный нуклеотид (o-хлорфенил)

фосфобистриазолидом и затем — этиленциангидрином. Межнуклеотидную конденсацию проводили при соотношении фосфатного и гидроксильного компонентов 1,5:1. Снятие защит с синтезированных дека- и тетрадекамера осуществили концентрированным аммиаком и уксусной кислотой, забуференной пиридином. Выделение осуществили ионообменной хроматографией на целлюлозе ДЕАЕ-23 и ДЕАЕ-32. Строение продуктов доказано методом нуклеотидных карт, приведенных на рис. 3.

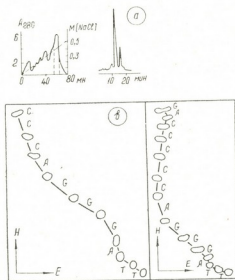


Рис. 3. Нуклеотидные карты, полученные в результате двухмерного разделения продуктов частичного гидролиза фосфодиэстеразой змеиного яда ^{32}P — меченых олигонуклеотидов: ^{32}P GACCCAGGGATT (а) и ^{32}P CCCAGGGATT (б). Направление Е — электрофорез на ацетилцеллюлозе в пиридин-ацетатном буфере (рН 3,5), направление Н — гомохроматография в гомосмеси VI

Была предпринята попытка получения несовершенных двухцепочечных дуплексов синтезированных олигонуклеотидов с ДНК фагов fd и M13. Оказалось, что 10-членник вообще не образует дуплекс, по-видимому, из-за недостаточного количества пар комплементарных оснований, тогда как 14-членник образует такой дуплекс, вышеизложенные преобразования которого приводят к структуре, способной рестрицироваться эндонуклеазой рестрикции EcoRII, а поскольку действию рестриктазы подвергается двухцепочечная (но не одноцепочечная) ДНК, это неопровержимо свидетельствует о том, что полученный 14-членник комплементарен участку фаговой ДНК и выполняет возложенную на него молекулярно-биологическую задачу.



**GACCCCCAGGGATT ბატრადეკადეოქსირიბონუკლეოტიდის
სინთეზი fd და M13 ბაქტერიოფაგების მიმართული
მუტაგენეზისათვის**

რ ე ზ ი უ მ ე

ფოსფოსამეთერეული მეთოდით სინთეზირებულია ტეტრადეკადეოქსირიბონუკლეოტიდი GACCCCCAGGGATT და მისი წინამორბედი დეკანუკლეოტიდი CCCAGGGATT, რომლებიც კომპლემენტალურია (ერთი რგოლის გამოკლებით) fd და M13 ფაგური დნმ-ის VII გენის ბოლოს განლაგებული მონაკვეთისა (გარსის ცილის მაკოდირებელი ყველაზე მოკლე რნმ-ის ტრანსკრიფციის წინ) და ქმნიან მასთან არასრულყოფილ დუბლექსს. სინთეზური ოლიგონუკლეოტიდების აღნაგობა დამტკიცებულია ნუკლეოტიდური რუქების დახმარებით.

შესწავლილია fd და M13 ფაგების დნმ-ზე მუტაციის მაინდუცირებელი სხვადასხვა აგენტების მოქმედება.

ნაჩვენებია, რომ მიმართული მუტაგენეზის მეთოდი იძლევა შესაძლებლობას მოეახდინოთ ფაგურ დნმ-ში წინასწარ განსაზღვრული ზასაათის მიზანდასახული წერტილოვანი მუტაცია.

მდგომარეობა 1191-ში (M13 ფაგის ნუმერაცია) სინთეზური ტეტრადეკანუკლეოტიდის საშუალებით ჩატარებულია ტრანსვერსია G→C, რომლის შედეგად მიღებულია მონაკვეთი CCTGG, რომელიც ორჯაჭვიანი დნმ-ის შემადგენლობაში სპეციფიურად იცნობა და რესტრიცირდება რესტრიქციის ენდონუკლეაზით EcoRII-ით.

მიღებულ EcoRII საიტში შესაძლებელია ჩაერთოთ დნმ-ის სხვადასხვა ფრაგმენტები და აგრეთვე გამოვიყენოთ ეფექტური პრომოტორული უბნის შემცველი მეზობელი მონაკვეთი და გამოვიყენოთ დნმ-ის რეკონზინანტული მოლეკულების კონსტრუირებისთვის.

M. O. TAKTAKISHVILI, Yu. A. BERLIN

**SYNTHESIS OF TETRADECADEOXYRIBONUCLEOTIDE AS A PRIMER
FOR THE DIRECTED MUTATION OF THE BACTERIOPHAGES
fd AND M13**

S u m m a r y

Decadeoxyribonucleotide CCCAGGGATT and tetradecadeoxyribonucleotide GACCCCCAGGGATT have been chemically synthesized by phosphotriester method and their structures were corroborated by finger-printing technique. Those oligonucleotides are complementary (except for one nucleotide) to the related phage fd and M13 segment, located at the termini of the gene VII, preceding the transcription of the shortest mRNA, coding the basic phage capsule protein. The influence of different mutagens on phage fd and M13 DNA has been studied. It was shown, that method of direct mutation makes it possible to carry out certain directed mutation.

By means of synthetical oligonucleotides G→C transversion was carried out in nucleotide 1191 phage DNA (M13 phage numbering), which caused sequence, comprising segment CCTGG. This nucleotide sequence in double-stranded DNA is specifically recognised and cleaved by restriction endonucleous EcoRII.

It is possible to introduce (insert) DNA fragments in obtained EcoRI site and excise the adjacent segment, containing highly effective promoter, to construct recombinant DNAs.



ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Fidenian H. M., Ray D. S. J. Mol. Biol., 1974, 83, 63.
 2. Wickner W., Schekman R., Geider K., Kornberg A. Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1973, 70, 1974.
 3. Frees E., J. Mol. Biol., 1959, 1, 87.
 4. Hayes H. The Genetics of Bacteria and Viruses, Blackwell, Oxford, 1964, 278.
 5. Lerman L. S. Proc. Nat. Acad. Sci., USA, 1963, 49, 94.
 6. Arber W. Nucl. Acid Res., 1974, 14, 1.
 7. Берлин Ю. А., Каюшин А. Л., Тактакишвили М. О., Лебеденко Е. Н., Коробко В. Г., Чувпило С. А., Колосов М. Н. Биоорганическая химия, 1980, 6, 1026.
 8. Берлин Ю. А., Тактакишвили М. О., Колосов М. Н., Заалишвили М. М. Биоорганическая химия, 1981, 7, 710.
-

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 536.63+549.76

А. А. НАДИРАДZE

НОВЫЙ МЕТОД РАСЧЕТА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ТЕПЛОЕМКОСТЕЙ ВОЛЬФРАМАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Перспективность применения вольфраматов редкоземельных элементов в таких областях современной техники, как лазерная, полупроводниковая, атомная, высокотемпературная электроника и др. вызвала повышенный интерес к ним. Расширение областей применения этих соединений во многом зависит от степени изучения их физико-химических и в том числе термодинамических характеристик.

В последние годы проводятся систематические экспериментальные исследования с целью накопления надежных данных по термодинамическим функциям вольфраматов редкоземельных элементов. Полученные к настоящему времени экспериментальные результаты по их энтальпиям, теплоемкостям, энтропиям и энергиям Гиббса проанализированы и обобщены в монографии [1]. Однако экспериментальное определение термодинамических констант этих соединений требует наличия прецизионных установок и связано с длительной затратой высококвалифицированного труда. Поэтому трудно предположить, что каждая термодинамическая функция вольфраматов редкоземельных элементов, имеющая теоретический или практический интерес, будет исследована экспериментально. В связи с этим, определенный интерес представляет изыскание расчетных методов определения приближенных значений термодинамических характеристик указанных соединений.

Настоящая работа посвящена вопросу расчета важной термодинамической функции — высокотемпературной ($T > 298 \text{ K}$) теплоемкости (C_p) вольфраматов редкоземельных элементов.

В основу существующих в литературе [2—9] приближенных методов расчета функций $C_p = f(T)$ твердых веществ при высоких температурах лежат различные аппроксимации и исходные данные. Эти методы в принципе пригодны для достоверного прогнозирования значений высокотемпературных теплоемкостей вольфраматов редкоземельных элементов, однако при этом необходимо располагать данными по стандартной теплоемкости, температурам Дебая или температурам плавления рассматриваемых соединений. Так как подобные данные для большинства редкоземельных элементов в литературе отсутствуют, то расчет функций $C_p = f(T)$ этих соединений указанными методами [2—9] не осуществим.

В настоящей работе предлагается новый метод расчета высокотемпературных теплоемкостей вольфраматов редкоземельных элементов, использование которого базируется лишь на аналогичных данных редкоземельного оксида-компонента рассматриваемого вольфрамата. При этом необходимо отметить, что установление закономерностей, охватывающих обширный круг веществ, не всегда оправдано. В ряде случаев, если рассматривать группу веществ, близких по составу и

строению, то представляется возможность с высокой степенью точности оценивать недостающие значения термодинамической константы [10].

Предложенный в настоящей работе метод расчета высокотемпературных теплоемкостей вольфраматов редкоземельных элементов базируется на имеющемся к настоящему времени ограниченном экспериментальном материале по функциям $C_p = f(T)$ указанных соединений.

Введем безразмерный параметр Z , определяемый из соотношения

$$Z = C_{pB}^{at} / C_{pOK}^{at} \quad (1)$$

где C_{pB}^{at} — атомная теплоемкость редкоземельного вольфрамата ($C_{pB}^{at} = C_{pB} / n_B$, здесь C_{pB} — молярная теплоемкость вольфрамата, а n_B — число атомов в вольфрамате); C_{pOK}^{at} — атомная теплоемкость оксида-компонента ($C_{pOK}^{at} = C_{pOK} / n_{OK}$, здесь C_{pOK} — молярная теплоемкость редкоземельного оксида, а n_{OK} — число атомов в молекуле этого оксида).

На основании экспериментальных значений функций C_{pOK} и C_{pB}

Т а б л и ц а 1

Значения параметра Z при 298, 1000 и 1500 К для исследуемых вольфраматов РЗЭ

Вольфрамат	Z_{298}	Z_{1000}	Z_{1500}	Вольфрамат	Z_{298}	Z_{1000}	Z_{1500}
$Sc_2(WO_4)_3$	0,97	0,94	0,90	Eu_6WO_{12}	0,94	1,02	1,03
Y_6WO_{12}	0,95	0,00	1,02	Gd_6WO_{12}	1,03	1,04	0,96
$Y_{10}W_2O_{21}$	0,85	1,00	0,96	Dy_6WO_{12}	0,97	1,03	1,01
$Y_{14}W_4O_{32}$	0,90	0,99	0,99	$Dy_{10}W_2O_{21}$	0,98	1,00	0,98
Y_2WO_6	0,90	0,97	0,97	$Dy_{14}W_4O_{32}$	0,96	0,99	0,98
$Y_2(WO_4)_3$	0,84	0,95	0,94	Dy_2WO_6	0,87	1,00	0,97
$La_{10}W_2O_{21}$	0,88	0,99	—	Ho_6WO_{12}	0,99	1,03	1,04
La_2WO_6	0,95	0,99	1,04	$Ho_{10}W_2O_{21}$	0,88	1,06	1,05
$La_2(WO_4)_3$	0,85	1,02	—	$Ho_{14}W_4O_{32}$	0,96	1,03	1,01
Nd_6WO_{12}	0,94	1,04	—	Ho_2WO_6	0,81	1,07	1,06
Sm_6WO_{12}	0,92	1,02	1,03	Tm_6WO_{12}	0,92	0,96	0,91
$Sm_{14}W_4O_{32}$	0,84	1,02	1,02	Yb_6WO_{12}	0,98	1,02	1,01
Sm_2WO_6	0,80	0,98	0,95	Lu_6WO_{12}	0,96	1,01	0,9
$Sm_2W_2O_9$	0,80	0,93	0,92				
$Sm_2(WO_4)_3$	0,83	0,92	—	Z	0,91	1,00	0,99

рассчитаны величины параметра Z в интервале температур 298—1500 К для ряда вольфраматов редкоземельных элементов. При этом соединения, имеющие фазовые переходы в интервале температур от 298 К до температуры плавления, не рассматривались. На основании полученных результатов установлено, что значение параметра Z для исследованных вольфраматов редкоземельных элементов колеблется в незначительных пределах; если рассмотреть величины Z при одной и той же температуре, то можно сузить интервал колебаний. Это подтверждается данными табл. 1, в которой приведены значения параметра Z для исследуемых соединений при 298, 1000 и 1500 К. Если использовать средние величины параметра Z из табл. 1, то представля-

ются возможным неизвестные значения теплоемкостей вольфраматов редкоземельных элементов при вышеуказанных температурах рассчитать из соотношений.

$$(C_{pB}^{at})_{298} = 0,91 (C_{pOK}^{at})_{298} \quad (2)$$

$$(C_{pB}^{at})_{1000} = (C_{pOK}^{at})_{1000} \quad (3)$$

$$(C_{pB}^{at})_{1500} = 0,99 (C_{pOK}^{at})_{1500} \quad (4)$$

Рассчитанные из (2)–(4) величины C_{pB}^{at} далее можно использовать для определения значений коэффициентов a , b_c и c эмпирического уравнения Майера-Келли [11]:

$$C_{pB}^{at} = a^{at} + b_c^{at} \cdot T - c^{at} \cdot T^{-2} \quad (5)$$

При температурах $T \geq 1000$ К членом $c \cdot T^{-2}$ в выражении (5) можно пренебречь; следовательно искомое значение коэффициента b_c^{at} легко определить из соотношения

$$b_c^{at} = 2[(C_{pB}^{at})_{1500} - (C_{pB}^{at})_{1000}] \cdot 10^{-3} \quad (6)$$

Таблица 2

Значения максимальных (Δ_m) и средних ($\bar{\Delta}$) относительных расхождений между расчетными и экспериментальными величинами C_p вольфраматов РЗЭ

Вольфрамат	$\Delta_m, \%$	$\bar{\Delta}, \%$	Вольфрамат	$\Delta_m, \%$	$\bar{\Delta}, \%$
$Sc_2(WO_4)_3$	+11,2	$\pm 6,1$	$Sm_2(WO_4)_3$	+ 9,7	+ 9,1
Y_6WO_{12}	- 1,3	$\pm 0,8$	Eu_6WO_{12}	- 3,0	- 2,6
$Y_{10}W_2O_{21}$	+ 7,5	$\pm 2,2$	Gd_6WO_{12}	-12,0	$\pm 5,8$
$Y_{14}W_4O_{33}$	+ 1,5	+ 1,0	Dy_6WO_{12}	- 6,5	- 3,7
Y_2WO_6	+ 3,3	+ 2,6	$Dy_{10}W_2O_{21}$	- 7,4	$\pm 2,1$
$Y_2(WO_4)_3$	+ 5,3	$\pm 4,5$	$Dy_{14}W_4O_{33}$	- 5,0	$\pm 1,5$
$La_{10}W_2O_{21}$	+ 2,9	+ 1,0	Dy_2WO_6	+ 4,2	$\pm 1,3$
La_2WO_6	- 4,4	$\pm 1,7$	Ho_6WO_{12}	- 7,5	- 3,9
$La_2(WO_4)_3$	+ 7,3	$\pm 3,8$	$Ho_{10}W_2O_{21}$	- 6,3	$\pm 5,0$
Nd_6WO_{12}	- 9,6	$\pm 5,1$	$Ho_{14}W_4O_{33}$	- 5,8	$\pm 3,2$
Sm_6WO_{12}	- 2,7	- 1,8	Ho_2WO_6	+12,7	$\pm 6,0$
$Sm_{14}W_4O_{33}$	+ 7,9	$\pm 2,1$	Tm_6WO_{12}	+ 9,9	$\pm 3,9$
Sm_2WO_6	+13,3	+ 7,5	Yb_6WO_{12}	- 7,3	- 1,6
$Sm_2W_2O_9$	+13,2	+ 3,4	Lu_6WO_{12}	- 5,1	$\pm 2,5$

Если записать уравнение (5) при 298 К и 1000 К и решить эту систему относительно c^{at} получим

$$c^{at} = 0,975 \cdot 10^3 \cdot (C_{pB}^{at})_{1000} - (C_{pB}^{at})_{298} - b_c^{at} \cdot 702 \quad (7)$$

Далее определяем значение коэффициента a^{at} из выражения

$$a^{at} = (C_{pB}^{at})_{298} - b_c^{at} \cdot 298 + c^{at} \cdot 298 \quad (8)$$

Температурная зависимость молярных величин теплоемкостей рассмотренных вольфраматов выражается уравнением

$$C_{pB} = p_B (a^{at} + b_c^{at} \cdot T - c^{at} \cdot T^{-2}) \quad (9)$$

Результаты апробации предложенной методики даны в табл. 2, в которой под $\bar{\Delta}$ и Δ_m соответственно подразумеваются средние и мак-



симальные относительные расхождения между расчетными и экспериментальными величинами C_p изученных соединений. Как видно из этой таблицы, значение величины $\bar{\Delta}$ колеблется в пределах $\pm 3-6\%$, а величины Δ_m — не превышают 15% .

Таким образом, описанная выше новая методика позволяет на основании данных $C_p(T)$ редкоземельных оксидов расчетным путем определять неизвестные значения высокотемпературных теплоемкостей еще не изученных вольфрамов редкоземельных элементов с удовлетворительной для практических целей точностью.

Институт металлургии
им. 50-летия СССР АН ГССР

Поступило 23.05.1984

ა. ნადირაძე

იზვიათმიწა ელემენტების ვოლფრამატების სითბოტევადობების
გათვლის ახალი მეთოდი

რეზიუმე

დამუშავებულია იზვიათმიწა ელემენტების მაღალტემპერატურული სითბოტევადობების გათვლის ახალი მეთოდი. შემოტანილია უგანზომილებო პარამეტრი Z , რომელიც საშუალებას იძლევა პრაქტიკული მიზნებისათვის დამაკმაყოფილებელი სიზუსტით განვსაზღვროთ ვოლფრამატის C_p უცნობი მნიშვნელობები ოქსიდ-კომპონენტების სითბოტევადობების მონაცემების საფუძველზე. C_p გაანგარიშებულ მნიშვნელობათა ექსპერიმენტალური მონაცემების საშუალო გადახრების სიდიდე იცვლება $\pm 3-6\%$ ფარგლებში, ხოლო მაქსიმალური გადახრა შეადგენს 15% .

A. A. NADIRADZE

THE NEW METHOD OF CALCULATION OF HIGH-TEMPERATURE
HEAT CAPACITIES OF TUNGSTATES OF RARE-EARTH
ELEMENTS

Summary

The new method of calculation of high-temperature heat-capacities of the tungstates of rare-earth elements has been proposed. The dimensionless parameter Z has been admitted which allowed to determine the unknown values of C_p tungstate only by the data of heat-capacity of rare-earth oxide component with the satisfying accuracy for practical purposes. Average deviation of calculated C_p vary from experimental ones in the range $\pm 3-6\%$ and the maximum makes 15 percent.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Гвелеснани Г. Г., Цагарейшвили Д. Ш., Надирадзе А. А. Термодинамика кислородных соединений редкоземельных металлов при высоких температурах, Тбилиси: Мецниереба, 1983, 240 с.
2. Ландия Н. А. Расчет высокотемпературных теплоемкостей твердых неорганических веществ по стандартной энтропии, Тбилиси: АН ГССР, 1962.



3. Цагарейшвили Д. Ш., Гвелесиани Г. Г. Сообщения АН ГССР, 1965, 37, № 3, с. 581.
 4. Иванова Л. И. Журнал физ. химии, 1961, 35, с. 2120.
 5. Иванова Л. И. Изв. вузов, Цветная металлургия, 1964, 4, с. 45.
 6. Цагарейшвили Д. Ш. Методы расчета термических и упругих свойств кристаллических неорганических веществ, Тбилиси: Мецниереба, 1977, 264 с.
 7. Kubaschewski O., Unal H. High Temp. — High Pressure, 1977, 9, № 3, 361.
 8. Омиадзе И. С., Надирадзе А. А., Цагарейшвили Д. Ш., Известия АН ГССР, сер. химическая, 1979, 5, № 3, с. 254.
 9. Абашидзе Т. Д., Цагарейшвили Д. Ш. Известия АН ГССР, сер. химическая, 1982, 8, № 1, с. 39.
 10. Киреев В. А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций, М.: Химия, 1970, 535 с.
 11. Maier G. Kelley K. K., J. Amer. Chem. Soc., 1932, 52, p. 3243.
-



УДК 666.112

И. Г. БЕРДЗЕНИШВИЛИ, А. В. САРУХАНИШВИЛИ, Т. П. ДГЕБУАДЗЕ,
Д. А. ДАУШВИЛИ

ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ



Диоксид циркония широко используется в стекольной промышленности. Его вводят в стекла, глазурь, стеклокристаллические материалы и эмали для достижения различных целей — повышения химической устойчивости, содействия процессу тонкозернистой кристаллизации, придания стеклу специфических свойств [1, 2]. Авторами работ [3—7] установлена зависимость структурной роли диоксида циркония от состава исходного стекла и количества его в стеклах.

Предполагается, что при малых содержаниях диоксида циркония, он может выступать в роли стеклообразователя [3—7], изменяя координацию от $[\text{ZrO}_8]$ до $[\text{ZrO}_6]$. Увеличение же содержания ZrO_2 приводит к изменению его структурной роли — он становится модификатором и разрушает структуру сетки стекла [3—7].

Авторы [3] пришли к мнению о двух тенденциях в характере влияния ZrO_2 на кристаллизацию стекол систем $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ($\text{Li}_2\text{O}+\text{MgO}$) — $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. В литиевосиликатном стекле при всех допустимых концентрациях ZrO_2 содействует стабилизации структуры стекла так же, как и в алюмосиликатных при малых добавках ZrO_2 (до 2 мол. %); в остальных случаях диоксид циркония оказывает нуклеирующее действие.

Целью настоящего исследования было выяснение роли диоксида циркония в сложных марганцевоборосиликатных стеклах для синтеза легкоплавких химически стойких стеклоэмалевых покрытий.

Стекла системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{MnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{ZrO}_2$ исследовались авторами [8]. Установлено, что область стеклообразования прилегает к сторонам диаграммы $\text{MnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ и $\text{MnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$; и охватывает составы со следующим содержанием компонентов (мол. %) 0—25 Na_2O , 0—50 MnO , 0—50 B_2O_3 , 0—75 SiO_2 и 0—15 ZrO_2 , за исключением макрорасплаивающихся стекол, содержащих от 25 до 35 мол. % $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ и составов, содержащих 30 мол. % $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ и до 25 мол. % $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$.

Для изучения процессов стеклообразования нами использовались дериватография (квазидериватограф Q-1500Д), рентгенофазовый анализ (ДРОН-2), ИК-спектроскопия (Specord 75UR), электронная микроскопия (ЭМВ-100Л).

Варка стекол производилась при температурах 1250—1350° в лабораторной электрической силитовой печи. Продолжительность выдержки стекол в печи при температуре варки составляла 60—90 мин. В качестве сырьевых материалов использовались карбонаты марганца, натрия (хч), борная кислота (хч), циркон и кварцевый песок.

В качестве объекта исследования были взяты стекла разреза $x(\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2) \cdot (50 - x)(\text{MnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3) \cdot 50(\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2)$.

Дериватографическое исследование шихт стекол этой серии показало однотипность реакций, протекающих при нагревании. Поэтому на рис. 1 приведены термограммы шихт стекол, содержащих 5 и



12,5 мол. % Na_2O . Они характеризуются аналогичными термоэффектами в области 90—200°. Эндозффекты, наблюдаемые в этой области относятся к борной составляющей. Они находятся в соответствии с работами [9, 10]. Различие в термограммах начинается с 200°. Шихта стекла с малым содержанием Na_2O (5 мол. %) дает пологое увеличение термограммы с ростом температуры до эндотермического эффекта с центром тяжести у 530° (рис. 1,а), связанного с диссоциацией MnCO_3 , идущей в две стадии: образование оксикарбоната и полное разложение с последующим окислением марганца до Mn_2O_3 или Mn_3O_4 (эндозффект при 580° и экзозффект при 620°) [11—13]. Дальнейшее повышение температуры приводит, по-видимому, к разложению Na_2CO_3 (эффект при 770°) [9].

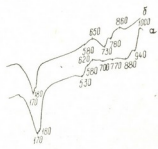


Рис 1. Термограммы шихт стекол состава (мол. %): а) 10 ($\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$) · 70 ($\text{MnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$) · 20 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$) б) 10 ($\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$) · 40 ($\text{MnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$) · 50 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$)

Отмеченные термоэффекты следует объяснить, на наш взгляд, следующим образом. Пологость области от 200 до 500° следует отнести к вполне возможным протекающим твердофазным реакциям с образованием $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{CO}_3)_2$. Это соединение легко входит в реакции с SiO_2 и образует силикаты. По данным различных авторов [1, 9] интенсивность протекания твердофазной реакции наблюдается в температурной области 300—700°, однако CO_2 , выделяющийся в результате диссоциации MnCO_3 , может тормозить эту реакцию. По-видимому, этим и малым содержанием в шихте Na_2CO_3 следует объяснить заторможенность твердофазных реакций. Тогда эндозффект при 700° следует отнести к выделению CO_2 в результате либо разложения двойной соли, либо интенсивного протекания твердофазной реакции, а эндозффекты при 880 и 940° следует отнести к образованию стекловидной фазы в результате плавления отдельных, ранее образованных соединений. Правомерность такого подхода к наблюдаемым явлениям подтверждает термограмма шихты стекла (рис. 1,б), содержащего большее количество Na_2CO_3 и меньшее MnCO_3 , и дифрактограммы смесей, заснятых при температурах вблизи термоэффектов (рис. 2).

Термограмма шихты стекла, содержащего 12,5 мол. % Na_2O и 15 мол. % MnO , показывает удлинение пологого участка и смещение диссоциации MnCO_3 и Na_2CO_3 в сторону высоких температур. Это вызвано более интенсивным протеканием твердофазных реакций с выделением большого количества CO_2 (на это указывает и кривая ТГ), что тормозит разложение MnCO_3 , а затем и Na_2CO_3 . Своеобразное воздействие оказывает CO_2 и на процесс разложения MnCO_3 . В этой шихте нет двухстадийного разложения. Идет разложение по схеме, предложенной в [14], а выделяющийся в дальнейшем CO_2 (разложение карбонатов натрия и двойной соли) приводит к окислению марганца до формы Mn_2O_3 .

Дифрактограмма этой смеси (рис. 2) подтверждает вышеизложенное. В продукте нагрева смеси при 600° (рис. 2,а) основными фазами являются кремнезем, циркон, MnCO_3 , MnO и силикат типа роднита.

В продукте нагрева при 800° (рис. 2,б), как и следовало ожидать, исчезают линии d_{hkl} соответствующие MnCO_3 , уменьшается интенсивность остальных, а повышение температуры нагрева до 1000°



(рис. 2, в) приводит к полному исчезновению всех ранее образованных соединений кроме исходных циркона и кремнезема.

Дифрактограммы показывают, что $ZrSiO_4$ и SiO_2 участвуют в твердофазных реакциях, однако основные их количества растворяются в образованном расплаве. Вышеизложенное подтверждается и кристаллооптическим анализом.

Смеси выше 1200° являются рентгеноаморфными.

ИК-спектроскопическое исследование стекол указанной серии позволяет судить о процессах, протекающих

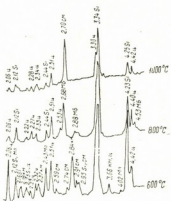


Рис. 2. Дифрактограммы продуктов кристаллизации шихты стекла состава $10(ZrO_2 \cdot SiO_2) \cdot 40(MnO \cdot B_2O_3) \cdot 50(Na_2O \cdot 3SiO_2)$

Обозначения:

Si — SiO_2	КМ — $MnCO_3$
Ц — $ZrSiO_4$	СМ — $Mn_3Si_2O_9$
Мп — MnO	МБ — $Mn(BO_2)_2$

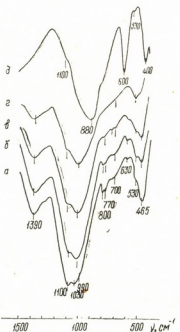


Рис. 3. Инфракрасные спектры поглощения (мол. %):

- а) стекла $50(MnO \cdot B_2O_3) \cdot 50(Na_2O \cdot 3SiO_2)$
- б) стекла $10(ZrO_2 \cdot SiO_2) \cdot 40(MnO \cdot B_2O_3) \cdot 50(Na_2O \cdot 3SiO_2)$
- в) стекла $20(ZrO_2 \cdot SiO_2) \cdot 30(MnO \cdot B_2O_3) \cdot 50(Na_2O \cdot 3SiO_2)$
- г) стекла $30(ZrO_2 \cdot SiO_2) \cdot 20(MnO \cdot B_2O_3) \cdot 50(Na_2O \cdot 3SiO_2)$
- д) циркона $ZrO_2 \cdot SiO_2$

щих в расплавах, тах как формирование структуры стекла является следствием этих процессов (рис. 3).

Сравнение спектров силикатов с различным состоянием сложных кремнекислородных анионов, в том числе спектра циркона (рис. 3, д), со спектром стекла состава $50(MnO \cdot B_2O_3) \cdot 50(Na_2O \cdot 3SiO_2)$ (рис. 3, а), приводит к заключению о преобладании в этих стеклах структурных группировок типа циклических силикатов (циклы $[Si_3O_9]$, $[Si_4O_{12}]$, $[Si_6O_{18}]$). Если бы в стекле образовывались силикатные группировки с островной структурой, то спектр характеризовался бы основными полосами поглощения в области $1000-800\text{ см}^{-1}$.

Нет в стеклах группировок типа цепочечных силикатов — на спектрах нет характерных, по крайней мере, пяти полос поглощения в области $1100-860\text{ см}^{-1}$ [15].

Полосы поглощения у 1390 и 700 см^{-1} фиксируют наличие в стеклах конденсированных групп $[BO_3]$, а полоса у 1100 см^{-1} , по-видимому, соответствует тетраэдрическому бору [15, 16]. Полосы поглощения у 465 и 600 см^{-1} могут быть приписаны колебаниям связей $Mn \dots O$ и $Na \dots O$.



Спектр поглощения стекла состава $50(\text{MnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3) \cdot 50(\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2)$ имеет полосы поглощения с максимумами у 1030, 990, 890, 770 и 530 см^{-1} , которые следовало бы отнести к колебаниям связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, $\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ и $\text{Si}-\text{O}$ в циклических сложных анионах и колебаниям тетраэдра $[\text{SiO}_4]$ [15].

Однако введение в стекло исходного состава 10 мол. % ZrSiO_4 за счет уменьшения содержания $\text{MnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ приводит, наряду с иными изменениями характера спектра, к уменьшению интенсивности полос у 800 и 770 см^{-1} (рис. 3, б), что не позволяет отнести их полностью к вышеуказанным колебаниям. В этой связи следует, на наш взгляд, вспомнить проявление изменения координации атома железа [15]. В спектре гранатов, содержащих $[\text{FeO}_6]$, колебания $\text{Fe} \dots \text{O}$ приписаны низкие частоты в области $300-400 \text{ см}^{-1}$, тогда как наличие тетраэдрического атома железа повышает частоты до $550-650 \text{ см}^{-1}$ и до 700 см^{-1} , если имеется система конденсированных железосодержащих тетраэдров.

Исходя из этого, не является лишним предположить нахождение марганца в двух координационных состояниях — $[\text{MnO}_6]$ и $[\text{MnO}_4]$, и если принять во внимание работы [13, 17], то в стекле должно быть сочетание Mn^{2+} и Mn^{4+} в пропорциях $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}=1$ либо 2.

Следовательно, уменьшение общего содержания MnO должно приводить к уменьшению интенсивности полос поглощения у 800 и 770 см^{-1} , что и наблюдается на спектрах. Вследствие уменьшения содержания B_2O_3 и MnO уменьшаются интенсивности полос поглощения у 1100 см^{-1} , 1390 см^{-1} и 465 см^{-1} .

Дальнейшее увеличение количества циркона приводит к еще большему уменьшению интенсивностей полос поглощения, соответствующих $[\text{BO}_3]$ и $[\text{BO}_4]$, а дуплет в районе $820-750 \text{ см}^{-1}$ вовсе исчезает (рис. 3в, 3г), что указывает на отсутствие локализованных участков, образованных разновалентными ионами марганца. Следует обратить внимание и на то обстоятельство, что высоковалентный марганец может встраиваться и в основную сетку стекла, представляющую собой пространственную вязь, образованную кремнекислородными тетраэдрами с участием $[\text{BO}_3]$ и $[\text{BO}_4]$.

Исходя из вышеизложенного, при кристаллизации стекол в присутствии локализованных марганцевых группировок следует ожидать выделение их из-за наличия поверхностей раздела. Дифрактограммы продуктов кристаллизации (рис. 4) обнаруживают в составах $10(\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2) \cdot 40(\text{MnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3) \cdot 50(\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2)$ и $20(\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2) \cdot 30(\text{MnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3) \cdot 50(\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2)$ (в меньшей степени) выделение соединений типа браунита (рис. 4 а, б), что хорошо согласуется с вышеизложенными сведениями. При кристаллизации же стекол, содержащих 30 мол. % ZrSiO_4 , выделяется бадделит

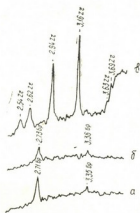


Рис. 4. Дифрактограммы продуктов кристаллизации стекол состава:
 а) $10(\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2) \cdot 40(\text{MnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3) \cdot 50(\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2)$
 б) $20(\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2) \cdot 30(\text{MnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3) \cdot 50(\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2)$
 в) $20(\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2) \cdot 30(\text{MnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3) \cdot 50(\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2)$

Обозначения:

Бр—браунит $3\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnSiO}_3$

Зр—бадделит ZrO_2

(рис. 4 в).

Следует дополнить, что в ИК-спектрах не обнаружены полосы поглощения, свидетельствующие о вхождении циркония в сетку стекла.



Выделение соединений типа браунита является следствием избыточности количества разнородных стеклообразователей по сравнению с модификаторами. Именно это обстоятельство и приводит к образованию обособленных групп, склонных к выделению при термообработке.

Следовательно, при содержаниях диоксида циркония до 10—11 мол. % структура стекла должна быть неоднородной, что подтверждается электронно-микроскопическим исследованием.

Грузинский политехнический институт им. В. И. Ленина

Поступило 06.02.1984

ი. ბერძენიშვილი, ა. სარუხანიშვილი, თ. დგებუაძე, დ. დაუშვილი

$ZrO_2 \cdot SiO_2 - MnO \cdot B_2O_3 - Na_2O \cdot 3SiO_2$ სისტემის მინების გამოკვლევა

რეზიუმე

ნაშრომში განხილულია $ZrO_2 \cdot SiO_2 - MnO \cdot B_2O_3 - Na_2O \cdot 3SiO_2$ სისტემის მინების აღნაგობის საკითხები.

შესწავლის კომპლექსური მეთოდის გამოყენებით, რომელიც შეიცავდა თერმოგრაფიულ, რენტგენოფაზურ, ელექტრონომიკროსკოპულ ანალიზებს და ინტრაწითელ სპექტროსკოპიას, დადგინდა, რომ აღნიშნული სისტემის მინების აღნაგობა დამოკიდებულია კაზმის კომპონენტთა თანაფარდობაზე და პირველ რიგში მანგანუმის კარბონატის რაოდენობრივ შემცველობაზე. $MnCO_3$ -ის მცირე რაოდენობისას მიმდინარეობს ამ ნაერთის ერთსაფეხურიანი დაშლა, რაც იძლევა მინის წარმოქმნამდე Mn_2O_3 -ს. კარბონატის რაოდენობის გაზრდისას მისი დაშლა მიმდინარეობს ორ საფეხურად. დაშლის პროდუქტი წარმოადგენს Mn_3O_4 -ს.

მინებში ორივე ნაერთი წარმოდგენილია ოთხ- და ექვსკოორდინირებულ სტრუქტურულ დაჯგუფებებად იმ განსხვავებით, რომ მათი თანაფარდობა სხვადასხვანაირია.

ცირკონის მონაწილეობა მინის წარმოქმნაში შეიძლება შედარებულ იქნას კვარცის ქცევასთან კაზმის გახურებისას, დაბალ ტემპერატურებზე იგი ნაწილობრივად მონაწილეობს მყარფაზა რეაქციებში, ხოლო ძირითადი ნაწილი იხსნება თხევად ფაზაში.

I. G. BERDZENISHVILI, A. V. SARUKHANISHVILI, T. P. DGBUADZE, D. A. DAUSHVILI

THE INVESTIGATION OF $ZrO_2 \cdot SiO_2 - MnO \cdot B_2O_3 - Na_2O \cdot 3SiO_2$ GLASS SYSTEM

Summary

The process of glassformation in $ZrO_2 \cdot SiO_2 - MnO \cdot B_2O_3 - Na_2O \cdot 3SiO_2$ system was investigated.

The inclination of the melts for glassformation was shown dependent on the concentration of zirconium dioxide.

The suppositions were stated about the structural role of zirconium dioxide in the glasses of the investigated system.

It is shown that a small content of manganese carbonate at temperatures, preceding the glassformation, leads to one-stage destruction of this compound, as a result of which Mn_2O_3 is formed. The increase of $MnCO_3$ content changes the character of destruction—it becomes two-stage, what drives to the formation of Mn_3O_4 . Zirconium in the inspected system as well as SiC_2 partially acts in solid-phase reactions, but the main part is solved in liquid phase.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Справочник по производству стекла. Под ред. Китайгородского И. И. и Сильвестровича С. И., Госстройиздат, т. 1, 1963.
2. Эмалирование металлических изделий. Под ред. Варгина В. В. Л.: Машиностроение, 1972, 495.
3. Павлушкин Н. М., Эллери Г. А., Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1975, 11, 10, 1869—1873.
4. Бабосова А. К., Жунина Л. А., Скрипко Г. Г. В сб. Стекло, ситаллы и силикатные материалы, Минск, Высшая школа, 1974, 3, 42—48.
5. Бабосова А. К., Жунина Л. А., Ржевская М. В., Гришина Н. П., Скрипко Г. Г. В сб. Стекло, ситаллы и силикатные материалы, Минск, Высшая школа, 1974, 3, 229—234.
6. Тижовка Ж. С., Тижовка В. В. В сб. Стекло, ситаллы и силикаты. Минск, Высшая школа, 1978, 7, 61—67.
7. Тижовка Ж. С., Тижовка В. В., Хартанович Л. В. В сб. Стекло, ситаллы и силикаты, Минск, Высшая школа, 1980, 9, 29—34.
8. Бердзенишвили И. Г., Чейшвили Т. Ш. Сообщения АН ГССР, 1983, III, 2, 321—323.
9. Безбородов М. А. Синтез и строение силикатных стекол (основы стекловедения), Минск, Наука и техника, 1968, 451.
10. Касек F. C., Morey G. W., Merwin H. E. Am. J. Sci., 1938, 35 A, 143—171.
11. Kulp J. L., Perfett J. N., Mineral Mag., 1948, 36, 643—659.
12. Beek C. W. Amer. mineral, 1950, 35, 955—1002.
13. Саруханишвили А. В. Физика и химия стекла, 1979, 5, 5, 530—536.
14. Цветков А. И., Вальяшихина Е. П., Пилоян Г. О. Дифференциальный анализ карбонатных минералов, М.: Наука, 1964, 143 с.
15. Лазарев А. Н. Колебательные спектры и строение силикатов, Л., Наука, 1968, 348 с.
16. Структура и физико-химические свойства неорганических стекол. Под ред. Власова А. Г. и Флоринской В. А., Л., Наука, 1974, 360 с.
17. Саруханишвили А. В. Физика и химия стекла, 1982, 8, 6, с. 660—665.

ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 621.357.9

Р. И. АГЛАДЗЕ, Н. Т. ГОФМАН, Э. В. КАБЗИНАДЗЕ

ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА НА МОДИФИКАЦИЮ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО МАРГАНЦА

Известны две модификации электролитического марганца. В зависимости от условий электролиза осадок металла представляет только одну из этих модификаций или их смесь. Тетрагональная модификация, осаждаемая из растворов смеси солей марганца и аммония, метастабильна и может существовать после электролиза более или менее длительное время, связываемое обычно с температурой [1, 2]. В итоге тетрагональная модификация переходит в кубическую при комнатной температуре. Стабильная модификация марганца может быть получена прямо на катоде, если в электролит введены небольшие количества добавок, в качестве которых известны соединения элементов VI группы — серы, селена, теллура.

Существует мнение, что электролитическая модификация марганца с 58 атомами в элементарной ячейке может быть отождествлена с α -модификацией — конечной формой марганца при охлаждении из расплавленного состояния. Тетрагональная электролитическая модификация марганца отождествлялась с γ -модификацией марганца, которую Гейлер обнаружила в интервале температур от 1024 до 1191° [1, 2]. Существуют и более поздние данные, свидетельствующие о том, что высокотемпературная γ -модификация является гранцентрированным кубом [1]. Таким образом, тетрагональная модификация, получаемая при электролизе, либо обнаруживается только при весьма высоких температурах, либо вовсе не имеет аналога при получении марганца кристаллизацией из расплава. Стабилизация высокотемпературной γ -модификации до комнатной температуры считается возможной только путем введения в марганец небольших количеств других металлов, например, меди [1—3].

По-видимому, образование нестабильной модификации, или модификации, не найденной при расплавлении марганца, должно быть обусловлено мощным энергетическим фактором, которым в случае электролиза в момент образования может быть поляризация [4]; для стабилизации во времени нужен еще какой-то фактор кинетического порядка, сильно замедляющий установление термодинамического равновесия.

В электрохимии переходных металлов — хрома, никеля, кобальта — существует представление о большой роли атомарного водорода, который, образуясь одновременно с кристаллами металла на катоде, включается в осадок в виде фазы внедрения, давая в ряде случаев гидриды, а также в междоузлиях кристаллитных пространств — в виде так называемого диффузионного водорода [9, 10]. Фазы внедрения и гидриды, как правило, мало стойки. Кристаллические образования, возникающие с их помощью, благодаря снижению работы образования решетки, во времени, особенно при нагреве, переходят в более стабильные модификации [10, 11]. При этом вопрос о причинах «фиксации» метастабильных форм в зависимости от параметров электролиза не перестает привлекать внимание исследователей [12, 13].

Марганец является металлом, при катодном осаждении которого выделяется ощутимое количество водорода, хотя pH_0 даже при сравнительно низком pH_0 всегда высок [14—16]. Согласно существующим воззрениям [17] можно ожидать внедрение части водорода в металл. Та доля включаемого водорода, которая могла бы участвовать в построении решетки марганца, зависит, по-видимому, от силы связи Мп-Н, от возможности образования гидридов и от наличия в металле других веществ, которые могли бы более прочно, чем марганец, связать водород, препятствуя образованию фаз Мп-Н (например, сера, селен, теллур). При этом следует учесть, что марганец, как и хром, относится к эндотермическим окклюдерам водорода, образующим весьма нестабильные твердые растворы с водородом или гидриды [27].

Ниже приводятся экспериментальные данные, полученные при изучении процесса электролитического осаждения марганца и самих осадков марганца. Эти данные могут представлять интерес для суждения об условиях образования двух модификаций этого металла.

Катодное осаждение марганца проводилось из растворов смеси $MnSO_4$ и $(NH_4)_2SO_4$, доведенных до высокой степени чистоты обычными способами, включая форэлектролиз [18, 19]. В качестве микродобавки для получения кубической модификации марганца в большинстве случаев использовалась селенистая кислота [20]. Электролиз проводился в стеклянных электролизерах с диафрагмами и с проточным электролитом. Изучение осадков проводилось: на содержание водорода при разных температурах нагрева образца — на аппарате „LECO“; на содержание кислорода — на термо-спектральном аппарате „LECO“*; рентгенографические исследования — на аппарате ДРОН-2.

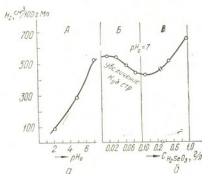


Рис. 1. Зависимость содержания водорода в электролитическом марганце от изменения pH_0 (при $H_2SeO_3 = 0$) (а) и концентрации H_2SeO_3 (при $pH_0 = 7$) (б). Условия опытов: $C_{Mn^{2+}} = 30 \text{ г/л}$; $C_{(NH_4)_2SO_4} = 150 \text{ г/л}$; $i = 4 \text{ А/дм}^2$; $t_{p-pa} = 30^\circ C$

А — область чисто тетрагональной структуры осадков; Б — область смеси тетрагональной и кубической структур осадков. В — область чисто кубической структуры осадков.

ных условиях ($i_k = 4 \text{ А/дм}^2$, Мп — 30 г/л), а также марганца, полученного при возрастающих содержаниях в растворе SeO_3^{2-} при $pH_0 = 7$ и $i_k = 4 \text{ А/дм}^2$, характеризуется рис. 1.

* Анализы на водород и кислород проводились в ЦНИИЧЕРМЕТ МЧМ СССР В. И. Степановым и К. К. Романенко.

Кривая рис. 1а позволяет сделать несколько неожиданное заключение. С повышением pH_0 в пределах от 2,5 до 7,5 количество водорода в тетрагональном металле повышается, достигая при $pH_0 = 7,5$ $500\text{--}550\text{ см}^3/100\text{ г}$ металла.

Согласно исследованиям по зависимости содержания водорода в металлах от плотности тока [21], с повышением pH в осадках железа и кобальта содержание водорода уменьшается и увеличивается суммарное содержание остальных газов, в которые включается и вода (определение способом нагрева в вакууме с вымораживанием газов-примесей — жидким азотом). Поскольку эксперимент показал, что количество этих газов увеличивается с повышением pH раствора, то принимается, что основным компонентом их является вода, образующаяся при разложении гидроксидов.

Если наличие гидроксида в марганце тетрагональной модификации не вызывает сомнений [22], то увеличение содержания водорода с повышением pH_0 противоречит всем известным данным и здесь необходимо специальное исследование с целью установления источника определяемого водорода.

Представляется, что для объяснения образования тетрагонального марганца и необычной зависимости определяемого в нем водорода от pH_0 (допуская, что основное определяемое количество водорода имеет электрохимическую природу и не связано с особенностями анализа) целесообразно привлечь механизм образования гексагонального хрома, предлагаемый А. З. Соловьевой и Б. У. Аджиевым [13]. Основным положением этого механизма является возможность образования в условиях электролиза нестойкого гидрида хрома (который и принимается, согласно [10], за нестойкую гексагональную модификацию хрома) и стабилизация его во времени путем капсулирования гидроксидом хрома (III), затрудняющим удаление водорода из решетке.

В качестве подтверждения возможности такого механизма и для образования нестойкой тетрагональной модификации электролитического марганца в термодинамически необычных условиях низкотемпературного электролиза, могут быть приведены другие экспериментальные факты.

Так, например, наблюдения за модификационными превращениями образцов тетрагонального марганца равной толщины, полученных при pH_0 2,5 и 7,5, показывают значительно более быстрое накопление кубической фазы в «кислом» образце. Полностью заканчивается модификационное превращение образца, полученного при pH_0 7,5, на 4 суток позже, чем полученного при pH_0 2,5 (рис. 2).

Помимо того, если допустить, что капсулирование нестойких марганец-водородных фаз гидроксидом является причиной их стабилизации во времени, то потеря гидроксидом марганца своих первоначальных свойств при высыхании должна ускорить модификационный переход, и, наоборот, сохранение этих свойств в присутствии влаги — замедлять переход одной модификации в другую. Действительно, сравнение скорости модификационного перехода двух образцов тетраго-

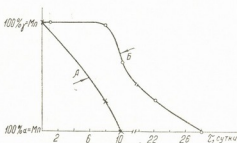


Рис. 2. Скорость модификационного превращения тетрагонального марганца во времени при температуре 26° , $pH=7$.

- А — помещенный в воздушную камеру.
- Б — помещенный в камеру с водой.

нального марганца, полученных с двух сторон одного и того же катода и помещенных затем в две камеры — одну с воздухом, вторую с водой при строго равных температурах, показало, что модификационное превращение образцов во влажной камере значительно отставало от превращения сухого образца, что схематично изображено на рис. 2. Не исключено, что давно известное влияние температуры на модификационный переход марганца связано именно с удалением водорода из решетки металла.

Наличие экстремумов на кривых рис. 1а,б свидетельствует о наличии двух противоположно действующих факторов, влияющих на количество включенного в марганец водорода и, по-видимому, на место его расположения в катодном металле. Можно предположить, что введение в раствор селенистой кислоты обуславливает сильную адсорбцию продукта ее катодного восстановления на поверхности растущих кристаллов марганца, что должно затруднить адсорбцию основных соединений, а, следовательно, и процесс капсулирования и стабилизации тетрагональной модификации: при 0,5 г/л селенистой кислоты марганец еще тетрагонален и количество водорода в нем сопоставимо с количеством водорода в обычном тетрагональном металле при

Таблица 1

Данные о воспроизводимости при определении водорода в марганце

Навеска Р, г	Содержание водорода					
	Показатель прибора, ррМ			rH ₂ /100r Me A = $\frac{ppM \times 100}{P}$	см ³ H ₂ /100rMe	
					при данной t°	суммарно
0,181	200°C	400°C	1800°C	72,6 × 10 ⁻⁴	81,4	88,5
	13,21 × 10 ⁻⁶	не изм.	1,16 × 10 ⁻⁶	—	7,140	
0,290	13,104 × 10 ⁻⁶	0	1,47 × 10 ⁻⁶	72,0 × 10 ⁻⁴	80,64	89,74
			0	0	0	
0,190	13,4 × 10 ⁻⁶	не изм.	1,2 × 10 ⁻⁶	71,4 × 10 ⁻⁴	79,96	87,02
			не изм.	не изм.	не изм.	

соответствующем рН₀. При росте концентрации селенистой кислоты количество водорода уменьшается, доля кубической фазы увеличивается; при 0,1 г/л селенистой кислоты металл полностью состоит из кубической фазы. До 0,2 г/л селенистой кислоты содержание водорода еще снижается, а с дальнейшим повышением концентрации добавки — резко повышается, достигая при 1 г/л более 600 см³/100 г металла. В этих условиях селенистая кислота действует, по-видимому, уже как все стимуляторы наводороживания металлов, механизм влияния которых на поведение металлов рассмотрен в ряде работ и сборников [23—27] и связывается с включением водорода в межкуристаллитные области, благодаря сильным связям Se—H.

В качестве выводов из рассмотренных результатов экспериментов можно, как рабочую гипотезу, принять, что соединения серы, селена и теллура, а также изученного нами йода, как сильные адсорбаты и

элементы с прочными связями с водородом [27], препятствуют стабилизации фаз Mn-H, вообще нестойких даже при обычной температуре. Параллельно с этим влиянием, включения соединений серы, селена обуславливают ряд свойств осадка, обычно наблюдаемых при наличии в растворе поверхностно-активных веществ (ПАВ).

Описанный механизм является рабочей гипотезой и должен быть сопоставлен с существующими представлениями о кристаллизации марганца и о влиянии соединений серы, селена и теллура на электроосаждение марганца [5—8].

Грузинский политехнический институт им. В. И. Ленина

Поступило 16.10.1984

რ. აგლაძე, ნ. გოფმანი, ე. ვაბჯინაძე

წყალბადის გავლენა ელექტროლიზური მანგანუმის მოდიფიკაციაზე

რ ე ზ ი მ ე

შესწავლილია ელექტროლიზური მეთოდით მიღებულ მანგანუმში ჩართული წყალბადის რაოდენობის დამოკიდებულება ხსნარის pH-ზე და მუდმივი pH-ის პირობებში SeO_3^{2-} კონცენტრაციის ცვლილებაზე.

დადგენილია, რომ pH-ის გაზრდა, თუ ხსნარი არ შეიცავს SeO_3^{2-} -ის იონებს, ძლიერ ზრდის, ხოლო ამ იონების მცირე რაოდენობით შეყვანა ამცირებს წყალბადის რაოდენობას ლითონში. SeO_3^{2-} -ის კონცენტრაციის გაზრდა კი თუნდაც 1 გ/ლ-მდე მკვეთრად აღიძვებს წყალბადის შემცველობას. პარალელურად შესწავლილია მიღებული ელექტროლიზური მანგანუმის მოდიფიკაცია.

ცდების მონაცემების საფუძველზე შეიძლება განვიხილოთ ელექტროლიზური მანგანუმის ტეტრაგონალური მოდიფიკაცია როგორც Mn-H ფაზათა ჩართვა ლითონის მასაში, რასაც ხელს უწყობს ის გარემოება, რომ ამ ფაზის დაშლა შენელებულია ლითონში ჰიდროქსიდების ჩანართების არსებობის გამო.

მანგანუმის სტაბილური კუბური მოდიფიკაციის ჩამოყალიბება SeO_3^{2-} -ის თანაობისას აიხსნება ამ ანიონის კათოდური აღდგენის შედეგად მიღებული პროდუქტების მიერ მანგანუმის ჰიდროქსიდების გამოქვეყნებით და Se-H კავშირის სიმტკიცით. ყოველივე ეს ხელს უშლის მანგანუმის ტეტრაგონალური მოდიფიკაციის სტაბილიზაციას. ზემოვანხილული მექანიზმის სამართლიანობას ადასტურებს სხვა ექსპერიმენტალური მონაცემები.

R. I. AGLADZE, N. T. GOFMAN, E. V. KABZINADZE

HYDRGEN EFFECT ON ELECTROLYTIC MANGANESE MODIFICATION

Summary

The quantity of hydrogen, contained in electrolytic manganese at different pH and different contence of SeO_3^{2-} in solutions at permanent pH was studied.

A strong increase of hydrogen content with pH increase in the absence of Se^{2-} was fixed. At a small quantity of SeO_3^{2-} it reduces and at the increasing concentration of anion (up to 1g/l) a sharp increase is fixed.

The modifications of the obtained manganese were studied simultaneously.

On the base of the obtained data nonstable tetragonal modification of electrolytic manganese is considered as the phase of introduction of Mn—H, the destruction of which is slowed in the presence of hydroxide.

The creation of stable cubic modification of manganese in the presence of SeO_3^{2-} is connected with displacement of manganese hydroxide by products of cathode reduction of anion and strong bonds of Se—H, which lays obstacles to stabilization of tetragonal manganese.

Other experimental data are given too.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Салли А. Марганец. Металлургиздат, 1959, 129.
2. Springer R. Die elektrolytische Abscheidung des Mangans. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1951.
3. Агладзе Р. И., Мохов В. М., Топчиашвили Л. И., Гварамадзе Н. Д. Сплавы марганца с медью, никелем и цинком, Изд. АН ГССР, Тбилиси, 1954.
4. Горбунова К. М., Бондарь В. В., Моисеев В. П., Попова О. С., Полукаров Ю. М., Сутягина А. А. Физика металлов и металловедение, 1960, т. IX, вып. 1, 73.
5. Агладзе Р. И., Гофман Н. Т., Кабзинадзе Э. В. Тр. VI н-т конференции ГПИ им. Ленина, 1970, вып. 5, 28.
6. Яницкий И. В., Вишкялис П. И., Шуклякис А. К. VI Всесоюзная конференция по химии, физике и техническому применению халькогенидов, Тбилиси, 1983, 27.
7. Гофман Н. Т., Садунишвили О. С. Электрохимия марганца, т. VI, 164. Сб. работ, выполненных под руководством Агладзе Р. И., Тбилиси, 1975.
8. Ворожко А. В. Канд. дисс., Днепрпетровск, 1977.
9. Ормонт Б. Ф. Структура неорганических веществ, М., 1959.
10. Немнонов С. А. ЖТФ, 1948, вып. 2, 239—245.
11. Салли А., Брэндз Э. Хром, изд. «Металлургия», 1971.
12. Гофман Н. Т., Николайшвили Т. Н. Известия высших учебных заведений СССР, «Химия и химическая технология», 1965, 1, 104.
13. Соловьева З. А., Аджиев Г. У. ДАН СССР, 1983, 273, 1, 116.
14. Кублановский В. С., Зосимович Д. П., Белинский В. М., Шваб Л. А. Укр. хим. журнал, 1969, т. 35, вып. 1.
15. Бондарь Р. У., Гамали И. В., Стендер В. В., ЖПХ, 1967, 40, 1025.
16. Агладзе Р. И., Гофман Н. Т., Дарчиани Г. И. Электрохимия, 1974, X, 5, 739.
17. Пачаускас Р. А., Дамаускас А. В., Матулис Ю. Ю. Материалы XV республиканской конф. электрохимиков Литовской ССР. Вильнюс, 1977.
18. Агладзе Р. И., Гофман Н. Т. Аннотации докл. объединенной н-т. конф., Зестафони, 1955.
19. Гофман Н. Т., Агладзе Р. И., Церцвадзе Ш. И., Чкония А. К., Кабзинадзе Э. В., Электрохимия марганца, т. III, 155. Тбилиси, 1967.
20. Яницкий И. В., Стульпина Б. Б. Тр. АН Литовской ССР, Серия Б, 1961, (25), 187.
21. Ваграмян А. Т., Петрова Ю. С. Физико-механические свойства электрохимических осадков. Изд. АН СССР, М., 1960.
22. Гофман Н. Т., Садунишвили О. С., Агладзе Р. И., Долаберидзе Н. Д. Электрохимия марганца, т. V, 33, Сб. работ, вып. под рук. Р. И. Агладзе, Тбилиси, 1975.

23. Полукаров М. Н., Шульгина Н. П. Сб. Электрохимические процессы при катодном осаждении и анодном растворении металлов, М., 1969.
24. Балакин Ю. П., Кудрявцев В. Н., Федосеев Д. В., Вагнер А. Т. ФХММ, 1969, 5, 592.
25. Кудрявцев В. Н. Автореф. диссерт. на соиск. ученой степени доктора хим. наук, Вильнюс, 1979.
26. Наводороживание металлов при электрохимических процессах. Под ред. Белоглазова С. М., изд. Ленинградского университета, 1974.
27. Коттерилл П. Водородная хрупкость металлов, М., Metallurgizdat, 1963.
-



УДК 631.635

М. А. КАРДАВА, Г. В. ЦИЦИШВИЛИ, Т. Г. АНДРОНИКАШВИЛИ,
М. А. КОВАЛЬЧУК, Г. Г. ОНИАНИ

О НЕКОТОРЫХ ЭКОНОМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЯХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОРГАНО-ЦЕОЛИТОВЫХ УДОБРЕНИЙ ПРИ ВЫРАЩИВАНИИ ОВОЩНЫХ КУЛЬТУР

Работами японских исследователей было показано, что внесение в почву клиноптилолитовых туфов способствует повышению урожайности некоторых овощных культур. Так, в частности, в зависимости от дозы внесенного в почву измельченного природного цеолита урожайность баклажан возрастает на 19—55%, а моркови — на 63% [1].

В настоящее время в связи с интенсификацией земледелия в значительной мере повышается роль органических удобрений в поддержании бездефицитного баланса гумуса, питательных веществ в почве, а также в существенном улучшении ее агрофизических, физико-химических и биологических свойств [2]. Птичий помет представляет собой одно из ценных органических удобрений, однако в сыром виде характеризуется рядом неблагоприятных свойств, затрудняющих его использование в качестве удобрения [2]. В связи с этим, в практике мирового птицеводства широко применяются различные способы подготовки птичьего помета, в частности, долгое хранение птичьего помета (2—3 года) в навозохранилищах с целью его перегара.

В последнее время на птицефабриках в качестве подстилок начали применять размельченный природный цеолит — клиноптилолитосодержащий туф для дезодорации помещений, так как этот материал поглощает не только воду, но и аммиак и некоторые другие дурнопахнущие вещества.

Отработанные подстилки представляют собой рыхлую, гранулообразную массу с приблизительно 50%-ным содержанием птичьего помета, легко вносимую на поверхность почвы специальным разбрасывателем с одновременной заделкой. Проведенные нами пятилетние испытания с 1981 г. показали, что такие отработанные подстилки с большой эффективностью могут быть использованы при выращивании некоторых овощных культур как удобрения пролонгирующего действия [3]. Эксперименты проводились на открытом грунте на Гардабанской опытной станции овощеводства НИИ земледелия. Почва гардабанского опытного участка — каштановая, содержание гумуса от 3,0 до 4,0%, характеризуется высокой набухаемостью, которая меняется в диапазоне от 7,0 до 9,0%. Природные цеолиты месторождения Дзегви ГССР (участок Хекордзула). Все агротехнические работы проводились в полном соответствии с агроправилами.

Расчет экономических показателей произведен по следующим овощным культурам: огурцам, помидорам, капусте, моркови, баклажанам и картофелю. Полученные данные сведены в таблицу 1.

Сравнение расчетов производилось по трем вариантам: I. абсолютный фон — контроль без минеральных удобрений; II. фон с мине-



Овощные культуры	№№ вариантов	Дозы питательных компонентов на га	Урожай в центнерах/га	Прибавка к урожаю в % по сравнению с абс. фоном	Прибавка к урожаю в % по сравнению с контролем с мин. уд.
Огурцы	I	Абсолютный фон	68,7	100	—
	II	Контроль с мин. удобр N ₉₅ P ₁₀₅ K ₉₅ кг/га	116,8	170	100
	III	Смесь клиноптилолита с пометом 40 т/га + N ₉₅ P ₁₀₅ K ₉₅ кг/га	187,2	272	160
Помидоры	I	Абсолютный фон	418,0	100	—
	II	Контроль с мин. удобр. N ₁₂₀ P ₉₀ K ₉₀ кг/га	525,6	129	100
	III	Смесь клиноптилолита с пометом 20 т/га	616,5	147	117
Капуста	I	Абсолютный фон	202,8	100	—
	II	Контроль с мин. удобр. N ₁₈₀ P ₁₅₀ K ₁₅₀ кг/га	245,3	121	100
	III	Смесь клиноптилолита с пометом 40 т/га + N ₁₈₀ P ₁₅₀ K ₁₅₀ кг/га	388,9	170	159
Морковь	I	Абсолютный фон	145,5	100	—
	II	Контроль с мин. удобр. N ₇₀ P ₇₀ K ₆₀ кг/га	164,0	113	100
	III	Смесь клиноптилолита с пометом 10 т/га + N ₇₀ P ₇₀ K ₆₀ кг/га	209,0	144	127
Баклажаны	I	Абсолютный фон	144,2	100	—
	II	Контроль с мин. удобр. N ₆₀ P ₁₂₀ K ₆₀ кг/га	162,8	113	100
	III	Смесь клиноптилолита с пометом 20 т/га + N ₆₀ P ₁₂₀ K ₆₀ кг/га	223,8	155	137
Картофель	I	Абсолютный фон	107,0	100	—
	II	Контроль с мин. удобр. N ₉₀ P ₆₀ K ₆₀	120,0	112	100
	III	Смесь клиноптилолита с пометом 40 т/га	155,0	145	129

ральными удобрениями; III. использование оптимальных доз смеси клиноптилолита с птичьим пометом. В некоторых случаях применялась подкормка минеральными удобрениями в виде питательных элементов — N, P, K в кг на га.

В таблице представлены результаты по прибавке урожая в % по сравнению как с абсолютным фоном, так и с контролем, где были использованы минеральные удобрения. Под прямыми затратами подразумеваются расходы, связанные непосредственно с выращиванием овощных культур (посев, уход, сбор урожая), под общепроизводственными — расходы, связанные с охраной труда, износом малоценного и быстроизнашиваемого инвентаря, с содержанием авто- и других видов транспорта, амортизацией и ремонтом техники, содержанием полевых станков, страхованием и др. расходы, под общехозяйственными — расходы на управление и прочие хозяйственные расходы. Общие затраты — сумма прямых, общепроизводственных и общехозяйственных расходов. Общий доход — это реализационная цена одного центнера продукции, умноженная на количество урожая с одного гектара. Чистый доход — это общий доход без общих затрат. Доход на затра-

культур под воздействием органо-цеолитовых удобрений

Реализационная цена за 1 ц продукции, в руб.	Прямые затраты на 1 га, в руб.	Общепроизводств. и общехозяйствен. затраты на 1 га, в руб.	Общие затраты на 1 га, в руб.	Общий доход в руб. с га	Чистый доход в руб. с га	Доход на затраченный рубль, в руб.	Себестоимость 1 центнера продукции, в руб.
34,0	800,37	801,0	1601,4	2335,8	734,4	1,45	24,8
34,0	838,37	801,0	1639,4	3971,2	2331,8	2,40	14,0
34,0	1239,37	801,0	2040,4	6364,8	4324,4	3,11	10,8
16,0	1189,0	801,0	1989,0	6688,0	4699,0	3,36	4,75
16,0	1226,0	801,0	2027,0	8409,6	6382,6	4,14	3,85
16,0	1420,0	801,0	2221,0	9864,0	7643,0	4,44	3,60
10,0	705,5	801,0	1506,5	2028,0	521,5	1,34	7,4
10,0	743,5	801,0	1544,5	2463,0	918,5	1,59	6,2
10,0	1143,5	801,0	1944,5	3889,0	1944,5	2,00	5,0
20,0	1300,9	801,0	2101,9	2910,0	800,1	1,38	14,4
20,0	1338,0	801,0	2139,2	3280,0	1140,0	1,54	12,9
20,0	1438,0	801,0	2239,0	4180,0	1971,0	1,80	11,0
25,0	850,0	801,0	1651,0	3505,0	1954,0	2,18	11,4
25,0	888,0	801,0	1689,0	4070,0	2381,0	2,40	10,3
25,0	1088,0	801,0	1889,0	5595,0	3706,0	2,50	8,4
23,0	532,0	801,0	1333,0	2461,0	1128,0	1,84	12,4
23,0	570,0	801,0	1371,0	2760,0	1389,0	2,00	11,4
23,0	970,0	801,0	1771,0	3588,0	1817,0	2,00	11,4

ченный рубль — это частное от общего дохода на общие затраты; себестоимость продукции — это частное от общих затрат на урожай культур с одного гектара.

Из данных таблицы следует, что наиболее высокий экономический эффект получен, при выращивании огурцов, однако и в других случаях использование органо-цеолитовых удобрений приводит как к понижению себестоимости выращивания овощных культур, так и к увеличению отдачи с каждого затраченного рубля. По-видимому, чем выше реализационная цена продукта, тем эффективнее применение органо-цеолитовых удобрений в овощеводстве. Конечно, эффективность использования вышеуказанных удобрений во многом определяется и зависит от ряда таких факторов, как агрохимическая характеристика почв, погодные условия, вид и сорт растения, методы обработки почвы, уход за овощными культурами и т. д.



რეზიუმე

ნაჩვენებია, რომ ყველაზე მნიშვნელოვანი ეკონომიკური ეფექტი მიღებულია კიტრის მოყვანისას. მოგება შეადგენს 3,11 მან. ყოველ დახარჯულ მანეთზე (საკონტროლო ნაკვეთზე მინერალური სასუქების ფონზე მიღებულ 2,4 მანეთთან შედარებით). სხვა შემთხვევებშიაც ორგანულ-ცეოლითური სასუქების გამოყენება გვაძლევს როგორც ბოსტნეული კულტურების (სტაფილო, პომიდორი, კომბოსტო, ბადრიჯანი) მოყვანის თვითღირებულების შემცირებას, ასევე გარკვეულ მოგებას.

M. A. KARDAVA, G. V. TSITS'SHVILI, T. G. ANDRONIKASHVILI,
M. A. KOVALCHUK, G. G. ONIANI

ON SOME ECONOMIC INDICES OF ORGANO-ZEOLITE FERTILIZERS
USE IN VEGETABLE-CULTURES GROWTH

Summary

It's shown, that the highest economic effect was obtained in cucumbers growing; the income on the expended rouble makes 3,11 roubles in comparison with the control on the background of mineral fertilizers—2,4 roubles.

However in other cases the use of organo-zeolite fertilizers causes a fall in cost price of vegetable cultures growing (tomatoes, cabbages, carrots, eggplants), and the increase of profit by each expended rouble as well.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Torii K., Natural Zeolites, Occurrences, Properties. Use, Oxford, New-York, Pergamon Press, 1978, 441.
2. Васильев В. А., Лукьяненко, И. И. Минеев В. Г. и др. Органические удобрения в интенсивном земледелии, М.: «Колос», 1984, 303.
3. Кардава М. А., Аладашвили Н. Г., Цицишвили Г. В., Андрикошвили Т. Г., Майсурадзе Г. В., Гачечиладзе М. И. Применение цеолитов в животноводстве и растениеводстве, Тбилиси, «Мецნიერება», 1984, 219.



УДК 547.476.3

Р. Я. ИАШВИЛИ, З. Ш. РАЗМАДЗЕ, Т. М. ХИДАШЕЛИ

СУШКА ВИННЫХ ДРОЖЖЕВЫХ ОСАДКОВ В ФОНТАНИРУЮЩЕМ СЛОЕ

Комплексное использование отходов виноделия позволяет, кроме выработки основных продуктов, получать дополнительные товары: винную кислоту, этиловый спирт, масло, танин из виноградных семян и красящие вещества из выжимок видов красного винограда. Из дрожжевых осадков, кроме этилового спирта и винной кислоты, можно получить кормовые дрожжи, аминокислоты, энантовый эфир, витамины и препараты. Использование дрожжей, как «белкового концентрата» в животноводстве и птицеводстве, в настоящее время имеет особое народнохозяйственное значение.

На заводах виноделия после прессования винограда получают виноградное сусло, которое подвергается брожению. Брожение сусла, т. е. превращение сахаров виноградного сусла в спирт, вызывается грибами. Грибки делятся на многие классы, среди которых находятся аскомицеты. Аскомицеты включают много семейств дрожжей, в основном, *Saccharomyces ellipsoideus*, которое вызывает спиртовое брожение [1].

Винные дрожжи рода *Saccharomyces ellipsoideus* имеют овальную форму и средние размеры 7×6 мкм. Как известно, дрожжевая клетка состоит из клеточной стенки, цитоплазматической мембраны, ядра, рибосомы и др. В составе цитоплазматической мембраны обнаружено 40—50% белков, 20—30% фосфолипидов, 5—10% углеводов и 3—5% нуклеиновых кислот. В рибосоме дрожжей содержится 50% белка.

Дрожжевая клетка построена из большого числа химических веществ, состав которых зависит от расы дрожжей, где около 67% воды и 33% сухих веществ. В составе сухих веществ содержится 5—10% неорганических и 90—95% органических веществ, где 55% белки нуклеиновой кислоты, 12% полисахариды и др. [2].

В настоящее время на заводах первичной переработки для изготовления вина классическим методом виноградное сусло получают прессованием винограда. Обычно дрожжевые клетки могут развиваться в растворах, содержащих не более 15% спирта. Сброженный раствор, состоящий из вина и дрожжевой гущи, разделяют декантацией. После переливания вина оставшаяся дрожжевая гуща имеет очень сложный состав. При исследовании оказалось, что в ней содержится кислый виннокислый калий, виннокислый кальций, в небольшом количестве другие виннокислые соединения, пектиновая кислота, а также азотные вещества. Кроме свободной пектиновой кислоты в жидких винных дрожжах встречаются кальциевые и другие соли пектиновой кислоты, танин, механические примеси, белковые вещества и др.

Ввиду большого содержания в дрожжевой гуще влаги (вина), которая в среднем достигает 70—80%, дрожжевую гущу отгоняют для получения винного спирта в аппаратах периодического или непрерыв-

ного действия. С целью дальнейшего использования, как кормовых добавок, их необходимо высушивать.

В настоящей работе предлагается использование безалкогольной дрожжей как добавки к кормовым продуктам после их сушки в аппаратах непрерывного действия. Как известно, безалкогольная дрожжевая гуща представляет собой мелкодисперсный, пастообразный, адгезивный материал в виде белковых соединений (по экспериментальным данным в высушенных сброженных винных дрожжах содержание белка — до 10%). Целесообразно сушку такого материала осуществлять в сушилке с фонтанирующим слоем с применением инертных тел. Кроме того, такие сушилки можно использовать для сушки виннокаменной извести, что даст возможность более полно использовать сушильную установку.

При сушке пастообразных материалов в качестве слоя зернистого материала используются гранулы, либо инертный материал (стеклянные шарики, фторопластовая крошка). По методу, предложенному Маловским и Варигиним, вязкая паста распределяется между инертными частицами, образующими слой; частицы при подаче текучих паст растворов и суспензии покрываются тонкой пленкой влажного материала. По мере высыхания пленка истирается или откалывается при соударении частиц, и материал выносятся в виде пыли или чешуек отходящими из сушилки теплоносителями. Такой метод применим при сушке термически нестойких веществ в случае, если материал в процессе сушки переходит из упруго-пластичного в упруго-хрупкое состояние, если необходимо получить высушенный продукт в тонкодисперсном виде, а также тогда, когда образующиеся гранулы очень хрупкие [3].

Нами смонтирована сушильная установка с фонтанирующим слоем с целью изучения процесса сушки пастообразного материала (сброженные винные дрожжевые осадки) с адгезивными свойствами. Сушильная установка состоит из сушильного аппарата, конструкция которого была разработана на кафедре процессов и аппаратов Ленинградского технологического института им. Ленсовета, электрокалорифера мощностью 25 квт, циклона, вентилятора и шестеренчатого насоса марки НШ-75 для равномерной подачи пастообразного материала (винных дрожжей).

Пастообразный материал (винные дрожжи) подавали в сушильный аппарат с помощью шестеренчатого насоса производительностью 75 мл на каждый оборот вала. Подачу материала регулировали с помощью мотора постоянного тока. Сушильный агент-воздух подавали с помощью центробежного вентилятора высокого давления. Температура сушильного воздуха на входе в сушилку была 150°, а на выходе из сушилки 90°. Количество сушильного воздуха 700 м³/ч. Во время экспериментов на установке было высушено 30 кг дрожжевой гущи, начальная влажность которой составляла 80%. Влажность сухого материала из циклона — 4,4%. Результаты опытов приводятся в таблице 1.

На основании экспериментальных исследований установлено:

1. Для сушки пастообразной дрожжевой гущи можно использовать сушильный аппарат с фонтанирующим слоем с применением инертных тел.

2. Ввиду сильно выраженных адгезивных свойств материала необходимо:

а) облицевать внутреннюю поверхность сушильной камеры антиадгезивным материалом, фторопластом;

б) использовать в качестве инертных тел фторопластовые частицы во избежание налипания и пригорания материала на внутренней поверхности камеры, а также на инертных телах.



Использование сушильного аппарата с фонтанирующим слоем позволяет получить в среднем с 1 т винограда 5 кг сухих дрожжей, содержащих до 10% белка [4].

Таблица 1

Результаты экспериментов

Продолжительность сушки, (мин)	Начальная влажность, %	Конечная влажность, %
5	85	55
10	"	37,8
15	"	26
20	"	16,5
25	"	11
30	"	5,6
40	"	3,7
50	"	3,7

Грузинский политехнический институт им. В. И. Ленина

Поступило 27.06.1984

რ. იაშვილი, ზ. რაზმაძე, თ. ხიდაშელი

ღვინის საფუარის ლეჟის შრობა ფაფუნისებურ ფენაში

რეზიუმე

განხილულია ღვინის საფუარის ლეჟის ქიმიური შედგენილობა და შრობის შემდეგ მისი გამოყენების შესაძლებლობა. შესწავლილია ადპეზიური თვისებების მქონე წმინდა დისპერსული პასტისებური მასის — დადუღებული ღვინის საფუარის ლეჟის შრობის შესაძლებლობა შადრევანისებურ ფენიან საშრობში ცხელი ჰაერით ინერტული სხეულების თანობისას.

R. Ya. IASHVILI, Z. Sh. RAZMADZE, T. M. KHIDASHELI

DRYING OF WINE YEAST PRECIPITATES IN THE FLUIDIZED BED

Summary

The chemical composition of wine yeast precipitates of both fine dispersed and pasty materials with adhesive properties have been studied, as well as their potential utilization after drying.

Drying of wine yeast precipitates in the fluidized bed with inert bodies has been studied experimentally.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Раберо-Гойон Ш., Пенно Э., Раберо-Гойон П., Сюдро П. Теория и практика виноделия, М., изд. «Пищевая промышленность», 1979, т. 2, III.
2. Авакянц С. П. Биохимические основы технологии шампанского, М., Пищевая промышленность, 1980, 165.
3. Романков П. Г., Рашковская Н. Б. Сушка во взвешенном состоянии, Л., изд. «Химия», Ленинградское отд., 1972, 205.
4. Денчиков М. Т. Отходы пищевой промышленности и их использование, М., Пищепромиздат, 1963, 470.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.183

Н. И. ГОГОДЗЕ, Д. Н. БАРНАБИШВИЛИ, Г. В. ЦИЦИШВИЛИ,
 И. И. МАМЕДОВ

СОРБЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПО ПАРАМ ВОДЫ КЛИНОПТИЛОЛИТОВ ПОСЛЕ ИХ ПРОМЫШЛЕННОГО ИСПЫТАНИЯ

В процессе получения бутилкаучука вода является одним из наиболее сильных ядов процесса полимеризации. Поэтому, осушка мономеров и растворителя является одной из основных задач этого производства. В качестве осушителя в промышленном производстве бутилкаучука, главным образом, применяются синтетические цеолиты. Ввиду того, что синтетические цеолиты являются относительно дефицитным и дорогостоящим материалом, в последнее время в производстве используются и природные цеолиты.

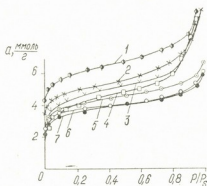


Рис. 1. Изотермы адсорбции паров воды при 293К на клиноптилолитах:

1—КлД-7; 2—КлАД; 3—КлД-7 после осушки хлористого метила в течение 0,5 года; 4—КлД-7 после осушки хлористого метила в течение 2-х лет; 5—КлД-7 после осушки этилен-этановой фракции в течение 1,5 года; 6—КлАД после осушки пиролизного газа в течение 1 года; 7—КлД-7 после осушки пиролизного газа в течение 1,5 года.

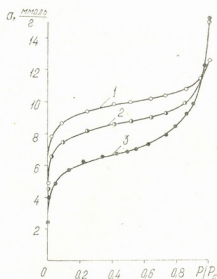


Рис. 2. Изотермы адсорбции паров воды при 293К на синтетическом цеолите:

1—КА-3М; 2—КА-3М после осушки пиролизного газа в течение 1 года; 3—КА-3М после осушки хлористого метила в течение 1 года.

Большой интерес представляет изучение клиноптилолитсодержащих туфов месторождений, выявленных на территории Грузии, и, в частности, цеолитсодержащих пород Дзегвского месторождения. Цеолитсодержащие туфы этого месторождения характеризуются сравнительно высокой адсорбционной способностью по парам воды [1, 2].

Сумгаитскому заводу синтетического каучука АзССР был передан природный клиноптилолитсодержащий туф (образец КЛД-7) для длительной эксплуатации в процессе осушки хлористого метила, этилен-этановой фракции и пиролизного газа. Образец КЛД-7 (предварительно изученный в лаборатории физической химии ИФОХ АН ГССР) был успешно испытан на производстве. После этого отработанные адсорбенты были вновь исследованы в ИФОХ АН ГССР для установления изменения их адсорбционной способности [3, 4]. Для сравнения были также изучены природный клиноптилолитсодержащий туф из месторождения Ай-Даг (КЛАД) АзССР и синтетический цеолит КА-3М.

Адсорбционные исследования по парам воды проводились на высковакуумной микровесовой установке при температуре 293К. Для исследования проба бралась в виде гранул диаметром 2—1 мм. Образцы вакуумировались при температуре 623 К до остаточного давления $1,10^{-5}$ тор.

Т а б л и ц а 1

Сорбционная способность цеолитов по парам воды (293 К) при $P/P_s=0,40$

Цеолит	Продолжительность эксплуатации, годы	Объект осушки	a, ммоль/г	Уменьшение адсорбционной способности после эксплуатации, %
КЛД-7	—	—	6,62	—
КЛД-7	0,5	Хлористый метил	4,95	25
КЛД-7	2,0	Хлористый метил	4,70	29
КЛД-7	1,5	Пирогаз	3,90	41
КЛД-7	1,5	Этилен-этановая фракция	4,40	33
КЛАД	—	—	5,50	—
КЛАД	1,0	Пирогаз	3,90	29
КА-8М	—	—	9,75	—
КА-3М	1,0	Хлористый метил	6,50	33
КА-3М	1,0	Пирогаз	8,55	12

Результаты эксперимента представлены в виде изотерм адсорбции (рис. 1,2) и в таблице для характерной точки адсорбции при $P/P_s = 0,40$, интерполированной по полученным изотермам.

Как видно из рис. 1 и 2, изотермы адсорбции паров воды на образцах, испытанных путем длительной эксплуатации, являются типичными для микропористых адсорбентов. Собственно сорбция в микропорах, в основном, заканчивается при относительном давлении, близком к 0,1. Определенная доля из сорбированного количества обязана поглощению в переходных порах.

Приведенный материал свидетельствует о том, что клиноптилолитсодержащие туфы после длительного промышленного испытания сохраняют удовлетворительную сорбционную способность.

Клиноптилолитсодержащий туф КЛД-7 зарекомендовал себя хорошо при осушке хлористого метила. Выявлено, что сорбционная способность КЛД-7, проработавшего в течение 2-х лет, снижается на 29%, а сорбционная способность цеолита КА-3М, проработавшего в течение 1 года, — на 33%. КЛД-7 зарекомендовал себя хорошо также при осушке этилен-этановой фракции.

Из вышеизложенных данных следует, что доступный и дешевый клиноптилолитсодержащий туф может быть успешно использован для глубокой осушки хлористого метила и этилен-этановой фракции.

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

Сумгаитский завод синтетического каучука, АзССР

Поступило 5.04.1984

Б. ზოზოძე, დ. ბარნაბიშვილი, გ. ციციშვილი, ი. მამედოვი

წყლის ორთქლის ადსორბცია წარმოებაში გამოცდილ ბუნებაში
კლინოპტილოლითში

რეზიუმე

მიკროსასწორის მაღალეკუუმური დანადგარის საშუალებით შესწავლილია წყლის ორთქლის ადსორბცია საქართველოს ძეგვის და აზერბაიჯანის აი-დაგის კლინოპტილოლითშემცველი ტუფების და სინთეზური ცეოლითის KA-3M ნიმუშებზე, რომლებიც ხანგრძლივად გამოყენებული იქნენ ქლოროვანი მეთილის და ეთილენ-ეთანის გაშრობის პროცესებში.

დადგენილია, რომ კლინოპტილოლითის შემცველი ტუფები ხანგრძლივ საწარმოო გამოცდის შემდეგაც ინარჩუნებენ ადსორბციის კარგ უნარს წყლის ორთქლის მიმართ. ძეგვის კლინოპტილოლითი უკეთეს შედეგს იძლევა ქლოროვანი მეთილისა და ეთილენ-ეთანის ფრაქციების გაშრობისას.

N. I. GOGODZE, D. N. BARNABISHVILI, G. V. TSITSISHVILI, I. I. MAMEDOV

SORPTIVE ABILITY OF CLINOPTILOLITES BY WATER VAPOUR AFTER THEIR INDUSTRIAL TEST

Summary

Sorptive ability of clinoptilolite-rich tuffs by water vapours of Dzegvi (Georgian SSR deposit), Ai-Dag (Azerbaijan SSR deposit) and synthetic zeolite KA-3M, underwent a long-term industrial test at Sumgait plant of synthetic resins (Azerb. SSR); in the drying process of methyl chloride and ethylene-ethane fraction has been studied on high-vacuum microweight device at 293 K.

It has been ascertained that after the long-term industrial testing clinoptilolite-rich tuffs preserve satisfying sorptive ability CpD—7 showed itself to be good at drying of methyl chloride and ethylene-ethane fraction.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Цицишвили Г. В., Барнабишвили Д. Н., Гогодзе Н. И., Сообщения АН ГССР, 1976, 83, 3, 625.
2. Барнабишвили Д. Н., Цицишвили Г. В., Авалиани К. Е., Гогодзе Н. И., Адолашвили М. Г., Коридзе З. И., Клиноптилолит, Тбилиси, «Мецниереба», 1977, 148.
3. Мамедов И. И., Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г., Галстян Р. А., Дубова В. Я., Воронкина В. А., Барнабишвили Д. Н. Изв. АН ГССР, сер. хим., 1977, 3, 282.
4. Мамедов И. И., Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г., Галстян Р. А., Щеголь Ш. А., Андреева В. А. Природные цеолиты, Тбилиси, «Мецниереба», 1979, 303.

УДК 543.244.6

Е. Д. ОЗНАШВИЛИ, К. Е. ЭСАКИЯ, Н. М. СИРАКАНЯН

КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГАФНИЯ (IV) В ПРИСУТСТВИИ ЕВРОПИЯ (III) ИЛИ ТАНТАЛА (V)

При анализе двойных боридов гафний—тантал—бор, гафний—европий—бор возникает задача определения гафния в присутствии тантала или европия. Обычно гафний перед определением отделяют от тантала и европия различными способами [1].

Целью настоящей работы является исследование возможности комплексометрического определения гафния в присутствии тантала или европия в пробах, не разлагаемых кислотами. Нами был проведен анализ ряда смесей, содержащих гафний—европий—бор, гафний—тантал—бор в различных соотношениях. Исходные растворы Та (V), Hf (IV) и Eu (III) готовили путем сплавления окислов указанных элементов (марки х. ч.) с тридцатикратным количеством персульфата калия. Плавы выщелачивали горячей дистиллированной водой (к плавам, содержащим тантал и гафний, добавляли концентрированную серную кислоту в объеме 5 и 2 мл соответственно) и доводили объем до 100 мл.

Таблица 1

Результаты определения гафния в присутствии европия в модельных смесях (п-3)

Взято гафния, мг	Добавлено европия, мг	Найдено гафния, мг	Относительное среднее квадратическое отклонение
2,80	5,00	2,78	0,014
2,80	8,35	2,88	0,014
2,80	11,20	2,84	0,014
2,80	14,00	2,86	0,014
4,00	20,00	4,10	0,010

Для определения гафния в присутствии европия из исходных растворов готовили модельные смеси с различным содержанием гафния и европия. Раствор разбавляли водой до 100 мл, добавлением 1 М раствора серной кислоты создавали 0,2 н по серной кислоте и нагревали до кипения. К горячему раствору прибавляли ранее выбранный нами индикатор — ксиленоловый оранжевый (к. о.) [2] и титровали 0,01 н раствором комплекса III до получения желтой окраски, устойчивой при кипячении. Результаты определения гафния (табл. 1) показывают, что определению гафния не мешает пятикратное количество европия.

Для определения гафния в присутствии тантала из исходных растворов готовили модельные смеси и проводили определения по вышеуказанной методике. Во избежание получения заниженных результатов и выпадения осадка гидроксида тантала, определение проводили в присутствии винной кислоты. В работе [3] нами было установлено, что для удерживания 10 мг тантала в растворе достаточно 10 мл

10%-ного раствора винной кислоты. Результаты определения гафния в присутствии тантала (табл. 2) показали, что определению 5 мг гафния не мешает двухкратное количество тантала.



Таблица 2

Результаты определения 5 мг гафния в присутствии тантала в модельных смесях (n=3)

Добавлено тантала, мг	Найдено гафния, мг	Относительное среднее квадратическое отклонение
1,6	5,05	0,012
3,4	5,05	0,008
6,4	5,10	0,010
8,0	5,08	0,008
9,6	5,10	0,010
10,0	5,10	0,010
12,0	5,10	0,010

Экспериментальные данные положены в основу разработки методики определения гафния в двойных бориды Hf-Ta-B и Hf-Eu-B и в шихтах для их получения.

Ход анализа. Навеску пробы массой 0,1 г сплавляют с 3 г $K_2S_2O_8$ при температуре 650°, плав выщелачивают горячей дистиллированной водой, подкисляют добавлением 3 мл концентрированной серной кислоты и разбавляют до 100 мл. Для определения гафния в присутствии тантала берут аликвотную часть 20—25 мл (5—8 мг); прибавляют 15 мл 10%-ного раствора винной кислоты, разбавляют дистиллированной водой до 100 мл, нагревают до кипения, добавляют 6—10 капель 0,1%-ного раствора к. о. и титруют 0,01 н раствором комплексона III. Гафний в присутствии европия определяют аналогично, но без добавления винной кислоты. Результаты приведены в таблице 3.

Таблица 3

Результаты определения гафния в присутствии европия или тантала в пробах

№№ и состав проб	Найдено гафния, %	X ср., %
№ 1 Hf-Ta-B	35,10	35,25
	35,40	
№ 2 Hf-Ta-B	36,00	36,15
	36,30	
№ 1 Hf-Eu-B	20,55	20,65
	20,75	
№ 2 Hf-Eu-B	10,12	10,20
	10,28	

Статистическая обработка результатов определения гафния в присутствии тантала (европия) в условиях разработанной нами методики при содержании гафния 10—35% показывает следующие величины:

$$S_1=0,09; X_1 = 10 \pm S_1 t_{0,95} / \sqrt{3} = \\ = 10 \pm 0,09 \cdot 4,30 / \sqrt{3} = 10 \pm 0,22;$$

$$S_2=0,32; X_2 = 35 \pm S_2 t_{0,95} / \sqrt{3} = 35 \pm 0,32 \cdot 4,30 / \sqrt{3} = 35 \pm 0,8.$$

რეზიუმე

წინამდებარე ნაშრომის მიზანი იყო ჰაფნიუმის განსაზღვრის შესაძლებლობის გარკვევა ტანტალისა (V) და ევროპიუმის (III) თანაობისას მათი წინასწარი დაცილების გარეშე. ჩატარებულ კვლევათა შედეგად შემუშავებულია ბორიდებში (Hf—Eu—B, Hf—Ta—B) ჰაფნიუმის კომპლექსონომეტრული განსაზღვრის მეთოდის ტანტალისა და ევროპიუმის წინასწარი მოცილების გარეშე.

მეთოდის თანახმად 0,1 გ სინჯს აღნობენ კალიუმის პერსულფატთან 650°-ზე. მიღებულ მასას ხსნიან 3 მლ გოგირდმჟავით შექმავებული წყლით. მიღებულ ხსნარში ჰაფნიუმს ტიტრავენ კომპლექსონი III-ით ინდიკატორის თანაობისას (ქსილენური ნარინჯი).

E. D. OZIASHVILI, K. E. ESAKIA, N. M. SIRAKANYAN

COMPLEXONOMETRIC DETERMINATION OF HAFNIUM (IV) IN THE PRESENCE OF EUROPIUM (III) OR TANTALUM (V)

Summary

While the analysis of binary borides Hf-Eu-B, Hf-Ta-B, a problem arises of hafnium determination in the presence of tantalum or europium. Generally before hafnium determination, hafnium is separated from tantalum or europium in different ways, which are labour consuming and prolonged.

The purpose of this work was to study the potentialities of complexometric determination of hafnium in the presence of tantalum or europium in samples which are not decomposed by acids. As a result a technique for hafnium (IV) determination in binary borides and blends for their obtaining has been developed. According to this technique 0,1g sample is fused together with 3g of $K_2S_2O_8$ at 650°, the fusion is leached by 3ml of sulfuric acid and then hafnium is titrated by complexone III in the presence of xylenol orange.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Гибало И. М. Аналитическая химия ниобия и тантала, М., «Наука», 1967.
2. Озиашвили Е. Д., Эсакия К. Е., Ахалкалакелова И. А., Майсурадзе М. В. Известия АН ГССР, серия химическая, 1975, т. 1, № 4, с. 333.
3. Озиашвили Е. Д., Эсакия К. Е., Ахалкалакелова И. А., Агладзе М. Р. Известия АН ГССР, серия химическая, 1977, т. 3, № 4, с. 24.



УДК 546.711.47.48.56.73.74+547.495.2

М. Г. ЦИЦАДЗЕ, А. Ю. ЦИВАДЗЕ, Т. Б. МАРКОВА

**КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕТАЛЛОВ С
 2,6-ДИЭТИЛ-2,4,6,8-ТЕТРААЗАБИЦИКЛО-[3,3,0]-
 ОКТАНДИОНОМ-3,7***

Ранее были исследованы способность к комплексообразованию и свойства комплексов ряда неорганических солей с тетра-N-метил-2,4,6,8-тетраазабицикло-[3,3,0]-октандионом-3,7 (мебикаром) [1]. Ди-N-алкилзамещенные тетраазабициклооктандионы, содержащие две NH-группировки и отличающиеся от тетра-N-алкилзамещенных значительно меньшей растворимостью в воде и органических растворителях, могут отличаться от них также и по способности к комплексообразованию и свойствам комплексов. Кроме того, ди-N-замещенные тетраазабициклооктандионы в зависимости от положения заместителей могут существовать в виде 2,4-, 2,6- и 2,8-изомеров. В некоторых случаях при синтезе образуются смеси изомеров, например, при взаимодействии моноалкил-замещенных мочевины с глиоксалем. В связи с этим, исследование способности к комплексообразованию и свойств комплексов этих веществ с солями металлов может представить не только теоретический, но и практический интерес, поскольку может оказаться возможным разделение как лигандов, так и различных катионов.

В настоящей работе изучены комплексы, полученные в результате взаимодействия 2,6-диэтил-2,4,6,8-тетраазабицикло-[3,3,0]-октандиона-3,7 с солями марганца(II), кобальта(II), никеля(II), меди(II) и кадмия.

Для синтеза координационных соединений в качестве исходных препаратов использовали хлориды и нитраты марганца(II), кобальта(II), цинка, никеля(II), меди(II) и кадмия марки «чда». Синтез проводили в абсолютном этаноле. При этом 0,01 моля хлоридов или нитратов соответствующих металлов растворяли в этаноле и добавляли этанольные растворы, содержащие 0,05 моля органического лиганда (соотношение компонентов $MX_2 : L = 1 : 1$).

Для установления состава синтезированных соединений в них определялось содержание металлов трилонометрическим методом [2], азота, углерода и водорода — по микрометоду [3]. Результаты химического анализа (средние значения из нескольких определений) дают в таблице 1.

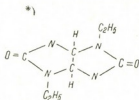
Как видно из этой таблицы, во всех случаях (за исключением комплекса хлорида кадмия — $CdCl_2L_3$, хлорида никеля и нитрата марганца — MX_2L_2) соединения имеют состав MX_2L .

Полученные соединения растворяются в воде, этаноле, ацетоне, диметилсульфоксиде и диметилформамиде. В дальнейшем намечается изучение синтезированных соединений методами ИК-спектров поглощения, спектров КР и термографии.

Грузинский политехнический институт им. В. И. Ленина,

Поступило 22.05.1984

Институт общей и неорганической химии АН СССР



Результаты элементного анализа координационных соединений металлов с 2,6-дигидро-2,4,6,8-тетраазабицикло-[3,3,0]-октандионом

Соединения	Найдено, %				Вычислено, %				Окраска соединений
	M	N	C	H	M	N	C	H	
$MnCl_2 \cdot L$	16,43	17,44	30,17	3,51	16,96	17,28	29,63	4,32	Светло-розовый порошок
$CoCl_2 \cdot L$	12,96	12,15	20,88	4,52	12,87	12,23	20,96	3,05	Синий порошок
$NiCl_2 \cdot L$	11,03	21,18	36,68	4,83	11,16	21,30	36,52	5,32	Вишневый порошок
$CuCl_2 \cdot L$	18,96	16,54	29,27	4,09	19,11	16,84	28,87	4,25	Салатовый порошок
$CdCl_2 \cdot L_2$	13,94	21,35	49,72	3,45	14,46	21,61	49,97	4,76	Белый мелкокристаллический порошок
$Mn(NO_3)_2 \cdot L_2$	93,34	19,08	34,12	4,39	5,55	19,48	39,39	4,87	Белые кристаллы с розовым оттенком
$Co(NO_3)_2 \cdot L$	15,51	14,92	26,01	3,85	15,46	14,70	25,19	3,67	Красноватые кристаллы
$Ni(NO_3)_2 \cdot L$	15,61	22,90	25,80	4,29	15,41	22,66	25,20	3,67	Вишневый кристаллический порошок
$Cd(NO_3)_2 \cdot L$	26,33	12,72	23,16	3,76	25,85	12,89	22,10	3,22	Белые кристаллы

რ ე ზ ი უ მ ე

აბსოლუტური ეთანოლის არეში სინთეზირებულია მანგანუმის (II), კობალტის (II), სპილენძის (II), ნიკელის (II) და კადმიუმის ქლორიდების და ნიტრატების კოორდინაციული ნაერთები 2,6-დიეთილ-2,4,6,8-ტეტრააზაბიციკლო-[3,3,0]-ოქტანდიონ-3,7-თან.

დადგენილია მიღებული ნაერთების შედგენილობა და შესწავლილია მათი ხსნადობა სხვადასხვა გამხსნელებში.

M. G. TSINTSADZE, A. Yu. TSIVADZE, T. B. MARKOVA

COORDINATION COMPLEXES OF METALS WITH 2,6-DIETHYL-
-2,4,6,8-TETRAAZABICYCLO-[3,3,0]-OCTANDION-3,7

Summary

Coordination complexes were synthesized on the base of chlorides and manganese-nitrates, cobalt, nickel, cuprum and cadmium with 2,6-diethyl-2,4,6,8-tetraazabicyclo-[3,3,0]-octandion-3,7 in the medium of absolute ethanol.

The composition of the obtained complexes is determined and their solubility in different solvents is studied.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Цивадзе А. Ю., Иванова Н. С., Киреева Н. К., Миначева Л. Х., Тезисы докладов XV Всесоюзного Чугаевского совещания по химии комплексных соединений, Киев., изд. Киевского университета, 1985, с. 41.
2. Пршибил Р. Комплексоны в химическом анализе, М., ИЛ, 1960.
3. Климova В. А. Основные методы анализа органических соединений, М., 1967.

УДК 557.556.3

М. Г. САГИНАШВИЛИ, М. Ш. ГАГОЛИШВИЛИ, Г. О. ВАРДОСАНИДЗЕ,
 Г. Г. ЧИРАКАДЗЕ

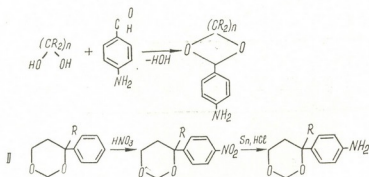
СИНТЕЗ *p*-АМИНОФЕНИЛПРОИЗВОДНЫХ 1,3-ДИТЕРОЦИКЛОАЛКАНОВ

За последнее время в органическом синтезе все шире используются кислород- и серусодержащие гетероциклические соединения [1]. Аминогруппа, связанная с ароматическим ядром, как известно, характеризуется высокой и специфической реакционной способностью [2].

Диоксо- и дитиогетероциклоалканы получают по реакциям циклизации карбонильных соединений с двухатомными спиртами в присутствии водоотнимающих катализаторов [3].

Нитропроизводные диоксоциклоалканов получают циклизацией соответствующих нитрофенилгликолей с ацеталем формальдегида [3] или нитрованием присоединенного к дигетероциклоалкану ароматического ядра [4], которую затем восстанавливают до аминогруппы [5]. Однако эти методики являются многостадийными, и в них отсутствуют физико-химические константы синтезированных соединений.

Настоящее исследование посвящено синтезу ранее не описанных в литературе 2-*p*-аминофенил-1,3-диоксолана; 2-*p*-аминофенил-1,3-диоксана; 5,5-диметил-2-*p*-аминофенил-1,3-диоксана; 4-*p*-аминофенил-1,3-диоксана; 4-метил-4-*p*-аминофенил-1,3-диоксана и 2-*p*-аминофенил-1,3-дитиопана, которые, исходя из доступности реактивов, синтезировались по двум направлениям:



1. *p*-Аминобензальдегид (0,1 м) и двухатомный спирт — 1,2-этан-диол, 1,3-пропандиол, 2,2-диметил-1,3-пропандиол или 1,4-бутандитиол (0,1 м) загружались в двухгорлую колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником с водоотстойником. После добавления к реакционной смеси 20 мл толуола и 0,5—0,7 г катализатора КУ-2, реакционная масса нагревалась на масляной бане до накопления в водоотстойнике 0,1 М воды (3—3,5 ч при $T=140-150^\circ$). Горячая смесь

Физико-химические константы *m*-аминофенилпропадиновых 1,3-дигетероциклоалканов

Соединение	M найдено вычислено	Тпл, °C	Выход, %	ν, см ⁻¹	Функци- группа	Найдено/Вычислено			
						C, %	H, %	N, %	S, %
2- <i>m</i> -аминофенил-1,3-диоксолан	165,30	131—132	80	1150—1140	—O—	65,54	6,52	8,35	19,59
	165,19			3243—3300	—NH ₂	65,43	6,71	8,48	19,37
2- <i>m</i> -аминофенил-1,3-диоксан	178,68	143—144	75	1580	C—N аром.	67,35	6,02	7,64	17,99
	179,22	169—170		1300—1305	T—азмц.	67,02	6,31	7,82	17,85
5,5-диметил-2- <i>m</i> -аминофенил-1,3-диоксан	206,40	141—142	72	дополн.	—CH ₂ —	69,96	8,24	6,40	15,40
	207,27			1365—1370	этокс.	69,02	8,36	6,76	15,44
4- <i>m</i> -аминофенил-1,3-диоксан	165,30	164—165	90	—	—	73,47	6,62	12,41	8,50
	166,12			—	—	73,40	6,71	12,53	8,48
4-метил-4- <i>m</i> -аминофенил-1,3-диоксан	194,12	134—165	88	—	*—	68,99	7,02	11,67	13,32
	193,71			—	—	68,81	7,11	11,88	12,20
2- <i>m</i> -аминофенил-1,3-диоксан	225,43	135—136	90	720	C—S—C	58,78	6,66	6,04	28,37
	225,36			—	—	58,69	6,71	6,21	28,49

фильтровалась, и из фильтрата отгонялся растворитель. Оставшиеся кристаллы дважды перекристаллизовывались из этанола.

II. К 0,1 М 4-фенил-1,3-диоксана или 4-метил-4-фенил-1,3-диоксана, помещенного в стакан с мешалкой при $T=0-5^{\circ}$ (ледяная баня), по каплям при интенсивном перемешивании добавляли нитрующую смесь (азотная кислота ($\rho=1,84$) и серная кислота ($\rho=1,84$) в соотношении 1:1). Смесь перемешивали в течение 2 ч и затем выливали в 300 мл ледяной воды. Образующийся органический слой отделяли от водного, последний дважды экстрагировали эфиром (по 20 мл). Эфирные вытяжки объединяли с органическим слоем, сушили над безводным сульфатом натрия в течение 12—16 ч и затем отгоняли эфир. К полученному нитросоединению без очистки добавляли 2 г олова и 8 мл 18% соляной кислоты. Смесь кипятили с обратным холодильником в течение 1 ч и после охлаждения сливали с нерастворившегося металла, затем добавляли избыток гидроксида натрия в виде концентрированного раствора. Амин из щелочного раствора извлекали эфиром (дважды по 15 мл). Эфирные вытяжки сушили над гидроксидом калия, отгоняли эфир и полученные кристаллы перекристаллизовывали из этанола.

Физико-химические константы полученных п-аминофенилпроизводных 1,3-дигетероциклоалканов приведены в таблице.

Синтезированные соединения использовались в синтезе новых азокрасителей.

Грузинский политехнический институт им. В. И. Ленина

Поступило 12.03.1984

ა. საბინაშვილი, ა. გაბოღიშვილი, ბ. ვარდოსანიძე, ბ. შირაკაძე

1,3-დიჰეტეროციკლოალკანების პ-ამინოფენილწარმოების სინთეზი

რეზიუმე

სინთეზირებულია ორი ზერხით (ორატომიანი სპირტების ციკლიზაციის რეაქციით არომატულ ამინებთან და ფენილდიჰეტეროციკლოალკანებით ამინირებით) ახალი ნაერთები: 2-პ-ამინოფენილ-1,3-დიოქსოლანი, 2-პ-ამინოფენილ-1,3-დიოქსანი, 5,5-დიმეთილ-2-პ-ამინოფენილ-1,3-დიოქსანი, 4-პ-ამინოფენილ-1,3-დიტიეპანი, რომლებიც გამოიყენება ახალი აზოსაღებავების მისაღებად.

M. G. SAGINASHVILI, M. SH. GAGOLISHVILI, G. O. VARDOSANIDZE,
G. G. CHIRAKADZE

SYNTHESIS OF p-AMINOPHENYL-DERIVATIVES 1,3-DIHETEROCYCLOALKANES

Summary

The new compositions were synthesized by two methods (reaction of cyclization of twoatomic alcohols with aromatic amines and by amination of phenyldiheterocycloalkanes) 2-p-aminophenyl-1,3-dioxolane; 2-p-aminophenyl-1,3-dioxane, 5,5-dimethyl-2-p-aminophenyl-1,3-dioxane; 4-p-aminophenyl-1,3-dioxane; 4-methyl-4-p-aminophenyl-1,3-dioxane; 2-p-aminophenyl-1,3-dithiepan, which are used in preparation of new dyes.



1. Рахманкулов Д. Л., Караханов Р. А., Злотский С. С., Кайтор Е. А., Имашев У. Б., Сыркин А. М. В сб. Технология органических веществ, М., 1979, т. 5, с. 249—278.
2. Ворожцов Н. Н. Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей, М., ГосНТИХ 1955, с. 399—415.
3. Barczuk B., Witek S., Bielawska A., Bielawsky J., Пат. ПНР, № 74473, 1973.
4. Pat. USA, 3. 991. 033, 1975
5. Swaelens G., Anteunis M., Tavernier D. Bull. Soc. Chim. Belges, 1970, v. 79, p. 441.
6. Neilson T., Wood H. C., Wylie A. G. J. Chem. Soc., 1962, p. 371.



УДК 547.659

Н. Н. СХИРТЛАДЗЕ

ГИДРИРОВАНИЕ α -БЕНЗИЛНАФТАЛИНА

Углеводороды ряда декалина представляют большой интерес с точки зрения модельных соединений для исследования вещественного состава нефтей.

Самым доступным путем для получения производных декалина может служить гидрирование соответствующих производных нафталина. Однако процесс гидрогенизации производных нафталина в условиях, рекомендованных в литературе, не всегда проходит гладко.

В частности, гидрогенизация α -бензилнафталина, синтезированного по известной методике [1], не протекает полностью в условиях, которые рекомендованы в литературе [2—6] для гидрирования диметилнафталинов. Поэтому мы задались целью установить условия полного гидрирования α -бензилнафталина, так как рекомендованные в литературе [6] условия процесса гидрирования циклогексилнафтаола в нашем случае, как указывалось выше, не дали положительного результата. Это положение, по-видимому, вызвано стерическим препятствием, создаваемым бензольным кольцом у нафталинового ядра.

Гидрирование α -бензилнафталина проводили при температуре 150—180°, 25—30 атм в присутствии катализатора «никель Ренея» в количестве 10 % от веса гидрируемого вещества. В результате иссле-

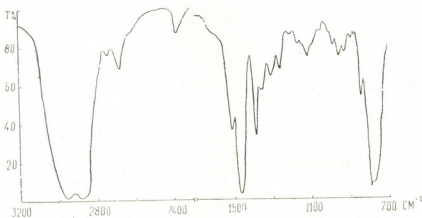


Рис. 1. ИК - спектры циклогексилметил - 1 - декалина

дования выяснилось, что полученный продукт гидрирован частично, что было подтверждено инфракрасным спектром, поэтому нам пришлось для полного гидрирования провести реакцию в более жестких условиях.



Очищенный α -бензилнафталин в абсолютном этиловом спирте загрузжали в автоклав и гидрирование проводили при температуре 180—200° и давлении водорода 60—70 атмосфер в присутствии свежеприготовленного активированного катализатора «никель Ренея». Количество катализатора брали из расчета 40—50% от веса гидрируемого вещества.

Гидрирование α -бензилнафталина проводили дважды; реакция длилась 7—8 часов. Гидрированный продукт экстрагировали эфиром. После удаления эфира перегонку проводили в вакууме при 5 мм рт. ст. Полученный продукт представляет собой бесцветную, маслянистую жидкость. Выход 60%.

Гидрированное соединение 1-циклогексилметил-1-декалин охарактеризовано элементным составом, молекулярной массой, температурой кипения (данные приведены ниже).

Строение 1-циклогексилметил-1-декалина установлено по инфракрасным спектрам поглощения.

Таким образом, установлены условия гидрирования α -бензилнафталина:

1-циклогексилметил-1-декалин описан в литературе впервые.

Т. кип. 175—180° при 5 мм рт. ст.; n_D^{20} 1,5120; М найдено 214, вычислено 224.

Найдено, %: С 87,50; Н 12,50. $C_{17}H_{30}$. Вычислено, %: С 88,18; Н 12,10,

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

Поступило 13.07.1984

ბ. სხირტლადი

α -ბენზილნაფთალინის ჰიდრირება

რეზიუმე

დადგენილია α -ბენზილნაფთალინის ჰიდრირების პირობები. ჰიდრირებული ნაერთი 1-ციკლოპექსილმეთილ-1-დეკალინი პირველად არის აღწერილი ლიტერატურაში.

ზემოაღნიშნული ნაერთი დახასიათებულია ელემენტური ანალიზით, მოლეკულური წონით, დუღილის ტემპერატურით და იწ-სპექტრით.

N. N. SKHYRTLADZE

HYDRATION OF α -BENZYLNAPHTHALENE

Summary

The conditions of α -benzyl-naphthalene hydration are fixed.

The hydrated composition of 1-cyclohexylmethyl-1-decalin is described in literature for the first time.

The above mentioned complex is characterized by element composition, molecular weight, temperature of boiling and infra-red spectrum of adsorption.

1. Beilsteins Handbuch der Organischen Chem.. 1922, v. 5, 689—690, Berlin.
 2. Долгов Б. Н., Катализ в органической химии, ГНТИХЛ, Ленинград, 1959, 365.
 3. Петров Ал. А., Химия нафтенов, М.: «Наука», 1971, 273.
 4. Берман С. С., Стуканова Л. Н., Петров Ал. А., Нефтехимия, 1970, 10, 5, 635.
 5. Зейналов Б. К., Ахундов А. А., Ахмедов Р. Р., Алекперова С. Д., Азерб. хим. журнал, 1968, 5, (59), 64.
 6. Beilsteins Handbuch der Organischen Chem., 1943, v. 5, 118, Berlin
-

УДК 661.871.16

Н. Ш. ГОГИШВИЛИ, Р. И. АГЛАДЗЕ

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОДНОВРЕМЕННОГО ПОЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО МАРГАНЦА И КРУПНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ДВУОКИСИ МАРГАНЦА

Для марганцевой промышленности очень важной и своевременной является разработка технологии одновременного получения марганца и активной двуокиси марганца (ЭДМ) при высокой температуре, что решает проблему использования анодного тока при производстве чистого электролитического марганца [1].

В работах [2, 3] нами было показано, что содержание $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, необходимое для получения электролитического марганца, в анолите не должно превышать ~ 40 г/л, в противном случае падает выход по току осаждения MnO_2 , полученные осадки тонкодисперсны, α -модификации.

В данной работе предпринята попытка осуществления процесса одновременного электролиза в одном электролизере.

В процессе электролиза водных растворов сернических солей марганца и аммония в диафрагменном электролизере на катоде при 22° получается электролитический марганец, на аноде при 93° осаждается крупнокристаллическая двуокись марганца γ -формы. Так как процессы протекают при разных значениях температур и составах католита и анолита, то при их технологическом оформлении основными вопросами являются выбор материала диафрагмы и конструкции электролизера.

В качестве диафрагменного материала был использован поливи-

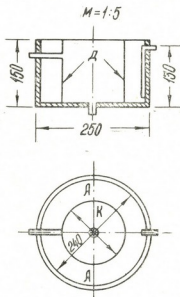


Рис. 1. Электролизер с одинарной диафрагмой: К — катодное пространство, А — анодное пространство, Д — диафрагма



нилхлорид, армированный кислотостойкой стеклосеткой. Указанные диафрагмы обладают высокой механической прочностью и стойкостью в агрессивных средах в условиях высоких температур. Протекаемость ткани низкая и составляет ~ 15 мл/дм² час. Механическая прочность диафрагмы успешно были применены в электролизере с одинарной диафрагмой, конструкция которого представлена на рис. 1.

В качестве конструктивного материала для изготовления ванны было применено оргстекло толщиной 10 мм. В анодной ячейке поме-

Таблица 1

Показатели процесса электролиза сернокислых растворов марганца и аммония при применении диафрагм из винипора, армированного стеклосеткой. Условия опытов: катодная плотность тока — 40 мА/см², анодная плотность тока — 10 мА/см²; объемная плотность тока — 1,2 А/л

Продолжительность опыта, ч.	Температура, °С		рН		Объем вытекающего раствора, мл		(NH ₄) ₂ SO ₄ , г/л		H ₂ SO ₄ , г/л	Напряжение на ванне, В
	катодит	анодит	катодит	анодит	катодит	анодит	катодит	анодит	анодит	
1	20	90	7,0	1,51	—	—	162	0	4,04	7,2
2	20	90	7,0	1,40	220	240	163	0	9,08	6,5
3	20	90	7,0	1,32	230	260	161	0	11,10	6,2
4	20	90	7,2	1,20	200	240	165	0	12,11	6,0
5	19	93	7,2	1,10	200	290	163	0	14,13	6,1
6	19	90	7,3	1,08	190	210	167	0	20,19	5,9
7	18	88	7,2	1,06	190	220	165	0,4	21,20	5,8
8	18	90	7,3	1,05	195	220	164	0,4	22,21	5,6
9	19	90	7,1	1,03	190	220	166	0,6	25,28	5,6
10	18	90	7,3	1,02	195	210	163	0,4	27,25	5,6
11	18	90	7,25	1,02	200	225	164	0,5	27,25	5,8
12	19	92	7,3	1,02	200	230	163	0,6	26,24	5,7
13	19	90	7,3	0,95	190	230	162	0,8	29,24	5,7
14	20	90	7,3	0,93	195	230	164	0,7	31,29	5,5
15	19	88	7,3	0,93	200	235	162	0,9	32,30	5,6
16	19	90	7,2	0,90	195	235	162	1,0	34,82	5,4
17	19	91	7,3	0,88	190	230	163	1,2	35,33	5,4
18	19	92	7,2	0,87	185	220	162	1,5	37,35	5,4
19	18	88	7,2	0,85	185	220	162	0,9	39,86	9,2
20	19	90	7,4	0,82	190	225	164	1,0	42,89	5,1
21	19	92	7,5	0,82	195	220	162	1,1	43,40	5,2
22	19	91	7,5	0,82	180	210	165	1,1	43,60	5,2
23	19	90	7,5	0,81	185	220	161	1,2	44,41	5,0
24	20	90	7,4	0,80	180	210	162	0,9	45,42	5,6
25	20	98	7,5	0,81	170	200	167	1,2	44,41	4,8
26	19	90	7,3	0,82	180	220	167	1,3	43,19	4,4
27	20,5	90	7,5	0,81	190	200	166	1,5	45,23	4,3
28	20,5	95	7,7	0,79	180	220	165	1,6	47,17	4,4
29	20	94	7,8	0,78	180	220	166	1,8	49,50	4,4
30	20	92	7,7	0,77	190	215	165	1,6	51,10	4,4

щался электрообогреватель, в катодной — змеевиковый холодильник. Ванна такой конструкции давала нам возможность работать с перепадом температур 22/93°. Анодами служили графитовые и свинцово-серебряные пластинки прямоугольной формы 0,7 × 0,7 дм, в количестве 4 штук, симметрично расположенные по кругу анодного про-



странства. Катодом служил титановый цилиндр, который изнутри охладжался водой.

С целью торможения проникновения ионов NH_4^+ в анодное пространство уровень анолита находился выше уровня католита на 2—3 см.

Электролиз проводился с проточным электродом при температуре 90—95° при плотности катодного тока — 40 мА/см² и анодного тока — 10 мА/см². Объемная плотность тока 1—1,5 А/л.

Питание анодного пространства производилось чистым раствором сульфата марганца, содержащего до 150 г/л MnSO_4 с рН = 4—5. В катодное пространство подавался марганцево-аммонийный электролит, который содержал 95 г/л MnSO_4 , 160 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (рН = 5). Для поддержания в электролите концентрации сернокислого марганца в пределах 70,0—140 г/л и получения высоких выходов по току Mn и MnO_2 необходимая скорость подачи питающего раствора равнялась 0,2—0,25 л/час.

Анолит и католит выводились непрерывно из электролизера отдельно через соответствующие штуцера (рис. 1). Металлический марганец и компактная двуокись марганца извлекались вместе с катодом и анодами.

Испытания электролизной ванны показали, что данная конструкция, обеспечивающая хорошее разделение анодного и катодного пространств, создает возможность поддерживать оптимальные условия для обоих процессов. Результаты опытов приведены в табл. 1.

Каждый цикл непрерывного электролиза длился в течение 12 часов. Одновременно с ходом процесса электролиза, через каждый час брались пробы на содержание сульфата аммония и кислоты.

В оптимальных условиях при длительном электролизе (продолжительностью 30 часов) выход по току ЭДМ составлял 94—96%, а выход по току металлического марганца 55—57%.

Увеличение содержания серной кислоты до 55 г/л при оптимальных условиях в длительном электролизе не влияет на выход по току анодного продукта — двуокиси марганца. Эти данные хорошо согласуются с существующими данными [4], согласно которым концентрация серной кислоты при высоких температурах незначительно влияет на выход по току двуокиси марганца.

Согласно данным табл. 1, применение плотной поливинилхлоридной диафрагмы, армированной стеклосеткой, создало условия, максимально исключая попадание ионов NH_4^+ в анодное пространство.

Полученные в указанных опытах осадки двуокиси марганца — блестящие, компактные, хорошо сцепленные с основой анода. Осадки после тщательной промывки и сушки при 110° были подвергнуты химическому и рентгенографическому анализам.

Таблица 2

Химический состав компактной двуокиси марганца, %

$\text{Mn}_{\text{общий}}$	MnO_2 окисленный	Pb	SO_4^{2-}	N_2
58,12	89,78	0,4	0,35	0,044

По данным рентгенографического исследования полученные осадки ЭДМ соответствуют γ -модификации. Химический состав электролитического марганца (%): Mn — 99,80, S — 0,027.

რეზიუმე

დადგენილია ელექტროლიზური მანგანუმისა და მსხვილკრისტალური γ -მოდიფიკაციის მქონე მანგანუმის დიოქსიდის ერთდროული მიღების შესაძლებლობა მანგანუმისა და ამონიუმის შემცველი სულფატური ხსნარებიდან. ერთმაგი დიაფრაგმის გამოყენებით პრაქტიკულად მიღწეულია კათოდური და ანოდური არეების დაყოფა — განსხვავებული ტემპერატურული რეჟიმით (შესაბამისად 22 და 93°).

სადიაფრაგმო მასალად გამოყენებულია მინის ბადით არმირებული პოლივინილქლორიდი. დიაფრაგმა გამოირჩევა მაღალი მექანიკური და აგრესიული არეებში მედეგობით, ხსნარის დაბალი გამტარებლობით.

იმ მიზნით, რომ გამოირიცხოს NH_4^+ -იონების შეღწევა ანოდიტში ელექტროლიტის დონე იქ 2—3 სმ-ით მაღალია კათოდურ არესთან შედარებით.

30 საათიანი ელექტროლიზის დროს მანგანუმის დიოქსიდის დენით გამოსავალი 94—95%-ს აღწევს, ელექტროლიზური მანგანუმისა — 55—57%-ს.

N. SH. GOGISHVILI, R. I. AGLADZE

THE STUDY OF THE PROCESS OF SIMULTANEOUS OBTAINING OF
ELECTROLYTIC MANGANESE AND COARSELY CRYSTALLINE
MANGANESE DIOXIDE

Summary

The paper presents the results of studies of simultaneous obtaining of electrolytic manganese and the γ -modification of coarsely crystalline manganese dioxide from sulfate solutions of manganese and ammonium.

It has been found that simultaneous electrolysis can be carried out in one electrolyzer with a single diaphragm with practically complete separation of the cathode and anode zones with the temperature drop of 22/93°C.

Polyvinylchloride reinforced with glass network is recommended as a diaphragm material. It has a low penetrability, low electric resistance, high mechanical strength and stability in aggressive media.

The electrolyzer operates with an anode support, the anolyte level is higher than that of catholyte by ~2—3 cm. At a long-term electrolysis (for 30 hours), the compact manganese dioxide yield as a function of current is 94 — 95%, while of electrolytic manganese is 55 — 57%.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Агладзе Р. И. Тр. МХТИ им. Менделеева, 1940, 7, 112.
2. Гогішვილი Н. Ш. Электрохимия марганца, изд. «Мецниერება», 5, Тбилиси, 1975, 187.
3. Гогішვილი Н. Ш. Электрохимия марганца, изд. «Мецниერება», 6, Тбилиси, 1978, 72.
4. Кано Гэнтаро, Масуда Минору, Такасима Масаюки, Накамура Осаму, Denky Kagaku, 1969, 37, № 5, 356 (РЖХ, т. 3, 1970).

ХРОНИКА

ИНФОРМАЦИЯ

В Москве с 10 по 15 августа 1986 г. будет проводиться VI Международная конференция по органическому синтезу. Конференция организуется Академией наук СССР при поддержке Международного союза по теоретической и прикладной химии (ИЮПАК), Федерации европейских химических обществ (ФЕХО) и Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева.

Научная программа конференции будет включать пленарные лекции, обзорные доклады и стендовые сообщения по четырем основным разделам: современная методология органического синтеза; регио- и стереоселективные реагенты в органическом синтезе; элементоорганические реагенты в органическом синтезе; гомолитические реакции и реакции одноэлектронного переноса в органическом синтезе.

Адрес оргкомитета конференции: 117913, Москва, ГСП-1, В-334, Ленинский проспект, 47, Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР.

საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემია საბუნებისმეტყველო, ტექნიკურ და საზოგადოებრივ მეცნიერებათა დარგში ახალგაზრდა მეცნიერთა საუკეთესო ნამუშევრების გამოსაელისებლად 1986 წლისათვის აცხადებს კონკურსს.

კონკურსში გამარჯვებულთათვის დაწესებულია ორი მედალი და ფულადი პრემია, თითოეული 200 მანეთის ოდენობით, რომელსაც ყოველწლიურად დეკემბერში ანიჭებს საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემია ახალგაზრდა მეცნიერებს საუკეთესო მეცნიერული ნამუშევრებისათვის.

მედლები და პრემიები მიენიჭებათ ცალკეულ მეცნიერებს საუკეთესო მეცნიერული ნამუშევრებისათვის (მეცნიერულ ნაშრომთა სერიისათვის ერთიანი თემატიკის მიხედვით), აღმოჩენებისათვის, გამოგონებებისათვის.

მედლებისა და პრემიების მოსაპოვებლად კონკურსში მონაწილეობისათვის დაიშვებიან სამეცნიერო-კვლევითი დაწესებულებების, უმაღლესი სასწავლებლების, საწარმოებისა და ორგანიზაციების მეცნიერი და სამეცნიერო-ტექნიკური თანამშრომლები, მასწავლებლები, სტუდენტ-მკვლევარები, ასპირანტები, რომელთა ასაკიც არ აღემატება 33 წელს.

კანდიდატების წამოყენების უფლება აქვთ:

ა) სამეცნიერო დაწესებულებებისა და უმაღლესი სასწავლებლების სამეცნიერო საბჭოებს;

ბ) სამინისტროებს, უწყებებს;

გ) სამრეწველო საწარმოთა და საკონსტრუქტორო ბიუროების ტექნიკურ საბჭოებს.

ორგანიზაციები, რომელიც წამოაყენებენ კანდიდატებს, ვალდებული არიან არა უკვიანეს ოქტომბრისა, საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის სათანადო განყოფილებაში წარწერით „საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მედლის პრემიითურთ მოსაპოვებლად“ წარმოადგინონ:

ა) მოტივირებული წარდგენა, რომელიც შეიცავს ნამუშევრის მეცნიერულ დაბასიათებას;

ბ) გამოქვეყნებული სამეცნიერო ნამუშევრის (ნაშრომთა სერიის), აღმოჩენის ან გამოგონების მასალები 3 ეგზემპლარად;

გ) ცნობები ავტორის შესახებ (ძირითადი სამეცნიერო ნაშრომების, აღმოჩენების, გამოგონებების სია, სამუშაო ადგილი და თანამდებობა, დაბადების წელი, ბინის მისამართი).

ცნობები ტელეფონით: 93-29-86, 93-88-89.

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

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

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

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

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

Резюме и реферат не должны содержать без пояснения термины и формулы, смысл которых можно понять только из текста статьи.

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

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

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

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

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

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

Цитируемая литература приводится в следующем порядке:

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

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

При ссылке на патентную литературу указываются фамилия автора, наименование охранного документа, его номер, название страны (в скобках), сведения об издании, в котором опубликован документ.

Ссылки на неопубликованные работы (кроме диссертаций) не допускаются.

Использованная литература должна быть расположена в порядке последовательности цитирования.

9. Обозначение и сокращение физических величин должны соответствовать Международной системе единиц «СИ». Кроме них можно использовать лишь единицы, допускаемые к применению наравне с единицами СИ.

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

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

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

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

Редакция бесплатно выдает авторам 12 отдельных оттисков статьи.

Цена 90 коп.

6 10/73

Индекс

7620



НАЦИОНАЛЬНАЯ
БИБЛИОТЕКА
СССР