

CHEMICAL SERIES

784-3

1976



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

35

ქიმიკა

სერია  
СЕРИЯ

ХИМИЧЕСКАЯ

1976 №2

თბილისი  
ТБИЛИСИ  
TBILISI

37800  
TOM  
VOL.

2





საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე  
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИНСКОЙ ССР

# ქიმიის სერია СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ტომი 2, № 2  
Том 2, № 2

13205

ჟურნალი დაარსდა 1975 წელს  
Журнал основан в 1975 году

გამომცემლობა „მეცნიერება“ თბილისი 1976  
ИЗДАТЕЛЬСТВО „МЕЦНИЕРЕБА“ ТБИЛИСИ 1976

კ. შატავას სახელობის  
სახელმწიფო უნივერსიტეტი  
ბიბლიოთეკა



სარედაქციო კოლეგია

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

პასუხისმგებელი მდივანი ვ. შუბლაძე

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

Ответственный секретарь В. В. Шубладзе

EDITORIAL BOARD

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

Executive Secretary V. V. Shubladze

ჟურნალი გამოდის 3 თვეში ერთხელ  
Журнал выходит раз в 3 месяца



შინაარსი

ორბანული ჰიმიი

კორშაკი ვ., რუსანოვი ა., ლეონტიევა ს., ჯაშიაშვილი თ. ბენ-  
ზამიდრაზონისა და არმატული პოლიკარბონული სისტემების ციკლური ანჰიდრი-  
დების საფუძველზე მიღებული ჰეტეროციკლური სისტემების სინთეზი . . . . . 107

არეშიძე ქრ., ჩივაძე გ., იოსელიანი დ. ეთანოლის დეჰიდროგენიზაცია  
სპილენძის და ვერცხლის კატალიზატორებზე . . . . . 113

გიგაური რ., ინჯია მ., ჩერნოკალსკი ბ., უგულავა მ. დი-ო-ტო-  
ლილაკილარსინების ალკილირება . . . . . 117

მონიავა ი., ქემერტელიძე ე. საქართველოს ფლორის ექსპარცეტივ გვარის  
ზოგიერთი წარმომადგენლის ფლავონოიდები . . . . . 126

ფიზიკური ჰიმიი

ციციშვილი გ., დევედარიანი ო., ისირიკიანი ა., სიღამონიძე შ.  
სორბციული პროცესების ენერგეტიკის გამოკვლევა ტიანის მეთოდით. პროპანის  
ადსორბციის სითბო NaX და KL ცეოლითებზე . . . . . 134

ჯაფარიძე კ., გომელაური ე. ულტრაისფერი და ხილული სხივების ერთ-  
დროული მოქმედება სპიროქრომენების ხსნარებზე . . . . . 138

კვარაცხელია რ. ნიტრატ-იონის ელექტროქიმიური აღდგენის მექანიზმის სა-  
კითხისათვის . . . . . 145

ჯაფარიძე ლ., დოლიძე ს. ჰაერზე დაჟანგული ტიანის კათოდური პოლარიზაცია  
კახაძე ა., აბულაძე ნ., შიხაშვილი ვ., ჯაფარიძე შ. გლიკოლების  
ხსნარებიდან ტოლუოლის ადსორბცია ვერცხლისწყალზე . . . . . 155

ლეჟავა თ., დაშნიანი ნ., მელაძე კ. წყალბადიონების კონცენტრაციის  
გაგონება სპილენძის (II) იონების განმუხტვის მექანიზმზე . . . . . 162

გზირიშვილი თ., რიჟამაძე მ., ბალახვანცევა თ. კრისტალიზაციის  
გულუმბეზე ორგანოზომილებიანი კონდენსაციის საკითხისათვის . . . . . 168

ტექნოლოგია

თავაძე ფ., სურმავა გ., სურმავა ბ. რკინა-ქრომის და რკინა-ნიკელის შე-  
ნადნების ავტორადიოგრაფიული კვლევა და გამოცდა რეზინდერის ეფექტზე  
მდივნიშვილი ო., ურიდია ლ. სინთეზური ცეოლითების მიღება დიატომი-  
ტისა და ნატრიუმის ალუმინატის საფუძველზე . . . . . 179

მოკლე წერილები

ბროუჩეკი ფ., დოდონაძე ლ. ბერილიუმის სორბციის შესწავლა EDTA-ს  
ანიონებით მოდიფიცირებულ ანიონიტებზე . . . . . 184

აგლაძე რ., ჯალიაშვილი მ., სმიკოვა ს. მანგანუმ-თუთიის საფერითე  
კაზიმის ფაზური გარდაქმნები ფერიტიზაციის პროცესში . . . . . 188

კორშაკი ვ., რუსანოვი ა., ქერესელიძე მ., ჯაშიაშვილი თ.  
S-ტრიაზოლოზინაზოლინების სინთეზი . . . . . 190

ციციშვილი გ., ანდრონიკაშვილი თ., ოსიპოვა ნ., საბელა-  
შვილი შ. ვერცხლის შემცველი ერიონიტის ქრომატოგრაფიული თვისებები 194

პრონიკა



## СОДЕРЖАНИЕ

### ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Коршак В. В., Русанов А. Л., Леонтьева С. Н., Джашиашвили Т. К. Синтез и исследование гетероциклических систем на основе бензамидразона и циклических ангидридов ароматических поликарбонновых кислот	103
Арешидзе Х. И., Чивадзе Г. О., Иоселиани Д. К. Дегидрогенизация этанола на медных и серебряных катализаторах	109
Гигаури Р. Д., Инджия М. А., Чернокальский Б. Д., Угулава М. М. Алкилирование ди-о-толилалкиларсинов	115
Мониава И. И., Кемертелидзе Э. П. Флавоноиды некоторых представителей рода <i>Opobrychis adans</i> флоры Грузии	119

### ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Цицишвили Г. В., Девдариани О. Г., Исирикян А. А., Сидамонидзе Ш. И. Исследование энергетики сорбционных процессов методом Тиана. Теплота адсорбции пропана на цеолитах NaX и KL	128
Джапаридзе К. Г., Гомелаури Э. С. Одновременное действие ультрафиолетовых и видимых лучей на растворы спирохромоенов	136
Кварацхелия Р. К. Механизм электрохимического восстановления нитрат-иона	140
Джапаридзе Л. Н., Долидзе С. В. Катодная поляризация воздушно-окисленного титана	147
Кахадзе А. Э., Абуладзе Н. А., Шихашвили В. А., Джапаридзе Ш. С. Адсорбция толуола на ртути из гликолевых растворов	151
Лежава Т. И., Дашниани Н. Ф., Меладзе К. Г. О влиянии концентрации водородных ионов на механизм разряда ионов меди (II)	157
Гзиришвили Т. Г., Рижамадзе М. В., Балахванцева Т. Н. К вопросу двумерной конденсации на ядрах кристаллизации	165

### ТЕХНОЛОГИЯ

Тавадзе Ф. Н., Сурмава Г. М., Сурмава Б. М. Автордиографическое исследование и испытание на эффект Ребиндера сплавов железо-хром и железо-никель	170
Мдивнишвили О. М., Уридия Л. Я. Получение синтетических цеолитов на основе диатомита и алюмината натрия	176

### КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Броучек Ф. И., Догонадзе Л. Д. Сорбция бериллия на анионитах, модифицированных анионами ЭДТА	181
Агладзе Р. И., Джалиашвили М. Н., Смыкова С. В. Изучение фазовых превращений в окисном сырье для синтеза Mn-Lp-феррита в процессе его ферритизации	186
Коршак В. В., Русанов А. Л., Кереселидзе М. К., Джашиашвили Т. К. Синтез S-триазолохиназолинов	189
Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г., Осипова Н. А., Сабелашвили Ш. Д. Хроматографические свойства сереброзамещенной формы эрионита	192

### ХРОНИКА



## CONTENTS

### ORGANIC CHEMISTRY

Korshak V. V., Rusanov A. L., Leontieva S. N., Jashiashvili T. K. Synthesis and studies of heterocyclic systems on the basis of benzamidrazones and cyclic anhydrides of aromatic polycarboilic systems . . . . .	108
Areshidze Kh. I., Chivadze G. O., Ioseliani D. K. Dehydrogenization of ethanol on copper and silver catalysts . . . . .	113
Gigauri R. D., Indzhia M. A., Chernokalski B. D., Ugulava M. M. Alkylation di-o-tolylalkylarsines . . . . .	117
Monyava I. I., Kemertelidze E. P. Certain flavenoids of some representatives <i>Onobrychis adans</i> of the Georgian flore . . . . .	126

### PHYSICAL CHEMISTRY

Tsitsishvili G. V., Devdariani O. G., Isirikian A. A., Sidamonidze Sh. I. Studies of energetics of sorption processes by the Tian's method. Adsorption heat of propane on the zeolites NaX and KL . . . . .	135
Japaridze K. G., Gomelauri E. S. Simultaneous influence of ultraviolet and visible beams on the spirochromen solutions . . . . .	139
Kvaratskhelia R. K. Mechanism of electrochemical reduction of nitrate-ion . . . . .	145
Japaridze L. N., Dolidze S. V. On the problem of cathode polarization of airoxidated titanium . . . . .	150
Kakhadze A. E., Abuladze N. A., Shikhashvili V. A., Japaridze Sh. S. Adsorption of toluene on mercury from glycol solutions . . . . .	155
Lezhava T. G., Dashniani N. F., Meladze K. G. On the influence of concentration of hydrogen ions on the mechanism of discharge of copper (II) ions . . . . .	163
Gzirishvili T. G., Rizhamadze M. V., Balakhvantseva T. N. On the problem of two-dimensional condensation on nuclei of crystallization . . . . .	168

### TECHNOLOGY

Tavadze F. N., Surmava G. M., Surmava B. M. Autoradiographic study and test for Rehbinder effect of the alloys iron—chromium and iron—nickel . . . . .	174
Mdivnishvili O. M., Uridia L. Ya. Production of synthetical zeolites on the basis of diatomite and sodium aluminate . . . . .	180

### SHORT COMMUNICATIONS

Broucek F. I., Dogonadze L. D. Beryllium sorption on anionites modified by EDTA-anions . . . . .	184
Agladze R. I., Jaliashvili M. N., Smikova S. V. Studies of phase transitions in oxide raw material for the synthesis of Mn-Zn-ferrite in the process of its ferritization . . . . .	188
Korshak V. V., Rusanov A. L., Kereselidze M. K., Jashiashvili T. K. Synthesis of S—triazolochinozolines . . . . .	190
Tsitsishvili G. V., Andronikashvili T. G., Osipova N. A., Sabelashvili Sh. D. On some chromatographic properties of silver substituted form of erionite . . . . .	194

### CHRONICLE

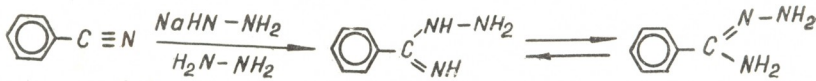
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.64:542.954

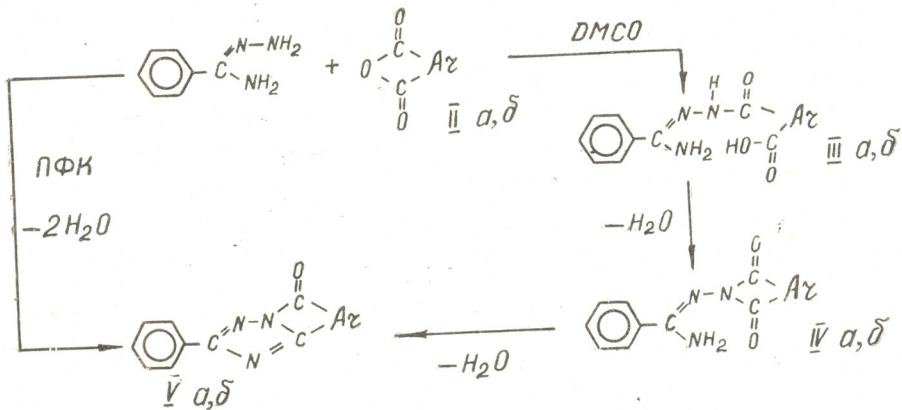
В. В. КОРШАК, А. Л. РУСАНОВ, С. Н. ЛЕОНТЬЕВА, Т. К. ДЖАШИАШВИЛИ

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ БЕНЗАМИДРАЗАНА И ЦИКЛИЧЕСКИХ АНГИДРИДОВ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Ранее нами был описан ряд гетероциклических соединений на основе бисамидразонов дикарбоновых кислот — щавелевой, изофталевой, терефталевой — и ангидридов фталевой и нафталевой кислот [1,2]. Продолжая исследования в этой области, мы синтезировали ряд не описанных ранее гетероциклических соединений на основе бензамидраза и циклических ангидридов ди- и тетракарбоновых кислот. Синтез бензамидраза был осуществлен взаимодействием бензонитрила с гидразидом натрия по модифицированной методике [3] в соответствии со схемой:



Взаимодействие бензамидраза со фталевым и нафталевым ангидридами было осуществлено методами одностадийной циклоконденсации в полифосфорной кислоте (ПФК) и двухстадийной циклоконденсации с осуществлением первой стадии в среде диметилсульфоксида (ДМСО) и последующей термической циклодегидратацией в твердой фазе в соответствии со схемой:

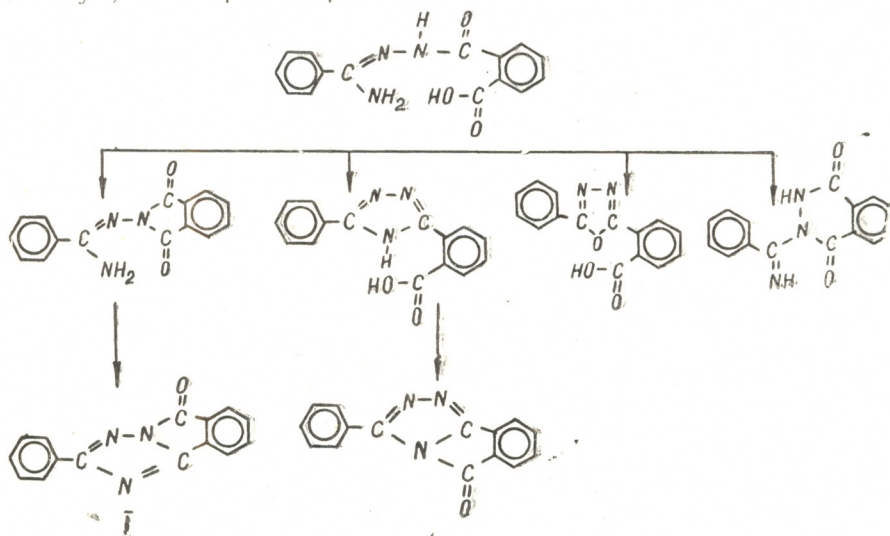


где II-V:      а) Ar = ;      б) Ar =



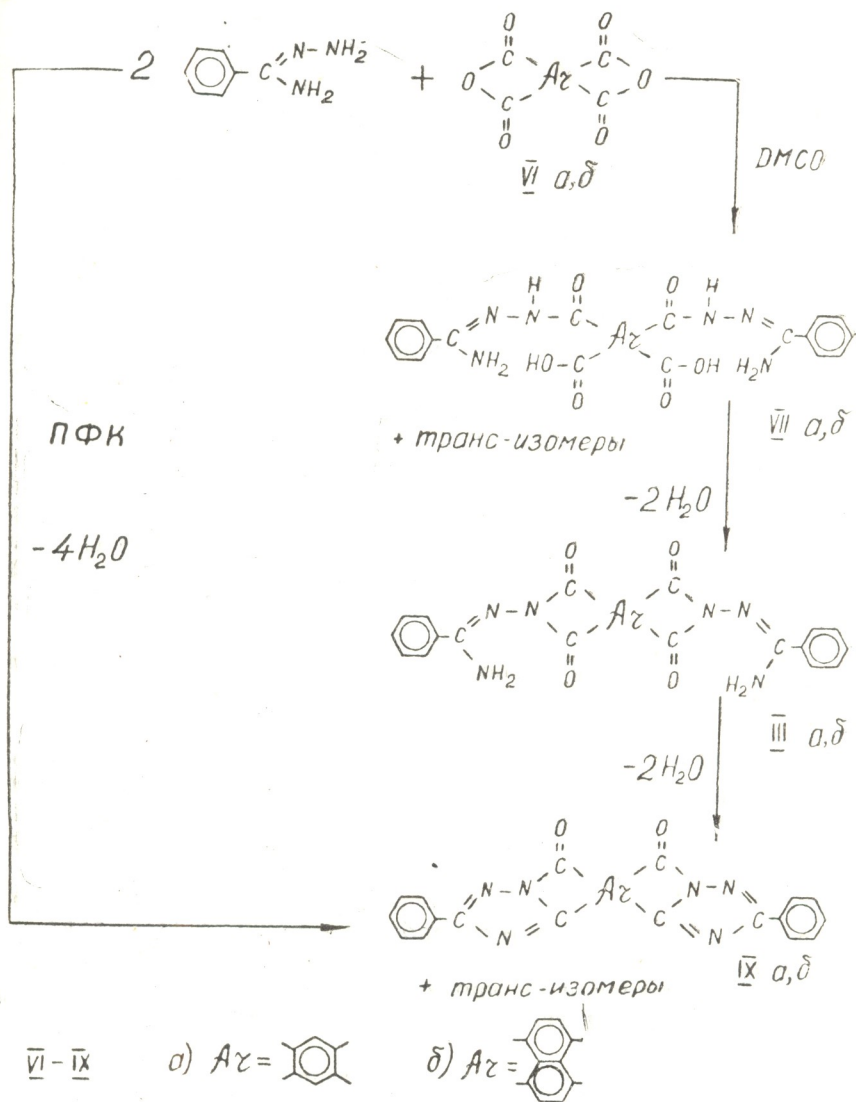
При взаимодействии бензамидразона с нафтаlevым ангидридом в условиях как двухстадийного, так и одностадийного процессов с высоким выходом был получен 10-фенил-7Н-бензо-(de)-S-триазоло-(5,1-a)изохинолин-7-он (V,б). В отличие от Vб, синтез Va в ПФК осуществить не удалось; по-видимому, это связано с высокой электрофильной реакционной способностью образующегося гетероцикла, обуславливающей возможность вступления его во взаимодействие с непрореагировавшими амидразонными группами аналогично показанному для о-замещенных анилинов [2]. При осуществлении процесса в условиях двухстадийной и циклоконденсации без очистки и идентификации промежуточных (о-карбокситриазоло)бензоилбензамидразона (IIIa) и N-(аминофенилметил)амино-нафталимиды (IVa) был получен 2-фенил-5Н-S-триазоло-(5,1-a)-изоиндол-5-он (Va). Строение продуктов Va,б было подтверждено данными элементного, ИК-, УФ- (табл.) и ЯМР-спектральных анализов. Так, в ИК-спектре продукта Va наблюдается очень характерный для подобных систем дуплет максимумов поглощения в области 1765—1795 см<sup>-1</sup>, характерный для группы С=О изоиндоло-S-триазола [4], максимумы поглощения в области 1620 см<sup>-1</sup>, характерные для С=N-S-триазольного цикла и максимум поглощения в области 1385 см<sup>-1</sup>, характерный для третичного атома азота; кроме того, в области 2000—3500 см<sup>-1</sup> отсутствуют максимумы поглощения, характерные для аминных, иминных, амидных и карбоксильных групп. В ИК-спектре продукта Vб наблюдались максимумы поглощения в области 1715 см<sup>-1</sup>, характерные для С=О подобных систем [5], в области 1585—1600 см<sup>-1</sup>, характерные для С=N-S-триазольного цикла и 1380 см<sup>-1</sup>, характерные для третичного атома азота; кроме того, в области 2000—3500 см<sup>-1</sup>, отсутствуют максимумы поглощения, характерные для аминных, иминных, амидных и карбоксильных групп.

Следует отметить, что выход Va был значительно меньше выхода Vб; это, вероятно, связано со сравнительной трудностью замыкания пятичленного цикла по сравнению с шестичленным, и, следовательно, повышенной возможностью протекания побочных процессов. Если (о-карбокситриазоло)бензоилбензамидразон (IIIa) образуется с выходом, близким к количественному и реакция практически протекает лишь в одном направлении, то уже первая стадия циклизации может протекать, как минимум, в четырех направлениях:



из которых лишь первые два приводят к получению изомерных триазолоизоиндолонов. Несмотря на потенциальную возможность получения двух изомеров, из продуктов циклизации был выделен лишь один триазолоизоиндолон, которому было приписано строение 2-фенил-5Н-S-триазоло-(5,1-а)-изоиндол-5-она.

В соответствии с результатами синтеза Va,б взаимодействие бензамидразона с диангидридами пиромеллитовой и нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислот было осуществлено в одну стадию в среде ПФК, или в две стадии с осуществлением первой стадии процесса в ДМСО, а второй — в твердой фазе в соответствии со схемой:



Аналогично описанному выше для взаимодействия бензамидразона с нафталиевым ангидридом, при взаимодействии бензамидразона с диангидридом нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты в условиях как двухстадийного, так и одностадийного процессов с высокими выходами была получена смесь цис- и транс-изомеров дифенил[бензо(1mн)-S-три-



Некоторые характеристики соединений Va, б и IXa, б

Соединение	Брутто-формула	Элементный анализ						Т. пл. °С	УФ-спектры		Выход, %
		вычислено, %			найдено, %				$\lambda_{\max}$ , нм	lg E	
		С	Н	N	С	Н	N				
Va	$C_{15}H_9N_3O$	72,87	3,64	17,01	72,42	3,89	16,99	172	265	4,6435	53
Vб	$C_{21}H_{13}N_3O$	76,84	3,73	14,15	76,87	3,58	14,09	265	244	4,4150	52
									318	4,3424	85 <sup>в)</sup>
									350	4,4624	
IXa	$C_{24}H_{12}N_6O_2$	69,23	2,91	20,21	69,13	3,31	20,47	330—335	409	4,4314	
IXб	$C_{30}H_{14}N_6O_2$	73,43	2,86	17,14	73,45	3,05	17,84	420—425	266	4,7634	49
									239	4,5051	85 <sup>в)</sup>
									268	4,5563	80 <sup>в)</sup>
									286	4,5315	
									336	4,5315	

- а) Выходы после двукратной сублимации
- б) Сняты в  $H_2SO_4$  при концентрации  $10^{-5}$  M
- в) Выход при двухстадийном синтезе.

азоло (5,1-б, 1,5-г)3,8-фенантролиндиона] (IXб). В отличие от IXб, синтез IXa в ПФК осуществить не удалось; синтез этого соединения был осуществлен взаимодействием пиромеллитового диангирида с 2 молями бензамидразона в ДМСО с последующей термообработкой продуктов реакции без очистки и идентификации промежуточных (дикарбокси-)терефталойл дибензамидразонов (VIIa) и N,N-бис(аминофенилметиленамино)пиромеллитимида (VIIIa). ИК-спектральный анализ смеси после термообработки указывает на наличие в ней смеси различных продуктов, т. е. протекание ряда побочных процессов, снижающих выход целевого продукта — смеси изомерных дифенил-[бензо (1,2-г; 4,5г') дипоролло (5,1-б; 5'1'-б)-S-триазолонов] (IXa).

Смесь цис- и транс-изомеров IXa была получена с относительно низким выходом путем сублимации продуктов реакции в высоком вакууме.

**Двухстадийный синтез Va и Vб.** 0,01 моля бензамидразона с т. пл. 74,5—76° [3] растворяли в 20 мл диметилсульфоксида и к полученному раствору прибавляли 0,01 моля фталевого с т. пл. 131° или нафталевого ангирида с т. пл. 274—275° [6]. Реакционные растворы перемешивали в течение 3—5 часов при 25—70° и выливали в 200 мл смеси ацетон:спирт (1:1). Осадившиеся продукты отфильтровывали и сушили, после чего подвергали термообработке в вакууме (ост. давл. 1 мм рт. ст.), повышая температуру от комнатной до 250° в течение 3 часов, а затем выдерживали на уровне 250° в течение 10 часов. Полученные продукты подвергали двукратной сублимации при 250° (10<sup>-3</sup> мм рт. ст.).

**Синтез Vб в ПФК.** 0,01 моля бензамидразона и 0,01 моля нафталевого ангирида смешивали с 50 мл 116%-ной ПФК и нагревали смесь от 25° до 170—180° в течение 5 часов, после чего перемешивали ее при 180° в течение 18—20 часов. Реакционную смесь выливали в 200 мл воды, нейтрализовали ее 30%-ным раствором  $NaHCO_3$  и отфильтровывали сырой Vб. Продукт очищали сублимацией или перекристаллизацией из этанола.

**Двухстадийный синтез IXa и IXб.** 0,02 моля бензамидразона растворяли в 50 мл диметилсульфоксида и к полученному раствору прибавляли 0,01 моля диангида тетракарбоновой кислоты [7, 8]. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 4—5 часов, после чего выливали в 200 мл воды. Выделившиеся продукты собирали и подвергали термообработке в вакууме (ост. давл. 0,1 мм), повышая в течение 5 часов температуру от 25° до 350°, а затем выдерживали на уровне 350° в течение 10 часов. Полученные продукты подвергали двухкратной сублимации при 360—370°/10<sup>-3</sup> мм рт. ст.

**Синтез IXб в ПФК.** 0,02 моля бензамидразона и 0,01 моля диангида нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты [7, 8] смешивали с 80 мл 116%-ной ПФК и нагревали смесь от 25° до 180° в течение 5 часов, после чего перемешивали ее при 180° в течение 18—20 часов. Реакционную смесь выливали в 200 мл воды, нейтрализовали ее 30%-ным раствором бикарбоната натрия и отфильтровывали сырой IXб. Продукт очищали сублимацией при 360—370°/10<sup>-3</sup> мм рт. ст., или перекристаллизацией из смеси ДМФА:вода (10:1).

Институт элементоорганических соединений  
АН СССР

Институт неорганической химии и  
электрохимии АН СССР

Поступило 9.X.1975

3. კორეაპი, ა. რუსანოვი, ს. ლომთივა, თ. ჯაშიაშვილი

**ბენზამიდრაზონისა და არომატული პოლიკარბონული სისტემების ციკლური ანჰიდრიდების საფუძველზე მიღებული ჰემატოციკლური სისტემების სინთეზი**

რეზიუმე

მოდულირებული მეთოდით მიღებულია ბენზამიდრაზონი.

შესწავლილია მისი ურთიერთქმედების რეაქცია დიკარბონის მჟავების — ფტალის, ნაფტალის, აგრეთვე ტეტრაკარბონის მჟავების — პირომელიტისა და ნაფტალინ-1,4,5,8-ტეტრაკარბონის მჟავების ციკლურ ანჰიდრიდებთან.

ბენზამიდრაზონის ურთიერთქმედება ზემოაღნიშნულ ციკლურ ანჰიდრიდებთან ჩატარებულია ციკლოკონდენსაციის ერთსტადიანი (პოლიფოსფორის მჟავაში) და ორსტადიანი მეთოდით, პირველი სტადიის განხორციელებით დიმეთილსულფოქსიდში და მიღებული პროდუქტის შემდგომი თერმული ციკლოდეჰიდრატაციით მყარ ფაზაში.

რეაქციის შედეგად მიღებულია 2-ფენილ-5H-S-ტრიაზოლო (5,1-a) იზოინდოლ-5-ონი, 10-ფენილ-7H-[ბენზო-(de)-S-ტრიაზოლო (5,1-a) იზოხინოლინ-7-ონი], დიფენილ [ბენზო (1,2-i) დიპიროლო (5,1-b; 5,1-b')-S-ტრიაზოლინი] და დიფენილ [ბენზო (lmn)S-ტრიაზოლო (5,1-b; 1,5-j) 3,8-ფენანტროლინ-დიონი].

რაც შეეხება ბენზამიდრაზონის სინთეზს ფტალისა და პირომელიტის მჟავების ანჰიდრიდებთან პოლიფოსფორის არეში, პროცესი განხორციელდა ორსტადიანი ციკლოკონდენსაციის პირობებში შუალედური პროდუქტების გასუფთავებისა და იდენტიფიკაციის გარეშე.

რეაქციის შედეგად მიღებული პროდუქტები დახასიათებულია ელემენტური, იწ- და უფ- სპექტრალური ანალიზის მონაცემებით.



SYNTHESIS AND STUDIES OF HETEROCYCLIC SYSTEMS  
ON THE BASIS OF BENZAMIDRAZONES AND CYCLIC ANHYDRIDES  
OF AROMATIC POLYCARBOILIC SYSTEMS

Summary

Benzamidrazone was synthesized using a modified method.

The reaction of interaction of benzamidrazone with cyclic anhydrides of dicarboxylic acids—phthalic, naphthalic and also with dianhydrides of tetracarboxylic acids—pyromellitic and naphthalene-1, 4, 5, 8-tetracarboxylic acids was studied.

Interaction of benzamidrazone with the above-mentioned cyclic anhydrides was realized by the methods of one stage cyclocondensation in polyphosphoric acid (PPA) and by two stage cyclocondensation with the first stage in the medium of dimethylsulphoxide (DMSO) and the following thermal cyclodehydration of the obtained product in the solid phase.

As a result of the reaction there were obtained 2-phenyl-5H-S-triazole-(5,1-a)-isoindole-5-on, 10-phenyl-7H-benzo(de-)-S-triazole (5,1-a)-isoquinoline-7-on, diphenyl-[benzo (1,2-f; 4,5-f) dipyrrollo (5,1-b;5'1'-b')-(S-triazolone)] and diphenyl [benzo (lmn)-S-triazolo (5,1-b; 1,5-j) 3,8-phenanthrolindione].

It should be noted that to realize the synthesis of benzamidrazone with phthalic and pyromellitic anhydrides in PPA was impossible.

Therefore the process was realized under the conditions of two stage cyclocondensation without purification and identification of the intermediate products.

The obtained products of the reaction were characterized by the data of the element, IR- and UV-spectral analyses.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Русанов А. Л. Усп. химии 43, 2974, 1969.
2. Коршак В. В., Русанов А. Л., Леонтьева С. Н., Джашнашвили Т. К. ХГС, 11, 1569 (1974).
3. Kaufmann T. Ber. 97, 3436 (1964).
4. Kersten H., Meyer G. Makromol. Chem. 138, 265, (1970).
5. Evers R. C. T. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 11, 1449, (1973).
6. Словарь органических соединений, т. 3, М., ИЛ, 1949.
7. Condensation Monomers. Edited by Campbell T. W. and Stille T. K. Wiley, Chapter 10, 1971.
8. Arnold F. E., Deusen R. L. T. Appl. Polymer Sci., 15, 2035, (1971).

УДК 547.313.2; 661.725.3

Х. И. АРЕШИДЗЕ, Г. О. ЧИВАДЗЕ, Д. К. ИОСЕЛИАНИ

## ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИЯ ЭТАНОЛА НА МЕДНЫХ И СЕРЕБРЯНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Настоящее исследование посвящено разработке активных и селективных катализаторов с малым содержанием активной фазы для получения ацетальдегида — важного промежуточного продукта основного органического синтеза — и изучению кинетики дегидрогенизации этанола на медных и серебряных катализаторах на носителе-гумбрине (глина из села Гумбри Грузинской ССР).

Известно, что образование ацетальдегида при дегидрогенизации этанола осложняется реакциями дегидратации последнего и гидрогенизации образующегося этилена [1]. Поэтому получение селективных катализаторов для реакции дегидрогенизации спиртов имеет первостепенное значение. Одним из эффективных методов повышения селективности катализаторов является их модифицирование. Например, в работах [2, 3] показано, что введение модифицирующих добавок к окисным катализаторам значительно уменьшает кажущуюся энергию активации дегидрогенизации этилового и изопропилового спиртов.

Немаловажное значение имеет природа носителя и способ его модификации. Ранее было показано, что предварительная обработка подкладки (гумбрин) раствором щелочи подавляет реакцию дегидратации спиртов [4] и изомеризацию олефинов [5] и в два раза увеличивает константу скорости реакции дегидрогенизации изопропилового спирта на катализаторах — медь на гумбрине и окись меди на гумбрине [6]. Указанный метод модифицирования носителя применен и в настоящей работе при исследовании реакции дегидрогенизации этилового спирта на катализаторах, содержащих различное количество меди (2,5—10%) или серебра (в количестве 5%).

Метод приготовления катализаторов описан в [4]. Модифицирование носителя производилось обработкой его в течение двух часов 2,5% раствором КОН при комнатной температуре, затем проводилась пропитка носителя раствором соответствующих солей. С целью получения металлических меди и серебра катализаторы нагревали в токе водорода, а для получения окиси меди на гумбрине — в токе сухого воздуха в течение четырех часов, причем предварительно была найдена оптимальная температура восстановления: для медных катализаторов — 420—450°, а для серебряных — 300—320°. Были определены величины поверхностей восстановленных катализаторов (табл. 1) динамическим методом по азоту.

Дегидрогенизацию этилового спирта на данных катализаторах проводили в импульсном реакторе в хроматографическом режиме,



Условия и результаты превращения этанола

№№ катализаторов	Наименование катализаторов	м <sup>2</sup> /г	Температура опыта, °С	Выход продуктов реакции, вес. %					Селективность, %	kэфф. 10 <sup>4</sup>	E, ккал/моль
				ацетальдегид	этилен	диэтилэфир	этилацетат	этанол непрореагировавший			
1	Гумбрин	107	240	—	2	—	—	94	—		
			290	—	3	3	—	91	—		
			340	3	7	8	—	82	16		
			390	6	32	6	—	52	13		
			440	6	73	2	—	12	7		
2	Гумбрин+KOH		240	—	—	—	—	98	—		
			290	—	—	—	—	97	—		
			340	1	1	1	—	94	33		
			390	4	2	5	—	86	36		
			440	6	10	3	—	79	31		
3	Гумбрин+KOH+Cu (2,5)*		220	6	—	—	—	92	100	0,1	
			240	12	—	—	—	85	100	0,3	
			270	32	—	—	—	65	100	0,8	
			290	65	2	—	1	28	95	2,1	
			340	80	3	—	1	12	95	3,2	
4	Гумбрин+KOH+Cu (5)	78	220	14	—	—	—	83	100	0,3	
			240	24	—	—	—	72	100	0,5	
			280	55	2	—	—	38	96	1,6	
			290	60	2	—	1	28	97	1,9	
			340	75	4	—	2	14	93	2,8	
5	Гумбрин+KOH+Cu (10)		220	6	—	—	—	92	100	0,1	
			240	12	—	—	—	84	100	0,3	
			270	40	—	—	—	56	100	1,0	
			290	60	2	—	—	35	96	1,8	
			340	72	3	—	—	22	96	2,6	
6	Гумбрин+KOH+Cu (5)		250	16	—	—	—	81	100	0,4	
			290	45	—	—	—	52	100	1,2	
			320	58	—	—	1	37	98	1,8	
			340	68	2	—	2	25	95	2,3	
			7	Гумбрин+Cu (5)	86	220	5	—	—	—	92
240	12	—				—	—	80	100	0,3	
290	40	3				3	1	45	80	1,2	
340	65	7				6	3	18	83	2,1	
8	Гумбрин+KOH×Ag (5)					240	6	—	—	—	90
			290	21	—	—	—	75	100	0,5	
			340	31	—	—	—	65	100	0,8	
			390	42	2	—	1	50	93	1,1	
			9	Гумбрин+Ag (5)		300	7	2	4	—	85
340	15	6				7	—	70	53	0,3	
375	21	14				9	—	50	48	0,5	
400	27	21				7	—	40	50	0,7	

\* Цифры в скобках рядом с обозначением катализаторов соответствуют содержанию металлической меди и серебра в весовых процентах.

в токе газа-носителя — гелия. Опыты проводились в кинетической области в интервале температур 220—340° для медных и 240—400° для серебряных катализаторов. Количество спирта, вводимого в зону реакции в виде прямоугольного импульса, составляло 30 мк/моль. Анализ продуктов реакции проводился хроматографически на колонке, наполненной 15% полиэтиленгликольадипината на сферохросме-1.

О степени дегидрогенизации этилового спирта судили по выходу ацетальдегида. Было показано, что опытные данные удовлетворяют уравнение 1-го порядка Бассета и Хебгуда [7], поэтому, для обработки кинетических данных использовано это уравнение. За меру каталитической активности принималась величина кажущейся константы скорости  $K_{эфф}$ , определение которой для разных температур проводилось на свежих образцах катализаторов. Стабильная активность для всех катализаторов устанавливалась после введения 3—4 импульсов спирта (рис. 1).

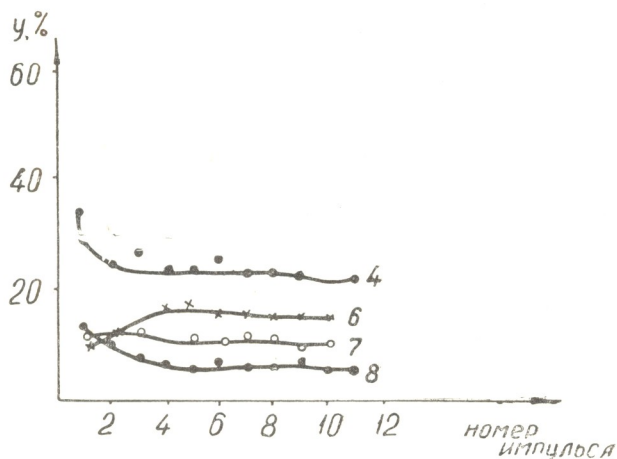


Рис. 1. Зависимость степени превращения этанола от номера импульсов при температуре опыта 240° (для катализатора № 6 при 250 °С) и скорости гелия 75 мл/мин (Цифры на кривых соответствуют номерам образцов)

Полученные в работе результаты, приведенные в таблице 1, показывают, что на чистом носителе — гумбрине в основном идет образование этилена. С повышением температуры в продуктах реакции появляется незначительное количество ацетальдегида. Обработка гумбринна раствором КОН (катализатор № 2) приводит к почти полной потере дегидратирующих свойств, и только при температурах выше 400° обнаружены небольшие количества этилена, ацетальдегида и диэтилового эфира.

Нанесение на гумбрин сравнительно малых количеств меди и серебра приводит к резкому возрастанию активности полученных катализаторов. При этом, как видно из таблицы, катализаторы с обработкой носителя раствором КОН (№ 3, 4, 5, 6, 8) отличаются от катализаторов без обработки (№ 7, 9) как по выходу целевого продукта, так и по селективности. Селективность образования ацетальдегида на первых достигает 93—97%.

Сравнение медных катализаторов (№ 3, 4, 5), содержащих 2,5; 5,0 и 10% меди, указывает на существование экстремальной зависимости константы скорости реакции дегидрогенизации этанола от количества нанесенной меди с максимумом активности при 5% содержа-



ния ее (рис. 2), хотя найденная величина  $E_{\text{каж}}$  для всех катализаторов примерно одинакова. Возможно, что уменьшение активности при увеличении содержания меди до 10% вызвано заполнением мелких пор носителя медью и блокировкой более активных участков катализатора, ответственных за реакцию дегидрогенизации этилового спирта, так как показано [8], что увеличение количества никеля от 1 до 10% на носителе — гумбрине приводит к уменьшению удельной поверхности образцов от 62,5 до 50,9 м<sup>2</sup>/г.

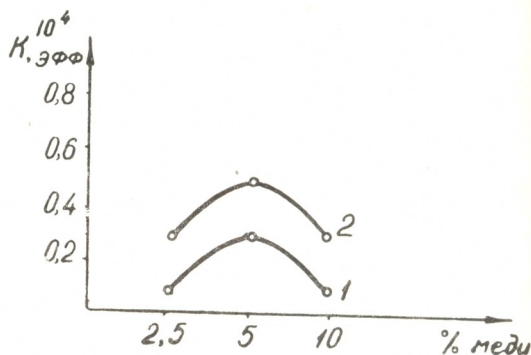


Рис. 2. Зависимость константы скорости реакции дегидрогенизации этанола от процентного содержания меди при температурах: 1. 220°C, 2. 140°C

При температурах 290—340° для вышеуказанных катализаторов реакция дегидрогенизации этилового спирта практически доходит до равновесия, и значения  $K_{\text{эфф}}$  на них примерно одинаковы.

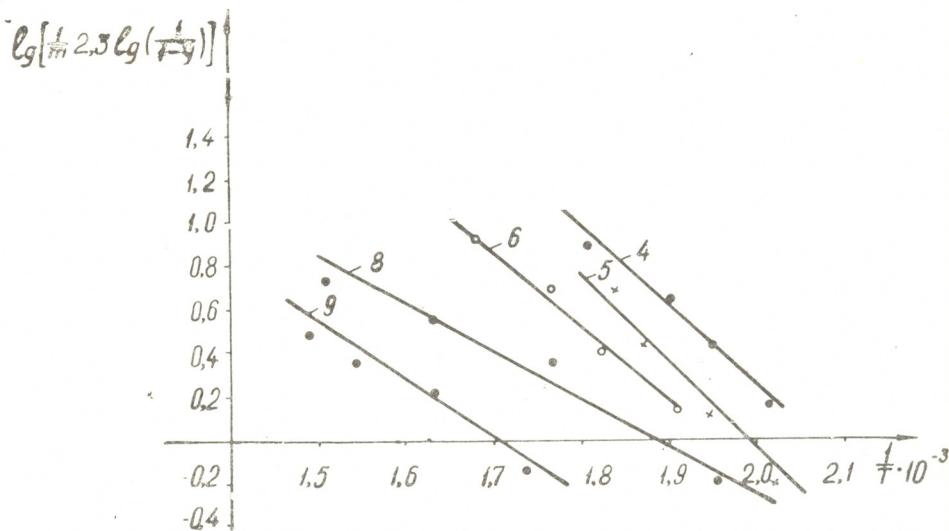


Рис. 3. Зависимость  $\lg \left[ \frac{1}{m} 2,3 \lg \left( \frac{1}{1-y} \right) \right]$ , от  $1/T$  в реакции дегидрогенизации этанола для различных образцов катализатора

При сравнении каталитического действия металлической и окисной меди (№ 4,6) видно, что они проявляют почти одинаковую активность; значения  $E_{\text{каж}}$  для них также одинаковы, как и в случае изопропилового спирта. Это указывает на то, что образование ацетальдегида на обеих формах идет на одних и тех же активных центрах, так как в процессе реакции окись меди переходит в металлическую медь за счет выделяющегося в реакции водорода.

На рис. 3 приведена зависимость  $\lg \left[ \frac{1}{m} \cdot 2,3 \lg \left( \frac{1}{1-y} \right) \right]$  — величина

ны, пропорциональной логарифму константы скорости реакции, от  $1/T$ .

Таким образом, на основании полученных экспериментальных данных установлено, что наиболее активными и селективными в отношении дегидрогенизации этилового спирта в ацетальдегид являются катализаторы с 5% меди или серебра на гумбрине, предварительно обработанном раствором едкого кали. При этом активность медного катализатора выше, чем серебряного.

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

Поступило 27.I.1976.

პრ. არეშიძე, ბ. ჩივაძე, დ. იოსელიანი

ეთანოლის დეჰიდროგენიზაცია სპილენძის და ვერცხლის კატალიზატორებზე

რეზიუმე

შერჩეულია აქტიური, სელექტიური და შედარებით იაფი 2,5—10% სპილენძის ან 5% ვერცხლის შემცველი გუმბრინის სარჩულიანი კატალიზატორები აცეტალდეჰიდის მისაღებად. მიღებულ კატალიზატორებზე შესწავლილია დეჰიდროგენიზაციის კინეტიკა.

ცდები ტარდებოდა იმპულსურ მიკროკატალიზურ დანადგარზე, არაქრომატოგრაფიული რეჟიმით 400°-ზე კინეტიკურ არეში.

ნაჩვენებია, რომ სუფთა გუმბრინზე ძირითადად მიმდინარეობს ეთილენის წარმოქმნა. გუმბრინის დამუშავება KOH-ის ხსნარით იწვევს მადეჰიდრატირებელი უნარის დაკარგვას, ხოლო სპილენძის ან ვერცხლის დაფენა მასზე მნიშვნელოვნად ზრდის კატალიზატორის აქტივობას ეთანოლის დეჰიდროგენიზაციის რეაქციაში.

გუმბრინის წინასწარი დამუშავება KOH-ის ხსნარით იწვევს აცეტალდეჰიდის გამოსავლის სელექტივობის ზრდას სამიზნო პროდუქტის მიმართ. აღნიშნული პროცესისათვის განსაზღვრულია მოჩვენებითი აქტივაციის ენერგია და რეაქციის სიჩქარის კონსტანტა. დადგენილია, რომ ეთანოლის დეჰიდროგენიზაციის რეაქციის მიმართ მეტ აქტივობას და სელექტივობას იჩენენ სპილენძის ან ვერცხლის კატალიზატორები, დაფენილი ტუტის ხსნარით წინასწარ დამუშავებულ გუმბრინზე, აქტიური ფაზის შემცველობით — 5%.

KH. J. ARESHIDZE, G. O. CHIVADZE, D. K. IOSELIANI

## DEHYDROGENIZATION OF ETHANOL ON COPPER AND SILVER CATALYSTS

### Summary

The study was devoted to production of active, selective and comparatively cheap catalysts for production of acetaldehyde and to the investigation of the kinetics of ethanol dehydrogenization on the produced catalysts. Catalysts with different amount of copper (2,5-10%) or of silver (in the

ქ. შარტავა ს.ს. სტრუქტურა  
სახელმწიფო რეზერვუარი





amount of 5%) placed on the natural aluminosilicate—gumbrine were studied.

The experiments were made in an impulsive microcatalytic installation in non chromatographic regime, in the kinetic domain, in the temperature range from 220 to 400°C. The obtained data show that in the main formation of ethylene takes place on gumbrine. Treatment of gumbrine by KOH solution leads to almost complete loss of its dehydration properties. Placing of relatively small amounts of copper or silver on gumbrine leads to a sharp increase of activity in the reaction of ethanol dehydrogenization. Preliminary treatment of gumbrine by KOH solution increases both the yield of acetaldehyde and the selectivity with respect to the aimed at product.

The apparent activation energies and the rate constants of the reaction of the studied process are determined. It is established that most active and selective with respect to ethanol dehydrogenization are those catalysts which contain 5% of copper or silver on gumbrine preliminarily treated by 2,5% KOH solution. The activity of the copper catalyst is higher than that of the silver one.

#### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Баландин А. А., Коненко И. Р., Толстопятова А. А. Изв. АН СССР, ОХН, 1, 44 (1961).
2. Филатова Т. Н., Толстопятова А. А., Баландин А. А. ЖФХ, 41, 2, 441 (1967).
3. Жарброва Г. М., Фокина Е. А. Изв. АН СССР, ОХН, 6, 963 (1955).
4. Арешидзе Х. И., Чивадзе Г. О., Иоселиани Д. К. Авт. св. СССР 400570. Бюллетень изобретений, 40 (1973).
5. Арешидзе Х. И., Чивадзе Г. О., Шецирули Г. И. ЖОРХ, II, 11, 2315 (1975).
6. Грязнова З. В., Иоселиани Д. К., Чивадзе Г. О., Арешидзе Х. И. Кинетика и катализ, 6, 1548 (1975).
7. Basset D. W., Nabgood H. W. I. Phus. Chem. 64, 769, (1960).
8. Чивадзе Г. О., Барнабишвили Д. Н., Гогодзе Н. И. Изв. АН ГССР, серия химическая, 1, 3, 228 (1975).

УДК 547.242

Р. Д. ГИГАУРИ, М. А. ИНДЖИЯ, Б. Д. ЧЕРНОКАЛЬСКИЙ, М. М. УГУЛАВА

### АЛКИЛИРОВАНИЕ ДИ-О-ТОЛИЛАЛКИЛАРСИНОВ

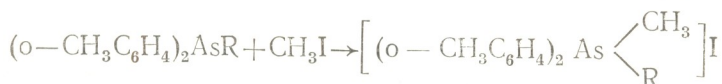
Нуклеофильные реакции арсинов относятся к числу наиболее важных и разнообразных в химии мышьякорганических соединений. Активность этих веществ, как известно, обусловлена относительно низким потенциалом ионизации мышьяка и низкой энергией отталкивания между нуклеофилом (мышьяк) и электрононасыщенными центрами (галогены, кислород, сера и др.). Так, например, третичные арсины, как симметричные, так и смешанные, реагируют с галоидными алкилами и арилами с образованием соответствующих солей арсония по следующей общей схеме [1]:



Скорость кватернизации зависит как от природы заместителей в арсине [2], так и от радикала галоидного алкила [3]. Притом установлено, что триалкиларсины в этой реакции более активны, чем ароматические аналоги, а склонность галогеналкилов к присоединению к третичным арсинам возрастает в следующем ряду:  $RI > RBr > RCl$ .

Нами ранее были изучены свойства несимметричных третичных арсинов [4], а целью данного исследования является изучение действия галоидных алкилов и арилов на ди-о-толилалкиларсины. Синтез и физико-химические константы последних опубликованы ранее [5].

Как оказалось, ди-о-толилалкиларсины, в отличие от своих аналогов, не взаимодействуют с хлористыми и бромистыми алкилами и арилами в эфире и бензоле [6,7]. При длительном стоянии (5—10 суток) ди-о-толилалкиларсины действуют на йодистый метил с образованием соответствующих йодистых метилди-о-толилалкиларсониев:



Понижение нуклеофильности ди-о-толилалкиларсинов, по-видимому, объясняется тем, что неподеленная пара электронов мышьяка на 4S-орбитали отчасти приобретает свойства электронов, расположенных на внутренних энергетических уровнях [8]. Кроме того, на нуклеофильность влияют большие объемы о-метильных групп, которые располагаются в непосредственной близости к реакционному центру и экранируют атом мышьяка [5].

Реакцию между ди-о-толиалкиларсином и йодистым метилом проводили в сухом бензоле при комнатной температуре. Как правило, йодистого метила брали в 2 раза больше, чем арсина. Спустя 2—5



дней после смешения реагирующих веществ начинали выделяться крупные кристаллы желтоватого цвета, которые отфильтровывали и промывали эфиром.

С целью очистки проводили переосаждение исследованного вещества из безводного этилового спирта сухим диэтиловым эфиром до постоянной температуры плавления. Полученные вещества представляют собой соли ди-о-толилметилалкиларсония, выходы и некоторые свойства которых приведены в таблице.

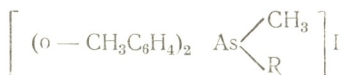
Синтезированные нами соединения представляют собой бесцветные кристаллические вещества, нерастворимые в диэтиловом эфире, бензоле и циклогексане, сравнительно хорошо растворимые в спирте, мало — в воде.

Состав и строение синтезированных нами йодистых метил-ди-о-толилалкиларсониев, кроме элементного анализа, подтверждается ИК-спектрами\*. При идентификации полосы поглощения соответствующей C—As связи, пользовались данными, приведенными в [9]. В спектрах всех соединений наблюдаются полосы поглощения, обусловленные колебаниями C—As связи в области 570—580 см<sup>-1</sup>, фенольных групп в области 1580, 700, 740 см<sup>-1</sup>, 3000—3080 см<sup>-1</sup>, а также метильных и метиленовых групп — 1370, 1460, 2800—3000 см<sup>-1</sup>. Появление дублета в спектрах соединений № 4, 6, 8 при 1370, 1385 см<sup>-1</sup> показывает, что в нем содержится (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH — группа.

Таким образом, ди-о-толилалкиларсины не взаимодействуют с хлористыми и бромистыми алкилами. Взаимодействием ди-о-толилалкиларсинов с йодистым метилом получено 9 ранее не описанных в литературе йодистых ди-о-толилметилалкиларсониев (табл. 1).

Таблица 1

Йодистые ди-о-толилметилалкиларсонии



	R	Время реакции, сутки	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено As, %	Формула	Вычислено As, %
1	CH <sub>3</sub>	8	73.5	183—185	17.79; 17.87	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> AsI	18.11
2	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	9	67.0	157.5—159	17.20; 17.22	C <sub>17</sub> H <sub>22</sub> AsI	17.52
3	н.—C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	6	57.2	173—174	16.76; 16.70	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> AsI	16.96
4	Изо—C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	10	89.5	196—197	16.77; 16.63	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> AsI	16.96
5	н.—C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	10	85.0	154—155	16.35; 16.35	C <sub>19</sub> H <sub>26</sub> AsI	16.44
6	Изо—C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	8	65.2	171—172	16.41; 16.34	C <sub>19</sub> H <sub>26</sub> AsI	16.44
7	н.—C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	5	58.0	164—166	15.75; 15.67	C <sub>20</sub> H <sub>28</sub> AsI	15.95
8	Изо—C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	7	57.3	173—174	16.02; 15.82	C <sub>20</sub> H <sub>28</sub> AsI	15.95
9	о—C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	10	62.6	166—168	14.45; 14.29	C <sub>23</sub> H <sub>26</sub> AsIO	14.42

**Синтез йодистого ди-о-толилметилэтиларсония.** К насыщенному раствору 2,4 ди-о-толилэтиларсина в сухом бензоле добавляли 2,3 г йодистого метила и выдерживали при комнатной температуре 9 суток. Выделявшийся в результате реакции кристаллический осадок отфильт-

\* ИК-спектры снимали на спектрометре UR-10 в области 400—3600 см<sup>-1</sup>.

როვავალი, промывали на фильтре сухим диэтиловым эфиром, пересаждали эфиром из спиртового раствора и сушили в вакуум-эксикаторе.

Получено 2,4 г (67%) вещества с т. пл. 157,5—159°.

Найдено, %: As 17,20, 17,22. C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>AsI.

Вычислено, %: As 17,52.

Этим же путем получены и другие соли арсония.

Тбилисский государственный университет

Казанский химико-технологический

институт имени С. М. Кирова

Поступило 1.VII.1975

რ. გიგაური, მ. ინჯია, ბ. ჩერნოკალსკი, მ. უგულავა

### დი-ო-ტოლილალკილარსინების ალკილირება

რ ე ზ ი შ ე

მესამადი არსინები ხასიათდებიან ნუკლეოფილური მიერთების რეაქციებით, ადვილად იერთებენ აქტიურ ელექტროფილურ რეაგენტებს (ჰალოგენალკილებს, ჰალოგენშემცველ სპირტებს, ალდეჰიდებს, კეტონებს და სხვ.) და წარმოქმნიან შესაბამის არსონიუმის მარილებს.

კვატერნიზაციის სიჩქარე დამოკიდებულია როგორც არსინის შედგენილობაზე, ისე ელექტროფილური რეაგენტის შედგენილობასა და ბუნებაზე. ამასთან დადგენილია, რომ ჰალოგენალკილების მიდრეკილება მესამად არსინებთან მიერთების რეაქციებისადმი იზრდება შემდეგი თანმიმდევრობით:



შესწავლილია დი-ო-ტოლილალკილარსინების ალკილირება და არილირება. დადგენილია, რომ აღნიშნული ნაერთები, განსხვავებით მათი ანალოგებისა, ლიტერატურაში მითითებულ პირობებში არ იერთებენ არილჰალოგენიდებსა და ალკილჰალოგენიდების უმრავლესობას. დი-ო-ტოლილალკილარსინებისა და მეთილიოდიდის ნარევის (მოლური თანაფარდობა 1:2) ბენზოლსნარში ხანგრძლივად დაყოვნების შედეგად წარმოიქმნება არსონიუმის შესაბამისი იოდიდები.

R. D. GIGAURI, M. A. INDZHIA, B. D. CHERNOKALSKI, M. M. UGULAVA

### ALKYLATION OF DI-O-TOLYLALKYLARSINES

Summary

As is known nucleophilic properties of tertiary arsines are caused by relatively low potential of arsenic ionization and low energy of repulsion between nucleophile (arsenic) and electron saturated centres (halogens, oxygen, sulphur etc.). Thus, symmetric and mixed tertiary arsines react with haloid alkyls and aryls with formation of the corresponding salts of arsonium.

Therefore it was interesting to study the action of haloid alkyls and aryls on di-o-tolylalkylarsines.

It was found that di-o-tolylalkylarsines, unlike their analogs, do not interact with chlorine and bromine alkyls and aryls in ester and benzene. At



a long contact (5-10 days) di-o-tolylalkylarsines affect methyl iodide. The reaction took place in dry benzene at room temperature.

Synthesized compounds are colourless crystalline substances, undissolving in ether, benzene and cyclohexane, relatively well dissolved in alcohol and little in water.

#### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Фрейдлина Р. Х. Синтетические методы в области металлорганических соединений мышьяка, 7, 79 (1945).
2. Roberts E., Turner E. E., Bury F. W. J. Chem. Soc., 1440, 1926.
3. Davies G. I. Chem. Soc., 1599, 1934.
4. Центовский В. М., Чернокальский Б. Д., Гигаури Р. Д., Чачава Г. Н., Угулава М. М. ЖОХ, 43, 837 (1973).
5. Гигаури Р. Д., Инджия М. А., Чернокальский Б. Д., Угулава М. М. ЖОХ, 45, 2179 (1975).
6. Камай Г. ЖОХ, 5, 1402 (1935).
7. Wogale D. E., J. Am. Soc., 52, 664 (1930).
8. Бернанд А. Теоретические основы неорганической химии, изд. «Мир», М., 235, (1968).
9. Cullen W. R., Deacon G. B., Green I. H. S. Canad. J. Chem., 44, 717 (1966).

УДК 547.972.2

И. И. МОНИАВА, Э. П. КЕМЕРТЕЛИДЗЕ

## ФЛАВОНОИДЫ НЕКОТОРЫХ ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ РОДА *ONOBRYCHIS* ADANS ФЛОРЫ ГРУЗИИ

При предварительном исследовании растений, произрастающих на территории Грузии, с богатым содержанием флавоноидов наше внимание привлекали виды *Onobrychis* Adans — эспарцет (сем. Leguminosae).

Из рода эспарцет, включающего 164 вида, в Советском Союзе произрастает 95, в Грузинской ССР 24. Эти растения распространены в Восточной Грузии и реже — в Западной [1—3].

Отдельные виды эспарцета являются высококачественными кормовыми культурами и считаются также ценными медоносными растениями [3, 4]. *Onobrychis* сравнительно хорошо изучены как кормовые растения [3, 5], но на содержание физиологически активных веществ они почти не исследованы. Имеются лишь сведения, что из *Onobrychis vicifolia* выделен  $\gamma$ -ацетил-L-орнитин [6], а из *O. sativa* — рутин [7].

Принимая во внимание вышеизложенное, мы задались целью изучить флавоноидный состав представителей рода эспарцет флоры Грузии.

Предварительному анализу были подвергнуты различные органы 18 видов эспарцета, а более глубокому исследованию — 6 растений.

Для очистки суммы и выделения отдельных флавоноидов использовали предложенные нами новые способы [8, 9]. В частности, получение очищенной суммы флавоноидов и их разделение на отдельные компоненты проводили на сефадексах и молселектах путем распределительной хроматографии с применением нейтральных систем растворов. С этой целью нами были подобраны нижние и верхние слои следующих смесей: петролейный эфир-вода (10:1); петролейный эфир-хлороформ-вода (5:1:1; 3:1:1; 1:1:1); бензол-вода (10:1); бензол-этиловый эфир-вода (5:1:1; 4:1:1; 3:1:1; 2:1:1; 1:1:1); этиловый эфир-вода (10:1); этиловый эфир-этилацетат-вода (5:1:1; 4:1:1; 3:1:1; 2:1:1; 1:1:1; 1:2:1; 1:3:1; 1:4:1; 1:5:1); этилацетат-вода (10:1); этилацетат-бутанол-вода (10:1:1; 5:1:1; 4:1:1; 3:1:1; 2:1:1; 1:1:1; 1:2:1; 1:3:1; 1:4:1; 1:5:1); бутанол-хлороформ-вода (7:40:7; 9:4:9; 1:6:6) и др. Сефадексы набухали в одном из слоев указанных систем, служивших стационарной фазой, а в качестве подвижной использовали другую фазу. При этом разделение сложной смеси веществ происходило по распределительной способности каждого соединения между подвижной и неподвижной фазами. Например, водно-спиртовые извлечения из 1 кг воздушно-сухих измельченных листьев эспарцета сгущали до 0,5 л, перемешивали с 125 г сефадекса G-75 (грубая фракция), оставляли для набухания на 1 час, после чего переносили в колонку ( $d=6$  см), содержащую 25 г насыщенного водой сефадекса той же марки. Для удаления балластных



Некоторые физико-химические параметры

Наименование флавоноида и брутто-формула	Продукты кислотного гидролиза	
	агликон, выход в %	углеводы
1	2	3
Опобrychis iberica (листья)		
Флавоноид 1 (рутин) $C_{27}H_{30}O_{16}$ O. сyri (листья)	кверц. 50,0	глюк. рамн.
Флавоноид 2 (рутин) $C_{27}H_{30}O_{16}$ O. inermis (листья)	кверц. 50,6	глюк. рамн.
Флавоноид 3 (рутин) $C_{27}H_{30}O_{16}$ O. angustifolia (листья)	кверц. 50,9	глюк. рамн.
Флавоноид 4 (изорамнетин) $C_{16}H_{12}O_7$	—	—
Флавоноид 5 (изорамнетин—3—0— $\beta$ —D—галактофуранозид) $C_{22}H_{20}O_{12}$	изорамн. 68,0	галакт.
Флавоноид 6 (гиперин) $C_{21}H_{20}O_{12}$	кверц. 71,0	галакт.
Флавоноид 7 (витексин) $C_{21}H_{20}O_{11}$	апиген.	глюк.
Флавоноид 8 (рутин) $C_{27}H_{30}O_{16}$ O. sosnowskyi (листья)	кверц. 48,6	глюк. рамн.
Флавоноид 9 (кверцитрин) $C_{21}H_{20}O_{11}$	кверц. 66,0	рамн. глюк.
Флавоноид 10 (изокверцитрин) $C_{21}H_{20}O_{12}$	кверц. 67,9	глюк. рамн.
Флавоноид 11 (рутин) $C_{27}H_{30}O_{16}$	кверц. 48,1	глюк. арабин.
Флавоноид 12 (кверцетин—3—0— $\beta$ —L—арабофуранозидо—7— $\beta$ —D—глюкопиранозид) $C_{26}H_{28}O_{16}$	пирано 47,09	глюк. арабин.
Флавоноид 13 (апигенин—6,8—C—C—диглюкозид) $C_{27}H_{30}O_{15}$ O. kachetica (листья)	апигенин	глюк.
Флавоноид 14 (кверцетин—3— $\beta$ —D—глюкопиранозид—7—0— $\beta$ —L—рамнофуранозид) $C_{27}H_{30}O_{16}$	кверц. 49,1	глюк. рамн.
Флавоноид 15 $C_{21}H_{20}O_{10}$	изофлав.	глюк.
Флавоноид 16 $C_{27}H_{30}O_{14}$	изофлав.	глюк. рамн.

## флавоноидов, выделенных из эспарцетов

Продукты ферментативного расщепления		$(\alpha)_D^{20}$ (с—0,1; этанол)	$(M)_D^{20} \cdot K_f$	т. пл. С°	Полосы поглощения в УФ области спектра	$\lambda_{C_2H_5OH}$ ( $n_m$ ) <sub>max</sub> и $lg \epsilon$
моногликозид или агликон	углеводы					
4	5	6	7	8	9	10
кверц.	рутиноза	—37,9	—	185—186	I II	359 (4,20) 258 (4,30)
кверц.	рутиноза	—37,0	—	181—183	I II	359 (4,21) 258 (4,31)
кверц.	рутиноза	—37,8	—	183—184	I II	359 (4,20) 258 (3,98)
—	—	—	—	294—295	I II	372 (4,37) 255 (4,35)
—	—	—120,0	—304,0	211—212	I II	355 (4,11) 254 (4,21)
кверц.	галакт.	—60,0	—152,0	236—237	I II	361 (4,27) 259 (4,34)
—	—	—55,4	—139,9	264—265	I II	340 (4,20) 268 (4,30)
кверц.	рутиноза	—50,0	—	184—185	I II	360 (4,21) 256 (4,09)
—	—	—	—	214—215	I II	363 (4,20) 258 (4,31)
кверц.	глюк.	—44,4	—131,0	216—217	I II	362 (4,20) 255 (4,34)
кверц.	рутиноза	—44,4	—	186—187	I II	359 (4,20) 257 (4,31)
—	—	—85,0	—	186—187	I II	260 (4,09) 255 (4,29)
—	—	—78,9	—	222—223	I II	325 (4,14) 269 (4,34)
кверц.—7— рамн.	глюк.	—42,0	—	223—224	I II	347 (4,11) 265 (3,98)
—	—	—	—	201—202	I II	320 (3,58) 265 (4,11)
—	—	—	—	194—195	I II	321 (3,54) 264 (4,06)



1	2	3
<i>O. kachetica</i> (цветы)	—	—
Флавоноид 17 (кемпферол) $C_{15}H_{10}O_6$	—	—
Флавоноид 18 (кемпферол—3—0— $\alpha$ —D—глюкофуранозид) $C_{21}H_{20}O_{11}$	кемпф. 68,0	глюк.
Флавоноид 19 (астрагалин) $C_{21}H_{20}O_{11}$	кемпф. 67,7	глюк.
Флавоноид 20 (изокверцитрин) $C_{21}H_{20}O_{12}$	кверц. 69,8	глюк.
Флавоноид 21 (кемпферол—3—0—рутинозид) $C_{27}H_{30}O_{15}$	кемпф. 49,1	глюк. рамн.
Флавоноид 22 (рутин) $C_{27}H_{30}O_{16}$	кверц. 48,7	глюк. рамн.
<i>O. inermis</i> (цветы)		
Флавоноид 23 (астрагалин) $C_{21}H_{20}O_{11}$	кемпф. 69,0	глюк.
Флавоноид 24 (изокверцитрин) $C_{21}H_{20}O_{12}$	кверц. 62,5	глюк.
Флавоноид 25 (рутин) $C_{27}H_{30}O_{16}$	кверц. 48,5	глюк. рамн.
<i>O. iberica</i> (цветы)		
Флавоноид 26 (кемпферол) $C_{15}H_{10}O_6$	—	—
Флавоноид 27 (изоастрагалин) $C_{21}H_{20}O_{11}$	кемпф. 67,0	глюк.
Флавоноид 28 (астрагалин) $C_{21}H_{20}O_{11}$	кемпф. 69,7	глюк.
Флавоноид 29 (изокверцитрин) $C_{21}H_{20}O_{12}$	кверц. 64,8	глюк.
Флавоноид 30 (кемпферол—3—0—рутинозид) $C_{27}H_{30}O_{15}$	кемпф. 49,9	глюк. рамн.
Флавоноид 31 (рутин) $C_{27}H_{30}O_{16}$	кверц. 47,7	глюк. рамн.

липофильных веществ колонку промывали 1,5 л бензола или смесью петролейный эфир—хлороформ (3:1). Затем сумму флавоноидов элюировали органической частью смеси этилацетат—бутанол—вода (5:1:1). Элюаты обезвоживали безводным сульфатом натрия и упаривали под вакуумом. Получали аморфный порошок желтого цвета, содержащий весь комплекс флавоноидов, имеющих в исходном экстракте.

Подобным образом получали очищенные суммы флавоноидов листьев: *O. angustifolia*, *O. sosnowskyi*, *O. kachetica*; цветов: *O. kachetica*, *O. inermis* и *O. iberica*.

Разделение суммы флавоноидов проводили следующим образом: 3,5 г суммы флавоноидов растворяли в 20 мл водной части системы:

4	5	6	7	8	9	10
—	—	—	—	275—276	I II	367 (4,29) 267 (4,31)
—	—	—19,2	— 54,09	242—243	I II	340 (4,21) 265 (4,30)
кемпф.	глюк.	—55,0	—136,9	175—176	I II	350 (4,21) 266 (4,30)
кверц.	глюк.	—63,0	—158,0	215—216	I II	361 (4,24) 259 (4,34)
кемпф.	рутиноза	—57,4	—	184—185	I II	369 (4,10) 253 (4,24)
кверц.	рутиноза	—47,4	—	181—182	I II	359 (4,20) 257 (3,99)
кемпф.	глюк.	—57,0	—143,9	175—176	I II	350 (4,21) 266 (4,41)
кверц.	глюк.	—65,0	—163,9	219—220	I II	362 (4,21) 259 (4,34)
кверц.	рутиноза	—45,6	—	181—183	I II	359 (4,10) 258 (4,29)
—	—	—	—	281—282	I II	367 (4,30) 267 (4,31)
—	—	—22,2	— 56,0	238—239	I II	340 (4,20) 265 (4,30)
кемпф.	глюк.	—59,0	—148,7	177—178	I II	350 (4,21) 266 (4,41)
кверц.	глюк.	—69,0	—180,4	222—223	I II	361 (4,20) 259 (4,40)
кверц.	рутиноза	—51,4	—	189—190	I II	367 (4,12) 253 (4,37)
кверц.	рутиноза	—42,0	—	182—183	I II	359 (4,20) 258 (4,38)

петролейный эфир-хлороформ-бутанол-вода (1:2:1:1), перемешивали с 3,5 г сефадекса G-75. Смесь оставляли для набухания на 30 минут и переносили в колонку ( $d=2,5$  см), заполненную чистым, набухшим в воде сефадексом (3,5 г). Элюирование проводили насыщенными водой органическими растворителями с нарастающей полярностью последовательно: бензол-эфир (1:1; 1:2); хлороформ-этилацетат (3:1:2:1:1; 1:2); эфир; эфир-этилацетат (5:1; 3:1; 2:1; 1:1; 1:5); этилацетат; эфир-этилацетат-бутанол (10:1:1. 5:1:1. 2:1:1. 1:1:1). Применение упомянутых растворителей в отдельных случаях зависит от характера и состава суммы флавоноидов.

Разделение суммы флавоноидов на липофильном сефадексе LH-20 проводили следующим образом: в нижнем слое смеси растворителей



бутанол-хлороформ-вода (7:40:7) перемешивали 30 г сефадекса LH-20 и оставляли на 24 часа. Набухший сефадекс переносили в колонку ( $d=1,8$  см), которую промывали жидкостью, отобранной из верхнего слоя указанной системы растворителей. 0,6 г суммы флавоноидов растворяли в 5 мл смеси, отобранной из нижнего слоя смеси растворителей, добавляли 3 г сефадекса LH-20 и после набухания переносили в колонку с набухшим сефадексом. Элюирование веществ с колонки проводили смесью, отобранной из верхнего слоя вышеуказанной системы растворителей. При этом достигается полное разделение суммы флавоноидов на отдельные компоненты.

Таким образом, нами были разделены суммы флавоноидов листьев *O. kachetica*, *O. angustifolia*, *O. sosnowsk* цветов *O. kachetica*, *O. inermis*, *O. iberica*.

Флавоноиды листьев *O. iberica* получали следующим образом: 1 кг воздушно-сухих, измельченных листьев экстрагировали 80% этанолом. Экстракт сгущали до 1,5 л объема, обрабатывали хлороформом, снова сгущали до 1 л и разбавляли 0,3 л охлажденной воды. При этом из экстракта начиналось выделение кристаллов, которые отфильтровывали, четырехкратно перекристаллизовывали из 30% метанола. Было получено 4,5 г желтых игольчатых кристаллов индивидуального флавоноида-1.

Таким же образом были получены флавоноид-2 из листьев *O. sugi*, в количестве 0,31% и флавоноид-3 из листьев *O. inermis* — 0,32%.

Выделенные из листьев *O. angustifolia* флавоноиды нами условно были обозначены цифрами 4, 5, 6, 7, 8; листьев *O. sosnowskyi* — 9, 10, 11, 12, 13; листьев *O. kachetica* — 14, 15, 16; цветов *O. kachetica* — 17, 18, 19, 20, 21, 22; цветов *O. inermis* — 23, 24, 25; цветов *O. iberica* — 26, 27, 28, 29, 30, 31.

Идентификацию выделенных нами флавоноидов проводили специфическими реакциями, характерным свечением в УФ-свете до и после обработки соответствующими реактивами, бумажно-хроматографическим анализом в присутствии достоверных образцов, по величине удельного вращения, т. пл. и т. пл. пробы смещения, вычислением коэффициента молекулярного вращения. Для характеристики флавоноидных гликозидов проводили их кислотный, щелочной и ферментативный (рамнодиастазой) гидролиз. Продукты гидролиза — агликоны или монозиды выделяли количественно и изучали их физико-химические свойства, а состав углеводной части устанавливали методом бумажной хроматографии с аутентичными образцами моносахаридов. Проводили также щелочную деструкцию агликонов. Использовали ИК- и УФ-спектральные методы анализа с ионизирующими и комплексообразующими добавками. С целью определения количества свободных гидроксильных групп, в некоторых случаях проводили ацетилирование агликонов или гликозидов. Идентичность веществ подтверждалась и элементным анализом.

Сопоставляя полученные данные с данными литературы, устанавливали природу каждого индивидуального флавоноида. Некоторые физико-химические свойства флавоноидов, выделенных нами из эспарцетов, сведены в таблице 1.

Химическое изучение выделенных флавоноидов показало, что большинство из них принадлежат к самой распространенной в растительном мире группе флавонола [10].

Флавоноиды 7 и 13 являются С—С гликозидами флавоновой группы. На С—С связь флавоноидов 7 и 13 указывают их устойчивость к кислотному гидролизу. Гидролиз протекает только в жестких условиях со смесью Килиани при кипячении в продолжение 5 часов.

Вещества 15 и 16 представляют собой изофлавоноиды. В отличие от флавонов и флавонолов они не дают цианидиновую реакцию. В УФ-спектре интенсивность I полосы составляет 15—20% от интенсивности II полосы поглощения.

Флавоноид 5 оказался новым, не описанным в литературе соединением. УФ-спектральным анализом с комплексообразующими и ионизирующими соединениями в флавоноиде 5 обнаруживаются свободные OH-группы в 7-ом (по батохромному сдвигу I и II полосы с  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) и в 5-ом положениях (по батохромии I полосы с  $\text{AlCl}_3$ , которая исчезает с одновременным добавлением  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ). Батохромия I полосы (47 нм), получаемой с  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ , свидетельствует о наличии свободной OH-группы в 4-ом положении. В агликоне флавоноида 5 дополнительно обнаруживается свободная OH-группа при  $\text{C}_3$  (батохромия I полосы, вызванная  $\text{AlCl}_3$  не исчезает при одновременном добавлении  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ). Следовательно, в молекуле гликозида OH-группа при  $\text{C}_3$  замещена углеводной частью.

В углеводной части гидролизата флавоноида 5 была обнаружена галактоза. На содержание одной молекулы галактозы в молекуле флавоноида 5 указывает количественный выход агликона (68%), полученного путем кислотного гидролиза. В дифференциальном ИК-спектре флавоноида обнаруживаются специфичные для фуранозы две полосы поглощения в области 1010—1100  $\text{cm}^{-1}$  и одна полоса в области 890  $\text{cm}^{-2}$ , характерная для  $\beta$ -конфигурации моносахарида.

Сравнение величины  $K_f(M)^{20}$  гликозида с величинами  $K_f(M)^{20}$  фенилпроизводных галактозы подтверждает, что в молекуле флавоноида галактоза присоединена к агликону  $\beta$ -связью и имеет фуранозную форму (таблица 1) [11]. На фуранозную форму галактозы во флавоноиде 5 указывает также сравнительно легко протекающий кислотный гидролиз с 2%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в течение 2—3 минут.

Ацетилпроизводный флавоноид плавится при 168—169°; кислотным гидролизом дает агликон, имеющий свободную OH-группу только при  $\text{C}_3$ . Ацетилированием агликона образуется 3,5,7,4'-тетраацето-3'-метоксифлавонол, а щелочной деструкцией — флороглюцин и ванилиновая кислота.

Наличие метоксильной группы в молекуле агликона подтверждается характерным максимумом в ИК-спектре при 2850  $\text{cm}^{-1}$ , а также изучением продуктов дезиметилирования—агликона йодистоводородной кислотой, в результате чего был получен кверцетин.

Агликон флавоноида 5 по своим физико-химическим свойствам, УФ- и ИК-спектральным данным представляет собой 3,5,7,4'-тетраокси-3'-метокси-флавонол или изорамнетин.

Сопоставление полученных результатов с данными литературы дали нам основание считать флавоноид 5 новым соединением и охарактеризовать его как 5,7,4'-триокси-3'-метокси-3-0- $\beta$ -D-галактофуранозид-флавонол.



საქართველოს ფლორის მასპარტახის გვარის წარმომადგენლის ფლავონოიდები

რეზიუმე

მოწოდებულია ფლავონოიდების ჯამის გასუფთავებისა და ინდივიდუალურ კომპონენტებად დაყოფის ახალი მეთოდები. ნივთიერებათა დაყოფა ხდება სეფადექსებზე და მოლსელექტებზე განაწილებითი ქრომატოგრაფიის გზით, გამხსნელთა შემდეგი სისტემების გამოყენებით: პეტროლენის ეთერი-წყალი (10:1), პეტროლენის ეთერი-ქლოროფორმი-წყალი (6:1:1; 3:1:1; 1:1:1) ეთილის ეთერი-ეთილაცეტატი-წყალი (5:1:1, 4:1:1; 3:1:1; 2:1:1; 1:1:1; 1:2:1; 1:3:1; 1:4:1; 1:5:1); ეთილაცეტატი-ბუთანოლი-წყალი (10:1:1; 5:1:1; 4:1:1; 3:1:1; 2:1:1; 1:1:1; 1:2:1; 1:4:1; 1:5:1); ბუთანოლი-ქლოროფორმი-წყალი (7:4:0:7; 9:4:9; 1:6:6) და სხვა. სეფადექსი ან მოლსელექტი ჯირჯვდებოდა გამხსნელთა სისტემის ერთ-ერთ ფაზაში, ხოლო მეორე ფაზით ხდებოდა ნივთიერებათა ელუირება.

*Onobrychis iberica*, *O. inermis*, *O. cyri* ფოთლებიდან გამოყოფილია ფლავონოიდი — რუტინი. *O. angustifolia*-ს ფოთლებიდან იზოლირებულია იზორამნეტინი, ჰიპერინი, ვიტექსინი, რუტინი და ერთი ახალი ბუნებრივი ნაერთი, რომელიც იზორამნეტინ-3-0-β-D-გალაქტოფურანოზიდს წარმოადგენს.

*O. sosnowskyi*-ის ფოთლებიდან გამოყოფილი ფლავონოიდები იდენტური იქნებოდა, როგორც იზოკვერციტრინი, რუტინი, კვერციტინ-3—0-არაბოფურანოზიდო-7-0-გლუკოპირანოზიდი და აპიგენინ-6-8-C-C- დიგლუკოზიდი.

*O. kachetica*-ს ფოთლებიდან გამოყოფილია ფლავონოიდები: კვერციტინ-3-0-გლუკოპირანოზიდი-7-0-რამნოფურანოზიდი, იზოფლავონ-7-გლუკოზიდი და იზოფლავონ-7-რუტინოზიდი; *O. kachetica*-ს ყვავილებიდან მიღებულია: კემფეროლი, იზოასტრაგალინი, ასტრაგალინი, იზოკვერციტრინი, კემფეროლ-3-რუტინოზიდი, რუტინი; *O. inermis*-ის ყვავილებიდან: ასტრაგალინი, რუტინი, კვერტიმეტიტრინი, ხოლო *O. iberica*-ს ყვავილებიდან: კემფეროლი, იზოასტრაგალინი, ასტრაგალინი, იზოკვერციტრინი, კემფეროლ-3-რუტინოზიდი და რუტინი.

I. I. MONYAVA, E. P. KEMERTELIDZE

CERTAIN FLAVENOIDS OF SOME REPRESENTATIVES  
ONOBRYCHIS ADANS OF THE GEORGIAN FLORE

Summary

A new method of purification of flavenoid sum and their separation into individual components is presented. Purification of the substances is carried out by sephadexes and molsephadexes using separating chromatography, with the next desolvers: petroleum ether-aqua (10:1), petroleum ether-chlorophorm-aqua (6:1:1; 3:1:1; 1:1:1), ethyl ether-ethylacetat-aqua (5:1:1; 4:1:1; 3:1:1; 2:1:1; 1:1:1; 1:2:1; 1:3:1; 1:4:1; 1:5:1), ethylacetat-



butanol-aqua (10:1:1; 5:1:1; 4:1:1; 3:1:1; 2:1:1; 1:1:1; 1:2:1; 1:4:1; 1:5:1), butanol-chloroform-aqua and others. Sephadex or molsulex had been saturated in a certain phase of desolver system, but in the next phase the substances were eluated.

The flavenoid-routine was picked out from the blades of *Onobrychis iberica*, *O. inermis*, *O. cyri*. The izoramnatine, hyperine, vitaksine, routine and a new natural combination of substances, which is izoramnatine-3-0- $\beta$ -D-galak'ophuranozide were picked out.

From the blades of *O. sosnowskyi* the flavenoids were picked out which were identified as izokvertsitrine, routine, kvertsitine-3-0-arabophuranozid-7-0-glukopiranozid and apigenin-6-8-C-C-diglucozide.

The following flavenoids were obtained from the blades of *O. kachetica*: kvertsitine-3-0-glucopiranozide-7-0-ramnopluradozide, izoflavon-7-glucozide and izoflavon-7-routinozide. From the flowers of *O. kachetica* were obtained: kempherol, izoastragaline, astragaline, izokvertsitrine, kempherol-3-routinozide, routine; from the flowers of *O. inermis*—astragaline, routine, kvertimeritrin.

From the flowers of *O. iberica* were obtained: kempherol, izoastragaline, astragaline, izokvertsitrine, kempherol-3-routinozid and routine.

#### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Флора СССР, М.-Л., 13, 319 (1952).
2. Гроссгейм А. А. Флора Кавказа. 5, 358 (1952).
3. Хинтибидзе Л. С. Кавказские представители рода *Onobrychis* Adans, секция *Eubrychis*, Тб. (1960).
4. Глухов М. М. Медоносные растения, М. (1974).
5. Кузнецов В. М. Раст. ресурсы, 3, 355 (1965).
6. Brown D. H., Eowden L. *Phytochemistry*, 5, 881 (1966).
7. Boghar R., Szabo V. Изв. хим. инст. Болгарской АН, 3, 537 (1955).
8. Мониава И. И., Кемертелидзе Э. П., Микаберидзе К. Г., Чхaidze А. Н., Асатиани В. С., Бокучава М. А. Авторское свидетельство № 305890, бюлл. № 19, (1971).
9. Мониава И. И., Микаберидзе К. Г., Кемертелидзе Э. П., Асатиани В. С., Бокучава М. А. Авторское свидетельство № 390087, бюлл. № 30 (1973).
10. Максютин Н. П., Литвиненко В. И. Фенольные соединения и их биологические функции, М., 1968.
11. Ковалев И. П., Литвиненко В. И. ХПС, 4, 233 (1965).

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. В. ЦИЦИШВИЛИ, О. Г. ДЕВДАРИЛИ, А. А. ИСИРИКЯН,  
Ш. И. СИДАМОНИДZE

### ИССЛЕДОВАНИЕ ЭНЕРГЕТИКИ СОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ МЕТОДОМ ТИАНА. ТЕПЛОТА АДСОРБЦИИ ПРОПАНА НА ЦЕОЛИТАХ NaX и KCl

Энергетика сорбционных процессов является одним из важнейших направлений исследований в науке об адсорбции. Она дает весьма ценную информацию как о макроскопическом состоянии адсорбционной системы в термодинамическом аспекте, так и об элементарных актах адсорбции.

Адсорбционной калориметрией длительное время занимались лишь в нескольких специализированных лабораториях мира главным образом из-за сложности аппаратуры и методических трудностей. Однако по последнее десятилетие наблюдается расширение фронта исследований в этой области, чему в значительной мере способствовали появление монографий Кальве и Прата [1] и, особенно, налаживание промышленного производства прецизионных микрокалориметров Тиана — Кальве во Франции, СССР и США. На кафедре физической химии Тбилисского государственного университета в сотрудничестве с Институтом физической и органической химии АН ГССР при помощи Отдела сорбционных процессов Института физической химии АН СССР построена установка для проведения микрокалориметрических измерений. Главным направлением исследований в ближайшие годы будет энергетика сорбционных процессов на цеолитах.

Цеолиты — молекулярные сита — имеют большое значение для современной сорбционной техники, катализа и других областей химической науки и промышленности.

Многие свойства цеолитов зависят от их монообменных катионов [2]. Поэтому представляет интерес изучение закономерностей, зависящих от природы обменных катионов, мест их локализации в решетке и их числа на элементарную ячейку. Первостепенная роль слабо локализованных катионов в позициях  $S_{II}$  цеолитов типа A и X в энергии адсорбции полярных молекул, например, воды, отмечена в [3]. Неполярные молекулы, например, пропан [4], адсорбирующиеся в основном благодаря проявлению дисперсионных сил, не могут столь явно (как полярные молекулы) выявлять отдельные взаимодействия со структурными элементами полостей цеолита, однако они хорошо позволяют устанавливать связи между интегральными адсорбционными и макроскопическими характеристиками цеолитов. Между тем, высокие градиенты напряженности электростатического поля у катионов сильно поляризуют контактирующие с ними молекулы и



вклад соответствующей энергии взаимодействия может оказаться существенным для небольших аполярных молекул. Благодаря блокировке катионов  $\text{Na}^+$  в местах  $\text{SiII}$  цеолита  $\text{NaX}$  преадсорбированной годой удалось экспериментально оценить этот вклад для пропана и н. пентана как  $\sim 1$  ккал/моль [5].

Большое значение для катализа приобрели высококремнеземистые цеолиты [6], к которым относится цеолит типа L и его декаатионированные формы. Наряду с другими физико-химическими методами исследования, термохимические методы изучения адсорбционных систем с высококремнеземистыми цеолитами в различных катионных формах могут дать весьма ценную информацию как для инженерно-технологических расчетов сорбционных и каталитических процессов, так и для теоретического анализа в структурно-молекулярном и термодинамическом аспекте.

В данной работе, как и в [7], больше внимания уделено методике исследования, а хорошо изученная ранее система  $\text{NaX} - \text{C}_3\text{H}_8$  послужила, в основном, для проверки рабочих данных калориметра. Намеченную программу исследований мы начали с системы  $\text{KL} - \text{C}_3\text{H}_8$ , поэтому здесь приводятся также некоторые результаты этой работы.

**Калориметр.** Прототипом построенного калориметра послужил описанный в [4] калориметр Тиана — Кальве, причем практически никаких существенных изменений в его устройство и принципиальную электрическую схему не было внесено. Поэтому остановимся лишь на характеристике констант калориметра и сравним их с таковыми для описанного в [4].

Константа по тепловому потоку  $K_w = 4,15$  мквт/мм; константа по температуре  $K_\theta = 16 \cdot 10^{-6}$  град/мм; константа по кажущейся теплоемкости  $K_c = 15 \cdot 10^{-5}$  кал/мм.

Приведенные константы ( $K_w$ ,  $K_\theta$ , и  $K_c$ ) соответствуют максимальной чувствительности прибора при отклонении пера самописца на 1 мм (все термопары включены последовательно) и зависят от выбранного коэффициента усиления гальванометрического усилителя (здесь Ф-116/1), который оказался таким, что все константы получились примерно в 3 раза большими, чем в [4], соответственно 1,5 мквт/мм,  $5,6 \cdot 10^{-6}$  град/мм и  $5,2 \cdot 10^{-5}$  кал/мм. Нижеприводимые константы уже не зависят от коэффициента усиления, но некоторые из них зависят от числа термопар. Для данного калориметра мы избрали аналогичный приведенному в [4] режим работы компенсационным методом, т. е. 400 термоспаев рабочей ячейки использовали для эффекта Пельтье, а остальные 100 спаев — для измерений. В скобках для сравнения даны значения констант калориметра, указанных в [4].

Кажущаяся теплоемкость калориметрической системы  $S = K_c/K_\theta \sim 9,5$  кал/град ( $\sim 9$  кал/град).

Константа времени  $\tau_0 = \tau_{0,5}/\ln 2 = 152$  сек (150 сек), где  $\tau_{0,5}$  — время полуотклонения пера самописца при введении или выключении постоянного теплового потока. Кроме того,  $\tau_0 = K_c/K_w = 149$  сек (145 сек).

Константа Пельтье  $K_p = 5,15$  в (5,74 в) или для одной термопары  $K_\pi = 12,88$  мв (14,35 мв).

Кажущееся сопротивление компенсационной термобатареи  $R_k = 40,2$  ом (37,9 ом).

Ток самокомпенсации эффекта Пельтье  $I_0 = -128$  ма (-150 ма).





Как видно из приведенных данных,  $\tau_0$ ,  $C$  и  $R_k$  изменились существенно. Существенно более низкое значение (на 10%) наиболее важной константы —  $K_p(K_\pi)$  вызвано неплотным тепловым контактом компенсационных термоспаев со стенками калориметрического патрона и центрального блока. Если сравнить с теоретическим значением  $K_\pi = T(dE/dT)$ , где  $E$  — термо: э.д.с. то для спая хромель-копель при  $25^\circ$  получим  $K_\pi \sim 20$  мв, т. е. для нашей компенсационной термобатарей в целом своеобразный кпд = 0,65. По-видимому, для повышения этого кпд целесообразно парафинировать калориметрические элементы, как это делалось в [8].

Для лиц, работающих с калориметром Тиана — Кальве, представляет интерес два обстоятельства, на которые мы обратили внимание в процессе освоения прибора. Сложности конструкции калориметра и коммуникаций его термобатарей с различными электрическими цепями иногда могут стать причиной «потери следа», ведущего к первоначально выбранной рабочей ячейке калориметра. Как раз мы и столкнулись с такого рода затруднением. Однако обмен местами рабочего калориметрического элемента со «свидетелем» мы обнаружили лишь при калибровке калориметра по эффекту Пельтье, а все другие калибровки не могли выявить этого обращения, да и это было не столь важно, поскольку высокая идентичность конструкций исключает существенную погрешность в определениях измерительных параметров калориметра (кроме эффекта Пельтье) и самих измерений тепловых эффектов изучаемых процессов (кроме компенсированных эффектом Пельтье). В ранее опубликованной нами работе [7] эффект Пельтье не применялся.

Калибровка калориметра по эффекту Пельтье по методике [1] привела вместо падения к неожиданному росту отношения  $W_D/I_p$  с ростом  $I_p$  (рис. 1, с вместо *a*)\*. Здесь  $W_D$  — мощность эффекта Джоуля в нагревателе калориметра,  $I_p$  — сила тока в компенсационной термобатарее, создающей равный и противоположный тепловой поток (эффект Пельтье). Такое несоответствие однозначно указывает на то, что эти два эффекта создаются в разных калориметрических ячейках, т. е. в рабочей и в ячейке служащей «свидетелем», причем эффект Пельтье должен быть экзотермическим, чтобы «компенсировать» эффект Джоуля. При таком положении вещей необходимо переставить нагреватель в другую, действительно рабочую ячейку, которая по ошибке была принята за «свидетель». После перестановки нагревателя и переключения направления тока  $I_p$ , была получена правильная функциональная зависимость между  $W_D/I_p$  и  $I_p$  (рис. 1, *a*) которая и позволила определить константы  $K_p$ ,  $I_0$  и  $R_k$ . Таким образом, после монтажа калориметра типа Тиана — Кельве, чтобы удостовериться в правильности выбора рабочей ячейки, необходимо прежде всего провести калибровку по эффекту Пельтье. В заключение этой части заметим, что калибровки по экзотермическому эффекту Пельтье (для компенсации эндотермических тепловых процессов) в [9] предлагалось, в частности, проводить и таким способом, чтобы эффект Джоуля создавался в «свидетеле», т. е. получить случайно полученную зависимость роста  $W_D/I_p$  с ростом  $I_p$  (рис. 1, с), а, точнее, получить продолжение прямой *a* (рис. 1) в область  $I_p > 0$  (рис. 1, *b*). Однако экспериментально нами было показано, что такого рода калибровки можно не

\* На рис. 1 прямая *c* умышленно проведена в области  $I_p < 0$ , хотя ясно, что  $W_D/I_p > K_p$  лишь при  $I_p > 0$  и *c* является зеркальным отражением *b*.

проводить, поскольку вплоть до  $I_p = +30$  ма получающаяся калибровочная зависимость  $W_D/I_p$  от  $I_p > 0$  укладывается строго на продолжение прямой  $a$  в область  $I_p > 0$  (рис. 1, б).

Второе замечание касается экспериментального определения основной константы калориметра по мощности или по теплоте ( $K_w$  или  $K_q$ ). В расчетах тепловых эффектов, измеренных по отклонению, фигурирует выражение

$$Q = K_w \int_{\tau_1}^{\tau_2} l d\tau, \text{ где } l \text{ — отклонение гера самописца, } \tau \text{ — время, а } \int_{\tau_1}^{\tau_2} l d\tau = S$$

по существу представляет алгебраическую сумму площадей (положительных и отрицательных), вычерчиваемых пером самописца вокруг нулевого хода калориметра. При этом  $K_w$  трансформируется в  $K_q$  — константу по теплоте, а  $Q = K_q S$ . Мы выбрали постоянную рабочую скорость продвижения бумаги самописца, равную 400 мм/час, тогда  $K_q = 0,239 K_w \cdot \frac{3600}{400} = 0,00089$  кал/см<sup>2</sup>. По определению  $K_w = W_D/l_m$ , где  $W_D$  — постоянная мощность эффекта Джоуля в нагревателе калориметра,  $l_m$  — максимальное отклонение (см. рис. 2). На рис. 2 приведена копия с бумаги самописца при

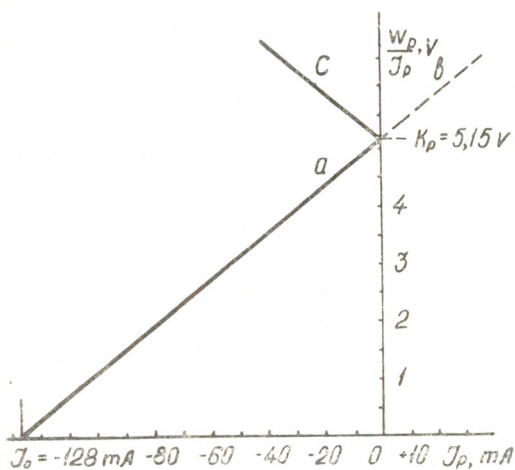


Рис. 1. Определение константы Пельтье-Кр  
и тока самокомпенсации эндотермического  
эффекта Пельтье- $I_0$

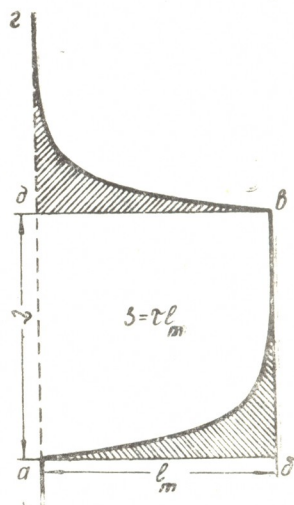


Рис. 2. Копия с записи на самописце калибровки по отклонению при помощи эффекта Джоуля

калибровке калориметра по отклонению. В точке  $a$  включен нагреватель калориметра; в точке  $b$  — выключен; в точке  $z$  — процесс закончен с выходом на нулевой ход калориметра. Константы  $K_w$  и  $K_q$  столь важны, что на наш взгляд, не следует ограничиваться лишь определением  $K_w = W_D/l_m$  и пренебрегать возможностью дополнительного определения  $K_q = W_D/S$ , где  $S = avga$  (рис. 2). При этом исключается постоянная ошибка, вносимая номинальной скоростью продвижения ленты самописца. Площадь  $avga$  можно измерить планиметром. Однако поскольку в методе Тиана площади  $abva = dvgd$ , то  $S = abvda = \tau l_m$ . Метод определения  $K_q$  (или  $K_w$ ) „по площади“



более универсален, поскольку допускает более широкую вариацию значений  $W_D$  и делает необязательным достижение максимального отклонения  $I_m$ , т. е. форма калибровочной кривой может быть и в виде пика, которая к тому же, лучше моделирует измеряемые тепловые процессы с применением компенсации.

Теплота адсорбции пропана на цеолитах NaX и KL. Проверку калориметра производили по измерениям дифференциальных теплот адсорбции пропана на NaX, изученных ранее при помощи двух калориметров [4], причем была взята та же навеска цеолита NaX, в той же самой адсорбционной ампуле, что и в [4]. Адсорбционная установка объемная, также на кранах со смазкой. Лишь пропан был взят более высокой степени чистоты (для хроматографии). Изотерма адсорбции приведена на рис. 3. Она практически по всей измеренной области давлений совпадает с соответствующей изотермой в [4]\*. В начальной части изотерма имеет вогнутый характер с точкой перегиба при  $p=2\div 3$  тор. Эти особенности лучше проявляются при сопоставлении с экстраполированной изотермой Генри, с константой  $K=0,19$  ммоль/г тор. (рис. 3, штриховая прямая), взятой из [4]. Переход изотермы адсорбции из области Генри вверх, а затем через точку перегиба — в выпуклую форму, свидетельствует об энергетической однородности адсорбента по отношению к данному адсорбату и о существенном проявлении на этом фоне сил притяжения адсорбат — адсорбат. Такие же сигмоидные формы изотерм адсорбции в начальной части получены для  $C_3H_8$  и  $n.C_5H_{12}$  на NaX производства фирмы Линде [5].

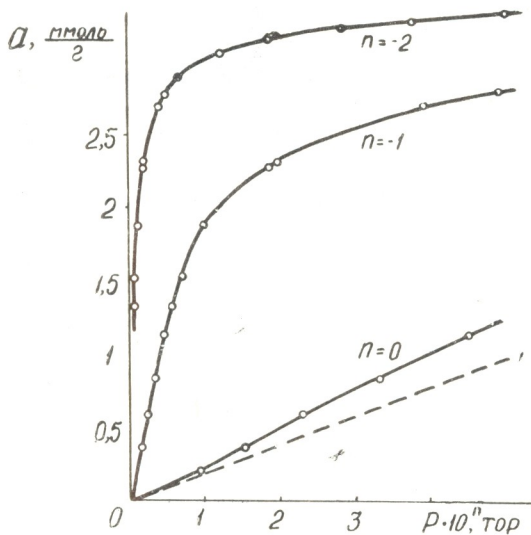


Рис. 3. Изотерма адсорбции пропана на цеолите NaX при 25°C. Штриховая линия—изотерма Генри, взятая из [4]. Здесь и далее черные точки— десорбция

Изотерма адсорбции пропана на KL (рис. 4) в общих чертах сходна с изотермой для NaX; лишь в начальной части не обнаруживается вогнутый участок. Начальный прямолинейный участок изотермы также свидетельствует об энергетической однородности каналов цеолита KL по отношению к аполярному пропану, однако отсутствие переходного вогнутого участка свидетельствует об относительно слабом взаимодействии адсорбат — адсорбат в этих каналах. Отсутствие гис-

\* В [4] на рис. 5 значения давлений (на верхней оси) по ошибке вдвое завышены.



терезиса между адсорбционными и десорбционными точками (рис. 3 и 4) указывает на то, что капиллярные явления на этих образцах цеолитов не имеют места.

Сделанные выше качественные выводы на основании лишь формы изотерм адсорбции находят подтверждение в дифференциальных теплотах адсорбции (рис. 5). Сильный рост теплоты адсорбции от  $\sim 8,5$  до  $\sim 13$  ккал/моль является непосредственной количественной характеристикой энергии взаимодействия адсорбат — адсорбат в полостях цеолита NaX. Более подробно эти данные рассмотрены в [4, 5].

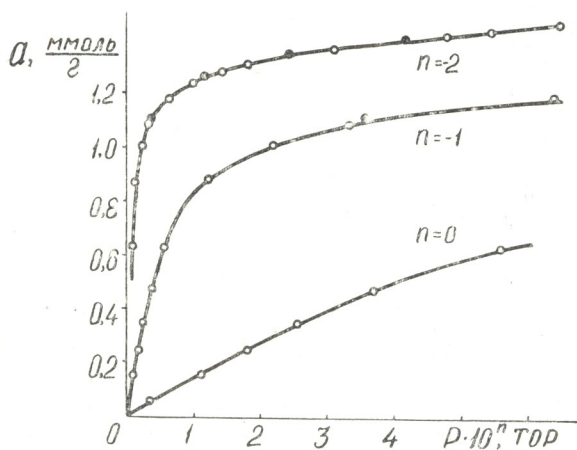


Рис. 4. Изотерма адсорбции пропана на цеолите KL при 25°

Измеренные на новом калориметре дифференциальные теплоты адсорбции пропана на NaX во всей области заполнения практически полностью совпадают с ранее измеренными двумя другими калориметрами [4]. Теплоты десорбции как для NaX, так и для KL измерялись компенсацией экзотермическим эффектом Пельтье, как это было проведено в [8, 9]. Почти все адсорбционные опыты проводили компенсацией эндотермических эффектов Пельтье, а некоторые из них без компенсации (на рис. 5 последние точки не выделены), т. е. «по площади» — они также хорошо ложатся на общую кривую  $Q_a(a)$ . Таким образом, можно полагать, что проверка эксплуатационных характеристик вновь смонтированного калориметра типа Тиана — Кальве произведена, причем с вполне приемлемыми показателями.

Зависимость дифференциальной теплоты адсорбции пропана от величины адсорбции на цеолите KL примечательна тем, что начальный ее участок на  $\sim 1$  ккал/моль выше, чем для NaX, а рост теплоты адсорбции с ростом заполнения значительно умеренней, чем для NaX:  $Q_a$  растет от 9,5 до  $\sim 10,5$  ккал/моль, т. е. всего на  $\sim 1$  ккал/моль, в то время как для NaX этот рост составляет  $\sim 4,5$  ккал/моль. Как стмечалось выше, обменные катионы, которых больше в NaX, не могут быть причиной ни первой, ни второй отличительной особенности  $Q_a=f(a)$  для KL. Главной причиной, по-видимому, является различие размеров каналов цеолита KL и больших полостей NaX (соответственно  $\sim 7$  и  $\sim 11$  Å). В более узких каналах KL дисперсионная энергия взаимодействия  $C_3H_8$  со скелетом цеолита должна быть больше, чем в полостях NaX, а взаимодействие адсорбат — адсорбат, наоборот, более ограничено в узких каналах KL, чем в больших полостях NaX.

Интересно отметить, что, несмотря на существенное отличие  $Q_a = f(a)$  на KL и NaX в различных областях заполнения их пропаном, тем не менее, средние молярные теплоты адсорбции пропана на обоих цеолитах составляют  $\sim 9,8$  ккал/моль.

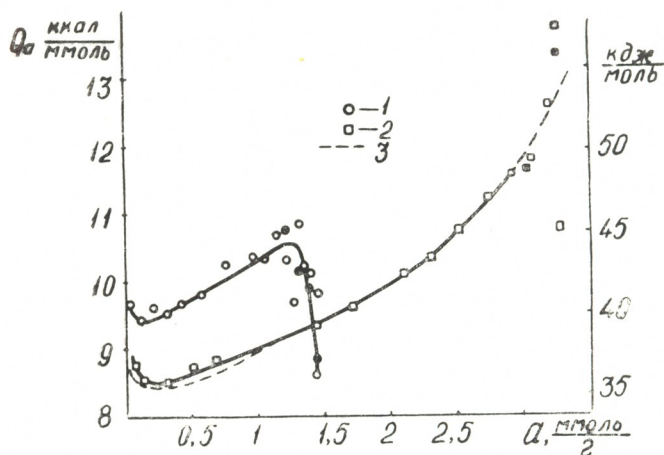


Рис. 5. Дифференциальные теплоты адсорбции пропана при  $25^\circ$  на цеолитах: 1—KL, 2—NaX и 3—NaX (по [4])

Выражаем глубокую благодарность М. М. Дубинину за поддержку в развитии данного направления исследований и А. И. Сарахову за предоставление чертежей для постройки микрокалориметра и консультации при его освоении, благодарность В. К. Иванову за помощь при монтаже, а также М. А. Джинчарадзе за участие в измерениях.

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

Поступило 9.XII.1974

ბ. ციციშვილი, ო. ლავარიაანი, ა. ისიროკიანი, ზ. სიღამონიძე

სოფიის სახელმწიფო უნივერსიტეტის ქიმიის ფაკულტეტი.  
პროპანის ადსორბციის სითბო, NaX და KL ცეოლითებზე

რეზიუმე

აგებულია კალვეს ტიპის მაღალი მგრძნობიარობის მქონე მიკროკალორიმეტრი, რომელიც მოდიფიცირებულია ზედაპირული მოვლენების კვლევისათვის.

შესწავლილია პროპანის ადსორბციის დიფერენციალური სითბო NaX და KL ცეოლითებზე. დადგენილია, რომ NaX ცეოლითისათვის მიღებული შედეგები ზუსტ შესაბამისობაშია ლიტერატურულ მონაცემებთან; KL ცეოლითზე პროპანის ადსორბციის სითბო ადრე გაზომილი არ ყოფილა. დადგენილია, რომ მაღალი შევსებისას KL ცეოლითზე ადსორბატ-ადსორბატის ტიპის მოლეკულური ურთიერთქმედება სუსტად მქადავდება.

STUDIES OF ENERGETICS OF SORPTION PROCESSES BY THE  
TIAN'S METHOD. ADSORPTION HEAT OF PROPANE ON  
THE ZEOLITES NaX AND KL

Summary

Some methodical problems of microcalorimetric measurements by the Tian's method are considered in this work. The detailed characteristic (time constants, apparent heat capacity, Peltier current of selfcompensation etc.) of the microcalorimeter constructed by the authors is given, the experimental isotherm of adsorption of propane on the zeolite KL is in general similar to the earlier studied isotherm on the zeolite NaX. It was established by the studies of the differential adsorption heats of propane on the synthetic zeolite of the type KL that the dependence  $Q_a=f(a)$  for this zeolite is of a specific character; the initial portion of the corresponding curve is by  $\sim 1$  kcal/mole higher than for NaX and the increase of the adsorption heat proceeds smoothly with increasing filling and is comparatively smaller than for NaX (is increased from 9.5 to 10.5 kcal/mole, i. e. only for 1kcal/mole, while for NaX the increase is  $\sim 4.5$  kcal/mole). The found peculiarity of the dependence  $Q_a=f(a)$  is explained by a smaller diameter of channels of the zeolite KL ( $\sim 7\text{\AA}$ ) in comparison with the diameter of larger cavities of NaX ( $\sim 11\text{\AA}$ ). In narrower channels of the zeolite KL the dispersion energy of interaction between the propane and the zeolite frame must be higher than in NaX cavities, while the interaction adsorbate-adsorbate is, on the contrary, more limited in narrow channels of KL than in large cavities of NaX.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Calvet E., Prat H. Microcalorimetric, Paris, 1956; Кальве Э., Прат А. Микрокалориметрия, ИЛ, 1963.
2. Цицишвили Г. В. Адсорбенты, их получение, свойства и применение, «Наука», 101, 1971.
3. Дубинин М. М., Исирикян А./А., Рахматкариев Г. У., Серпинский В. В., Изв. АН СССР. Сер. хим. 1269, 1972, 934 (1973).
4. Дубинин М. М., Исирикян А. А., Сарахов А. И., Серпинский В. В. Изв. АН СССР. Сер. хим. 1690 (1968).
5. Дубинин М. М., Исирикян А./А., Регент Н. И. Изв. АН СССР. Сер. хим. 6, 1244 (1974).
6. Цицишвили Г. В. Ж. физ. хим. 46, 3016 (1972).
7. Девдариани О. Г., Цицишвили Г. В., Сидамонидзе Ш. И. Тезисы докл. VI хим. научно-методич. конф. ВУЗ-ов Груз. ССР, Тб., 35, 1974.
8. Дубинин М. М., Исирикян А. А., Сарахов А. И., Серпинский В. В. Изв. АН СССР. Сер. хим. 2355 (1969).
9. Исирикян А. А., Сахаров А. И. Изв. СССР. Сер. хим., 1385 (1968).

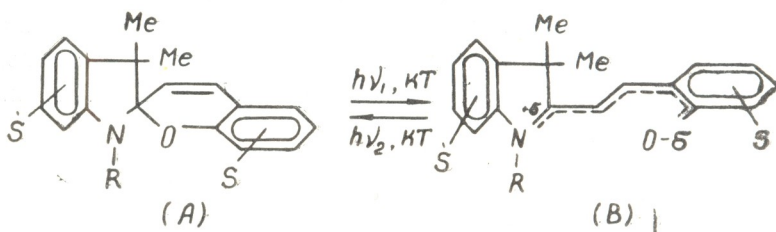


УДК 541.14

К. Г. ДЖАПАРИДZE, Э. С. ГОМЕЛАУРИ

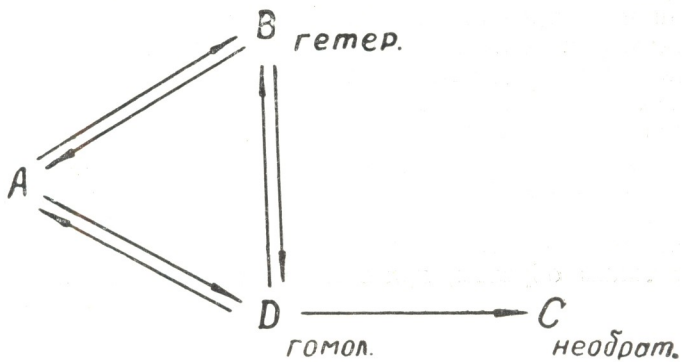
### ОДНОВРЕМЕННОЕ ДЕЙСТВИЕ УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫХ И ВИДИМЫХ ЛУЧЕЙ НА РАСТВОРЫ СПИРОХРОМЕНОВ

Важной характеристикой фотохромных материалов при практическом использовании в различных отраслях науки и техники является их стабильность. Вопрос стабильности фотохромных соединений с самого начала стоял в центре внимания исследователей [1, 2]. При изучении равновесия между бесцветной (А) и окрашенной (В) формами фото-



хромных спирохромов, было установлено, что оно сильно зависит от электронного состояния центрального углеродистого атома [3—5]. Термостабилизации открытой формы (В) способствуют заместители, повышающие электроотрицательность спироуглерода.

В результате исследования фотохромных и термохромных спирохромов нами было установлено, что многие из них претерпевают самопроизвольную деградацию в темноте при комнатной температуре и что необратимое изменение претерпевает окрашенная форма спирохрома [6]. Это подтверждается тем, что замещение атома водорода электронодонорными группами в хромоновой части в индолиновых спирохромах увеличивает скорость обесцвечивания последних и повышает их фотохимическую стабильность [1]. Согласно Готрону [1], при облучении растворов фотохромных спирохромов ультрафиолетовыми (УФ) лучами происходит как гетеролитическое, так и гомолитическое раскрытие цикла:



Гетеролитический, т. е. ионный, механизм способствует «чистому» фотохромизму, поэтому доля этого процесса при фотопревращении спирохромонов может служить мерой фотостабильности; при гомолитическом раскрытии пиранового цикла образуются бирадикалы, дающие начало необратимым реакциям. Триpletное фосфоресцентное состояние спирохромонов, найденное Лашковым и Шаблей [7], возможно, и представляет один из бирадикалов, указанных Готроном, который затем трансформируется в окрашенную форму.

Наши эксперименты показали, что при экспонировании растворов спирохромонов одновременно в УФ- и видимых лучах, когда наряду с фотоокрашиванием (УФ-лучами) имеет место и фотообесцвечивание, происходит частичная стабилизация (ингибирование деградации) раствора фотохромного спирохромена в отличие от такого же раствора, облученного в тех же условиях только УФ-лучами (рис. 1),

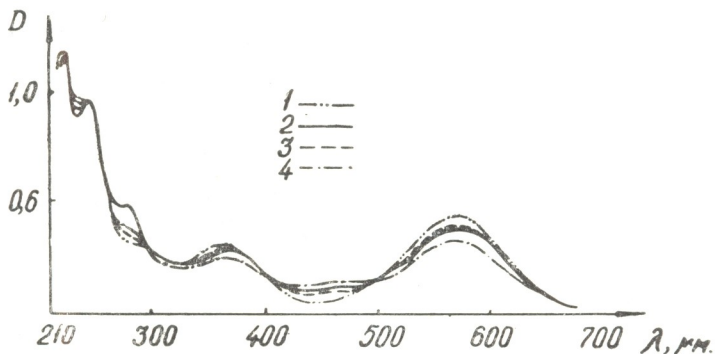


Рис. 1. Спектры поглощения 6—хлор—8—нитро—2Н—хромен—2—спиро—2'—N—пропил—3', 3'—диметилндолина в этиловом спирте ( $C=4 \cdot 10^{-5}$  М): 1) свежеприготовленный раствор; 2) то же после 8-часового стояния в темноте; 3) раствор после 8-часового экспонирования в УФ и видимых лучах одновременно; 4) раствор после 8-часового экспонирования в УФ-лучах

доля деградированных молекул при одновременном облучении раствора УФ-и видимым светом меньше, чем при облучении только УФ-лучами. В случае спиртовых растворов в результате самопроизвольной деградации в спектре поглощения в УФ области появляется резко выраженный максимум около 280 нм, который под действием УФ-лучей исчезает [6]. Вследствие этого, сравнение спектров погло-





щения растворов, выдержанных в темноте и под облучением, оценки степени ингибирования), производились в видимой области спектра в максимуме поглощения окрашенной формы после установления в растворах термодинамического равновесия.

Как показывают эксперименты, фотодеградация претерпевает, в основном, окрашенная форма спирохромена. Если имеет место гомолитическое раскрытие цикла при УФ облучении, образовавшийся бирадикал должен быстро трансформироваться в ионную форму, ибо в противном случае непрерывное увеличение концентрации бесцветной формы (А) видимым светом увеличило бы эффективность процесса фотодеградации; таким образом, при облучении растворов одновременно УФ и видимым светом мы имели бы ускорение процесса фотодеградации вместо наблюдаемой фотостабилизации.

Готрон изучал влияние различных растворителей на фотодеградацию спирохроменов [8]. По его мнению, полярные растворители, в зависимости от их природы, взаимодействуют с центральным углеродным или с кислородным атомом молекулы, способствуя тем самым поляризации С—О связи. Готрон приходит к заключению, что полярная среда, способствуя гетеролитическому раскрытию цикла, предотвращает необратимые процессы. Это равносильно утверждению, что фотодеградацию претерпевает неокрашенная форма. Наши результаты по исследованию ингибирования фотодеградации показывают, что необратимым процессам подвержена окрашенная форма. Что касается экспериментальных данных Готрона, они находятся в полном согласии с нашими данными по влиянию растворителя на самопроизвольную деградацию. Уменьшение скорости самопроизвольной деградации и фотодеградации при повышении полярности среды объясняется сильным взаимодействием молекул растворителя с молекулами окрашенной формы спирохроменов.

Институт кибернетики АН ГССР

Поступило 30.VI.1975

პ. ჯაფარიძე, ე. გომელაური

**ულტრაიისფერი და ხილული სხივების ერთდროული მოქმედება სპიროქრომენების ხსნარებზე**

რეზიუმე

გარჩეულია ხსნარებში სპიროქრომენის დეგრადაციის მექანიზმის საკითხი. ადრე ჩატარებულ გამოკვლევათა საფუძველზე დადგენილია, რომ სპიროქრომენის შეფერილი ფორმა ხსნარებში განიცდის თავისთავად დეგრადაციას— შეუქცევად ქიმიურ გარდაქმნას. ფოტოქიმიური დეგრადაციის მექანიზმის გამოკვლევის მიზნით სპიროქრომენის ხსნარი გასხივებულია ერთდროულად ულტრაიისფერი და ხილული სხივებით, რაც განაპირობებდა ფოტომეფერვასთან ერთად ხსნარის ფოტოგაუფერულებასაც. ნაჩვენებია, რომ გასხივების ასეთ პირობებში ხდება ფოტოქრომული სპიროქრომენის ხსნარის ნაწილობრივი სტაბილიზაცია (დეგრადაციის ინჰიბირება) ასეთივე ხსნართან შედარებით, რომელიც სხივდებოდა იმავე პირობებში მხოლოდ ულტრაიისფერი სხივებით. გაკეთებულია დასკვნა, რომ ფოტოდეგრადაციას განიცდის სპიროქრომენის შეფერილი ფორმა; წინააღმდეგ შემთხვევაში, ექსპერიმენტის შემოადღწერილ პირობებში ხილული სხივებით შეუფერავი ფორმის კონცენტრაციის

განუწყვეტელი გაზრდა გაადიდებდა ფოტოდეგრადაციის პროცესის ეფექტურობას და, ამგვარად, ხსნარების გასხივება ერთდროულად ულტრაიისფერი და ხილული სხივებით გამოიწვევდა ფოტოდეგრადაციის პროცესის დაჩქარებას ნაცვლად ფოტოსტაბილიზაციისა.

შესწავლილია გამსხნელის ბუნების გავლენა დეგრადაციაზე. გარემოს პოლარულობის გაზრდისას სიბნელეში მიმდინარე ფოტოქიმიური დეგრადაციის სიჩქარის შემცირება ახსნილია გამსხნელის მოლეკულებსა და სპიროქრომენის შეფერილი ფორმის მოლეკულებს შორის ძლიერი ურთიერთმოქმედებით.

K. G. JAPARIDZE, E. S. GOMELAURI

## SIMULTANEOUS INFLUENCE OF ULTRAVIOLET AND VISIBLE BEAMS ON THE SPIROCHROMEN SOLUTIONS

### Summary

The mechanism of spirochromen degradation in solutions is considered. On the basis of the data of the previous investigations, the authors established that coloured form of spirochromen undergoes spontaneous degradation. To investigate the photodegradation mechanism the solutions of the spirochromens in question were simultaneously exposed in ultraviolet and visible beams when photocoloring and photodiscoloring occur at the same time. It turned out that under such conditions of irradiation, the partial stabilization (inhibition of degradation) of photochromic spirochromens takes place unlike the same solution, irradiated under the similar conditions, but only with ultraviolet radiation. On the basis of the above mentioned results the authors concluded, that the coloured spirochromens undergo photodegradation, since, otherwise, under the above mentioned conditions of the experiment, the continuous increase of the colourless form concentration by the visible light, would increase the efficiency of the photodegradation process, and thus, under the solution irradiation with ultraviolet and visible light simultaneously, photodegradation process acceleration would take place, instead of the observed photostabilization. The influence of dissolvent polarity on the degradation is studied. The decrease of efficiency of spontaneous degradation and photodegradation with increase of medium polarity is due to intense interaction of dissolvent molecules with the molecules of coloured spirochromens.

### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Gautron R., Thèses de Docteur. Strasbourg, 1967.
2. Hirsberg Y., Fischer E. J. Chem. Soc. 297, 1954.
3. Berman E., Fox R. E., Thomson F. D. J. Am. Chem. Soc., 81, 5605 (1959).
4. Khott. J. Am. Chem. Soc., 1, 3038 (1951).
5. Wizinger R., Wennig H. Helv. Chem. Acta, 23, 247—263 (1940).
6. Джапаридзе К. Г., Гомеллаური Э. С., Майсурадзе Д. П. Сообщения АН ГССР, 55, 2, 301 (1969).
7. Лашков Г. И., Шабля А. В. Изв. АН СССР, 32, 9, 1569 (1968).
8. Gautron R., Bull. Soc. Chim. France, 12, 4255 (1970).



УДК 541.135.6

Р. К. КВАРАЦХელია

## МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ НИТРАТ-ИОНА

Известно, что всякая более или менее существенная химическая перегруппировка должна протекать через целый ряд элементарных химических процессов, каждый из которых приводит к минимальной модификации; это правило известно как принцип минимального изменения строения [1]. Процесс восстановления нитрат-иона до аммиака является сложным процессом с повышенной стехиометрией, которой соответствует сложный химизм. На первый взгляд может показаться, что восстановление  $\text{NO}_3^-$ -иона в  $\text{NH}_3$  может легко осуществиться путем разрыва трех связей  $\text{N}-\text{O}$  и замены их связями  $\text{N}-\text{H}$ . Но, как известно, значительно более вероятным является последовательное поглощение энергии для разрыва отдельных связей, чем накопление суммарной энергии для одновременного разрыва всех связей [1]. Поэтому при установлении механизма электровосстановления  $\text{NO}_3^-$ -иона необходимо, в первую очередь, руководствоваться принципом минимальных структурных изменений в сочетании с экспериментальными данными. Такой подход дает возможность создать общую схему восстановительного процесса  $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NH}_3$ , частными случаями которой будут процессы на различных катодах и в других экспериментальных условиях.

Нитрат-ион (степень окисления азота +5) имеет плоское строение, причем каждая связь является гибридной между ординарной и двойной связями, так что ион симметричен [2—4]. Одна из связей  $\text{N}-\text{O}$  является координационной (образована  $2s$ -электронами неподеленной пары азота). Длина связи  $\text{N}-\text{O}$  равна  $1,2 \text{ \AA}$  [4,5]. Следующее кислородное соединение азота — двуокись  $\text{NO}_2$  (степень окисления азота +4) является нечетной молекулой. Для нее предложены две основные структуры [2], в одной из которых предполагается участие  $2s$ -электрона азота в образовании связи  $\text{N}-\text{O}$ . Длина этой связи в молекуле  $\text{NO}_2$  равна  $1,197 \text{ \AA}$ , угол  $\text{O}-\text{N}-\text{O} = 134^\circ 15'$  [5]. Двуокись азота, как известно, существует в равновесии с четырехокисью  $\text{N}_2\text{O}_4$ ; длина связи  $\text{N}-\text{O}$  и угол  $\text{O}-\text{N}-\text{O}$  в последней близки к аналогичным величинам в  $\text{NO}_2$  [5]. Соединения азота со степенью окисления +3 — нитрит-ион и азотистая кислота ( $\text{pK} = 3,4$ ). Анион  $\text{NO}_2^-$  имеет форму треугольника с длиной связи  $\text{N}-\text{O}$   $1,21 \text{ \AA}$  и углом  $132^\circ$  [2,5,6].

Принцип минимальных структурных изменений позволяет ответить на вопрос, какой должна быть первая стадия электровосстановления  $\text{NO}_3^-$ -иона: одноэлектронное восстановление в  $\text{NO}_2$  или непосредственный двухэлектронный переход в ион  $\text{NO}_2^-$ . В обоих случаях происходит разрыв одной из связей  $\text{N}-\text{O}$  с образованием частиц с оди-

таковым молекулярным весом и близкими структурными параметрами. Атом азота в обоих соединениях связан с двумя атомами кислорода одинарной и двойной связями, однако в ионе  $\text{NO}_2^-$  2s-электроны неподеленной пары азота не принимают участия в образовании связей, а в молекуле  $\text{NO}_2$  один из этих электронов участвует в образовании связи N—O. Следовательно, согласно принципу наименьших структурных изменений, наиболее вероятно образование в качестве первого продукта электровосстановления иона  $\text{NO}_3^-$  двуокиси азота, так как в этом случае изменения в электронной плотности соединений будут меньшими. Это заключение подтверждается и результатами полярографического изучения восстановления  $\text{NO}_3^-$ -иона на капельном ртутном и вращающемся кадмиевом электродах [7, 8]. Таким образом, первой стадией рассматриваемого процесса будет следующая (в кислом растворе):



а в нейтральной и щелочной средах:



Образовавшаяся двуокись азота восстанавливается далее в близкий ей по структуре  $\text{NO}_2^-$ -ион:



В нейтральном и щелочном растворах нитрат-ион может образоваться и по реакции диспропорционирования двуокиси или четырехокиси азота:



В кислых растворах равновесие этой реакции сдвинуто влево, и этот путь образования  $\text{NO}_2$  из азотной и азотистой кислот следует учитывать наряду с реакцией [1].

Следующими по степеням окисления кислородными соединениями азота являются окись (+2) и закись (+1). Окись азота, как и двуокись, является нечетной молекулой с длиной двойной связи N=O 1,14 Å [2,5,9]. Молекула закиси азота линейна; длина связи N—N 1,126 Å, N—O 1,191 Å [5]. Согласно принципу минимальных структурных изменений, наиболее вероятным является восстановление нитрат-иона до окиси азота, более близкой ему по структуре, чем  $\text{N}_2\text{O}$ . В этом случае будет иметь место разрыв одной связи N—O (энергия разрыва 73 ккал/моль [10]), в то время как для перехода иона  $\text{NO}_3^-$  в  $\text{N}_2\text{O}$  необходим разрыв 3 подобных связей. Результаты изучения восстановления  $\text{HNO}_2$  и катиона нитрозония  $\text{NO}^+$  на ртутном капельном, платиновом и золотом электродах [11—13] подтверждают сделанное выше заключение. Таким образом, следующими стадиями процесса будут:



В кислых растворах важную роль в процессе восстановления играет реакция диспропорционирования азотистой кислоты:





В слабокислых растворах равновесие этой реакции сдвинуто вправо, и окись азота, наряду с электродным процессом [6], может получаться и по реакции (8). В сильнокислых растворах равновесие последней сдвинуто в сторону образования азотистой кислоты [7, 12].

Окись азота, как правило, восстанавливается в закись [14], однако последняя полярографически неактивна [11] и, следовательно, не может являться промежуточным продуктом процесса  $\text{NC}_3^- \rightarrow \text{NH}_3$ . Гораздо более вероятно участие в последнем в качестве соединения азота со степенью окисления +1 гипонитрит-иона или азотноватистой кислоты. Судя по спектроскопическим данным для нитроксила  $\text{HNO}$  [5], длина связи  $\text{N}-\text{O}$  в вышеупомянутых соединениях равна 1,21 Å, что представляет обычную величину для гибридной связи  $\text{N}-\text{O}$ . Наличие азотноватистой кислоты в промежуточных продуктах восстановления  $\text{NO}_3^-$ -иона (наряду с  $\text{HNO}_2$  и  $\text{NH}_2\text{OH}$ ) было доказано при изучении воздействия ультрафиолетового облучения на разбавленные растворы нитрата [5]. Гипонитриты образуются также при восстановлении нитритов амальгамами  $\text{Na}$  и  $\text{Mg}$  и углем [5]. Восстановление окиси азота в ион  $\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$ , а не в  $\text{N}_2\text{O}$ , предпочтительнее и с другой точки зрения. При восстановлении  $\text{NO}$  в  $\text{N}_2\text{O}$  должен произойти разрыв связи  $\text{N}=\text{O}$  в молекуле окиси азота, однако этот разрыв требует высокой энергии активации, так как двойная связь  $\text{N}=\text{O}$  в  $\text{NO}$ , дополнительно усиленная трехэлектронной связью [9], очень прочна (энергия разрыва ее равна 151 ккал/моль [10]). Поэтому энергетически гораздо выгоднее переход  $\text{NO}$  в ион  $\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$  (или в  $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$  в кислых растворах), в результате которого не произойдет полного разрыва упомянутой связи и будет обеспечен выигрыш в энергии вследствие образования связи  $\text{N}=\text{N}$ :



Следующим по степени окисления является молекулярный азот. Его участие в качестве промежуточного продукта в процессе электровосстановления иона  $\text{NO}_3^-$  маловероятно, причем не только из-за очень высокой энергии разрыва тройной связи  $\text{N}\equiv\text{N}$  (225 ккал/моль [10]). Стандартные потенциалы процесса  $\text{N}_2 \rightleftharpoons \text{NH}_2\text{OH}$  в нейтральной (или щелочной) и кислой средах равны соответственно  $-3,04$  и  $-1,87$  в относительно н.в.э. [15], т. е. гораздо отрицательнее, чем потенциалы полуволны кислородных соединений азота с положительными степенями окисления, а также потенциалы их электровосстановления на различных макрокатодах в соответствующих средах. Эти обстоятельства исключают азот из числа возможных промежуточных продуктов процесса  $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NH}_3$ . Поэтому в качестве следующей ступени последнего необходимо допустить двухэлектронный переход  $\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$ -иона (или  $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ ) в гидросиламин:



Эти реакции не сопровождаются разрывом связей  $\text{N}-\text{O}$ ; происходит лишь разрыв связи  $\text{N}=\text{N}$  (энергия разрыва — около 100 ккал/моль [10]), компенсируемый образованием 4 (а в кислой среде — и двух координационных) связей  $\text{N}-\text{H}$  (энергия связи 105 ккал/моль [10]).

Продукты реакций [11] и [12] — гидросиламин и катион гидросиламмония обладают пространственной структурой. Длины связей  $\text{N}-\text{H}$  и величины углов  $\text{H}-\text{N}-\text{H}$  в молекулах  $\text{NH}_2\text{OH}$  и  $\text{NH}_3$  весьма



близки [5, 6]. После гидроксилamina (степень окисления азота —1) имеются еще два соединения с более отрицательными степенями окисления азота — гидразин (—2) и аммиак (—3). Согласно принципу минимальных структурных изменений, целесообразно предположить в качестве следующей стадии процесса восстановления гидроксилamina в аммиак, который, как уже отмечалось, по своей структуре очень близок к гидроксилмину. Гидразин имеет более сложную пространственную структуру, чем  $\text{NH}_2\text{OH}$  и  $\text{NH}_3$ , причём размеры связей и углов в молекуле  $\text{N}_2\text{H}_4$  также заметно отличаются от аналогичных значений в  $\text{NH}_2\text{OH}$  и  $\text{NH}_3$  [5]. Эти обстоятельства позволяют исключить гидразин из числа возможных промежуточных продуктов процессов электровосстановления кислородных соединений азота. Это подтверждается и тем фактом, что при изучении указанных процессов до сих пор не удалось обнаружить гидразин среди продуктов восстановления (это, в частности, отмечают и авторы специального исследования [16]).

Таким образом, конечной электродной стадией процесса  $\text{NC}_3^- \rightarrow \text{NH}_3$  будет двухэлектронный переход гидроксилamina в аммиак по реакциям:



Здесь имеет место разрыв одной связи  $\text{N—O}$  (энергия разрыва этой связи будет, очевидно, меньше энергии диссоциации связи  $\text{N—O}$  в  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NC}_2^-$  и  $\text{NC}_3^-$ , так как длина связи  $\text{N—O}$  в  $\text{NH}_2\text{OH}$  больше, чем в этих соединениях [5, 6]), а также образование связи  $\text{N—H}$ , в  $\text{NH}_3$ . Реакции [13] и [14] подробно изучены в полярографии и в препаративном электролизе.

После образования  $\text{NH}_2\text{OH}$  и  $\text{NH}_3$  могут иметь место химические реакции с их участием. Взаимодействие гидроксилamina с азотистой кислотой



осуществляется преимущественно в кислых растворах [5], причём скорость ее является сложной функцией кислотности [11, 17]. В незначительном количестве (до 1%) в этой реакции образуется и  $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$  [5].

Реакция диспропорционирования  $\text{NH}_2\text{OH}$



осуществляется в нейтральной и щелочной средах; с ростом щелочности скорость ее резко возрастает [5, 18]. В результате этой реакции в незначительном количестве образуется и закись азота [5].

Неустойчивый продукт взаимодействия аммиака и азотистой кислоты — нитрит аммония при разложении образует азот:



Известно, что эта реакция катализируется кислотой [5].

С окислами азота гидроксилamin не реагирует, а аммиак реагирует лишь при повышенных температурах [5] (все приводимые в настоящей статье данные относятся к области температур ниже  $25^\circ$ ).

На рис. 1 приводится схема процесса электровосстановления нитрат-иона, составленная на основе принципа минимальных структурных изменений, энергетических особенностей отдельных стадий и результатов экспериментальных исследований процессов восстановления ки-

слородных соединений азота и химических реакций последних. Схема охватывает область положительных значений рН, в которых азот в степени окисления +5 существует в виде  $\text{NO}_3^-$ -иона. Сплошные линии со стрелками обозначают электродные реакции, а пунктирные — хи-

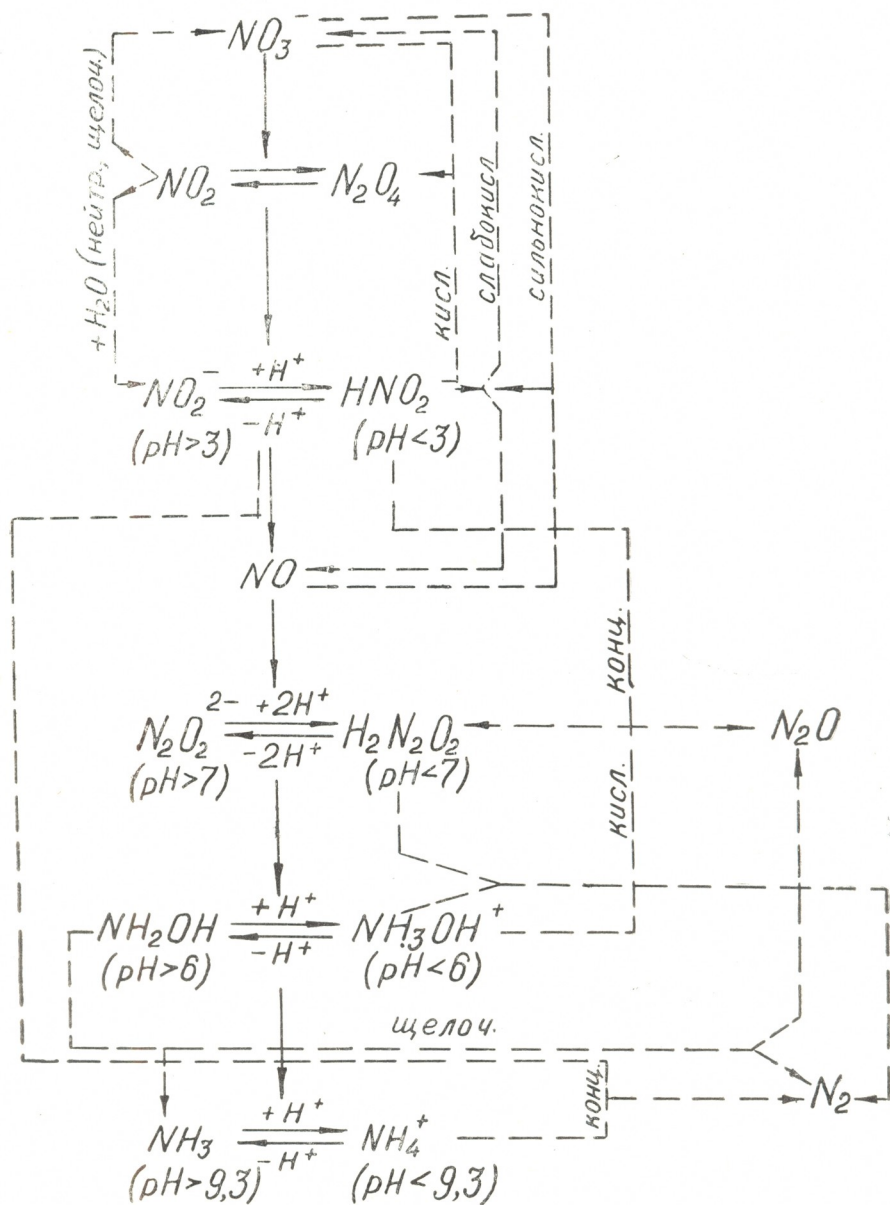


Рис. 1. Общая схема электрохимического восстановления нитрат-иона

мические. Над последними указано, в каких средах протекают реакции. Для веществ, находящихся в протолитическом равновесии друг с другом, указаны области рН, в которых доминирует та или иная форма.

Схема носит общий характер. На различных катодных материалах, в зависимости от тех или иных особенностей каждого из них, а



также от различных условий эксперимента, процесс восстановления иона  $\text{NO}_3^-$  может осуществляться до конца или до какой-либо отдельной стадии; лимитирующими могут быть различные электродные стадии или химические реакции.

Институт неорганической химии  
и электрохимии АН ГССР

Поступило 5.VI.1975

რ. კვარაცხელია

ნიტრატ-იონის ელექტროქიმიური აღდგენის მექანიზმის საკითხისათვის

რეზიუმე

მინიმალური სტრუქტურული გარდაქმნების პრინციპის, ცალკე სტადიების ენერგეტიკულ თავისებურებათა და აზოტის უანგბადნაერთების კათოდური აღდგენის პროცესებისა და მათი ქიმიური რეაქციების ექსპერიმენტული კვლევათა შედეგების საფუძველზე მოცემულია ნიტრატ-იონის ელექტროაღდგენის პროცესის სქემა. ნაჩვენებია, რომ ნიტრატ-იონის ამიაკად ელექტროაღდგენის პროცესის შუალედურ პროდუქტებს წარმოადგენენ: აზოტის ორ-უანგი, ნიტრიტ-იონი (ან აზოტოვანმეცევა), აზოტის უანგი, ჰიპონიტრიტ-იონი (ან ქვეაზოტოვანმეცევა) და ჰიდროქსილამინი (ან ჰიდროქსილამონიუმის იონი). შესაძლოა აგრეთვე აზოტის ქვეუანგისა და მოლეკულური აზოტის წარმოქმნა ქიმიური რეაქციების პროდუქტების სახით.

აღწერილ სქემას ზოგადი ხასიათი აქვს. სხვადასხვა კათოდურ მასალაზე ნიტრატ-იონის აღდგენის პროცესი ხორციელდება ბოლომდე ან რომელიმე შუალედურ სტადიამდე. მალიმიტირებელ საფეხურს შეიძლება წარმოადგენდეს რომელიმე ელექტროდული ან ქიმიური რეაქცია.

R. K. KVARATSKHELIA

## MECHANISM OF ELECTROCHEMICAL REDUCTION OF NITRATE-ION

Summary

The scheme of electroreduction of nitrate-ion to ammonia is described. It was constructed on the basis of the principle of minimum structural changes, energetical peculiarities of different stages and the results of the experimental studies of the processes of cathodic reduction of oxygen compounds of nitrogen and the chemical reactions of the latter. The scheme embraces the region of positive values of pH, in which nitrogen with the degree of oxidation 5 does exist in the form of the nitrate-ion. It is shown that most probable intermediate products of electrode stages are nitrogen dioxide, nitrite-ion (or nitrous acid), nitrogen oxide, hyponitrite-ion (or hyponitrous acid) and hydroxylamine (or ion of hydroxylammonium). Nitrogen monoxide and molecular nitrogen can be formed as products of chemical reactions in such a system.

Most important from the point of view of the process mechanism chemical reactions, in which intermediate products participate reductions with each other, with the initial and final products and also with the solvent, are given in the scheme.

The scheme has a general character. The process of nitrate-ion reduction can be realized to the end or to some different stage on different cathodic materials, depending on peculiarities of each of them and also under different conditions of the experiment; different electrodic stages or chemical reactions can be limiting.

#### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Юнгере Ж., Сажюс Л. Кинетические методы исследования химических процессов, Л., Изд. «Химия», 22, 1972.
2. Полинг Л. Общая химия, Москва, «Мир», 1974, 257—260.
3. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов, М., Изд. ИЛ, 1963, 469.
4. Рауне Р. J. Phys Chem., **69**, 12, 4113, 1965.
5. Mellor J. W. Supplement to the comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry, London, 1967, v. 8, parts I, II, suppl. II.
6. Краткая химическая энциклопедия, М., «Советская энциклопедия», 1961, т. I, 73, 913.
7. Masek J., Przewlocka H. Collection Czech. Chem. Commun., **30**, 10, 3233, 1965.
8. Кварацхелия Р. К. Сообщения АН ГССР, **71**, 1, 125, 1973.
9. Коулсон Ч. Валентность, М., «Мир», 1965, 175.
10. Веденеев В. И., Гурвич Л. В., Кондратьев В. Н., Медведев В. А., Франкевич Е. Л. Энергии разрыва химических связей, М., Изд. АН СССР, 1962.
11. Masek J., Przewlocka H. Collection Czech. Chem. Commun., **28**, 3, 670, 1963.
12. Schmid G., Löbeck M. Ber. Bunsenges. physik. Chem., **73**, 1, 189, 1969.
13. Topol L. E., Osteryoung R. A., Christie J. H. J. Electrochem. Soc., **112**, 8, 861, 1965.
14. Ehnman D. T., Sawyer D. T. J. Electroanal. Chem., **16**, 4, 541, 1968.
15. Латимер В. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, М., Изд. ИЛ, 1954, стр. 108.
16. Collat J. W., Lingane J. J. J. Am. Chem. Soc., **76**, 16, 4214, 1954.
17. Doring C., Gehlen H. Z. Anorg. Allgem. Chem., **312**, 1, 32, 1961.
18. Pascal P., Nouveau traite de chimie minerale, Paris, 1956, **10**, 272—286.



УДК 620.193.4

Л. Н. ДЖАПАРИДЗЕ, С. В. ДОЛИДЗЕ

### КАТОДНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ВОЗДУШНООКИСЛЕННОГО ТИТАНА

В настоящей работе был исследован процесс катодной поляризации запассивированного электрода быстрыми потенциодинамическими импульсами. В качестве электролитов использовались 1н растворы перекристаллизованных солей ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KClO}_4$ ) в бидистилляте, а также 0,5н  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Рабочий электрод готовили из йодидного титана в виде цилиндра с диаметром 2 мм, торец которого и является

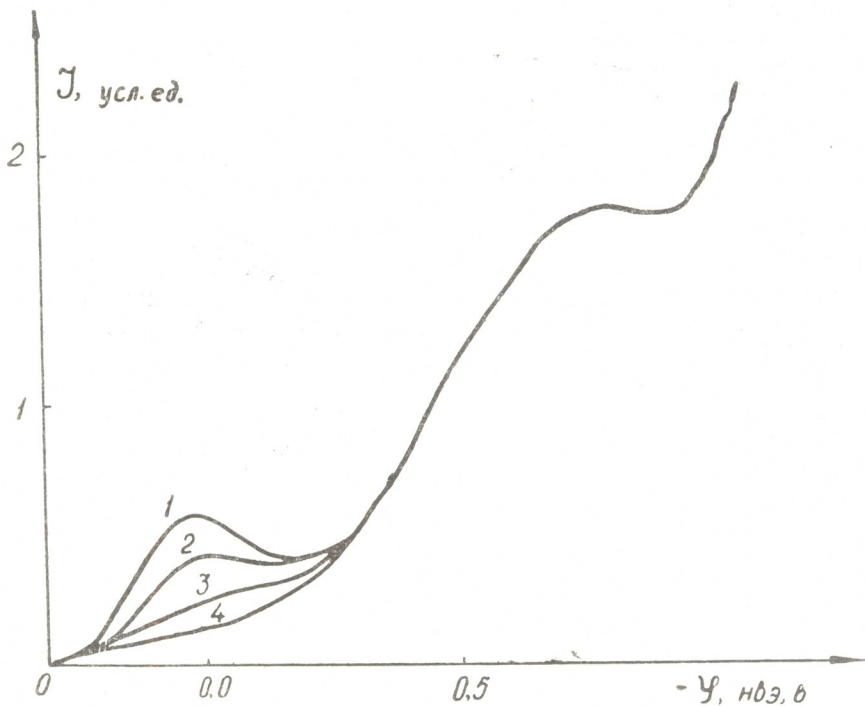


Рис. 1. Потенциодинамические кривые, снятые наложением на пассивный титановый электрод последовательных катодных импульсов.

рабочей поверхностью, а в качестве вспомогательного электрода использовалась платиновая сетка с поверхностью,  $\sim$  в 100 раз превышающей поверхность рабочего электрода.

Потенциалы измерялись относительно хлор-серебряного электрода сравнения и пересчитывались по нормальному водородному электроду.

Титановый электрод зачищался наждачной бумагой, промывался этиловым спиртом, после чего выдерживался на воздухе в течение 24 часов. После этого электрод погружался в ячейку с исследуемым раствором (качественно для всех указанных растворов были получены схожие результаты, цифровые значения даны для 1н  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), устанавливался  $\varphi = 0,45\text{В}$  с помощью усовершенствованного осциллографического полярографа ПО-5122, мод. 2<sup>а</sup> и выдерживался в течение 30 мин. С целью освобождения системы от растворенного кислорода ячейку продували очищенным гелием.

На обработанный таким образом электрод накладывалась катодная развертка потенциала с заданным значением амплитуды. Кривые, полученные при этом, представлены на рис. 1. Как показывает рисунок, на катодной поляризационной кривой до выделения молекулярного водорода наблюдается два восстановительных процесса.

При исследовании поверхностных свойств двуокиси титана (рутил) при катодной поляризации были получены результаты, схожие с данными в [1]. Объясняя полученные экспериментальные данные, авторы вышеуказанной работы предположили, что первый пик на кривой означает восстановление различных форм хемосорбированного кислорода, а при более отрицательных потенциалах становится возможным восстановление поверхностного слоя рутила.

Изучение протекания процесса в различных условиях показало, что высота первого пика на поляризационной кривой при наложении нескольких последовательных импульсов снижается и после 5—7 импульсов полностью исчезают.

Второй пик не зависит от числа накладываемых импульсов, от времени задержки развертки (0,05 сек — 20 мин), и потенциал пика мало меняется от скорости изменения и потенциала (0,05—20 в/сек) (рис. 2). Кроме того, если на электрод накладывать развертку с такой амплитудой, при которой происходит выделение газообразного водорода, то первый пик при повторном импульсе исчезает. Этот факт указывает на то, что если приэлектродный слой насыщен водородом, то первый процесс заметно ускоряется, тогда как второй пик при этом почти не меняется.

Исходя из этих данных, можно предположить, что первый процесс при катодной поляризации соответствует восстановлению различных форм хемосорбированного кислорода, в том числе и входящих в состав поверхностной оксидной пленки, а второй — это процесс адсорбции водорода, который предшествует выделению газообразного продукта, как это имеет место на металлах платиновой группы [2].

Пик адсорбции водорода на титане обнаруживается и в 0,5 н  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . При этом кинетические закономерности в обоих случаях одинаковы. Что касается процесса восстановления поверхностных оксидов (первый пик) в сернистом растворе, то он выражен не так четко и неудовлетворительная воспроизводимость максимума не позволяет охарактеризовать этот процесс.

Рассчитывая поверхность между кривыми, полученными в нейтральных растворах при наложении последовательных импульсов, мы производили приблизительный расчет количества электричества, расходуемого на процесс восстановления оксидов. Оказалось, что при этом происходит восстановление нескольких монослоев поверхностного оксида.





Расчет количества водорода, адсорбированного на поверхности титана, показал, что на каждый поверхностный атом титана приходится примерно один атом водорода.

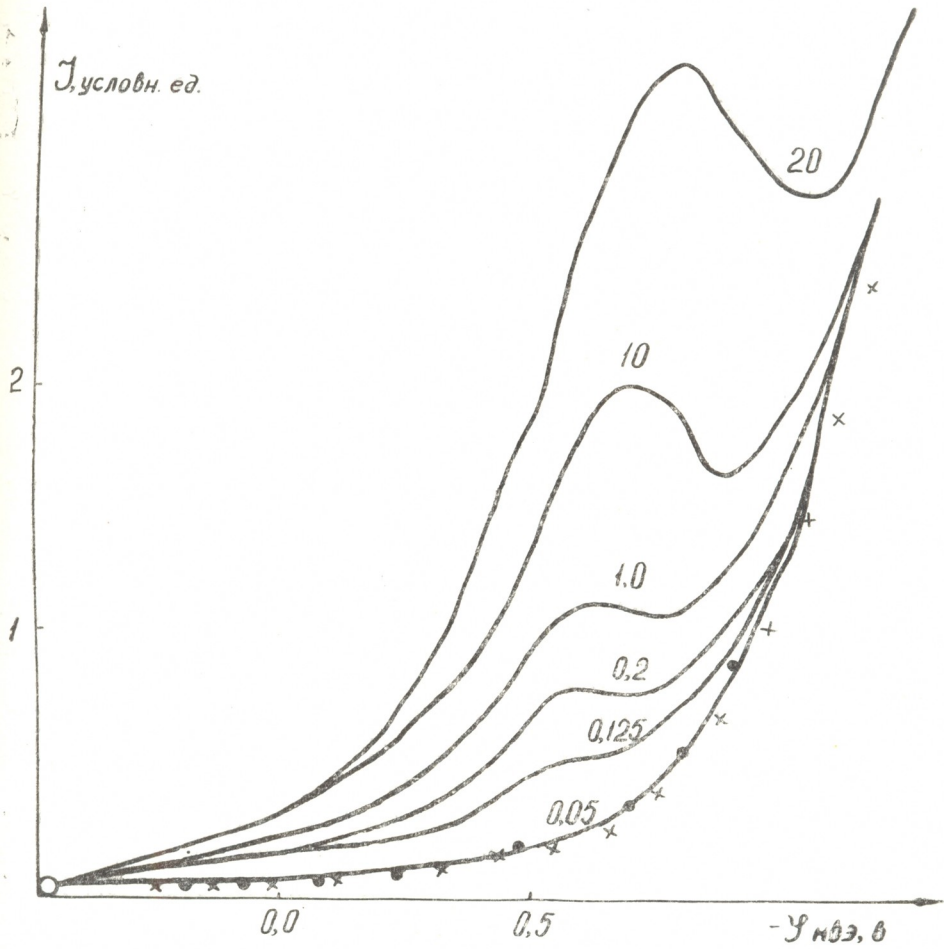


Рис. 2. Потенциодинамические кривые титанового электрода при наложении развертки с разной скоростью (в/сек).

Институт неорганической химии  
и электрохимии АН ГССР.

Поступило 14.IV.1975

ლ. ჯავახიძე, ს. დოლიძე

ჰაერზე დაჟანგვული ტიტანის კათოდური პოლარიზაცია

რეზიუმე

ოსცილოგრაფიული პოლაროგრაფიის მეთოდით შესწავლილია ჰაერზე გა-  
პასივებული ტიტანის კათოდური აღდგენის პროცესი ნატრიუმის ქლორიდისა  
და სულფატის, კალიუმის ქლორატის 1 ნ და გოგირდმჟავას 0,5 ნ ხსნარში. ამ  
მიზნით გამოყენებული იყო ტიტანის მიკროელექტროდები.



პოლარიზაციულ  $i$ - $\phi$ -მრუდზე ამ დროს შეიმჩნევა ორი მაქსიმუმი, რომელიც აღდგენითი ელექტროქიმიური პროცესი, რის შემდეგაც იწყება მოლეკულური წყალბადის გამოყოფის პროცესი. ამის გარდა აღმოჩნდა, რომ რამოდენიმე იმპულსის მიწოდების შემდეგ პირველი მაქსიმუმის სიმაღლე შესამჩნევად მცირდება, ხოლო 5—7 იმპულსის შემდეგ საერთოდ ქრება, მაშინ, როდესაც მეორე მაქსიმუმის სიმაღლე არ არის დამოკიდებული მიწოდებული იმპულსების რაოდენობაზე, ხოლო მაქსიმუმის შესაბამისი პოტენციალი მცირედ იცვლება იმპულსის სიჩქარის ცვლილებით.

შემოთავაზებულია მოსაზრება, რომ ჰაერზე გაპასივებული ტიტანის კათოდური პოლარიზაციის მრუდზე პირველი აღდგენითი პროცესი ეთანადება ქემოსორბირებული (როგორც ადსორბირებული, ისე ჟანგეულში ქიმიურად დაკავშირებული) ჟანგბადის აღდგენას, ხოლო მეორე კი შეესაბამება ლითონის ზედაპირზე ატომური წყალბადის ადსორბციას.

L. N. JAPARIDZE, S. V. DOLIDZE

## ON THE PROBLEM OF CATHODE POLARIZATION OF AIROXIDATED TITANIUM

### Summary

The process of cathode polarization of airoxidated titanium was studied by the method of oscillograph polarography in 1N solutions of sodium chloride and sulphate as well as in 0.5 N solution of sulphuric acid.

Two peaks are seen on the polarization curves  $i$ - $\phi$ -two reduction electrochemical processes and then release of molecular hydrogen. For all the mentioned solutions similar results were obtained.

Studies of the process under different conditions have shown that when several successive pulses are supplied to the electrode the height of the first peak is decreased and after 5-7 pulses the peak disappears completely, while the number of pulses does not affect appreciably the height of the second peak and the potential of this peak remains almost unchanged with the change of the scanning rate.

An assumption was made, on the basis of the published data and the obtained results, that the first peak on the cathode polarization curve of airoxidated titanium corresponds to the process of reduction of chemisorbed oxygen, involving that entering the composition of titanium oxide film, while the second peak corresponds to sorption of atomic hydrogen in the same way as it occurs for metals of the platinum group. Calculations have shown that in the latter case about one hydrogen atom is adsorbed on each surface atom of titanium.

### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Палеолог Е. Н., Федотова А. З. Электрохимия **5**, в II, 1336 (1969).
2. Феттер К. Электрохимическая кинетика. Изд. «Химия», М., 614, 1967.
3. Will F. G., Knorr, C. A. Z. Electrochem., **64**, 270 (1960).



УДК 541.183.03

А. Э. КАХАДЗЕ, Н. А. АБУЛАДЗЕ, В. А. ШИХАШВИЛИ, Ш. С. ДЖАПАРИДЗЕ

### АДСОРБЦИЯ ТОЛУОЛА НА РТУТИ ИЗ ГЛИКОЛЕВЫХ РАСТВОРОВ

В последнее время в электрохимических производствах все большее применение находят неводные растворы. Для успешного проведения тех или иных производственных процессов необходимо иметь сведения, позволяющие учитывать особенности электрохимического процесса, обусловленные природой растворителя, составом раствора и т. д. Однако экспериментальные данные для разных растворителей ограничены, порой противоречивы, и не могут быть пока обобщены в единую теорию. Поэтому проведение исследований электрохимических процессов в неводных растворителях представляет большой интерес.

В данной работе приводятся результаты изучения адсорбции толуола на ртути из этиленгликолевых растворов. Этиленгликоль выбран в качестве растворителя, т. к. удовлетворяет все требования, предъявленные к ним в электрохимии, а также в силу его особых свойств [1].

Адсорбция изучалась методом снятия кривых зависимости дифференциальной емкости от потенциала при помощи моста переменного тока. Все применявшиеся реактивы подвергались тщательной очистке [1, 2].

На рис. 1 представлены  $C, \varphi$  — кривые 0,5 М раствора  $\text{NaClO}_4$  в этиленгликоле (кривая 1) с добавками толуола. Как видно из рисунка, с увеличением концентрации добавляемого вещества (толуола) увеличивается его адсорбция, на что указывает последовательное уменьшение емкости в минимуме  $C, \varphi$  — кривых (рис. 1, кривые 2—7). При этом наблюдаются максимумы как в катодной, так и в анодной областях поляризации электрода. Катодный максимум ярко выражен и при степени заполнения электрода толуолом  $\theta=1$  достигает предельного значения при потенциале  $\varphi=-0,8$  в. При потенциале электрода  $\varphi$ , равном — 1,4 в, происходит полное удаление толуола с поверхности электрода. В анодной области наблюдается слабо выраженный максимум, так называемая «задержка» на  $C, \varphi$  — кривых.

Значение минимальной емкости двойного слоя при потенциале максимальной адсорбции в 0,5 М растворе  $\text{NaClO}_4$  в этиленгликоле, насыщенном толуолом,  $C' = 4$  мкф/см<sup>2</sup>.

На рис. 2 приведена зависимость пограничного натяжения  $\sigma$  от потенциала электрода  $\varphi$ . Кривая 1 на рис. 2 соответствует 0,5 М  $\text{NaClO}_4$  в гликоле, которая была получена нами ранее из экспериментальных измерений [3]; точки, нанесенные на эту же кривую, соответствуют значениям  $\sigma$ , рассчитанным из  $C, \varphi$  — кривых. Совпадение рассчитан-

ных и экспериментальных значений  $\sigma$  говорит о надежности полученных данных. Добавление толуола к фоновому электролиту приводит к снижению электрокапиллярной кривой в широкой области потенциалов (рис. 2, кривая 2). Несовпадение кривых 1 и 2 рис. 2 в анодной области говорит о том, что толуол не десорбируется полностью из двойного слоя. Это обусловлено  $\pi$ -электронным взаимодействием бензольного ядра с положительными зарядами поверхности электрода. Наблюдаемые анодные максимумы на  $C, \varphi$  — кривых соответствуют, по-видимому, переориентации молекул толуола в двойном слое. Однако, сравнивая эти результаты с данными, полученными нами ранее по адсорбции бензола [4], приходим к выводу, что введение функциональной группы —  $CH_3$  в бензольное ядро ослабляет взаимодействие  $\pi$ -электронов с поверхностью электрода, т. е. десорбция молекул толуола из этиленгликолевых растворов несколько облегчается по сравнению с бензолом.

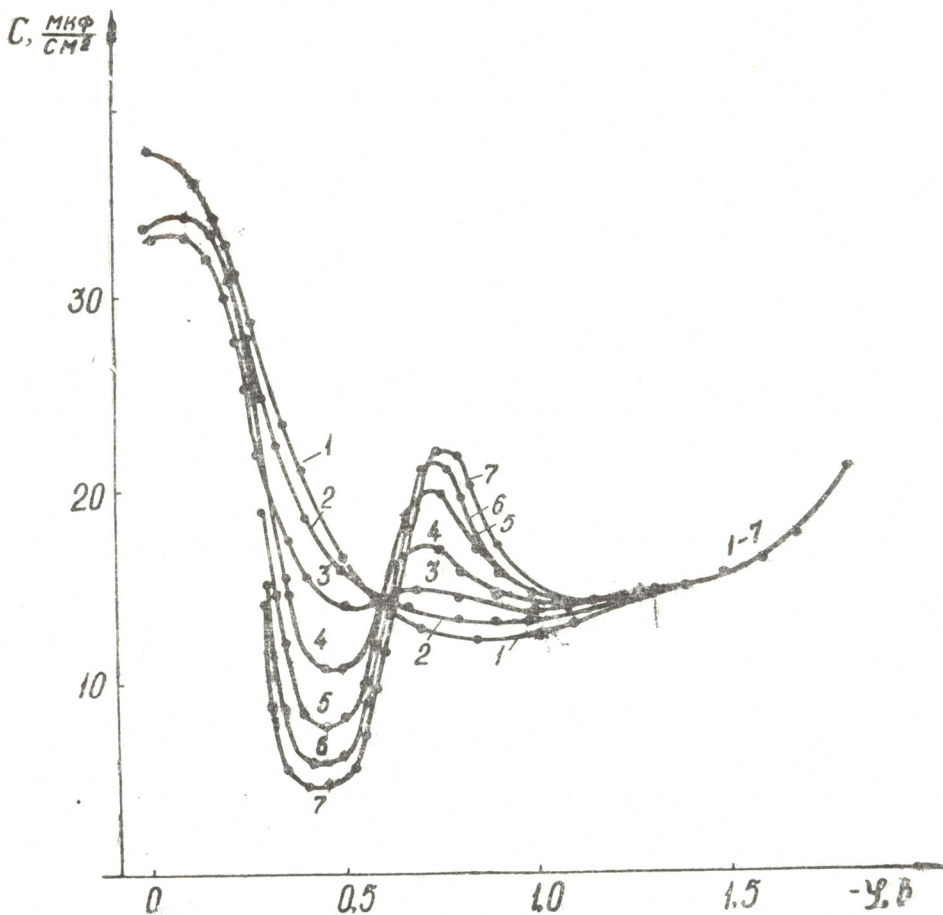


Рис. 1. Кривые дифференциальной емкости 0,5 М раствора  $NaClO_4$  в этиленгликоле (кривая 1) при 400 гц и  $20^\circ$  с добавками толуола в концентрациях моль/литр; 2—0,07, 3—0,14, 4—0,23, 5—0,31, 6—0,4, 7—0,49

По методике, данной в [5], был произведен расчет некоторых параметров, характеризующих адсорбционное поведение толуола на ртути из этиленгликолевых растворов. Интегрированием  $C, \varphi$  — кри-

ных получены соответствующие значения зарядов поверхности по формуле:

$$\varepsilon = \int_{\varphi_{\varepsilon=0}}^{\varphi} C d\varphi \quad (1)$$

С использованием уравнения (1) было получено значение  $\varepsilon$  для различных концентраций толуола и построена зависимость  $\varepsilon$  от потенциала  $\varphi$ . Интегрированием  $\varepsilon$ ,  $\varphi$  — кривых были получены величины

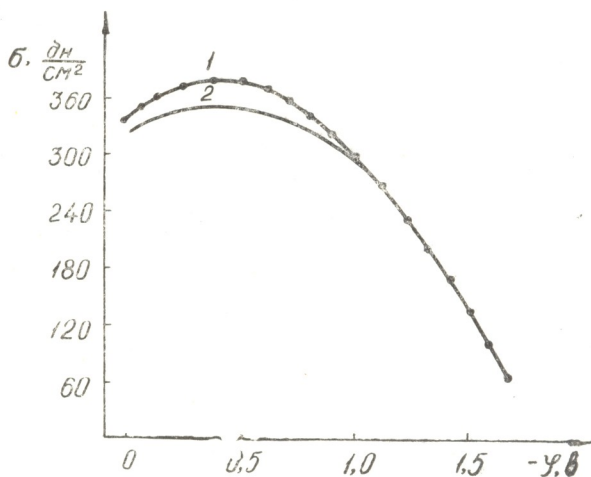


Рис. 2. Зависимость пограничного натяжения от потенциала:

- 1—фон—0,5 М  $\text{NaClO}_4$  в этиленгликоле (сплошная линия—данные эксперимента, точки—расчет из  $C$ ,  $\varphi$ -кривой).  
2—фон—0,49 М толуол (расчет из соответствующей  $C$ ,  $\varphi$ -кривой)

пограничного натяжения  $\sigma$  и построены  $\sigma$ ,  $\varphi$  — кривые (рис. 2). Для построения изотермы адсорбции толуола были рассчитаны степени заполнения электрода ( $\theta$ ) органическим веществом по уравнению:

$$\theta = \frac{C_0 - C}{C_0 - C^1}, \quad (2)$$

где  $C_0$  — емкость электрода, при  $\theta=0$ ,  
 $C^1$  — емкость электрода, при  $\theta=1$ ,  
 $C$  — емкость электрода, при  $0 < \theta < 1$ .

Расчет  $\theta$  производился при потенциале максимальной адсорбции  $\varphi_m = -0,45$  в.

На рис. 3 дана изотерма адсорбции толуола, которая имеет S-образную форму, характерную для адсорбции при наличии притяжения между адсорбированными частицами. Для оценки притяжения была рассчитана аттракционная постоянная  $a$  по формуле:

$$a = \frac{2,3}{1-2\theta} \lg \frac{y(1-\theta)}{\theta}, \quad (3)$$



где  $y$  — приведенная концентрация, равная отношению произвольной концентрации толуола к концентрации, при которой заполнение электрода достигает половины, т. е.  $y = \frac{C}{C_{\theta=0,5}}$ , где  $C_{\theta=0,5}$  берется из кри-

вой рис. 3. Значения  $a$  были рассчитаны для нескольких концентраций толуола и взято среднее арифметическое значение, равное 1,3. Величина предельного адсорбированного количества толуола —  $\Gamma_m$  при потенциале максимальной адсорбции, рассчиталась по преобразованному уравнению состояния Фрумкина:

где  $\Delta\sigma$  — разность между значениями пограничных натяжений фона (0,5 М NaClO<sub>4</sub>) и раствора, содержащего органическое вещество,

$R$  — газовая постоянная, равная  $8,314 \cdot 10^7$  эрг/град·моль,

$T$  — абсолютная температура (по Кельвину).

$$\Gamma_m = - \frac{\Delta\sigma}{RT [\ln(1-\theta) + a\theta^2]} \quad (4)$$

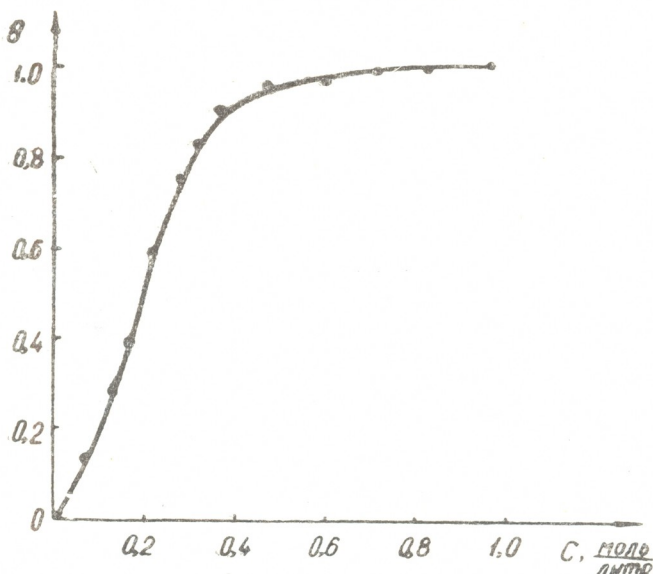


Рис. 3. Изотерма адсорбции толуола на фоне 0,5 М NaClO<sub>4</sub> в этиленгликоле при  $\varphi = -0,45$  в

Рассчитанная величина  $\Gamma_m$  на ртути для толуола в этиленгликолевых растворах равна  $5,6 \cdot 10^{-10}$  моль/см<sup>2</sup>, тогда как в водных растворах —  $4,4 \cdot 10^{-10}$  моль/см<sup>2</sup> [6], а на висмуте в водных растворах —  $6 \cdot 10^{-10}$  моль/см<sup>2</sup> [7]. Площадь  $S$ , занимаемая одной молекулой бензола, рассчитанная с использованием  $\Gamma_m$ , равна  $29,7 \text{ \AA}^2/\text{молекул}$ .

Экспериментальные  $C, \varphi$  — кривые и рассчитанные адсорбционные параметры свидетельствуют о хорошей адсорбционной способности толуола на ртути из гликолевых растворов. Однако большие значения концентраций толуола в этиленгликоле для достижения предельной адсорбции, по-видимому, связаны с поверхностной активностью самого растворителя на ртути [1].

Приносим благодарность Дж. И. Джапаридзе за советы при обсуждении результатов работы.

გლიკოლულის ხსნარებიდან ტოლუოლის ადსორბცია ვერცხლისწყალზე

რეზიუმე

ცვლადი დენის ბოგირის დახმარებით შესწავლილია ეთილენგლიკოლის ხსნარში ტოლუოლის დიფერენციული ტევადობის დამოკიდებულება პოტენციალისაგან.

ნაჩვენებია, რომ ორმაგი ელექტრული შრის ტევადობა ვერცხლისწყალზე მაქსიმალური ადსორბციის შესაბამის პოტენციალზე 0,5 M NaClO<sub>4</sub>-ის ხსნარისათვის ტოლუოლით გაჯერებულ ეთილენგლიკოლში აღწევს 4 მკვ/სმ<sup>2</sup>.

C, φ — მრუდები ორივე მხრიდან შემოსაზღვრულია მაქსიმუმებით, ამასთან, კათოდური მაქსიმუმი მკაფიოდაა გამოსახული და წარმოადგენს დესორბციულ მაქსიმუმს, ხოლო ანოდური მაქსიმუმი ე. წ. „შეკავების“ სახით გვაქვს და შეესაბამება არა დესორბციულ მაქსიმუმს, არამედ ტოლუოლის ადსორბირებული მოლეკულების ორიენტაციის ცვლილებას ორმაგ ელექტრულ შრეში.

ნაჩვენებია, რომ ტოლუოლის დესორბცია გაძნელებულია დადებით პოტენციალებზე, რაც აიხსნება არომატული ბირთვის π-ელექტრონების ურთიერთქმედებით ვერცხლისწყლის დადებით მუხტებთან.

გამოთვლილია ტოლუოლის ადსორბციის მახასიათებელი ზოგიერთი პარამეტრი ვერცხლისწყალ-ეთილენგლიკოლის გამყოფ საზღვარზე, კერძოდ, ორგანული ნივთიერებით ელექტროდის დაფარვის ხარისხი θ, ადსორბირებულ მოლეკულებს შორის ურთიერთქმედების მახასიათებელი ატრაქციული მუდმივა a, ზღვრული ადსორბციის სიდიდე Γ<sub>მ</sub>, ერთი მოლეკულის მიერ დაკავებული ფართი S.

A. E. KAKHADZE, N. A. ABULADZE, V. A. SHIKHASHVILI,  
SH. S. JAPARIDZE

ADSORPTION OF TOLUENE ON MERCURY FROM  
GLYCOL SOLUTIONS

Summary

The dependence of differential capacity of toluene on the value of the potential was studied by means of the a. c. bridge.

It was shown that the capacity of the double layer on mercury at the potential of maximum adsorption in 0.5M solution of NaClO<sub>4</sub> in ethylene glycol, saturated with toluene, is 4μf/cm<sup>2</sup>.

C, φ curves are limited by maxima from the both sides, the cathode maximum is sharply pronounced and is a desorption one while the anode maximum is observed as a "delay" and is not a desorption one, it corresponds to reorientation of toluene adsorbed molecules in the double layer. It was shown that more difficult toluene desorption at positive potentials is explained by π-electron interaction of the aromatic nucleus with the positive charges of mercury.

Some parameters have been calculated which characterize the adsorption behaviour of toluene on the interphase mercury-ethylene glycol, such



as: the degree of electrode coverage by organic substance  $\theta$ , attraction constant, characterizing interaction of adsorbed molecules, maximum adsorbed amount  $\Gamma_M$ , the area occupied by one molecule.

The experimental  $C, \varphi$ -curves and calculated adsorption parameters show good adsorption of toluene on mercury from glycol solutions. However, high values of toluene concentration in ethylene glycol for reaching the maximum adsorption are, apparently, connected with the surface activity of the solvent itself on mercury.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Джапаридзе Дж. И., Тедорадзе Г. А., Джапаридзе Ш. С. Электрохимия, 8, 955 (1969).
2. Джапаридзе Ш. С., Джапаридзе Дж. И. Сообщения АН ГССР, 60, 3, 605 (1970).
3. Джапаридзе Дж. И., Джапаридзе Ш. С. Сб.: Адсорбция и двойной электрический слой в электрохимии. Изд. «Наука», М., 1972.
4. Джапаридзе Ш. С., Шихашвили В. А., Абуладзе Н. А. Сб.: Республиканская научная конференция молодых химиков ГССР. Тб., 1975.
5. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Батраков В. В. Адсорбция органических соединений на электродах. Изд. «Наука», М., 1968.
6. Каганович Р. И., Герович И. М., Гусакова О. Ю. Электрохимия, 3, 946 (1967).
7. Алумаа А. Р., Пальм У. В. Электрохимия, 8, 471 (1972).



УДК 541.135.2

Т. И. ЛЕЖАВА, Н. Ф. ДАШНИАНИ, К. Г. МЕЛАДЗЕ

### О ВЛИЯНИИ КОНЦЕНТРАЦИИ ВОДОРОДНЫХ ИОНОВ НА МЕХАНИЗМ РАЗРЯДА ИОНОВ МЕДИ (II)

По вопросу механизма влияния концентрации водородных ионов на величину перенапряжения при электроосаждении меди в литературе имеются разногласия [1—4]. В работе [5] приводится критический анализ предполагаемых причин тормозящего влияния кислоты на процесс электроосаждения меди. В указанной работе также было высказано предположение о возможной роли гидроксоионов меди в кинетике разряда.

Для выяснения механизма влияния концентрации водородных ионов на процесс разряда меди нами было проведено изучение процесса электроосаждения периодическими и единичными импульсами тока. Исследования проводились в растворах сернокислой и хлорнокислой меди с различными значениями рН. Для удобства изложения растворы с  $\text{pH} > 3$  далее будут именоваться слабокислыми, а раствор  $200 \text{ г/л } \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 50 \text{ г/л } \text{H}_2\text{SO}_4$  — кислым. В связи с тем, что при низких плотностях тока в слабокислых растворах происходит пассивирование поверхности медного электрода, приводящее к росту перенапряжения, методика измерения последнего включала в себя предварительное активирование поверхности периодическими импульсами высокой плотности тока непосредственно перед измерением.

На рис. 1а показана хронопотенциограмма периодических импульсов в кислом растворе ( $\tau = 1/2\tau_{\text{пер}}$ ). При увеличении длительности им-

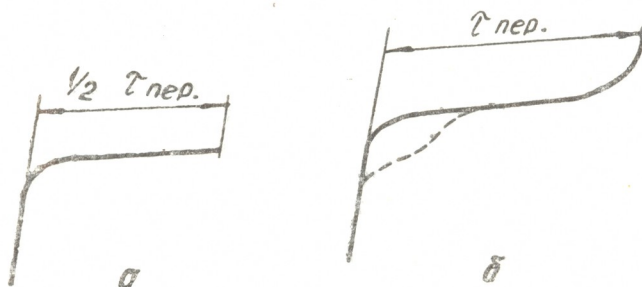


Рис. 1. Осциллограммы  $\varphi$ — $\tau$  периодических импульсов тока;  
 Раствор  $200 \text{ г/л } \text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O} + 50 \text{ г/л } \text{H}_2\text{SO}_4$

пульсов до переходного времени на осциллограмме появляется волна с более низким перенапряжением (рис. 1б). После уменьшения длительности импульса волна сохраняется в течение некоторого времени.

Появление первой волны при  $\tau = \tau_{пер.}$ , по всей вероятности вызвано подщелачиванием диффузионного слоя в предыдущих импульсах. Для выяснения механизма появления первой волны были изучены осциллограммы периодических импульсов тока в слабокислых растворах (рис. 2). Видно, что при более низких рН на хронопотенциограмме имеются две волны с различными значениями перенапряжений. При увеличении рН переходное время первой волны увеличивается и становится равным суммарному переходному времени, т. е. вторая волна с высоким перенапряжением полностью исчезает.

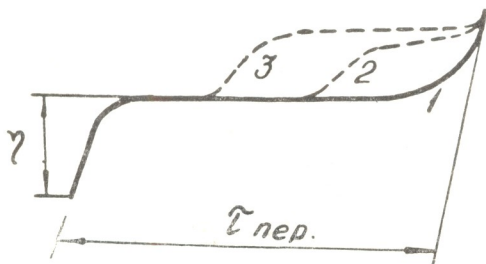


Рис. 2. Осциллограммы периодических импульсов тока в слабокислых растворах  $pH^{(1)} > pH^{(2)} > pH^{(3)}$

Можно было бы предположить, что первая волна обусловлена восстановлением фазовых окислов, образующихся на поверхности меди во время перерыва между импульсами. Однако такое предположение встречает ряд противоречий.

Путем подбора скважности периодических импульсов при определенных величинах рН возможно осуществление процесса электроосаждения, не переходя на вторую волну. Поскольку образование фазовых окислов возможно только путем взаимодействия металлической меди с раствором во время перерывов между импульсами, то их обратное восстановление импульсами тока не должно приводить к увеличению привеса осадка. В действительности же электроосаждение в указанных условиях протекает с выходом по току, близким к 100%, что указывает на неправильность предположения о восстановлении окислов на первой волне.

Кроме того, следует отметить, что перенапряжение в начальный период запуска импульсов намного выше, чем в последующий период электроосаждения, и значительно превышает величину перенапряжения второй волны; осциллограмма  $\phi - \tau$  гальваностатического включения характеризуется максимумом, превышающим величину перенапряжения в кислом растворе [5]. Эти данные указывают на то, что восстановление фазовых окислов, которые действительно имеются в заметном количестве на поверхности меди, погруженной в слабокислый раствор, протекает со значительным торможением. Однако при импульсном электроосаждении, путем подбора амплитуды и скважности импульсов можно добиться максимального активирования поверхности, когда волна хронопотенциограммы не осложнена фазовыми окислами. Следует также отметить, что при рН 2,6, когда явление насыщения не наблюдается, единичными импульсами удается выявить волну, совпадающую по величине перенапряжения с первой волной.

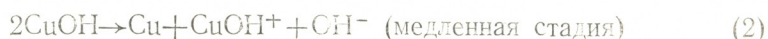
Из вышеизложенного можно предположить, что деполаризатором на первой волне является гидроксоион меди  $CuOH^+$ . Косвенным подтверждением этого предположения может служить влияние глицерина, взаимодействующего с продуктами гидролиза меди, на переходное время первой волны. По нашей оценке концентрация гидроксоионов меди в растворе, где наблюдается только первая волна, составляет



примерно 1/8 часть от общей концентрации ионов меди. Это означает, что подавляющая часть меди находится в виде акваионов. Следовательно, наличие только первой волны, по-видимому, обусловлено рядом гидроксоионов и каталитическим действием гидроксильных групп, освобождающихся при разряде гидроксоионов.

Под каталитическим действием подразумевается взаимодействие гидроксильных ионов с акваионами меди, т. е. предшествующая химическая реакция и дальнейший разряд вновь образовавшихся гидроксоионов. Трехкратное разбавление раствора, а также изменение рН в пределах 2,6—4 не влияет на кинетические параметры процесса, что указывает на разряд гидроксоионов из адсорбированного состояния с постоянной активностью. Уменьшение переходного времени первой волны при подкислении раствора, а также увеличение переходного времени первой волны при перемешивании раствора, однако, указывает на конечную скорость химической стадии образования гидроксокомплекса из освобождающихся  $\text{OH}^-$ -ионов. В этом случае определенное значение приобретает диффузия гидроксоионов из глубины раствора.

На рис. 3 приведена полулогарифмическая зависимость, построенная по начальным значениям перенапряжений первой волны для слабокислых и кислых растворов. Видно, что наклон поляризационной кривой в слабокислых растворах составляет  $RT/2F$  в отличие от кислых растворов, где наклон равен  $2RT/F$ , что указывает на смену механизма разряда меди при переходе от кислых растворов к слабокислым. Наклон  $RT/2F$  можно объяснить предположением следующего механизма разряда:



$$\text{Для медленной стадии: } i_k = K [\text{CuOH}]^2 \quad (3)$$

Поскольку предыдущая стадия предполагается быстрой, для определения  $[\text{CuOH}]$  может быть использовано уравнение Нернста

$$[\text{CuOH}] = k' [\text{CuOH}^+] e^{-\frac{F\varphi}{RT}} \quad (4)$$

Подставив (4) в (3) получим:

$$i_k = k'' [\text{CuOH}^+]^2 e^{-\frac{2F\varphi}{RT}} \quad (5)$$

Согласно уравнению (5), наклон кривой полулогарифмической зависимости должен соответствовать  $RT/2F$ , а реакция должна иметь второй порядок по  $[\text{CuOH}^+]$ . Однако ни концентрация  $\text{Cu}^{2+}$ , ни рН не влияют на скорость процесса. Это, по-видимому, обусловлено тем, что начальное перенапряжение в импульсе соответствует восстановлению гидроксоионов из адсорбционного слоя, в котором во время перерыва между импульсами, вероятно, достигается полное заполнение поверхности частицами  $[\text{CuOH}^+]$ .

К сожалению, явление пассивирования, наблюдаемое в слабокислых растворах, не позволяет изучать анодный процесс, а также использовать классическую хронопотенциометрию для получения более полной информации о механизме разряда.

Косвенным подтверждением замедленности стадии, связанной с дальнейшим превращением  $\text{Cu}^+$ , могут послужить данные [6], указы-



вающие на увеличение активности  $\text{Cu}^+$  в прикатодной области во время электролиза неподкисленного раствора сульфата меди. Аналогичные данные нами получены на вращающем дисковом электроде с кольцом. Если при катодной поляризации диска в кислом растворе анодный ток окисления  $\text{Cu}^+$  на кольце уменьшается, то в слабокислом растворе наблюдается обратная картина.

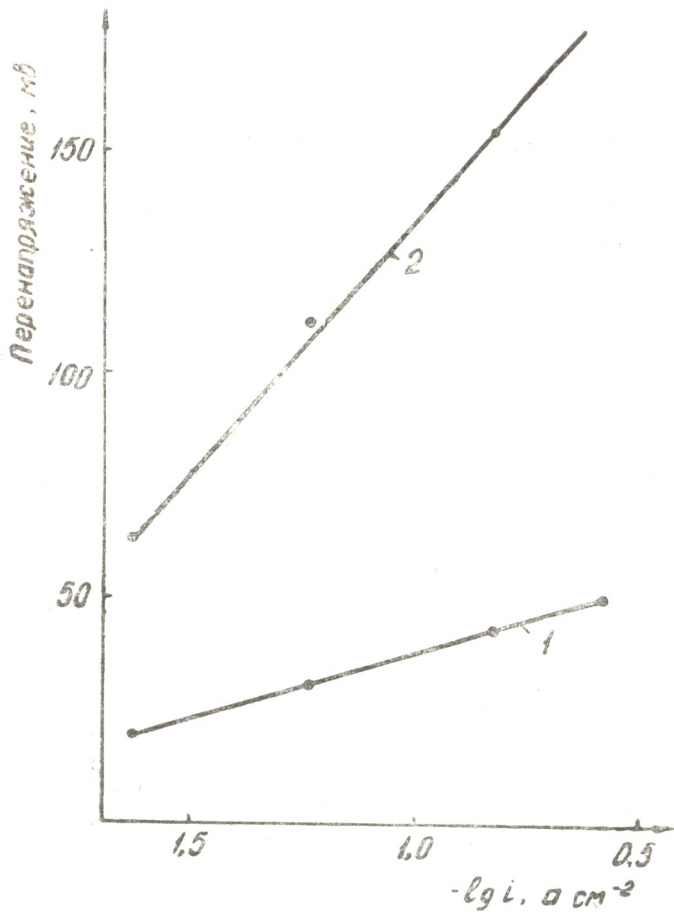


Рис. 3. Поляризационные кривые импульсного электроосаждения меди, построенные по начальным перенапряжениям.

1. Слабокислый раствор
2. Кислый раствор

При подкислении раствора до pH 2,6 в периодическом режиме первая волна практически не проявляется, а перенапряжение начинает изменяться от длительности импульса и перемешивания, оно резко снижается при перемешивании раствора и уменьшении длительности импульсов. Казалось бы, это указывает на диффузионное ограничение процесса. Однако при этом потенциал электрода между импульсами (потенциал без тока) остается неизменным, что указывает на постоянство общей концентрации ионов меди в диффузионном слое. На кинетический характер описанного явления указывает также высокая энергия активации процесса (18—20 ккал/моль) при pH 2,6.

Сильное изменение величины перенапряжения от длительности периодических импульсов, по всей вероятности, следует объяснить па-

параллельным механизмом протекания процесса электросаждения. По-видимому, часть тока идет на восстановление гидроксоионов, а часть — на восстановление акваионов, разряжающихся с большим перенапряжением. Поскольку гидроксильные ионы, освобождающиеся во время разряда гидроксоионов, вступают в реакцию с акваионами с конечной скоростью, соотношение этих токов будет зависеть от перерыва между импульсами. При переходе к кислым растворам величина перенапряжения перестает зависеть от длительности импульса в пределах половины переходного времени. Наклон тафелевской зависимости становится обычным  $2RT/F$ , и указывает на замедленность присоединения первого электрона к акваиону двухвалентной меди.

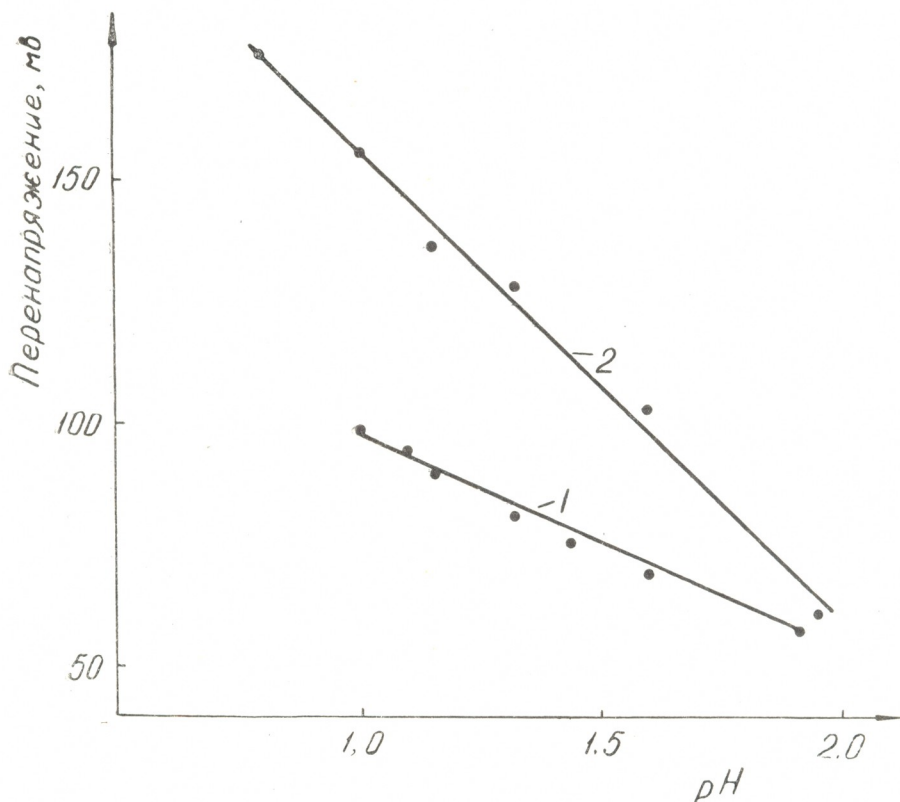


Рис. 4. Зависимость величины перенапряжения от концентрации  $H^+$ -ионов.  $i = 6,66 \text{ ма/см}^2$   
 1—0,2 N  $Cu(ClO_4)_2$   
 2—0,2 N  $CuSO_4$

Аналогичные явления наблюдаются в перхлоратных растворах. Однако рост перенапряжения с увеличением концентрации водородных ионов в этом случае выражен меньше, чем в сульфатном растворе (рис. 4). Сходная закономерность описана для случая электроосаждения никеля [7], что авторы объясняют разным внешнесферным воздействием анионов на аквакомплексы никеля.

Таким образом, установлено, что в слабокислых и кислых растворах сульфата и перхлората меди процесс электросаждения протекает по различным механизмам. В промежуточной области pH процесс разряда меди протекает по параллельным механизмам, соответствующим

щим крайним условиям, т. е. слабнокислой и кислой областях соответственно с этим наблюдается изменение перенапряжения при изменении кислотности раствора.

Т а б л и ц а 1

Кинетические параметры электроосаждения меди периодическими импульсами тока

Состав раствора	pH	a	b	i, ма/см <sup>2</sup>
200 г/л CuSO <sub>4</sub> ·5 H <sub>2</sub> O+50 г/л H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	—	0,27	0,120	6,0
200 г/л CuSO <sub>4</sub> ·5 H <sub>2</sub> O	3—3,7	0,066	0,029	6,0
200 г/л CuSO <sub>4</sub> ·5 H <sub>2</sub> O+3·10 <sup>-5</sup> г-ион/л Cl <sup>-</sup>	3—3,7	0,25	0,117	6,8
200 г/л CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O+50г/л H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + +3·10 <sup>-5</sup> г-ион/л Cl <sup>-</sup>	—	0,24	0,103	4,8

Иная картина наблюдается в растворе сульфата меди в присутствии микроколичеств ионов хлора. Введение хлор-ионов в количестве 3·10<sup>-5</sup> г-ион/л как в кислый, так и в слабнокислый растворы приводит к установлению примерно одинаковой величины перенапряжения: оно ниже, чем в кислом растворе и выше, чем в слабнокислом растворе (табл. 1). Наклон тафелевской зависимости в присутствии ионов хлора в кислом, так и в слабнокислом растворах одинаков и равняется 2RT/F.

Таким образом, присутствие микроколичеств ионов хлора в растворе сульфата меди резко отражается на механизме электроосаждения меди. Очевидно, деполяризатором в этом случае становится адсорбированный хлоркомплекс меди, который довольно быстро регенерируется на поверхности путем замещения OH<sup>-</sup> (в слабнокислом растворе) или молекулы воды (в кислом растворе) внутри сферы комплекса адсорбированным хлор-ионом.

В заключение авторы выражают признательность профессору А. Л. Ротиняну за ценные советы при обсуждении результатов данной работы.

Институт неорганической химии  
и электрохимии АН СССР

Поступило 6.VIII.1975

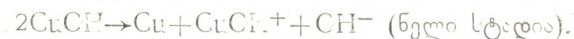
თ. ლეშავა, ნ. ღაზნიანი, პ. მელაძე

წახალაქდიონების კონცენტრაციის გავლენა სპილენძის (II) იონების განმუხტვის მექანიზმზე

რეზიუმე

გალვანოსტატიკური პერიოდული იმპულსებით შესწავლილია სპილენძის (II) იონების განმუხტვის მექანიზმი ვოკირდმეყავა და ქლორმეყავა ხსნარებიდან მეკვიანობის ფართო ზღვრებში. ნაჩვენებია, რომ შეუმეყავებულ ხსნარებში (pH=3,0-3,7) პოლარიზაციული მრუდის დახრა შეადგენს RT/2F რაც ახსნილია შემდეგი მექანიზმით:





შემყავებულ ხსნარებში (1 გ-ექვ/ლ) პოლარიზაციული მრუდის დახრა შესაბამეა  $2RT/F$ , ხოლო ნელი სტადია — აქვაკომპლექსის მიერ პირველი ელექტრონის მიერთების სტადიაა. მყავიანობის შუალედურ ზღვრებში ნავარაუდებია პროცესის მსვლელობა ორი პარალელური მექანიზმით, რომლებიც შეესაბამებიან უკიდურეს შემთხვევებს.

ნაჩვენებია აგრეთვე, რომ მყავიანობის გავლენა უფრო მეტად არის გამოხატული სულფატურ ვიდრე პერქლორატულ ხსნარებში. ნაჩვენებია აგრეთვე, რომ მცირე რაოდენობის ქლორ-იონების თანაობისას პოლარიზაციული მრუდის დახრა არ არის დამოკიდებული მყავიანობისაგან.

ნავარაუდებია, რომ ქლორ-იონების თანაობისას მყავიანობის შესწავლილ დიაპაზონში განიმუხტება ერთი და იგივე ნაწილაკი — ორვალენტიანი სპილენძის ქლოროკომპლექსი.

T. I. LEZHAVA, N. F. DASHNIANI, K. G. MELADZE

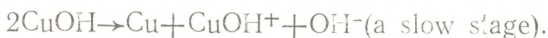
## ON THE INFLUENCE OF CONCENTRATION OF HYDROGEN IONS ON THE MECHANISM OF DISCHARGE OF COPPER (II) IONS

### Summary

The process of discharge of copper from sulphur acid and perchloric acid solutions was studied in a wide range of concentration of hydrogen ions with the use of galvanostatic pulses.

It was shown that in a weakly acid solution (pH 3÷3.7) the slope of polarization curve is  $RT/2F$ .

The following mechanism of discharge from weakly-acid solutions is suggested:



In a stronger acid region (1 g-equiv. /l) the slope of the polarization curve is  $2RT/F$ , and the stage of adding of the first electron to the copper aquacomplex is delayed. In the intermediate region of pH between weakly-acid and strongly-acid regions it is assumed that the process proceeds by parallel mechanisms corresponding to limiting conditions.

It is shown that in the presence of chlorine ions the slope of the polarization curve does not depend on the acidity of the solution. An assumption is made that chlorinecomplex of bivalent copper is the discharging particle in the presence of chlorine ions in the studied region of pH.

### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Измайлов А. В. Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2, 118 (1958).
2. Barnes C. S. J. Electrochem. Soc. 111, 296 (1964).
3. Емельяненко Т. А., Симулин Г. Т. Укр. хим. журнал, 31, 7 (1965).



4. Foerster F., Gäbler K. Z. Electrochem. 36, 197 (1930).
5. Лежава Т. И., Меладзе К. Г. Сообщения АН ГССР, 76, 101 (1974).
6. Сабонене Е. Ю., Матулис Ю. Ю., Слижис Р. П. Тр. АН Лит. ССР, серия Б, 3 (58) 33 (1969).
7. Березина С. И., Горбачук Г. А., Сагеева Р. М. Электрохимия, 10, 1882 (1974).

УДК 551.574 1:551.509.6

Т. Г. ГЗИРИШВИЛИ, М. В. РИЖАМАДЗЕ, Т. Н. БАЛАХВАНЦЕВА

### К ВОПРОСУ ДВУМЕРНОЙ КОНДЕНСАЦИИ НА ЯДРАХ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Важным условием образования зародыша кристаллизации и роста кристаллов является двумерная конденсация [1—3], которая, в свою очередь, представляет собой результат адсорбции молекул пара на поверхности ядер.

В качестве ядер подразумеваются аэрозольные частицы таких веществ, как сажа, уголь, гипс, силикагель. Модифицируя их поверхность путем окисления, можно создать полярные центры адсорбции в гидрофобной матрице вышеприведенных веществ. При этом окисляющим агентом может служить озон [4].

Было показано, что такая модификация ядер повышает их льдообразующую активность [5].

С целью получения информации о фазовых переходах в адсорбированном состоянии, были проведены калориметрические измерения теплоемкости системы адсорбент—адсорбат [6]. Эксперименты позволили проследить за превращениями адсорбата в момент появления максимумов на кривых зависимости теплоемкости от температуры. Когда в качестве адсорбента брали окисленную сажу, кроме главного максимума — около 0°C, соответствующего плавлению объемной воды, наблюдался второй максимум при — 17°C, связанный с фазовым превращением адсорбированной воды.

Цель данной работы — показать зависимость явления двумерного фазового перехода от степени окисления поверхности ядра, что в реальных атмосферных условиях связано с наличием озона в облаках и его концентрацией [4]. При этом мы использовали теорию динамической адсорбции и предложили модель для расчета величины теплоты адсорбции  $Q$ .

Уравнение Хилла для полимолекулярной конденсации имеет вид:

$$h = \frac{p}{p_0} = k_2 \frac{\theta(1-h)}{1-\theta+\theta h} \exp \left[ \frac{\theta(1-h)}{1+\theta(1-h)} - k_1\theta \right] \quad (1)$$

При малых значениях  $h$  уравнение (1) переходит в уравнение де Бура для мономолекулярной адсорбции. Здесь константа  $k_2$ , являясь мерой прочности адсорбции на поверхности, дается выражением

$$k_2 = \frac{\sigma_0}{p_0} \frac{V\sqrt{M}\Gamma}{3,52 \cdot 10^{22} \tau_0} \exp \left[ -\frac{Q}{kT} \right], \quad (2)$$

где  $\sigma_0$  — число молекул, необходимое для заполнения одного см<sup>2</sup> поверхности мономолекулярным слоем и выражается через соотношение



$\sigma_0 = \frac{1}{1,57 d^2}$ ;  $d$  — диаметр адсорбированной молекулы;  $p_0$  (мм рт. ст.) —

давление насыщенного пара жидкости при температуре  $T$ ;  $M$  — молекулярный вес;  $\tau_0$  — период колебания адсорбированной молекулы в направлении, перпендикулярном поверхности;  $k$  — постоянная Больцмана;

$\theta$  — степень заполнения адсорбента адсорбатом;  $\theta = \frac{\sigma}{\sigma_0}$ , где  $\sigma$  —

концентрация адсорбированных молекул. Константа  $k_1$  характеризует взаимодействие между адсорбированными молекулами.

Выражение для  $k_1$  имеет вид:

$$k_1 = \frac{2a_2\sigma_0}{kT}, \quad (3)$$

в формуле (3)  $a_2$  — двумерный аналог константы «а» в уравнении Ван-дер-Ваальса. В общем случае  $a_2$  выражается через разность 2-х коэффициентов  $a_2 = a_2' - a_2''$ , где  $a_2'$  и  $a_2''$  — поправки на силы притяжения и отталкивания в уравнении Ван-дер-Ваальса для двумерного газа соответственно. Основываясь на расчетах де Бура [7], мы получили выражение для  $a_2'$  в случае адсорбции полярных молекул

$$a_2' = \left( \frac{\mu_{\text{эф}}^4}{6kT} + \frac{c}{4} \right) \frac{\pi}{d^4}, \quad (4)$$

при этом допускается возможность применения для дипольного момента  $\mu_{\text{эф}}$  адсорбированной молекулы формулы  $\mu_{\text{эф}} = \mu - t_1 \mu \cos 54^\circ$  [8], где  $\mu$  и  $\mu_1$  дипольные моменты молекулы воды и гидроксильной группы соответственно;  $t_1$  — число водородных связей. Величина  $c$  связана с поляризуемостью  $\alpha$  выражением  $c = \frac{3}{4} \alpha^2 E$ , где  $E$  — характеристическая энергия, численно равная энергии ионизации молекул. Коэффициент  $a_2''$  имеет вид  $a_2'' = -\frac{\pi \mu^2}{d}$ .

Для расчета величины  $Q$  мы исходили из следующей модели: гидрофобное ядро нуклеации находится в среде с заданной температурой  $T$  и упругостью пара  $p$ . При озонировании среды поверхность ядра окисляется и, в результате, на ней появляются центры адсорбции в виде кислородных ионов. Допустим, что центры расположены на поверхности субстрата с равномерной плотностью. Для определения «потенциального рельефа» вблизи поверхностей матрицы воспользовались методом интегрирования [9]. Рассмотрим молекулу пара, отстоящую по вертикали от поверхности ядра на равновесном расстоянии  $D = 1,37d$ . Источниками энергии взаимодействия являются электрические и дисперсионные силы. Если  $u(l)$  — энергия взаимодействия изолированной пары молекул и центра адсорбции, находящихся на расстоянии  $l$ , то энергия взаимодействия молекул пара со всеми поверхностными центрами адсорбции будет:

$$Q = 2\pi n \int_{l=D}^{\infty} u(l) l dl$$

де подстановки  $u(I) = u^{(эл)} + u^{(гидр)}$  и интегрирования получаем:

$$Q = \pi p \left[ \frac{1}{3kT} - \frac{q^2 \mu^2}{D^2} + \left( \frac{\mu^2 \mu_1^2}{3kT} + \frac{c}{2} \right) \frac{1}{D^4} \right], \quad (5)$$

плотность центров адсорбции, максимально возможная величиной. определяется размером атома кислорода на поверхности

ажения (2), (3) и (5) подставляем в уравнение (1). В результате данного уравнения рассчитаны критические значения  $v_{кр}$ , соответствующие наступлению двумерных фазовых переходов — вода для некоторых характерных случаев.

а имеется гидрофобная матрица, то допустимо, что теплота адсорбции, обусловленная взаимодействием между адсорбированными молекулами, во много раз превышает теплоту, вызванную взаимодействием адсорбированных молекул с поверхностью, и величины, входящие в уравнение (1), принимают следующие значения:  $d = 2,9 \cdot 10^{-8}$  см;  $\mu = 0$ ;  $\mu_1 = 0$ ;  $k_2 = 4 \cdot 10^5$ . В этом случае двумерный фазовый переход начинается при  $\theta = 10^{-2}$  и  $v_{кр} \approx 10^2 \div 10^4$ . Такие большие перенасыщения означают, что фазовый переход протекает без участия ядра, спонтанно.

при окислении гидрофобного ядра адсорбированные молекулы воды всего будут ориентированы перпендикулярно к поверхности адсорбента, контактируя с ней ОН-выступами. Тогда за диаметр круга, площадь которого соответствует площади, занимаемой вертикально расположенной молекулой на поверхности адсорбента, принимается значение  $H = H$  в молекуле воды  $d = 1,5 \cdot 10^{-8}$  см; величины  $a_2'$  и  $Q$  принимают значения, отличные от 0.

Энергии адсорбции, построенные для различных значений констант  $k_1$  и  $k_2$ , имеют S-образную форму, указывающую на изменение состояния адсорбированной фазы. Для случая, когда адсорбированными центрами являются гидроксильные группы и при увеличении  $p$  от  $10^{11}$  до  $10^{14}$  (т. е. при уменьшении величины  $v$  уменьшается от  $10^4$  до  $10^0$  соответственно.

Приводимые значения  $p$  соответствуют тем реальным концентрациям адсорбционных центров, которые наблюдаются на окисленных образцах углеродных веществ и силикагеля [10, 11].

Рассмотрены также случаи двумерных фазовых переходов при фиксированном значении  $k_2$  и при разных значениях  $k_1$ . Значение  $k_1$  задается знаком полярности адсорбционных центров в виде элементарных зарядов. В случае положительной полярности центров адсорбции величина  $v$  всего, что жидкая фаза будет иметь плотно упакованную структуру, принимая при этом, что разорвано 50% водородных связей ( $t = 2$ ), для  $k_1$  значение 50 и соответственно  $v_{кр} = 7 \cdot 10^{-4}$  при скачкообразном изменении  $\theta$  от  $7 \cdot 10^{-5}$  до 1; когда же адсорбированные центры отрицательны, структура жидкой фазы льдоподобна ( $t = 4$ ), и соответственно  $v_{кр} = 5 \cdot 10^{-5}$  при изменении  $\theta$  от  $10^{-6}$  до 1. В случаях  $p = 3,2 \cdot 10^{13}$  и  $k_2 = 10$ .

Сопоставляемая данному случаю расчетная величина  $Q \approx 3 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$

действует в пределах измеренных значений теплот адсорбции при взаимодействии молекул воды с гидроксильными и другими центрами адсорбции.

Таким образом, в данной работе установлена качественная зависимость процесса двумерного фазового перехода от степени окисления



ния поверхности ядер кристаллизации и показано, что явление двумерного фазового перехода пар—вода зависит от концентрации и от природы центров адсорбции.

Полученные результаты могут быть использованы при рассмотрении явления гетерогенной нуклеации применительно к задачам, связанным с физикой облаков.

Институт геофизики АН СССР

Поступило 4.IV.1975

თ. გზირიშვილი, მ. რიჟამაძე, თ. ბალახვანტსევა

კრისტალიზაციის გულაგზე ორგანომილეზიანი კონცენტრაციის საკითხისათვის

რეზიუმე

განხილულია მარტივი მოდელი ადსორბციის სითბოს სიდიდის გამოსათვლელად იმ დაშვებით, რომ ადსორბციის ცენტრები თანაბარი სიმკვრივითაა განლაგებული სუბსტრატის ზედაპირზე.

დინამიკური ადსორბციის დე ბურის თეორიის საფუძველზე დადგენილია ორგანომილეზიანი ფაზური გადასვლის მოვლენის დამოკიდებულება ბირთვის ზედაპირის დაქანგვის ხარისხზე.

ჰილის იზოთერმის განტოლების ამოხსნის გზით გამოთვლილია ორთქლის წნევის ფარდობითი ( $h_{კვ}$ ) სიდიდის კრიტიკული მნიშვნელობები, რაც შეესაბამება ფაზურ გადასვლას „ორთქლი—წყალი“ შემდეგი დამახასიათებელი შემთხვევისათვის:

ა) მატრიცა ჰიდროფობულია და ადსორბირებული მოლეკულები ბრტყლადაა განლაგებული.

ბ) დაქანგვის გზით ჰიდროფობულ მატრიცაზე ადსორბციის ცენტრების შექმნის შემდეგ ადსორბირებული მოლეკულები ადსორბატის ზედაპირისადმი პერპენდიკულარულადაა ორიენტირებული.

პირველი შემთხვევისათვის ადსორბციული ცენტრების კონცენტრაციის ცვლილების  $10^{12}$ — $10^{14}$  შუალედში შეესაბამება ორგანომილეზიანი ფაზური გადასვლა  $h_{კვ} = 10^4 \div 10^2$  მნიშვნელობებით.

მეორე შემთხვევისათვის ადსორბციულ ცენტრებს ჰიდროქსილური ჯგუფები წარმოადგენენ. ამ დროს მათი კონცენტრაციის ზრდას  $10^{11}$ — $10^{14}$  შეესაბამება  $h_{კვ}$ -ის შემცირება  $10^4$ — $10^0$ -მდე.

T. G. GZIRISHVILI, M. V. RIZHAMADZE, T. N. BALAKHVANTSEVA

ON THE PROBLEM OF TWO-DIMENSIONAL CONDENSATION ON NUCLEI OF CRYSTALLIZATION

Summary

A simple model is suggested for calculations of the values of adsorption heats at an assumption that the adsorption centres are situated on the surface of the substrate with the homogeneous density.



Taking the dynamical theory of De Boer as the basis, the dependence of the phenomenon of the two-dimensional phase transition on the extent of oxidation of the nucleus surface was established. Solving the equation of Hill isotherm the critical values of the relative vapour pressure  $h_{cr}$  were calculated, corresponding to the beginning of the phase transition vapour—water for some characteristic cases. Namely: when in the presence of water—repellent matrix the plane arrangement of adsorbed molecules is taken; when adsorption centres are formed on the water—repellent matrix by means of oxidation, it is accepted that adsorbed molecules most probably will be oriented perpendicularly to the adsorbate surface. For the first case, with the change of the concentration of adsorption centres from  $10^{12}$  to  $10^{14}$ , the two—dimensional phase transition begins at  $h_{cr} \approx 10^4 \div 10^2$ , for the second case at an increase of the concentration of adsorption centres, i. e. of the hydroxylic groups, from  $10^{11}$  to  $10^{14}$  the quantity is decreased from  $10^4$  to  $10^0$ , respectively.

If electric charges are adsorption centres, then at the positive polarity of these centres, most probably the liquid phase will have the closely packed structure and at an assumption that in this case 50% of hydrogen bonds are broken, the two—dimensional phase transition begins at  $h_{cr} \approx 7 \cdot 10^{-4}$ . When the adsorption centres are negative the structure of the liquid phase is ice like  $h_{cr} \approx 5 \cdot 10^{-5}$ .

#### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Качурин Л. Г., Морачевский В. Г. Кинетика фазовых переходов воды в атмосфере. Изд. ЛГУ, 1965.
2. Lamb D., Scott W. *Journal of the Atmosf. Scien.*, **31**, 4 (1974).
3. Гзиришвили Т. Г., Басилашвили М. И., Балахванцева Т. Н. Сообщения АН Груз. ССР, **81**, 1 (1976).
4. Кельцев В. В., Теснер А. П. Сажа — свойства, производство и применение. Гостехиздат, 1952.
5. Гзиришвили Т. Г., Рижамадзе М. Б., Харчилава Д. Ф., Балахванцева Т. Н. Сообщения АН Груз. ССР, **77**, 1 (1975).
6. Gzirishvili T. G., Rishamadze M. B., Balakhvantseva T. N. XV General assembly of the international Union of Geodesy and Geophysics. Grenoble. Изд. ИЛ, 1975.
7. Де Бур Я. Динамический характер адсорбции. Изд. ИЛ., М., 1962.
8. Гуриков Ю. В. *Журнал структурной химии*, **1**, 3 (1960).
9. Бройер П., Лопаткин А. А., Основные проблемы теории физической адсорбции. Труды I Всесоюзной Конф. по теоретическим вопросам адсорбции. Изд. «Наука», М., 1970.
10. Г. Ван-дер-Ваальс. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. Изд. «Мир», 436 (1973).
11. Игнатьева Л. А., Квливидзе В. И., Киселев В. Ф. Сб.: Связанная вода в дисперсных системах, Изд. МГУ, 56 (1970).

## ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 669.1:620.1

Ф. Н. ТАВАДЗЕ, Г. М. СУРМАВА, Б. М. СУРМАВА

### АВТОРАДИОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И ИСПЫТАНИЕ НА ЭФФЕКТ РЕБИНДЕРА СПЛАВОВ ЖЕЛЕЗО-ХРОМ И ЖЕЛЕЗО-НИКЕЛЬ

Ранее в работе [1] при исследовании изменения коэффициента взаимной диффузии в системах железо-хром и железо-никель под влиянием деформации было показано, что деформация при одновременном протекании фазовых и структурных изменений оказывает сложное влияние на коэффициент взаимной диффузии при содержании в сплавах соответственно хрома  $\sim 8\%$ , никеля  $\sim 10\%$ .

Для объяснения этих результатов и их сопоставления с общими закономерностями диффузии представлялось целесообразным провести дальнейшие исследования. В этой связи нами были проведены испытания на жидкометаллическую хрупкость (эффект Ребиндера) и автордиографический анализ.

Методика автордиографического исследования заключалась в следующем: изготовленные микрошлифы подвергали электрополировке и покрывали электролитически  $Ni^{63}$ . Края образца до покрытия изолировали 5%-ным раствором лака АК-20, чтобы избежать влияния поверхностной диффузии  $Ni^{63}$  при диффузионном отжиге. Деформацию образцов производили путем нанесения на поверхность, покрытую  $Ni^{63}$ , примерно 10 отпечатков диаметром около 1 мм на приборе Роквелла. Для проведения диффузионного отжига образцы запаивали с геттером — титановой губкой в вакуумированные кварцевые ампулы, которые с образцами отжигали в  $\gamma$  — области ( $744^\circ$ , 5 час.) и при термоциклировании в области фазового превращения  $\alpha \rightleftharpoons \gamma$  ( $688^\circ$  —  $750^\circ$  45 циклов (общая продолжительность 4 часа). Подготовка образцов к автордиографическому исследованию включала последовательную электрополировку (снятие слоев), электролитическое травление и нанесение защитного покрытия. При исследовании методом контактной автордиографии активную поверхность образца с защитным покрытием с помощью специальной кассеты прижимали к пленке, покрытой эмульсией типа «МК», чувствительной к  $\beta$  — излучению. Экспозицию продолжительностью от 3 часов до 8 суток производили в свинцовых коробках, помещенных в эксикатор, находящийся в холодильнике. Для исследования методом электронно-микроскопической автордиографии на образцы, покрытые защитным слоем, наносили монослой эмульсионных кристаллов ядерной эмульсии типа «М». Экспозиция проводилась в тех же условиях, что и при обычной автордиографии. Поскольку из-за коррозии образца отделение радиограмм-реплик от поверхности не представлялось возмож-



ным, шлифы с автордиограммами-репликами исследовали на отражение в металлографическом микроскопе при увеличении до  $\times 1260$ , позволяющем реализовать высокое автордиографическое разрешение (до  $0,2-0,5$  мкм). Вопросы методики автордиографических исследований освещены в работах [2, 3].

Образцы для исследования на эффект Ребиндера (явление жидкометаллической хрупкости) очищали от окалины, затем покрывали электролитическим оловом и испытывали на машине типа «Zwick» с тензометрической безинерционной системой записи диаграммы. Деформация проводилась с постоянной скоростью. Испытания производили при температуре  $400 \pm 10^\circ$  (нагрев в печи машины на воздухе и выдержка 5 минут до приложения нагрузки). Развертка по оси деформации 1:10. Вся шкала (100 делений) по оси нагрузки — 1 т. Ошибка единичного измерения составляла по нагрузке  $\pm 10$  кг, по деформации  $\epsilon \leq 1\%$ .

Результаты испытания на жидкометаллическую хрупкость — эффект Ребиндера показали, что пластичность до разрыва образцов железа, покрытых хромом в контакте с жидким оловом, была очень низкой (3% вместо 15% у Fe и 22% у Fe-Ni). Однако изменение структуры поверхностного слоя за счет образования очень мелкодисперсных карбидов в результате предшествующей обработки слоя привело к значительному сопротивлению проникновению олова и улучшению пластичности (она возросла до 19%) при сохранении достаточно высокого сопротивления износу (таблица 1).

Таблица 1

Результаты испытания на эффект Ребиндера

Образец	Обработка	Пластичность до разрыва, $\epsilon\%$	Нагрузка, $p$ , кг	Прочность, $\sigma$ , кг/см <sup>2</sup> *
Fe (армко)	отжиг $750^\circ\text{C}$ , выдержка 4 часа, 0% деф	15	730	25,8
Fe—Ni	$750^\circ$ , 4 часа, 0%.	22	515	18
Fe—Cr	$750^\circ$ , 4 часа, 0%.	3	785	27,8
Fe—Ni	$750^\circ$ , 4 часа, 6,5%	10	790	28
Fe—Cr	$750^\circ$ , 4 часа, 7,3%	19	700	24,7

Следует отметить, что образование в поверхностном слое раствора железо-хром, вместо чистого хрома влияет на пластичность. Снижение величины  $\epsilon$  образцов железо-никель в результате деформации во время взаимной диффузии при  $750^\circ$  может быть связано с большой разноструктурностью слоя, разным сопротивлением деформации участков  $\gamma$ - и  $\alpha$ -областей при испытании на эффект Ребиндера. О возникновении существенной разноструктурности можно судить по ре-

\* Диаметр образцов составлял  $\sim 6$  мм.



зультатам автордиографических исследований, в которых были обнаружены эффекты разнотерности, анизотропии объемной диффузии и т. д.

Испытания на жидкометаллическую хрупкость подтверждают, что структурные изменения, связанные с образованием карбидной фазы в образцах железо-хром, определяют уменьшение эффекта от проникновения олова (рост пластичности до разрыва), а формирование двухфазной структуры в образцах железо-никель, обладающих различным механическим поведением при испытании на растяжение в среде олова, приводит к уменьшению пластичности до разрыва.

Просмотр контактных автордиограмм, полученных при последовательном снятии слоев с поверхности образца, показал, что в слоях, наиболее близких к поверхности, диффундирующие атомы распределены по всему объему зерна, а в более удаленных слоях — находятся лишь на границе зерна.

По границам зерен диффундирующие атомы  $Ni^{63}$  проходят примерно на 0,5 мм за край покрытия, что свидетельствует о дополнительном облегчении граничной диффузии в поверхностном слое. На автордиограммах, полученных с образцов до отжига, плотность почернения от зерна к зерну практически не меняется, что свидетельствует о равномерности покрытия. В то же время на автордиограммах, полученных с поверхности образца после отжига (до электрополировки), плотность почернения автордиографических изображений отдельных зерен изменяется в широких пределах. Данные, полученные с помощью автордиограмм, свидетельствует об облегченной диффузии никеля по границам при всех режимах отжига, что указывает на различное структурное состояние объема и границ зерна в приповерхностном слое. Большое различие степени почернения на автордиографическом изображении отдельных зерен, наблюдаемое после отжига (и отсутствующее на автордиограммах, полученных до отжига) означает анизотропию диффузии никеля в железе (рис. 1).

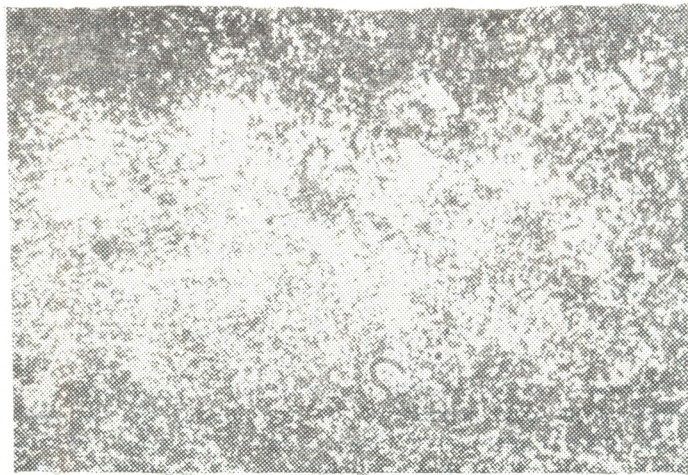


Рис. 1. Контактная автордиограмма  $Ni^{63}$ ,  $\times 50$ , Fe—Ni /термоциклирование  $688 \div 750^\circ C$ , 45 циклов, 5 часов

Разнотерность, отмеченная на автордиограммах, полученных после отжига деформированных образцов и снятия объемной диффузии никеля, является следствием процесса рекристаллизации. Следует от-



метить, что металлографически «новые» границы часто не выделяются из-за «наследственности», так что автораддиография в этом случае является более надежным способом исследования структуры [4].

Укрупнение зерна, наблюдаемое на части поверхности образцов, подвергнутых термоциклированию, обусловлено облегченной миграцией границ в условиях термоциклирования (даже в однофазной области), отмеченной для никеля в работе [5].

С помощью метода электронно-микроскопической автораддиографии было показано, что после отжига в  $\gamma$ -области ( $744^\circ$ ) в поверхностном слое металлографически выявляются ямки травления, обогащенные атомами  $Ni^{63}$ , и, по-видимому, отвечающие выходу на поверхность шлифа дислокаций, декорированных диффундирующим никелем вследствие повышенной диффузионной проницаемости (рис. 2).

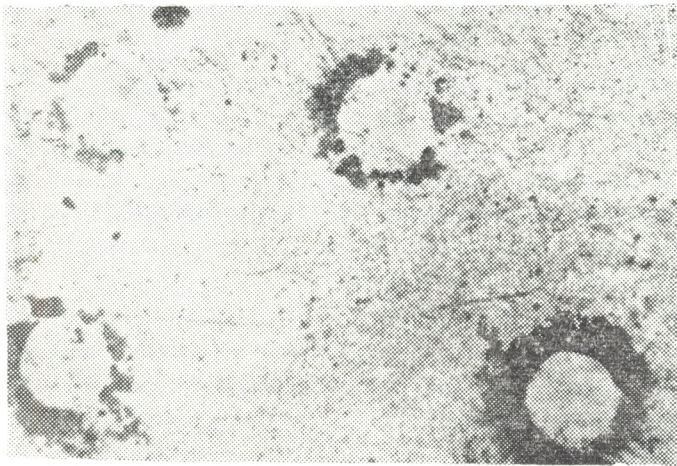


Рис. 2. Электронно-микроскопическая автораддиограмма,  $Ni^{63}$ ,  $\times 1260$ , Fe—Ni, стжиг  $744^\circ C$ , 5 часов

Таким образом, анализ автораддиограмм, иллюстрирующих картину диффузии, показал, что после термо-механической обработки путей облегченной диффузии меньше, диффузия идет, в основном, по границам зерен. Такой результат объясняется тем, что в результате протекания процесса полигонизации дефекты структуры как бы «вытесняются» из тела зерна, плотность их в зерне (вернее в субзернах) уменьшается и они сосредоточиваются на границах субзерен. Выделение же при старении дисперсных частиц на субграницах делает их диффузионно менее проницаемыми и термически более стабильными— скорость ползучести после термо-механической обработки уменьшается, как и скорость диффузии.

При больших степенях деформации, когда возникает ячеистая структура, неравновешенные напряженные дислокационные границы ячеек и микротрещины являются каналами, по которым идет диффузия.

Конкретный результат зависит от соотношений двух явлений, процессов уменьшения диффузионной проницаемости субзерен вследствие очищения их от дефектов и увеличения диффузионной проницаемости

в результате образования границ субзерен. При малых степенях деформации преобладает первое явление, а при больших — второе.

Институт металлургии  
им. 50-летия СССР АН ГССР

Поступило 6.V.1975

ფ. თავაძე, ბ. სურმავა, ბ. სურმავა

რკინა-ქრომისა და რკინა-ნიკელის შენადნობის ავტორადიოგრაფიული კვლევა და  
გამოცდა რეზინდერის ეფექტზე

რეზიუმე

მიზანშეწონილად არის მიჩნეული ავტორადიოგრაფიული კვლევისა და რეზინდერის ეფექტზე გამოცდის ჩატარება რკინა-ქრომისა და რკინა-ნიკელის სისტემებში ფაზური და სტრუქტურული გარდაქმნების ერთდროული მიმდინარეობისას დეფორმაციის გავლენის დასადგენად დიფუზიის კოეფიციენტებზე.

ავტორადიოგრაფიების ანალიზის შედეგად ნაჩვენებია, რომ თერმო-მექანიკური დამუშავების შემდეგ დიფუზია ძირითადად მიმდინარეობს მარცვლების საზღვრებზე. ასეთი შედეგი აიხსნება იმით, რომ პოლიგონიზაციის დროს სტრუქტურის დეფექტები „გამოიდევნიან“ ტანიდან, მათი სიმკვრივე მარცვალში კლებულობს და გროვდება მარცვლის საზღვრებზე. მცირე ხარისხის დეფორმაციის დროს დიფუზიური შეღწევადობა კლებულობს, ხოლო ძლიერი დეფორმაციების შემთხვევაში დიფუზიის სიჩქარე იზრდება.

რეზინდერის ეფექტზე ჩატარებული ცდებით დადასტურებულია, რომ კარბიდული ფაზის წარმოქმნა რკინა-ქრომის სისტემაში განსაზღვრავს კალის შეღწევადობის შემცირებას, ხოლო რკინა-ნიკელის ნაერთებში ორფაზა სტრუქტურა გაჭიმვის პროცესში ამცირებს გავლევამდე პლასტიკურობას.

F. N. TAVADZE, G. M. SURMAVA, B. M. SURMAVA

## AUTORADIOGRAPHIC STUDY AND TEST FOR REHBINDER EFFECT OF THE ALLOYS IRON—CHROMIUM AND IRON—NICKEL

### Summary

Deformation at the simultaneous phase and structural changes has a complicated influence on the diffusion coefficient in the systems iron—chromium and iron—nickel. To explain these phenomena, and for their comparison with the general regularities of diffusion, specimens of the alloys iron—chromium and iron—nickel were tested for liquidmetallic brittleness-Rehbinder effect and studied autoradiographically.

The analysis of autoradiograms, illustrating the diffusion picture, has shown that after thermal—mechanical processing the number of ways for simplified diffusion is decreased, the diffusion proceeds in the main along the grain boundaries. This phenomenon is explained in the following way: during the process of polygonization the structure defects are as if ejected from the body, their density in the grain is decreased and they are con-



centrated on the grain boundaries. At a small degree of deformation the diffusion permeability is decreased due to ejection of defects and at large deformations the diffusion rate is increased as a result of formation of boundaries of subgrains.

Tests for Rehbinder effect confirm that formation of the carbide phase in the specimens of iron—chromium determines a decrease of the effect caused by tin penetration and formation of twophase structure in the specimens of iron—nickel, showing different mechanical behaviour at the test to expansion in the tin medium, leads to a decrease of plasticity before the break.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Тавадзе Ф. Н., Сурмава Б. М. Сообщения АН ГССР, 72, 2, 413, 1973.
2. Бокштейн С. З., Кишкин С. Т., Мороз Л. М. Исследование строения металлов методом радиоактивных изотопов. Оборонгиз, М., 1959.
3. Дриц М. Е., Свидерская З. А., Канадер Э. С. Автордиография в металловедении. Металлургиздат, М., 1961.
4. Seidman D. N., Ralluffi R. W. Phys. Rev. 1824, 139A, 1365.
5. Бокштейн С. З. Строение и свойства металлических сплавов. Изд. «Металлургия», М., 1971.

УДК 661.183.6

О. М. МДИВНИШВИЛИ, Л. Я. УРИДИЯ

## ПОЛУЧЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ЦЕОЛИТОВ НА ОСНОВЕ ДИАТОМИТА И АЛЮМИНАТА НАТРИЯ

Возможность широкого использования цеолитов в качестве сорбентов и катализаторов в различных технологических процессах давно привлекает внимание исследователей. Однако высокая стоимость синтетических цеолитов в известной степени ограничивает их использование в промышленности. В то же время выявленные в последние годы цеолиты природных месторождений не всегда характеризуются такими же высокими качествами, как синтетические продукты и требуют еще разработки и совершенствования способов их обогащения и активации. Поэтому, наряду с упрощением технологии производства, сохраняет актуальность другой путь снижения стоимости синтетических цеолитов — использование в качестве исходных компонентов более дешевого природного сырья. В настоящее время известно несколько способов получения синтетических цеолитов, основанных на использовании вулканического стекла, каолина, отработанных алюмосиликатных катализаторов и др. [1].

В данной статье рассматриваются результаты работ по получению цеолитов на основе природного диатомита как источника кремнезема, и щелочных алюмосодержащих растворов. Первые сведения по получению цеолитов с использованием диатомита освещены в работах [2, 3], однако в них рассматриваются только конкретные частные случаи и не освещаются общие закономерности образования цеолитов в такой системе и поля их стабильности.

Цель настоящей работы — выделение области кристаллизации цеолитов в условиях безавтоклавного низкотемпературного ( $90-100^\circ$ ) синтеза и установление фазового состава полученных кристаллических продуктов в зависимости от состава исходных реакционных смесей. В работе использовался диатомит Кисатибского месторождения (ГССР) с содержанием  $\text{SiO}_2$  в пределах  $85-90\%$ . Полученные продукты подвергались химическому и рентгенографическому анализу. Результаты проведенных экспериментов приведены на диаграмме системы  $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}$  (рис. 1) и в таблицах 1 и 2.

На диаграмме выделена область составов исходных смесей, образующих кристаллические фазы, составы которых нанесены на ту же диаграмму и составляют другую, более компактную область, вытянутую вдоль прямой, соединяющей точки  $\text{SiO}_2$  и  $\text{NaClO}_2$ . Между областью исходных смесей и областью кристаллических фаз находятся точки, отвечающие составам смесей, которые в условиях наших опытов оставались в течение достаточно длительного времени аморфны.

ми. На диаграмме нанесены также точки, соответствующие NaA, NaX, NaY и NaM. В таблице 1 приведены молярные соотношения компонентов в исходных и полученных продуктах, а также минеральный состав кристаллических фаз.

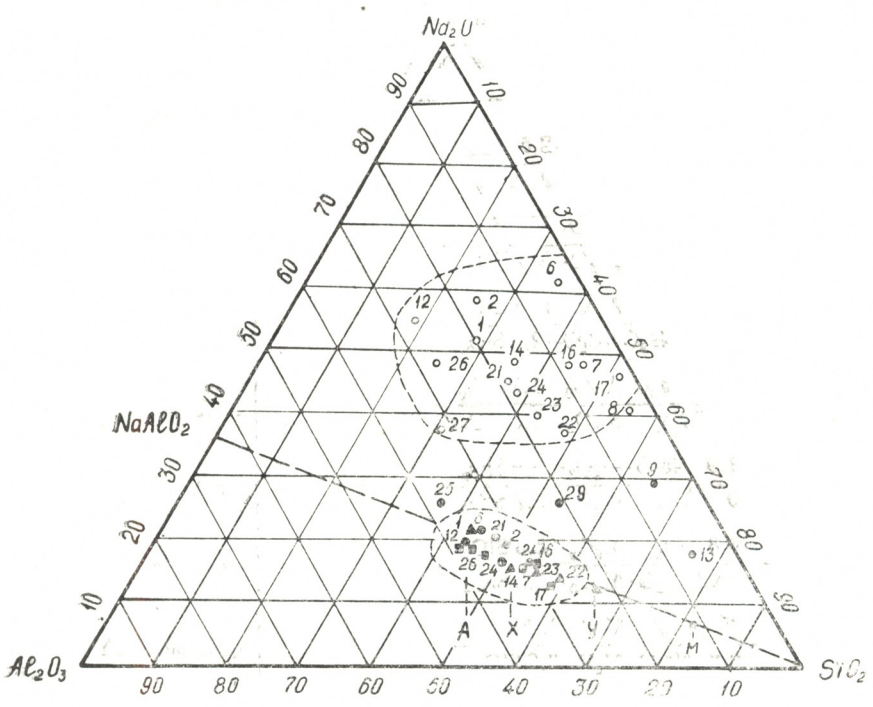


Рис. 1 Диаграмма системы  $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—Na}_2\text{O}$  с нанесенными на нее составами исходных реакционных смесей и полученных кристаллических продуктов.

- — составы исходных смесей;
- ⊙ — исходные и конечные составы смесей, оставшиеся аморфными;
- — составы синтетических фабричных цеолитов А, X, У и М;
- — фожазит;
- ▲ — филлипсит;
- ⊗ — содалит.

Как видно из таблицы 1 и диаграммы, несмотря на довольно большой диапазон исходных реакционных смесей, в которых молярное отношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  изменяется в пределах от 1,6 до 41, а отношение  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  — в пределах от 1,9 до 35, состав кристаллических продуктов колеблется в сравнительно небольших пределах; отношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  от 1,96 до 3,7, а  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  от 0,8 до 1,06.

Полученные кристаллические фазы представляют, в основном, мономинеральные цеолиты, поэтому их можно охарактеризовать по соотношению кремнезема и глинозема в кристаллической решетке. Как видно из рассмотренной выше диаграммы, полученные цеолиты охватывают область от цеолитов типа А до типа У включительно, и ни один образец не попадает в область цеолита типа М, т. е. в область высококремнистых цеолитов. В работе [4] показана возможность кристаллизации высококремнистого цеолита—морденита при сравнительно низкой температуре (80—120°), однако длительность этого процесса такова (70 суток), что рентабельность его реализации на практике сомнительна.





Мольные соотношения основных компонентов в исходных реакционных смесях и кристаллических фазах, их минералогический состав и тип цеолитов

№№ проб	Состав $\frac{\text{исходной смеси}}{\text{кристаллической фазы}}$	Кристаллические фазы и тип цеолита
1	$\frac{4,3 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5 \text{ SiO}_2}{0,98 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,0 \text{ SiO}_2}$	филлипсит
6	$\frac{28,0 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 16,9 \text{ SiO}_2}{1,06 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,3 \text{ SiO}_2}$	содалит
7	$\frac{13,6 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13,3 \text{ SiO}_2}{0,83 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5 \text{ SiO}_2}$	фожазит NaX
12	$\frac{3,4 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,1 \text{ SiO}_2}{0,86 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,9 \text{ SiO}_2}$	NaA
14	$\frac{1,9 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3,9 \text{ SiO}_2}{0,83 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,7 \text{ SiO}_2}$	Na-филлипсит
16	$\frac{8,8 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8,3 \text{ SiO}_2}{0,92 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3,2 \text{ SiO}_2}$	фожазит NaY
17	$\frac{35 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 41 \text{ SiO}_2}{0,8 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3,6 \text{ SiO}_2}$	фожазит NaY
21	$\frac{4,0 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3,3 \text{ SiO}_2}{1,03 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,3 \text{ SiO}_2}$	содалит
22	$\frac{4,2 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5,9 \text{ SiO}_2}{0,8 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3,7 \text{ SiO}_2}$	филлипсит
23	$\frac{4,1 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4,6 \text{ SiO}_2}{0,86 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3,3 \text{ SiO}_2}$	филлипсит (фожазит)
24	$\frac{4,0 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3,7 \text{ SiO}_2}{0,86 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3,0 \text{ SiO}_2}$	содалит, (шабазит, фожазит)
26	$\frac{2,0 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,6 \text{ SiO}_2}{0,8 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,3 \text{ SiO}_2}$	NaA
27	$\frac{2,0 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,6 \text{ SiO}_2}{0,88 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,2 \text{ SiO}_2}$	фожазит NaX

Примечание: в скобках приведены кристаллические фазы, которые диагностируются как примеси; в опытах 23 и 24 состав кристаллической фазы соответствует составу смеси полученных фаз.

Из полученных нами кристаллических продуктов наиболее перспективным является фожазит, в связи с возможностью его успешного использования в каталитических процессах. После того, как появились работы, показавшие возможность повышения термической стабильности цеолитов путем их модификации катионами редкоземель-

ных металлов, стало более выгодным применять в каталитическом крекинге У-форму цеолитов, представленную фожазитами, отношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  которых колеблется в пределах 3,0—5,0.

В полученных нами фожазитах химический состав меняется в меньших пределах. Представляло интерес проследить влияние исходных смесей на состав полученных фожазитов. Эти данные приведены в таблице 2.

Таблица 2

Изменение состава цеолита в зависимости от состава исходных смесей

№№ опыта	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$		$K = \frac{n}{m}$	Тип цеолита
	в исходной смеси	в полученном продукте		
12	11,0	1,96	0,40	NaA
7	13,3	2,30	1,05	NaX—фожазит
16	8,3	3,20	1,20	NaY—фожазит
17	41,0	3,62	1,20	NaY—фожазит

Как видно из этой таблицы, в условиях наших опытов на изменение состава фожазита практически не влияет соотношение кремнезема и глинозема, но заметное влияние оказывает количество избыточной щелочи. Этот факт иллюстрируется в таблице коэффициентом

$$K = \frac{n}{m}, \text{ где } n$$

— количество молей  $\text{SiO}_2$ , а  $m$  — количество молей избыточного  $\text{Na}_2\text{O}$ , не вступившего в реакцию с окисью алюминия в исходной реакционной смеси. Эти данные показывают, что увеличение количества свободной щелочи способствует образованию более низкокремнистого цеолита, что подтверждает результаты, полученные в работах [5] и [6].

Таким образом, на основании проведенных нами экспериментов можно заключить, что на основе диатомита и щелочных алюмосодержащих растворов при температуре 90—110° могут быть получены пять различных типов цеолитов: NaA, фожазит NaX и NaY, филлипсит и цеолит содалитовой структуры.

Кавказский институт минерального сырья

Поступило 10.XI.1974

მ. მდივნიშვილი, ლ. ურიდია

სინთეზური ცეოლითების მიღება დიატომიტისა და ნატრიუმის ალუმინატის  
საფუძველზე

რეზიუმე

შესწავლილია ალუმოსილიკატების კრისტალიზაციის პირობები, რომელშიც სილიციუმის ერთადერთ წყაროს წარმოადგენს დიატომიტი.  $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—Na}_2\text{O}$  დიაგრამაზე გამოყოფილია უბნები, რომლებიც შეესაბამება საწყისი გელის შედგენილობას და მისგან დაბალტემპერატურულ პირობებში, ავტოკლავის გარეშე წარმოქმნილ კრისტალურ პროდუქტებს.

შესწავლილია საწყისი სარეაქციო ნარევი  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  და  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  თა-



ნაფარდობის გავლენა მიღებული პროდუქტების ქიმიურ და ფაზურ შემადგენლობაზე.

ნაჩვენებია, რომ საწყის სარეაქციო არეში ტუტთანობის შემცირება ( $\text{pH} \leq 10-10,5$ ) იწვევს შერეული ფორიანობისა და მაღალი კუთრი ზედაპირის მქონე ამორფული ალუმოსილიკატური სორბენტის წარმოქმნას.  $\text{pH} \geq 11$ -ზე მიიღება კრისტალური პროდუქტი — ცეოლითი, რომელშიაც, მოლური ფარდობა  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  1,9—3,7 ზღვრებში იცვლება.

დიატომიტისა და ნატრიუმის ალუმინატის საფუძველზე ცდის პირობებისაგან დამოკიდებულებებით მიღებულია: NaA, ფაუჯაზიტი NaX და NaY, ფილიპსიტი და სოდალიტი.

O. M. MDIVNISHVILI, L. YA. URIDIA

## PRODUCTION OF SYNTHETICAL ZEOLITES ON THE BASIS OF DIATOMITE AND SODIUM ALUMINATE

### Summary

The conditions of crystallization of alumosilicon gels, in which the only source of silica is diatomite, were studied. The regions of compositions of the initial gels and of crystalline products, formed from them under conditions of the low temperature synthesis without autoclave, are shown in the diagram  $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}$ . The effect of the ratios  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  and  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  in the initial reaction mixture on the chemical and phase composition of the obtained products was studied. It was shown that a decrease of alkalinity of the initial reaction mixture lower than  $\text{pH } 10-10.5$  leads to formation of amorphous alumosilicon sorbents characterized by the mixed porosity and high specific surface. At  $\text{pH } 11$  and higher crystalline products—zeolites are obtained in which the molar ratio between silica and alumina varies within 1.9—3.7. Depending on the conditions of the experiments different types of zeolites: NaA, faujasite NaX and NaY, phillipsite and sodalite were obtained on the basis of diatomite and sodium aluminate.

### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Сендеров Э. Э., Хитаров Н. И. Цеолиты, их синтез и условия образования, изд. «Наука», 86—87, 1970.
2. Патент США, кл. СО 1в 23—113, 3.341284 (1967).
3. Тивадзе А. А. Труды XV научно-технической конференции ГПИ, вып. 4, 68—73, 1970.
4. Патент США, кл. СО 1в 23—113, 3.334964 (1967).
5. Жданов С. П., Бунтарь Н. И. ДАН СССР, 133, 1, 119—122, 1961.
6. Пигузова Д. Н. Высококремнеземные цеолиты и их применение в нефтепереработке и нефтехимии, изд. «Химия», 27, 1974.



## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 543.54

Ф. И. БРОУЧЕК, Л. Д. ДОГОНАДZE

### СОРБЦИЯ БЕРИЛЛИЯ НА АНИОНИТАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ АНИОНАМИ ЭДТА

Выбор рациональных методов определения бериллия при анализе природных и синтетических объектов сложного состава сопряжен со значительными трудностями, обусловленными присутствием в анализируемом объекте элементов-спутников, негативно влияющих на точность и чувствительность анализа [1].

В этой связи одной из актуальных задач аналитической химии бериллия является разработка эффективных методов его отделения от сопутствующих элементов. Одним из возможных путей решения этой задачи, по нашему мнению, может быть использование ионообменных смол и, в частности, анионитов, модифицированных различными комплексообразующими реагентами [2, 3].

Положительные результаты, полученные при использовании комплексона III (ЭДТА) в качестве модифицирующего реагента при разработке хроматографических методов разделения ряда редких и переходных металлов на анионитах [4—6], свидетельствуют о целесообразности проведения аналогичных исследований и в отношении бериллия.

Целью данной работы является изучение возможности использования анионитов отечественных марок АВ-16 и АВ-17 [7], модифицированных анионами ЭДТА, в качестве сорбентов для извлечения бериллия из анализируемых растворов и его последующего отделения от ряда сопутствующих элементов.

На первом этапе проведения данной работы изучался процесс сорбции бериллия на ЭДТА-форме указанных выше анионитов.

Модифицирование этих сорбентов (перевод в ЭДТА-форму) производилось путем многократной обработки их ОН-форм 0,2 н раствором комплексона III. В качестве исходного бериллийсодержащего раствора использовался раствор сульфата бериллия с концентрацией 0,2 мг/мл.

Количественные определения бериллия производились фотометрическим методом с бериллоном II [8].

Все эксперименты проводились в динамических условиях путем фильтрации бериллийсодержащего раствора через колонки с ЭДТА-формами анионитов (высота слоя сорбента 9 см, диаметр 1,6 см). Фильтраты непрерывно отбирались фракциями по 10 мл, которые анализировались на содержание бериллия.

В различных сериях экспериментов варьировались скорости потока раствора (0,5; 2,5 и 5,0 см/мин) и величины рН (2,6 и 13,5).

Результаты этих экспериментов приведены в виде выходных кривых сорбции на рис. 1.

По выходным кривым рис. 1 нами были рассчитаны величины динамических сорбционных емкостей (ДСЕ) ЭДТА-форм анионитов

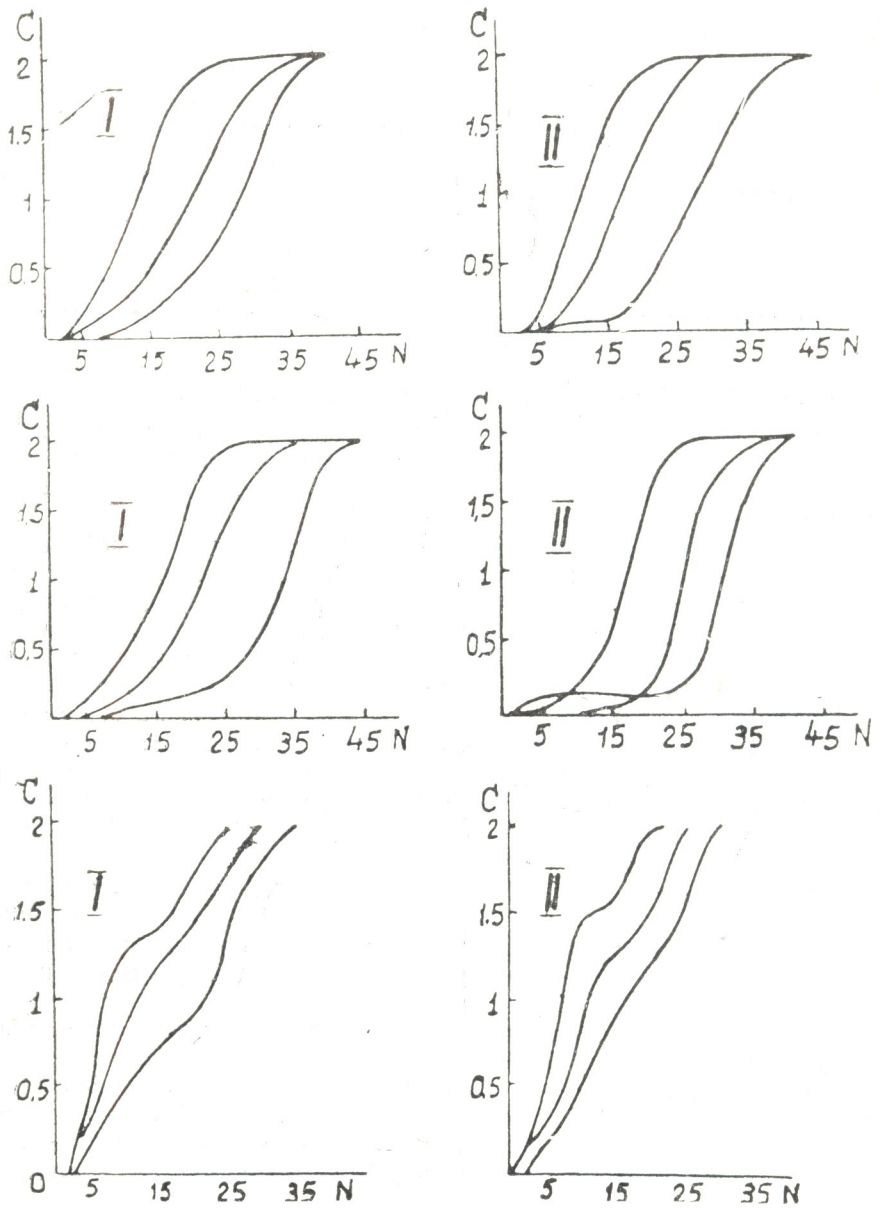


Рис. 1. Выходные кривые сорбции бериллия на ЭДТА-формах анионитов при различных величинах рН и скорости потока (U). С—содержание Be во фракциях фильтрата, мг/10 мл; №—номера фракций фильтрата; I—анионит АВ-17; II—анионит АВ-16; А—рН=2; Б—рН=6; В—рН=13.5; 1—U=0,5 см/мин; 2—U=2,5 см/мин; 3—U=5,0 см/мин

АВ-16 и АВ-17 до начала проскока бериллия в фильтрат. Результаты этих расчетов представлены в таблице.

Как видно из рисунка и таблицы, гидродинамический режим ра-

боты сорбционной колонки в пределах изученных скоростей потока незначительно влияет на величину ДСЕ.

Влияние величины рН в кислой области (рН 2—6) резко проявляется на анионите АВ-16, что же касается величины рН 13,5, то в этом случае наблюдается резкое понижение величин ДСЕ анионита АВ-16 при скорости потока 0,5 см/мин и для анионита АВ-17 — для всего исследованного интервала скоростей потока.

Таблица 1

Зависимость ДСЕ ЭДТА-форм анионитов по бериллию от величины рН и скорости потока (ц)

Марка анионита	рН	Скорость потока, ц (см/мин)					
		0,5		2,5		5,0	
		ДСЕ		ДСЕ		ДСЕ	
		МГ—ЭКВ	МГ—ЭКВ	МГ—ЭКВ	МГ—ЭКВ	МГ—ЭКВ	МГ—ЭКВ
		мл	г	мл	г	мл	г
АВ—16	2	0,07	0,41	0,06	0,35	0,05	0,27
	6	0,12	0,68	0,024	0,14	0,024	0,14
	13,5	0,037	0,206	0,024	0,14	0,024	0,14
АВ—17	2	0,06	0,3	0,05	0,23	0,037	0,18
	6	0,06	0,3	0,05	0,23	0,05	0,23
	13,5	0,024	0,11	0,012	0,06	0,012	0,06

На основании приведенных на рисунке и в таблице данных оптимальными условиями сорбции бериллия в изученной системе следует считать скорость потока 0,5—2,5 см/мин и рН 2—6.

Полученные нами результаты указывают на то, что сорбция бериллия на ЭДТА-формах анионитов при рН 2—6 происходит, очевидно, за счет образования в фазе сорбентов анионных комплексов этого элемента с анионами ЭДТА ( $H_2Y^{2-}$ ) состава  $[BeY]^{2-}$ . При рН 13,5 сорбция бериллия, по-видимому, происходит по иному механизму — за счет анионного обмена анионов  $BeO_2^{2-}$  с анионами  $H_2Y^{2-}$ .

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования ЭДТА-форм анионитов АВ-16 и АВ-17 для разработки хроматографических методов отделения бериллия от сопутствующих элементов.



ბერილიუმის სორბციის შესწავლა EDTA-ს ანიონებით მოდიფიცირებულ  
ანიონიტაზე

რეზიუმე

დინამიკურ პირობებში შესწავლილია ბერილიუმის სორბცია EDTA-ს ანიონებით ( $H_2Y^{2-}$ ) მოდიფიცირებულ AB—16 და AB—17 ანიონიტებზე სიჩქარის (0,5—5,0 მლ/წთ) და pH-ის (2,6 და 13,5) ცვლილების დროს.

ბერილიუმის სორბციისათვის შესწავლილ სისტემაში, მოძებნილია ოპტიმალური პირობები: pH 2—6; ფილტრაციის სიჩქარე 0,5—2,5 მლ/წთ.

სორბციის მექანიზმი შეიძლება განვიხილოთ შემდეგნაირად: pH 2—6-ის დროს EDTA — ფორმაში მყოფ ანიონიტებზე წარმოიქმნება  $[BeY]^{2-}$ -ს შედგენილობის ანიონური კომპლექსები, ხოლო pH—13,5-ის დროს ხდება  $BeO_3^{2-}$  ანიონების გაცვლა EDTA-ს ანიონებთან.

მიღებული შედეგები გვიჩვენებენ, რომ EDTA—ფორმაში მყოფი ანიონიტები AB—16 და AB—17 შესაძლებელია გამოყენებულ იქნეს ბერილიუმის სხვა თანმხლებ ელემენტებისაგან დაცილების ქრომატოგრაფიული მეთოდების შესამუშავებლად.

F. I. BROUCHEK, L. D. DOGONADZE

BERYLLIUM SORPTION ON ANIONITES MODIFIED BY  
EDTA-ANIONS

Summary

Process of beryllium sorption on AB—16 and AB—17 anionites modified by EDTA ( $H_2Y^{2-}$ ) anions with variation of flow rate (within the limits of 0,5—5,0 ml/min) and pH value (2,6 and 13,5) is studied in dynamic conditions.

Optimum conditions of beryllium sorption in the investigated system are found to be as follows: pH 2—6, flow rate 0,5—2,5 ml/min.

The mechanism of beryllium sorption due to formation of  $[BeY]^{2-}$  compound anion complexes in anionite phase of EDTA-forms (at pH 2—6) or due to  $BeO_3^{2-}$  anion exchange to EDTA-anions (at pH 13,5) is proposed.

The results obtained prove the importance of use of AB—16 and AB—17 anionites of EDTA-forms in development of chromatographic methods of beryllium separation from accompanying elements.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Новоселова А. В., Бацанова Л. Р. Аналитическая химия бериллия. Изд. «Наука», 1966.
2. Эристави Д. И., Броучек Ф. И., Эристави В. Д. Труды Грузинского политехнического института им. В. И. Ленина, 3 (108), 41 (1966).
3. Эристави Д. И., Эристави В. Д., Кекелия Ш. А. Сообщения АН ГССР, 59, 2. 325 (1970).

4. Броучек Ф. И., Деметрашвили Р. А., Орлова О. В. Сообщения АН ГССР, 68, 1, 69 (1972).
5. Броучек Ф. И., Саганелидзе А. М. Известия АН ГССР, серия химическая, 1, 3, 215 (1975).
6. Броучек Ф. И., Мирианашвили М. В. Известия АН ГССР, серия химическая, 1, 4, 318 (1975).
7. Салдадзе К. М., Пашков А. Б., Титов В. С. Ионобменные высокомолекулярные соединения, ГХИ, 1960.
8. Анализ минерального сырья. Госхимиздат, 1959, 640.

УДК 541.13

Р. И. АГЛАДЗЕ, М. Н. ДЖАЛИАШВИЛИ, С. В. СМЫКОВА

## ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ОКИСНОМ СЫРЬЕ ДЛЯ СИНТЕЗА Mn-Zn—ФЕРРИТА В ПРОЦЕССЕ ЕГО ФЕРРИТИЗАЦИИ

Окисное сырье, полученное электрохимическим растворением железо-марганцевого сплава совместно с цинковым анодом, обладает несовершенной шпинельной структурой [1—3].

Известно, что кубической структурой типа шпинели обладают как сами ферриты-шпинелиды, так и  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  с дефектной шпинельной структурой [4]. Таким образом, можно предположить, что исходная фаза окисного сырья может отвечать как структуре марганец-цинкового феррита, так и структуре  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

В этой связи интересным объектом для исследования явился фазовый состав окисного сырья, изученный в интервале температур, при которых наблюдаются термические эффекты (табл. 1).

Выплавка двойного сплава железо-марганец и термографические исследования проводились по методикам, описанным в работах [2, 5], фазовый состав устанавливался рентгеноструктурным анализом, индифференцированием рентгенограмм.

Продуктами электрохимического растворения индивидуальных металлов Fe, Mn, Zn являются  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  и ZnO [2]. Окислы железа и марганца образуются окислением метастабильных  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  и  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ , растворенным в электролите кислородом при электролизе и кислородом воздуха — при высушивании образца.

Гаусманитовая —  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  — и магнетитовая —  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  — фазы изоморфны со шпинельной структурой, поэтому растворение сплава железа и марганца приводит к образованию твердых растворов.

Эндотермический эффект при  $110^\circ$  связан с дегидратацией гидроксидных твердых растворов и формированием окиси железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$   $\gamma$ -модификации. Параметр решетки  $a = 8,33 \text{ \AA}$  (табл. 1) находится в полном соответствии с величиной постоянной решетки для  $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_2$ ; набор межплоскостных расстояний исследуемого образца соответствует минералу маггемиту  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  с тем же параметром решетки и относится к кристаллохимической группе шпинели. По представлениям Шрадера и Бутнера [6]  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  относится к соединениям с тетрагональной решеткой. Отклонения от тетрагональности объясняются присутствием посторонних ионов, стабилизирующих при замене  $1\frac{1}{3}\text{Fe}^{3+}$  на 2 иона  $\text{Fe}^{2+}$  образование чисто шпинельной модели  $\text{Fe}_8^{3+}[\text{Fe}_{12}^{3+}\text{Fe}_6^{3+}[\text{Fe}]_2] \text{O}_{32}$ , где знаком [Fe] обозначены катионные вакансии. Наличие последних, т. е. дефектность структуры, придает ферритовой шихте высокую хими-





ческую активность [4] и обуславливает легкость протекания твердофазных реакций. При нагревании с рядом двухвалентных ионов  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  образует однофазные шпинели [7].

Таблица 1

Изменение фазового состава ферритового сырья в процессе его обжига

Темп., °C	Хим. состав образца, вес. %			Кристалло- графич. группа	Фазовый состав	Параметр решетки, Å
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	ZnO			
110	62,13	11,74	16,25	шпинель	феррит + $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	8,33
380	65,08	12,42	18,75	шпинель	феррит + $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ + + $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	8,41
640	67,93	12,90	18,80	шпинель	феррит + $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_4$ + + $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ + $\text{Fe}_3\text{O}_4$	8,39
950	68,23	13,03	18,75	шпинель	Mn-Zn-феррит	8,45

Переход  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в марганцево-цинковый феррит происходит в широком интервале температур от 380 до 640° через стадию полиморфного превращения  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

В марганец-цинковом феррите с избытком Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> постоянная кристаллической решетки понижается от  $a=8,45$  Å для Mn-Zn-феррита стехиометрического состава до  $a=8,39$  Å для магнетита. Рентгенограмма образца, обожженного при 640°, говорит о наличии наряду с марганцевым ферритом магнетитовой и гематитовой фаз с параметром решетки 8,39 Å. По приближенному расчету в образце находится 85% марганец-цинкового феррита и 15% твердого раствора Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Обжиг образца при 950° приводит к образованию однофазной шпинельной структуры марганец-цинкового феррита с постоянной решетки  $a=8,45$  Å. Параметр решетки находится в пределах 8,44 ÷ 8,52 Å, т. е. между величинами постоянных решеток цинкового и марганцевого ферритов.

Идентичность химического анализа образцов, обожженных при 640 и 950°, говорит о том, что полученный при 640° продукт по химическому составу соответствует заданному ферриту, и при дальнейшем обжиге протекает лишь твердофазная реакция с образованием однофазного сложного феррита нестехиометрического состава.

Следовательно, окисное сырье для синтеза Mn-Zn-феррита, полученное электрохимическим способом, в интервале 20° — 950° изменяет фазовый состав. Изотермический обжиг при 110° способствует удалению адсорбированной воды, частичному окислению катионов переменной валентности с образованием основной фазы  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  с дефектной шпинельной структурой и постоянной решетки  $a=8,33$  Å. Указанная фаза при нагревании с рядом двухвалентных ионов образует однофазную шпинель. При 380° образуется новая фаза с полиморфным превращением  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , протекающим в широком интервале температур до 640°. Выше 640° формируется марганец-цинковый феррит с избытком Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: марганец-цинковый феррит стехиометрического состава входит в твердофазную реакцию с избытком



ოქსილა ზელეზა ვ ვიდე  $Fe_2O_4$  ი, ბლადორა იზომორფნოსი ობეიხ ფაზაში 950° ობრადურეა ოდნოფაზნი ღარდნეც-ცინკოვი ღერრტ ნესტეხიომეტრიკოსო სოსადა ს პარამეტრომ რეშეტკი  $\alpha=8,45$  Å.

ინსტიტუტ ნეორგანიკოსო ღიმიი  
ი ელექტროღიმიი ან გსსრ

პოსტუპილა 24.VII.1975.

რ. აგლადზე, მ. ჯალიაშვილი, ს. სმიკოვა

მანგანუმ-თუთიის სავარიტო კაზმის ვაზური გარდაქმნები  
ვარიტიზაციის პროცესში

რეზიუმე

გამოკვლეულია შენადნობთა ელექტროქიმიური გახსნით მიღებული ფერიტული ნედლეულის ქიმიური და ფაზური გარდაქმნები 20—950°-ის დარგლებში გამოწვისას. დადგენილია, რომ ძირითადი ფაზა წარმოადგენს დეფექტური შპინელური სტრუქტურის მქონე  $\gamma-Fe_2O_3$ . 380°-ზე იწყება გარდაქმნა:  $\gamma-Fe_2O_3 \rightarrow \alpha-Fe_2O_3$ . 640° და 950°-ზე მიღებული ნიმუშების ქიმიური ანალიზი მოწმობს, რომ მანგანუმ-თუთიის ფერიტის ჩამოყალიბების პროცესი მთავრდება 640°-ზე.

R. I. AGLADZE, M. N. JALIAHVILI, S. V. SMIKOVA

STUDIES OF PHASE TRANSITIONS IN OXIDE RAW MATERIAL  
FOR THE SYNTHESIS OF Mn-Zn-FERRITE IN THE  
PROCESS OF ITS FERRITIZATION

Summary

Chemical and phase transitions of ferrite raw material, produced by electrochemical dissolution of alloys in the process of its roasting in the temperature range 20—950°C, were studied.

It has been established that at 105° the main phase is the mixture of ferrite with  $\gamma-Fe_2O_3$  with the defective, spinel structure. At 380° the transition of  $\gamma-Fe_2O_3$  into  $\alpha-Fe_2O_3$  occurs and at 640° is the beginning of the formation of manganese-zinc ferrite of non-stoichiometric composition with excess of  $Fe_2O_3$ .

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

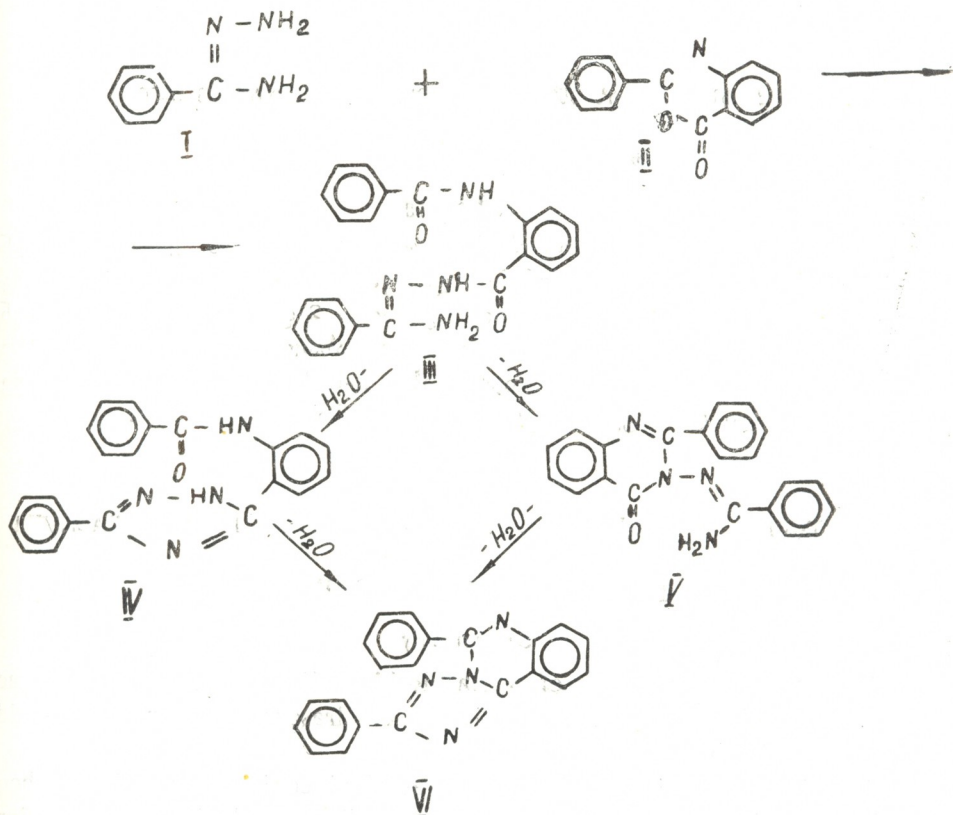
1. Агладзе Р. И., Джалиашвили М. Н. Сообщения АН ГССР, 3, 619 (1966).
2. Джавахишвили М. Н., Агладзе Р. И. Сб. Электрохимия марганца, т. 4, 166 (1969).
3. Агладзе Р. И., Джалиашвили М. Н., Лочошвили М. Ю., Мампория Г. Ш. Сб. Структура и свойства ферритов, Минск, 135, 1974.
4. Третьяков Ю. Д. Термодинамика ферритов, Л., 1967.
5. Джалиашвили М. Н. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук, Тбилиси, 1972.
6. Schrader R., Büttner G. Z. anorg. allg. chem., 320, 205, 1963.
7. Michel A. Ann Chim., 8, 317, 1937.

УДК 547.855.7

В. В. КОРШАК, А. Л. РУСАНОВ, М. К. КЕРЕСЕЛИДZE,  
 Т. К. ДЖАШИАШВИЛИ

### СИНТЕЗ S-ТРИАЗОЛОХИНАЗОЛИНОВ

Продолжая начатые ранее [1, 2] исследования малоизученных гетероциклических систем — S-триазолохиназолинов, мы разработали новый метод синтеза этих соединений, основанный на взаимодействии незамещенных амидразонов карбоновых кислот [3] с бензоксазинонами. Эта реакция была рассмотрена на примере взаимодействия бензамидразона (I), полученного по методике [4] с 2-фенилбензоксазин-4-оном (II), полученным по методике [5]. Принципиальная схема реакции может быть представлена в следующем виде:







Взаимодействие I со II было осуществлено в ряде органических растворителей — м-крезоле, N-метил-2-пирролидоне, диметил-амиде, гексаметилфосфорамиде — в течение 25 часов. В силу низкой электрофильной реакционной способности бензоксазинона [6] реакции были проведены при температурах 120° и выше. При этом во всех случаях с невысоким выходом (10÷40%) был получен 2,5-дифенил-S-триазолохинозолин (VI), совпадающий по своим характеристикам с продуктом, описанным нами ранее [1, 2].

Согласно приведенной выше общей схеме реакции, промежуточными ее продуктами могут быть 2-(бензамидо)-бензоилбензамидразон (III), 3-фенил-5-(o-бензамидо)фенил-S-триазол (IV) и 2-фенил-3-(N-бензамидино)-хинозolon-4 (V). Для подтверждения этой реакционной схемы рассматриваемый процесс был проведен при температурах 120° в течение более коротких промежутков времени. Выделить III в условиях реакции не удалось, поскольку этот продукт претерпевает циклизацию в IV и V в сравнительно мягких условиях. При проведении процесса в амидных растворителях с выходом 10÷40% был получен IV, основные характеристики которого были идентичны характеристикам продукта, полученного ранее [1, 2]. При проведении процесса в м-крезоле с 30% выходом был получен продукт, плавящийся при 230÷233°, ИК-спектральный и элементный анализ которого позволяет приписать ему структуру (V).

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Институт неорганической химии и электрохимии АН ГССР

Поступило 9.X.1975

ვ. კორშაკი, ა. რუსანოვი, მ. კერესელიძე, თ. ჯაშიაშვილი

**S-ტრიაზოლოქინოზოლინების სინთეზი**

რეზიუმე

შემუშავებულია S-ტრიაზოლოქინოზოლინების სინთეზის მეთოდი კარბონმჟავა ჩაუნაცვლებელი ამიდრაზონების და ბენზოქსაზინების ურთიერთმოქმედების საფუძველზე. ბენზამიდრაზონის რეაქციით 2-ფენილბენზოქსაზინ-4-თან მიღებულია 2,5-დიფენილ-დიფენილ-S-ტრიაზოლოქინოზოლინი. გამოყოფილია რეაქციის შუალედური პროდუქტები: 3-ფენილ-5 (O-ბენზამიდო) ფენილ-S-ტრიაზოლი და 2-ფენილ-3-(N-ბენზამიდინო) ხინაზოლინი-4.

V. V. KORSHAK, A. L. RUSANOV, M. K. KERESSELIDZE, T. K. JASHIASHVILI

**SYNTHESIS OF S-TRIAZOLOCHINOZOLES**

Summary

The method of synthesis of S-triazolochinozoles, based on the reaction of interaction between unsubstituted amidrasones of carboxylic acids with benzoxasinsones was worked out.

2,5-diphenyl-S-triazolochinozoline was obtained in the reaction of benzamidrasone with 2-phenylbenzoxasin. Intermediate products of the reaction:

3-phenyl-5-(0-benzamido) phenyl-S-triazole and 2-phenyl-3-(N-benzamidino) chinazolon-4 were isolated.



ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Korshak V. V., Rusanov A. L., Iremashvili Ts. G., Zhuravleva T V., Баранов Е. Л. *Macromolecules*, **6**, 483 (1973).
2. Коршак В. В., Русанов А. Л., Иремашвили Ц. Г., Журавлева И. В., Гитис С. С., Вулах Е. Л., Иванова В. М. *ХГС*, 1574 (1973).
3. Русанов А. Л. *Усп. химии*, **43**, 1669 (1974).
4. Kaufmann T., Spanude S., Wolf. D. *Bez.*, **97**, 3436 (1964).
5. Friedländerr P., Weeügel S. *Ber.*, **16**, 2227 (1883).
6. Zentmeyer D. T., Wagner E. R. *J. Org. Chem.*, **14**, 967 (1949).

УДК 661.183.6:543.544

Г. В. ЦИЦИШВИЛИ, Т. Г. АНДРОНИКАШВИЛИ,  
 Н. А. ОСИПОВА, Ш. Д. САБЕЛАШВИЛИ

### ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕРЕБРОЗАМЕЩЕННОЙ ФОРМЫ ЭРИОНИТА

Введение катионов серебра в цеолиты в значительной степени изменяет их хроматографические свойства, в особенности, по отношению к соединениям, характеризующимся наличием  $\pi$ -связей, дипольных и квадрупольных моментов [1, 2]. Однако специфика серебра проявляется по-разному, в зависимости от типа цеолита [2—4].

Нами исследовались хроматографические свойства одного из высококремнистых цеолитов — эрионита, в котором отношение двуокиси кремния к окиси алюминия составляет 6,3—7,8 [5].

Условия проведения эксперимента, а также методика приготовления серебросодержащей формы эрионита описаны в ранее опубликованной работе [3]. Определение величины удерживаемых объемов ряда соединений показало, что они в значительной степени повышены не только по сравнению с исходной формой, но и по сравнению с серебросодержащей формой цеолита L (табл. 1). Хотя следует отметить, что цеолит L также относится к высококремнистым цеолитам и характеризуется почти такой же плотностью заселенности элементарной ячейки катионами, как и эрионит.

Таблица 1

Величины удерживаемых объемов углеводородных газов  $C_1$ — $C_4$  и окиси углерода на серебросодержащих формах цеолитов типа L и эрионита

Компоненты	°C	Исходная форма эрионита	AgЭ	Исходная форма цеолита типа L	AgL
Метан	40	30,5	84,4	2,7	6,5
Этан	140	41,8	115,6	4,0	8,2
Пропан	240	9,0	68,0	1,9	5,4
Бутан	300	12,7	69,7	—	25,0
Окись углерода	140	0,6	1070,8	—	94,7
Этилен	300	2,8	295,5	—	42,2
Пропилен	300	13,4	812,0	—	125,4

Увеличение величины удерживаемых объемов исследуемых соединений на серебросодержащей форме эрионита, по-видимому, вызвано как своеобразием его структуры, так и распределением катионов серебра в элементарной ячейке цеолита.



В целом, селективность серебросодержащего эрионита по отношению к окиси углерода и ненасыщенным соединениям проявляется сильнее, чем в цеолите типа L, модифицированном катионами серебра [3]. Эта форма цеолита позволяет провести разделение смесей при высокой температуре нагрева колонки. Так, например, при температуре нагрева колонки 260° имеется возможность разделить смесь, состоящую из воздуха (1), метана (2), двуокиси углерода (3), этана (4), окиси углерода (5) и пропана (6) (рис. 1). На других катионооб-

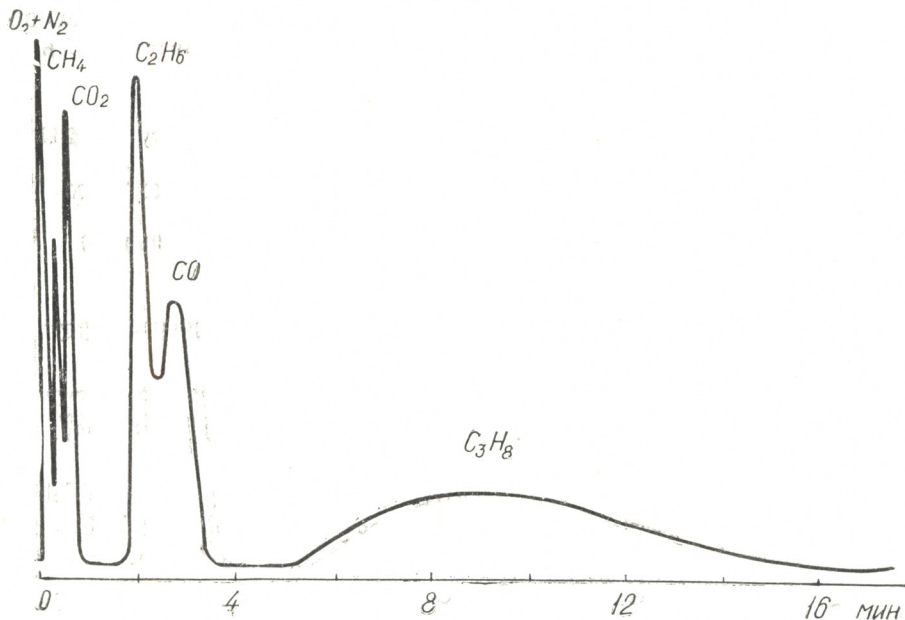


Рис. 1. Хроматограмма разделения смеси воздуха (1), метана (2), двуокиси углерода (3), этана (4), окиси углерода (5) и пропана (6) на серебросодержащем эрионите. Температура колонки—260°. Скорость газа-носителя (гелия)—50 мл/мин.

менных формах эрионита при тех же условиях эксперимента эту смесь разделить не удается.

На серебросодержащей форме эрионита, как и на соответствующей форме цеолита типа L, в процессе хроматографирования может иметь место каталитическое превращение окиси углерода в двуокись. Однако в отличие от цеолита типа L, на серебросодержащем эрионите, интенсивное каталитическое превращение окиси углерода происходит и при вводе в колонку пробы, содержащей одновременно окись углерода и кислорода. В установленной ранее [3] взаимосвязи между способностью конверсии окиси углерода в двуокись углерода и типом цеолита эрионит не выпадает из обнаруженной нами общей закономерности. Этот ряд селективности характеризуется следующей последовательностью:



Насыщение серебряной формы эрионита парами углеводородов как и в случае морденита, так и в случае цеолита типа L [3] при температуре нагрева колонки выше 200° способствует разделению бинарной смеси  $\text{O}_2\text{—N}_2$  ( $\text{O}_2\text{—Ar}$ ), но с обратной последовательностью элюиро-



вания этих компонентов. Чистота разделения постепенно ухудшается по мере вымывания из хроматографической колонки паров углеводов.

Высказано предположение, что, возможно, происходит частичное дегидрирование углеводов в указанном режиме работы хроматографической колонки. Выделившийся водород способен восстанавливать некоторые ионы серебра до атомарного состояния. По-видимому, атомы серебра и являются активными центрами, на которых имеет место чрезмерно интенсивная, но обратимая адсорбция кислорода. Это, в свою очередь, вызывает инверсионную последовательность элюирования кислорода в системах:  $O_2-N_2$ ;  $O_2-Ar$ .

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

Поступило 23.IX.1975

ბ. ციციშვილი, თ. ანდრონიკაშვილი, ნ. ოსიპოვა, შ. საბელაშვილი

**ვერცხლის შემცველი ერიონიტის ქრომატოგრაფიული თვისებები**

რეზიუმე

შესწავლილია ვერცხლის შემცველი ერიონიტის ქრომატოგრაფიული თვისებები.

დადგენილია, რომ ერიონიტის ტიპის ვერცხლის შემცველი ცეოლიტები დიდ სელექტიურობას ამჟღავნებენ ნახშირჟანგისა და უჯერი ნახშირწყალბადების მიმართ.

ნაჩვენებია, რომ ერიონიტის ვერცხლით მოდიფიცირებულ ფორმას ისევე, როგორც სხვა მაღალსილიციუმიან ცეოლიტებს ნახშირწყალბადების ორთქლის შემცველობისას, მაღალი ტემპერატურის პირობებში ( $200-300^\circ$ ) აქვთ ბინარული ნარეგების ( $N_2-O_2$ ), ( $Ar-O_2$ ) დაყოფის უნარი აღნიშნული მიმდევრობით.

G. V. TSITSISHVILI, T. G. ANDRONIKASHVILI, N. A. OSIPOVA, SH. D. SABELASHVILI

**ON SOME CHROMATOGRAPHIC PROPERTIES OF SILVER SUBSTITUTED FORM OF ERIONITE**

Summary

Chromatographic properties of erionite enriched by silver cations have been studied.

It was shown that silver containing forms of zeolites of erionite type have great selectivity with respect to carbon monoxide and unsaturated hydrocarbons. The silver form of erionite, the same as other high silicious zeolites, saturated by vapours of hydrocarbons at high temperatures ( $200-300^\circ$ ), cause separation of the binary mixture ( $N_2-O_2$ ), ( $Ar-O_2$ ) with the indicated sequence of elution.

ლიტერატურა -- ЛИТЕРАТУРА -- REFERENCES

1. Андроникашвили Т. Г., Сабелашвили Ш. Д., Цицишвили Г. В. Нефтехимия, 2, 248 (1962)
2. Tsitsishvili, G. V., Andronikashvili T. G. J. Chrom. 58, 39 (1971).
3. Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г., Сабелашвили Ш. Д., Осипова Н. А., Николина В. Я. ДАН, 213, 6, 1371 (1973).
4. Андроникашвили Т. Г., Банах О. С. Сообщения АН ГССР, 76, 2, 365 (1974).
5. Barrer R. M. Berichte der Bunsen Gesellschaft Bd. 69, 9/10, 768 (1965).



## ХРОНИКА

### 125-ЛЕТИЕ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ ЧЛЕНА-КОРРЕСПОНДЕНТА АН СССР, ПРОФЕССОРА ПЕТРА ГРИГОРЬЕВИЧА МЕЛИКИШВИЛИ

В ноябре-декабре месяце 1975 года химическая общественность Грузии торжественно отметила 125-летие со дня рождения выдающегося химика, основателя химической науки и химического образования в Грузии, первого ректора Тбилисского государственного университета, члена-корреспондента Академии наук СССР, профессора Петра Григорьевича Меликишвили.

21 ноября 1975 года в актовом зале Тбилисского государственного университета состоялось юбилейное заседание, посвященное этой дате. Со вступительным словом выступил ректор университета, профессор Д. И. Чхиквишвили. Доклад о жизни и деятельности Петра Григорьевича сделал член-корреспондент АН ГССР, профессор И. М. Гвердцители. О роли П. Г. Меликишвили в становлении и развитии химической школы Одесского (Новороссийского) университета рассказал заведующий кафедрой органической химии Одесского университета, член-корреспондент АН УССР, профессор А. В. Богатский. С воспоминаниями выступили академики АН ГССР А. Г. Шанидзе и А. С. Чикобава.

22 ноября 1975 года состоялась научная конференция, где о своих научных исследованиях и перспективах их дальнейшего развития сделали сообщения представители Тбилисского и Одесского государственных университетов.

4 декабря 1975 года в Академии наук ГССР состоялась юбилейная сессия, посвященная 125-летию со дня рождения П. Г. Меликишвили. Со вступительным словом выступил академик-секретарь Отделения химии и химической технологии АН Грузинской ССР, академик АН Грузинской ССР Г. В. Цицишвили.

Жизни и деятельности П. Г. Меликишвили был посвящен доклад академика АН ГССР Х. И. Арешидзе. В докладе была освещена научно-педагогическая и общественная деятельность ученого в Одесском и Тбилиском университетах. С воспоминаниями выступили доцент А. З. Чхенкели, кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института физической и органической химии им. П. Г. Меликишвили АН ГССР И. И. Микадзе и профессор П. Д. Цискаришвили.



რედაქციის მისამართი:

380060, თბილისი-60, კუტუზოვის ქ., № 19, ოთახი 16.  
ტელ. 37-93-82

Адрес редакции:

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

Корректор М. Дарсавелидзе

Сдано в набор 10.3.76; Подписано к печати 12.V.1976; Формат  
бумаги 70×108<sup>1</sup>/<sub>16</sub>; бумага № 1; печатных л. 8,4; у.-изд. л. 6,94;  
УЭ 11191; тираж 1000 экз.; заказ 124;

цена 70 коп.

---

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

---

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

652/118



Цена 70 коп.

Индекс 76203