



784-ქ

4 977

საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИНСКОЙ ССР

PROCEEDINGS OF THE ACADEMY OF SCIENCES

OF THE GEORGIAN SSR

ქიმიკა

სერია
СЕРИЯ

ХИМИЧЕСКАЯ

1977 N 3

თბილისი
ТБИЛИСИ
TBILISI

სტომ
TOM
VOL.

3

CHEMICAL SERIES

საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИНСКОЙ ССР

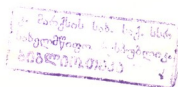


ქიმიის სერია СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ტომი 3, № 3
Том 3, № 3

ჟურნალი დაარსდა 1975 წელს
Журнал основан в 1975 году

გამომცემლობა „მეცნიერება“ თბილისი 1977
ИЗДАТЕЛЬСТВО „МЕЦНИЕРЕБА“ ТВИЛИСИ 1977



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. Брегвадзе

Сдано в набор 26.V.1977; подписано к печати 24.VIII.1977; формат
бумаги 70×108^{1/16}; бумага № 1; печатных л. 8,40; уч.-изд. л. 6,85;
УЭ 09387; тираж 1200 экз.; заказ 2329

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

© Известия АН ГССР
Серия химическая. 1977

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-
თელიძე, გ. ციციშვილი (რედაქტორი), პ. ცისკარიშვილი, კ. ჭაფარიძე (რედაქტო-
რის მოადგილე).

პასუხისმგებელი მდივანი ვ. შუბლაძე

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

Ответственный секретарь В. В. Шубладзе.

EDITORIAL BOARD

R. I. Agladze, A. Sh. Avaliani, T. G. Andronikashvili (Associate Edi-
tor), Kh. I. Areshidze, F. I. Brouchek (Scientific Secretary), I. M. Gverdtsti-
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

ქურნალი გამოდის 3 თვეში ერთხელ
Журнал выходит раз в 3 месяца

13561

შინაარსი

არაორგანული და ანალიზური ქიმია

დუღუშაური ც., ბრუჩუკი ფ. სპილენძის და ზოგიერთი გარდამავალი ლითონების შემცველი ნარევების ქრომატოგრაფიული გაყოფა კლინობტოლოლით	217
ქაჩიბაია ვ., სიამაშელი ი., ჩხაიძე დ. ევროპიუმის ქრომატოგრაფიული განსაზღვრა ლუმინესცენტურ მინებში	222
რობაქიძე ზ., ვაჩნაძე ვ., მუჯირი ქ. ვინკამინის რადონობითი განსაზღვრის ქრომატო-სპექტროფოტომეტრული მეთოდი	226
ჯორბენაძე რ., პინიაჯო რ., ნოვიკევიჩი ა. ფენოთიაზინის წარმოებულების ანალიზთან და ამილობირინთან ბინარული ნარევების ანალიზი	233

ორგანული ქიმია

ნეფოდოვი ბ., ჯაფარიძე რ., სორკინა ა. Fe ₂ O ₃ -ით პრომოტირებული რადიუმის ფორმის X ცეოლითის აქტივობის გამოკვლევა მეთანოლის კარბონილირების რეაქციაში	240
გაბადაძე ტ., დეკანოსიძე გ., ქემერტელიძე ე. Fatsia japonica-ს ტრიტერპენული საბინების გამოკვლევა	247
პაპავა გ., დობტურიშვილი ნ., მაისურაძე ნ., ცისკარიშვილი პ., კორშაკი ვ., ვინოგრადოვა ს. პოლიციკლური ბისფენოლების და მათი ფენილწარმოებულების ბაზზე მიღებული ეპოქსიდური პოლიმერების სინთეზი და გამოკვლევა	256

ფიზიკური ქიმია

ბორესკოვი გ. კატალიზური ქმედების ძირითადი ფორმები	275
სიდაშონიძე შ., დვედარიანი ო. ფართოფორიან სინთეზური NaM და HM მორდენიტებზე პროპანის ადსორბციის გამოკვლევა	280
მამედოვი ი., ციციშვილი გ., ანდრონიკაშვილი თ., გალსტიანი რ., დუბოვა ვ., ვორონკინა ვ., ბარნაბაშვილი დ. ბუნებრივი კლინობტოლოლითის სეწარმოო გამოცდის შედეგები ქლოროვანი მეთილის ღრმად გაშრობის პროცესში ბუთილაუნჩუკის წარმოებაში	286

ბიქვილიზაცია

ოსებეძე დ., ლომიძე ლ., მელიქაძე ლ., ანდრეიჩენკო ვ., კანკაძე დ. მალაღისპერსული ნახშირბადის შემცველი სატრანსმისო ზეთების სექსპლატაციო თვისებები	294
---	-----

მოკლე წერილები

დუღუნიშვილი გ., ბიქინაშვილი ა. იზოტერმული შეცხობის დროის მიხედვით ფორების ზომებისა და რიცხვის განაწილების გათვლა	299
--	-----

პრონება

СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Гудушаури Ц. Н., Броучек Ф. И. Хроматографическое разделение на клиноптилолите смесей, содержащих медь (II) и некоторые переходные металлы	211
Качибая В. Н., Сиамашвили И. Л., Чхаидзе Д. Н. Хроматографическое определение европия в люминесцентных стеклах	219
Робакидзе З. В., Вачнадзе В. Ю., Муджирн К. С. Хромато-спектрофотометрический метод количественного определения викамина	223
Джорбенадзе Р. П., Пиняжко Р. М., Новикович А. М. Анализ бинарных смесей производных фенотиазина с анальгином и амидопирином	229

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Нефедов Б. К., Джапаридзе Р. В., Сорокина А. К. Исследование активности родневой формы цеолита X, промотированной Fe_2O_3 , в реакции карбонилирования метанола	235
Габададзе Т. В., Деканосидзе Г. Е., Кемертелидзе Э. П. Исследование тритерпеновых сапонинов <i>Fatsia japonica</i>	243
Папава Г. Ш., Доктуришвили Н. С., Майсурадзе Н. А., Цискаришвили П. Д., Коршак В. В., Виноградова С. С. Синтез и исследование эпоксидных полимеров на основе полициклических бисфенолов и их фенилпроизводных	249

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Боресков Г. К. Основные формы каталитического действия	258
Сидамонидзе Ш. И., Девдариани О. Г. Исследование адсорбции пропана на синтетических широкопористых морденитах NaM и HM	278
Мамедов И. И., Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г., Галстян Р. А., Дубова В. Я., Воронкина В. А., Барнабишвили Д. Н. Результаты промышленной эксплуатации природного клиноптилолита в процессе глубокой осушки хлористого метила производства бутылкаучка	282

ТЕХНОЛОГИЯ

Иосебидзе Д. С., Ломидзе Л. Ч., Меликадзе Л. Д., Андрейченко В. Н., Канкадзе Д. Н. Эксплуатационные свойства трансмиссионных масел, содержащих высокодисперсный углерод	288
---	-----

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Гугулишвили Г. Г., Бичинашвили А. И. К расчету распределения размера и числа пор в зависимости от времени изотермического спекания	297
--	-----

ХРОНИКА

CONTENTS

INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

Gudushauri Ts. N., Broucek F. I. Chromatographic separation on clinoptilolite of mixtures containing copper (II) and some transition metals	217
Kachibaya V. N., Siamashvili I. L., Chkhaidze D. N. Chromatometric determination of europium in luminescent glasses	222
Robakidze Z. V., Vachnadze V. Yu., Mudzhiri K. S. Chromatographic determination of vincamine	227
Jorbenadze R. P., Pinyazhko R. M., Novikevich A. M. Analysis of binary mixtures of pheothiazine with analgin and amidopyrinum	223

ORGANIC CHEMISTRY

Nefedov B. K., Japaridze R. V., Sorokina A. K. Activity of the rhodium form of X zeolite promoted by Fe_2O_3 used as a catalyst for methanol carbonylation	241
Gabadadze T. V., Dekanosidze G. E., Kemertelidze E. P. Studies of triterpadiene saponins of <i>Fatsia japonica</i>	247
Papava G. Sh., Dokhturishvili N. S., Maisuradze N. A., Tsiskarishvili P. D., Korshak V. V., Vinogradova S. S. Synthesis and studies of epoxide polymers on the basis of polycyclic bisphenols and their phenyl derivatives	257

PHYSICAL CHEMISTRY

Boreskov G. K. Main forms of catalytic action	276
Sidamonidze Sh. I., Devdariani O. G. Studies of propane adsorption on synthetic wide porous mordenites NaM and HM	281
Mamedov I. I., Tsitsishvili G. V., Andronikashvili T. G., Galstyan R. A., Dubova V. Ya., Voronkina B. A., Barnabishvili D. N. Some results of the industrial use of natural clinoptilolite in the process of deep drying of methyl chloride in the production of butyl rubber	286

TECHNOLOGY

Iosebidge D. S., Lomidze L. Ch., Melikadze L. D., Andreichenko V. N., Kankadze D. N. Operation properties of transmission oils containing high dispersing carbon	295
--	-----

SHORT COMMUNICATIONS

Gugunishvili G. G., Bichinashvili A. I. On some calculations of the distribution of dimensions and number of pores depending on the time of isothermal caking	299
---	-----

CHRONICLE



НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ц. Н. ГУДУШАУРИ, Ф. И. БРОУЧЕК

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ НА КЛИНОПТИЛОЛИТЕ СМЕСЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ МЕДЬ (II) И НЕКОТОРЫЕ ПЕРЕХОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Полученные данные о сорбции ионов меди (II), никеля (II), кобальта (II), хрома (III), марганца (II), хрома (VI) и железа (III) на клиноптилолите месторождения Хекордзула ГССР [1—4] свидетельствуют о перспективности дальнейшего исследования этого сорбента с точки зрения разработки новых хроматографических методов отделения меди (II) от указанных выше катионов, а также от ряда металлов, содержащихся в водных растворах в виде оксоанионов молибдена (VI), рения (VII) и вольфрама (VI).

С этой целью было проведено исследование процессов десорбции перечисленных выше элементов из клиноптилолита элюентами различного химического состава и концентрации.

Все эксперименты по подбору оптимальных условий элюирования проводились в динамических условиях на колонках диаметром 1,6 см с высотой слоя сорбента 6,5 см, через которые со скоростью фильтрации 0,5 см/мин пропускали по 5 мл никель-, кобальт-, хром-, марганец- и железосодержащих растворов ($C=0,2$ мг/мл, pH 5—6), после чего через колонки пропускались растворы исследуемых элюентов. При этом производился отбор фракций по 10 мл, в которых количественное содержание исследуемых элементов определялось фотометрическими методами [5].

В качестве элюентов исследовались растворы комплексона III, тиосульфата натрия, оксалата аммония и натрия, едкого натра, содержащего перекись водорода, и хлористого аммония.

Количественное элюирование никеля (II), кобальта (II), марганца (II) и железа (III) достигается при использовании в качестве элюента 0,01—0,1 н растворов комплексона III и 1%-ных растворов оксалата аммония и натрия, а хрома (III) — 1 н раствором едкого натра, содержащего перекись водорода с объемным соотношением 20:1.

Более разбавленные растворы изученных реагентов элюируют лишь 60—80% от сорбированного количества элементов, а 0,5%-ный раствор тиосульфата натрия в количестве 300 мл не десорбирует перечисленные выше элементы.

Сопоставление эффективности действия изученных элюирующих реагентов позволило разработать описанные ниже новые хроматографические методы отделения меди (II) от никеля (II), кобальта (II), хрома (III) и (VI), марганца (II) и железа (III) на клиноптилолите.

1. Отделение меди (II) от никеля (II) и кобальта (II)

Для отделения меди (II) от никеля (II) или кобальта (II) через стеклянные колонки диаметром 1,6 см, с высотой слоя сорбента 6,5 см

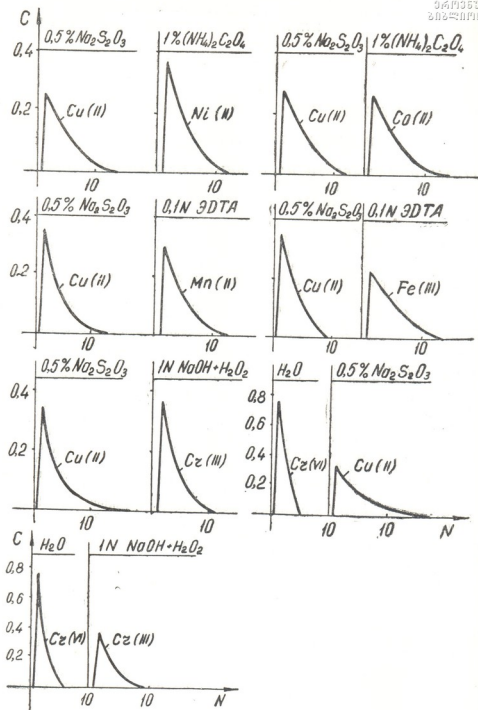


Рис. 1. Хроматографическое разделение на клиноптилолите модельных смесей Cu—Ni; Cu—Co; Cu—Mn; Cu—Fe; Cu—Cr (III); Cu—Cr (VI) и Cr (VI)—Cr (III) (по 1 мг). С—содержание разделяемых элементов во фракциях элюата (мг/10 мл); N—исмера фракций элюата

со скоростью фильтрации 0,5 см/мин пропускают растворы, содержащие по 1 мг разделяемых элементов (меди и никеля или меди и кобальта).

Далее со скоростью фильтрации 2,5 см/мин пропускают 200 мл 0,5%-ного раствора тиосульфата натрия (элюирование меди), а затем с той же скоростью фильтрации — 250 мл 1%-ного раствора оксалата аммония или натрия (элюирование никеля или кобальта).

Соответствующие элюаты собирают отдельно в мерные колбы, в которых количественное содержание меди (II), никеля (II) и кобальта (II) определяют фотометрическими методами. Полученные результаты представлены на рис. 1.

Проверка разработанного метода отделения меди (II) от никеля (II) и кобальта (II) производилась на модельных смесях в интервале соотношений разделяемых элементов от 1:1 до 20:1. Разделение происходит практически количественно.

2. Отделение меди (II) от марганца (II) и железа (III)

Условия отделения меди (II) от марганца (II) или железа (III) следующие: высота слоя сорбента 6,5 см, диаметр колонки 1,6 см, зернение сорбента 0,25—1,0 мм, скорость фильтрации на стадии сорбции 0,5 см/мин, а на стадии элюирования — 2,5 см/мин. Сорбция разделяемых элементов производится из сульфатных растворов; количество разделяемых элементов — по 1 мг.

Для элюирования меди (II) через колонку пропускают 200 мл 0,5%-ного раствора тиосульфата натрия, а затем 200 миллилитрами 0,1 н раствора комплексона III элюируют марганец (II) или железо (III).

Соответствующие элюаты собирают отдельно в мерные колбы, в которых количественное содержание меди (II) и железа (III) определяют фотометрическим методом, а марганец (II) — атомно-абсорбционным методом [6]. Полученные результаты представлены на рис. 1.

3. Отделение меди (II) от хрома (III).

Для отделения меди (II) от хрома (III) через стеклянные колонки диаметром 1,6 см с высотой слоя сорбента 6,5 см со скоростью фильтрации 0,5 см/мин пропускают раствор, содержащий по 1 мг разделяемых элементов. Далее со скоростью фильтрации 2,5 см/мин пропускают 200 мл 0,5%-ного раствора тиосульфата натрия (элюирование меди), а затем с той же скоростью фильтрации — 200 мл 1 н раствора едкого натра, содержащего перекись водорода с объемным соотношением 20:1 (элюирование хрома).

Соответствующие элюаты собирают в мерные колбы. Количественное содержание меди (II) и хрома (III) определяют фотометрическими методами. Результаты представлены на рис. 1.

4. Отделение меди (II) от хрома (VI) и хрома (III)

Исследование сорбционного поведения хрома (VI) на клиноптилолите позволило разработать методику хроматографического разделения хрома (VI) и хрома (III) и их отделения от меди (III), основанную на том, что хром (III) и медь (II) количественно сорбируются клиноптилолитом, а хром (VI), находящийся в форме аниона, проходит в фильтрат. Поглощенный хром (III) затем элюируется 1 н раствором едкого натра, содержащим перекись водорода, а медь (II) — 0,5%-ным раствором тиосульфата натрия. Результаты представлены на рис. 1.

5. Отделение меди (II) от вольфрама (VI), молибдена (VI) и рения (VII).



Изучение сорбционного поведения вольфрама (VI), молибдена (VI) и рения (VII) на клиноптилолите показало, что вольфрам (VI), молибден (VI) и рений (VII), находящиеся в слабнокислых водных растворах в форме оксоанионов, проходят в фильтрат, а медь (II) количественно

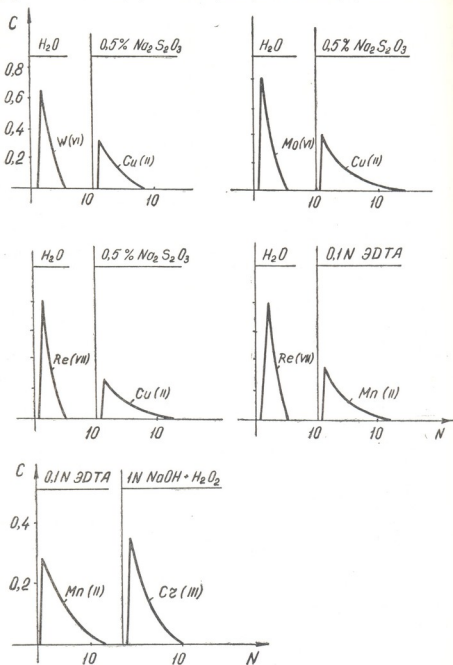


Рис. 2. Хроматографическое разделение на клиноптилолите модельных смесей W—Cu; Mo—Cu; Re—Cu; Re—Mn; Mn—Cr(III) и Cr(VI)—Mn(II) (по 1 мг)



сорбируется клиноптилолитом. Вольфрам (VI), молибден (VI) и рений (VII) вымываются дистиллированной водой, а медь (II) — 0,5%-ным раствором тиосульфата натрия или 0,1 н раствором комплексона III. Результаты представлены на рис. 2.

6. Отделение рения (VII) от марганца (II)

Раствор, содержащий по 1 мг рения (VII) и марганца (II), пропускают через колонку с высотой слоя 6,5 см со скоростью фильтрации 0,5 см/мин. Далее со скоростью фильтрации 2,5 см/мин пропускают 50 мл дистиллированной воды (элюирование рения), а затем с той же скоростью фильтрации — 200 мл 0,1 н раствора комплексона III (элюирование марганца). Результаты представлены на рис. 2.

7. Отделение марганца (II) от хрома (III) и хрома (VI)

Для отделения марганца (II) от хрома (III) или хрома (VI) через колонку пропускают со скоростью фильтрации 0,5 см/мин смеси «хром (III) — марганец» или «хром (VI) — марганец», содержащие по 1 мг разделяемых элементов. Сорбируемый при этом марганец (II) элюируется 0,1 н раствором комплексона III (200 мл), а хром (III) — 1 н раствором едкого натра, содержащего перекись водорода (200 мл).

Отделение хрома (VI) от марганца (II) осуществляется путем промывания колонки дистиллированной водой (десорбция хрома VI), после чего марганец (II) элюируется из колонки указанным выше раствором комплексона III. Результаты представлены на рис. 2.

8. Выделение меди (II) из многокомпонентных смесей

Нами было осуществлено разделение многокомпонентных смесей, содержащих медь (II), никель (II), кобальт (II), хром (III), хром (VI), марганец (II), вольфрам (VI), молибден (VI), рений (VI) и железо (III). Указанные элементы могут быть отделены от меди (II) и друг от друга с использованием следующих элюентов:

десорбция никеля (II) — 200 мл 1%-ного раствора оксалата аммония;

десорбция хрома (VI) — 50 мл дистиллированной воды;

десорбция хрома (III) — 200 мл 1 н раствора едкого натра, содержащего перекись водорода;

десорбция железа (III) — 200 мл 0,1 н раствора комплексона III;

десорбция вольфрама (VI) — 50 мл дистиллированной воды;

десорбция кобальта (II) — 200 мл 1%-ного раствора оксалата аммония;

десорбция молибдена (VI) — 50 мл дистиллированной воды;

десорбция марганца (II) — 200 мл 0,1 н раствора комплексона III;

десорбция рения (VII) — 50 мл дистиллированной воды;

десорбция меди (II) — 200 мл 0,5%-ного раствора тиосульфата натрия.

Полученные экспериментальные данные позволили также разработать многочисленные варианты разделения изученных металлов при их различных сочетаниях в анализируемых смесях. Некоторые из этих разделений представлены на рис. 3.

Приведенные на рисунках 1—3 результаты свидетельствуют о перспективности применения клиноптилолита в качестве сорбента для

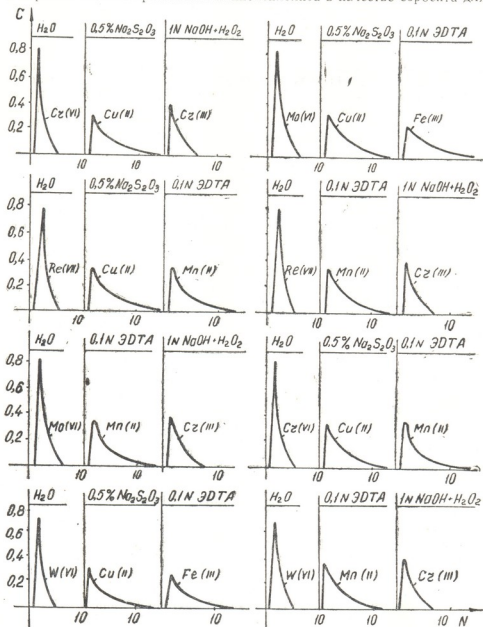


Рис. 3. Хроматографическое разделение на клиноптилолите многокомпонентных смесей, содержащих медь (II), никель (II), кобальт (II), хром (VI), хром (III), марганец (II), вольфрам (VI), молибден (VI), рений (VII) и железо (III) (по 1 мг)

хроматографического разделения смесей переходных металлов и о целесообразности использования разработанных методик в практике химического анализа.

Грузинский политехнический институт им. В. И. Ленина

Поступило 3.V.1976

რეზიუმე

დინამიკურ პირობებში შესწავლილია ნიკელის (II), კობალტის (II), ქრომის (III და VI), მანგანუმის (II), რკინის (III), მოლიბდენის (VI), ვოლფრამის (VI) და რენიუმის (VII) იონების კლინოპტილოლიტიდან დესორბციის პროცესები სხვადასხვა ქიმიური ბუნების და კონცენტრაციის მქონე ელუენტებით (კომპლექსონი III, ნატრიუმის თიოსულფატი, ამონიუმის ოქსალატი და სხვა).

შესწავლილი ელუენტების მოქმედების ეფექტურობის შედარებამ კლინოპტილოლიტიდან სპილენძის (II) დესორბციის ადრე მიღებულ მონაცემებთან მოგვცა შესაძლებლობა შეგვემუშავებინა ზემოჩამოთვლილი იონებისაგან ამ სორბენტზე სპილენძის (II) დაცილების ახალი ქრომატოგრაფიული მეთოდები და ამ იონთა ნარეგების გაყოფის რამდენიმე ვარიანტი.

შემუშავებული მეთოდების მოდელურ ნარეგებზე აპრობაციის შედეგები კლინოპტილოლიტის სორბენტად გამოყენების პერსპექტიულობას ადასტურებენ გარდასამკალი ლითონების გაყოფისათვის და შემუშავებული მეთოდების ქიმიურ ანალიზში გამოყენების მიზანშეწონილობას.

Ts. N. GUDUSHAURI, F. I. BROUCHEK

CHROMATOGRAPHIC SEPARATION ON CLINOPTILOLITE OF
MIXTURES CONTAINING COPPER (II) AND SOME
TRANSITION METALS

Summary

The processes of desorption of ions of nickel (II), cobalt (II), chromium (III and IV), manganese (II), iron (III), molybdenum (VI), tungsten (VI) and rhenium (VII) from clinoptilolite by eluents of different chemical nature and concentration (complexon III, sodium thiosulphate, ammonium oxalate, sodium oxalate, sodium hydrate and others) were studied under the dynamical conditions.

The comparison of the efficiency of the action of the studied eluents with the previously obtained data on the processes of copper (II) desorption from clinoptilolite permitted to develop new chromatographic methods of copper (II) separation from the above-mentioned ions on this sorbent and also numerous versions of the separation of mixtures of these ions.

The results of approbation of the worked out methods on model mixtures show the perspectives of clinoptilolite application as a sorbent for separation mixtures of transition metals and the expediency of the use of the worked out methods in the practice of the chemical analysis.

1. Гудушаури Ц. Н., Броучек Ф. И. Материалы симпозиума по вопросам исследования и применения клинэпителиа. Тбилиси, 1977.
 2. Гудушаури Ц. Н., Броучек Ф. И., Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г. Известия АН ГССР, серия химическая, 2 (1976).
 3. Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г., Гудушаури Ц. Н., Броучек Ф. И. Тезисы докладов IV Всесоюзной научной конференции по теории сорбционных процессов и применению ионообменных материалов. Воронеж, 1976.
 4. Гудушаури Ц. Н., Броучек Ф. И. Материалы Советско-болгарского симпозиума по исследованию физико-химических свойств природных цеолитов. Тбилиси (в печати).
 5. Сендел К. Колориметрические методы определения следов металлов. Изд. «Мир», М., 1964.
 6. Эльвелл В. Т., Вуд Д. Ф. Анализ новых металлов. Изд. «Химия», 1970.
-

УДК 666.265

В. Н. КАЧИБАЯ, И. Л. СИМАШВИЛИ, Д. Н. ЧХАИДЗЕ

ХРОМАТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЕВРОПИЯ В ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СТЕКЛАХ

Европий является активатором люминесценции кристаллов и стекол. В зависимости от режима варки в стеклах он присутствует в двух валентных состояниях: Eu^{2+} (синее свечение) и Eu^{3+} (красное свечение). Это обуславливает широкую область применения люминесцентных стекол с данным активатором в оптических приборах. Так как люминесцентные параметры стекол, активированных европием, в значительной степени зависят от истинного содержания активатора в готовом стекле, вопрос разработки точной методики, определения общего количества европия в стеклах является весьма актуальным.

Существующий спектрофотометрический метод определения европия [1] является неточным, ввиду интерференции полос поглощения других р. з. э. Поэтому предпочтение отдается химическим методам анализа. Метод полярографического анализа [2] требует наличия полярографа с ртутным катодом, что осложняет применение этого метода. Иодометрический метод анализа [3] для образцов с низким содержанием европия является весьма неудовлетворительным. Нами выбрана методика хроматометрического определения европия [4]. Эта методика проверялась нами на стандартных растворах. Постоянное получение заниженных результатов вызвало необходимость отработки и уточнения указанной методики. Авторы работы [5], анализируя чистую окись европия по этой методике, получили заниженные на 3,3—3,5% результаты. Причина этого ими не была объяснена.

Сущность примененного нами метода состоит в пропускании анализируемого раствора хлорида европия через редуктор Джонса в избыток раствора хлорного железа. Эквивалентное образовавшемуся после восстановления EuCl_2 количество FeCl_3 восстанавливается до FeCl_2 , который оттитровывается затем раствором бихромата калия. Другие р. з. э. (самарий, иттербий), способные существовать в двухвалентном состоянии, не мешают определению, так как не восстанавливаются в этих условиях. Методика проверялась на сильно разбавленных растворах с учетом того, что европий вводится в стекла в качестве активатора в малых количествах.

Реактивы: 1. 0,005 н раствор бихромата калия. Продажный препарат перекристаллизовывали из водного раствора и высушивали при $t=200^\circ\text{C}$.

2. 0,005 н раствор FeCl_3 , подкисленный соляной кислотой до $\text{pH}=0,1$, приготавливали из чистой окиси железа Fe_2O_3 .

3. Амальгамированный цинк, приготовленный смешиванием металлического цинка с 2%-ным раствором нитрата ртути (II), содержащим 2 мл конц. HNO_3 .

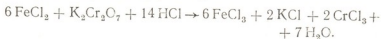
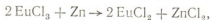
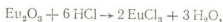
4. Индикатор — дифениламин-п-сульфонат бария (0,3%-ный водный раствор).

5. 0,005 н раствор EuCl_3 , приготовленный из чистой окиси европия (ТУ-4-194-72).

При проведении титрования из микробюретки пользовались стаканом, присоединенным к редуктору Джонса через резиновую пробку, с тремя отверстиями. В одно из отверстий в пробку вставлялась стеклянная трубка, через которую барботировался углекислый газ (в редуктор — при восстановлении, и в реакционную колбу — во время титрования). По нашим экспериментальным данным барботирование углекислого газа через редуктор обязательно, так как иначе получаются заниженные результаты. По-видимому, предположение некоторых авторов [6] о том, что при пропускании раствора через редуктор в присутствии воздуха может образоваться некоторое количество перекиси водорода, приводящее к заниженным результатам, соответствует действительности. Надо также учесть, что при длительном хранении разбавленные растворы солей европия на воздухе окисляются. Поэтому надо пользоваться свежеприготовленными растворами. Добавление фосфорной кислоты снижает окислительно-восстановительный потенциал системы $\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}$ за счет образования комплекса.

При использовании сильно разбавленных растворов добавление фосфорной кислоты излишне, если титрование производится быстро и при комнатной температуре. Кислотность растворов хлоридов железа и европия должна быть достаточно высокой ($\text{pH} < 2$).

Общая последовательность реакций, происходящих в системе, такова:



Результаты полученных данных проверки методики на стандартных растворах приведены в таблице 1.

Таблица 1
Проверка методики определения общего количества Eu_2O_3 на стандартных растворах

0,005 н раствор FeCl_3 , взятый в избытке, мл	0,005 н раствор EuCl_2 , приливаемый через редуктор, мл	0,005 н $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, ушедший на титрование, мл	Относит. ошибка экспер., %	Примечание
10	5	4,98	0,4	Температура, время приливания и барботировка CO_2 — идентичны
10	5	5,02	0,4	
15	10	9,92	0,8	
15	10	9,06	0,4	
20	15	14,92	0,5	
20	15	14,94	0,5	
25	20	19,93	0,4	
25	20	19,96	0,4	
30	25	24,88	0,5	
30	25	24,90	0,4	

Средняя ошибка определения 0,47%. Нижний предел чувствительности — 0,0012 г/л.

Указанная методика была использована нами для определения общего количества европия в силикатных стеклах состава (в весовых частях) 



активированных различными количествами Eu_2O_3 , сваренных в силикатных печах при $t = 1500^\circ\text{C}$.

Для перевода образцов стекол в растворенное состояние из существующих способов нами был выбран метод сплавления с содой, так как обработка плавиковой кислотой не дала удовлетворительных результатов. 1,00 г тонкоизмельченного стекла смешивали в платиновом тигле с 5 г соды и сплавливали при $t = 900^\circ\text{C}$ в муфельной печи в течение двух часов. Плав выщелачивали соляной кислотой и разбавляли водой до 200 мл. Для анализа брали аликвотные количества полученного раствора. Расчет содержания европия в стекле производили по формуле:

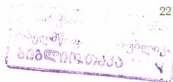
$$\text{Eu}_2\text{O}_3, \% = \frac{V_1 \cdot V \cdot 0,0008799}{P} \cdot 100,$$

где V — число мл бихромата калия, пошедшее на титрование, V_1 — отношение объема раствора, полученного после перевода навески стекла в растворимое состояние, к объему раствора, взятого для анализа (в нашем случае $V_1 = \frac{200}{10} = 20$), 0,0008799 — титр бихромата калия по окиси европия. Полученные результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2
Определение общего количества Eu_2O_3 % в стеклах

Внесено в шихту Eu_2O_3 , %	0,005 и раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, ушедший на титр, мл	Расчит. с помощью ф-лы Eu_2O_3 , %	Потери Eu_2O_3 в процессе варки, %
0,5	0,3	0,52	+0,02
1	0,54	0,95	-0,05
2,5	1,26	2,1	-0,4
5	2,62	4,65	-0,35
9	5,0	8,88	-0,12

Указанная выше сравнительно простая и легко выполнимая методика хроматометрического определения европия была проверена нами на стандартных растворах и дополнена с целью устранения причин получения заниженных результатов. Отработанная методика была применена для анализа специальных стекол, сваренных с целью применения их в качестве катодолюминесцентных экранов. Установлено, что в процессе варки потеря европия практически не имеет места, так как разница между количеством Eu_2O_3 , введенным в шихту и найденным в результате анализа, находится в пределах ошибки определения.



რეზიუმე

ლუმინესცენტური მინების ევროპიუმის შემცველობაზე ანალიზისათვის გამოყენებულია ამ ელემენტის განსაზღვრის ქრომატომეტრული მეთოდი. მეთოდის არსი შემდეგშია: ევროპიუმის ქლორიდის აღდგენილი EuCl_2 -ის ხსნარი ჯონსის რედუქტორში ქარბ FeCl_3 -თან რეაგირებისას აღდგენს ექვივალენტური რაოდენობის FeCl_3 -ს FeCl_2 -მდე, რომელიც იტიტრება კალიუმის ბიქრომატის ხსნარით. ორვალენტთან მდგომარეობაში ყოფნის უნარის მქონე სხვა ი. მ. ე. (სამარიუმი, იტერბიუმი) არ უშლის ხელს განსაზღვრას, რადგანაც მათი აღდგენა ამ პირობებში არ ხდება.

მეთოდიკა დამუშავებულია სტანდარტული ხსნარების მიმართ და გამოყენებულია სპეციალური მინების საანალიზოდ. ანალიზის შედეგად დადგენილია, რომ ხარშვის პროცესში ევროპიუმის დანაკარგი პრაქტიკულად არ გვაქვს.

V. N. KACHIBAYA, I. L. SIAMASHVILI, D. N. CHKHAIDZE

 CHROMATOMETRIC DETERMINATION OF EUROPEUM IN
 LUMINESCENT GLASSES

Summary

To analyse luminescent glasses for europium content the method of chromatometric determination of this element was used, the essence of the method consists in passing europium chloride solution (III) through John's reducer into excess of iron chloride. The equivalent amount of FeCl_3 , produced after EuCl_2 reduction, is reduced to FeCl_2 which is then titrated by potassium bichromate. The other rare earth elements (samarium, ytterbium) which can exist in the bivalent state do not interfere with the determination, since they are not reduced under such conditions.

The method was tested with standard solutions, it was improved and supplemented to prevent obtaining of underestimated results and it was used to analyse special glasses founded for their use as cathode luminescent screens.

It was established as a result of the analysis of the cathode luminescent glasses that in the process of founding of luminescent glasses, the losses of europium practically do not occur.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Гозалишвили Т. В., Мшвелидзе Г. Г., Харашвили Э. Ш., Хатнашвили И. Г., Цвеннашвили В. Ш. Сообщения Академии наук ГССР, 57, 2 (1970)
2. Catrall R. W., Slater S. I. Z. Microchemic. 16, 4, 602—609 (1971).
3. McCoy H. N. J. Am. Chem. Soc., 59, 1131—1132 (1937).
4. Foster D. C., Kremers H. E. Anal. Chem., 25, 12, 1921—22 (1953).
5. Кольтгоф И. М., Белчер Р. К., Стенгер В. А., Матсүяма Дж. Объемный анализ (том. III), М., Госхимиздат, 1961.
6. Stockdale D. Analyst, 75, 150 (1950).



УДК 547.944/945+543.420.62

З. В. РОБАКИДЗЕ, В. Ю. ВАЧНАДЗЕ, К. С. МУДЖИРИ

ХРОМАТО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВИНКАМИНА

Vinca minor из семейства Аросупасеае является лекарственным растением. В Грузинской ССР этот вид культивируется на опытном поле лекарственных растений Института фармакохимии им. И. Г. Кутателадзе АН ГССР. Надземная часть культивируемой *Vinca minor* L. предложена нами в качестве сырья для получения алкалоида винкамина, обладающего широким спектром фармакологического действия [1—6] и применяемого в лечебной практике в виде препарата под названием «Девинкан».

Рациональное использование растительного материала возможно тогда, когда известны изменения в содержании алкалоида в сырье, собранном в различные периоды вегетации растения. В этих целях необходимо наличие точного и легко воспроизводимого метода количественного определения.

Для количественного определения винкамина был предложен метод, в основе которого лежала реакция алкалоида с реактивом Драгендорфа и газообразным хлором, которыми обрабатывались пластинки после тонкослойного хроматографирования [7]. Учитывая невысокую специфичность этих реакций, особенно при определении винкамина в смеси с другими основаниями, был разработан экстракционно-фотометрический метод количественного определения винкамина в растении *Vinca erecta* [8].

Однако, как показали наши исследования, указанный метод не мог быть использован в условиях работы с алкалоидами *Vinca minor*, поскольку качественный состав суммы алкалоидов, полученный из надземных органов этого растения, существенно отличался от состава суммы алкалоидов *Vinca erecta*. Нами был разработан хромато-спектрофотометрический метод количественного определения винкамина в сумме алкалоидов надземных органов *Vinca minor*. В качестве адсорбента использовали силикагель, закрепленный слой (ЛСЛ 5/40). Пластинки готовили с размерами 18×23 см и 9×18 см. Для проявления хроматограмм использовали 1%-ный раствор церия-аммония сернокислого в 85%-ной ортофосфорной кислоте (ЦАС). Известно, что этот реактив дает характерную цветную реакцию с алкалоидом винкаминном, позволяющую идентифицировать его присутствие на хроматограмме наряду с другими индольными алкалоидами, в том числе и с его производными — винцином, аповинкаминном [9].

Хроматографировали в системах растворителей: бензол-этилацетат-метанол 2:2:1 (I) и 2:2:0,5 (II) — при повторном хроматографировании.

УФ-спектр чистого образца винкамина имеет два максимума поглощения — при 225 и 280 нм. Для проведения количественных определений нами была выбрана длина волны 280 нм. В целях установления оптимальных пределов определяемых концентраций выполнена серия экспериментов на хроматографически чистых образцах алкалоида.

Установлено, что в области рабочих концентраций 0,01—0,06 мг/мл поглощение этанольных растворов винкамина подчиняется закону Бугера-Ламберта-Бера [10].

Для определения полноты элюирования вещества из адсорбента были проведены опыты по предварительному хроматографированию чистых проб винкамина с известными концентрациями алкалоида в них и последующему элюированию этого основания из силикагеля этиловым спиртом. Количественный анализ элюатов производили на спектрофотометре СФ-4А при толщине слоя 1 см.

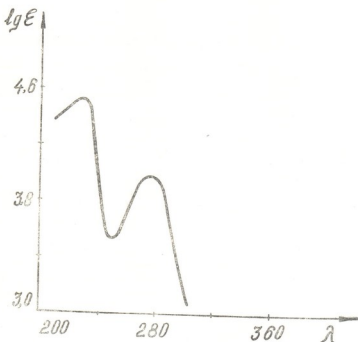


Рис. 1. УФ-спектр винкамина

Как показали эксперименты (табл. 1), относительная ошибка среднего результата при двукратном хроматографировании находится в интервале 2,03—2,29% и всегда имеет отрицательное значение, что, очевидно, связано с неполным элюированием вещества из адсорбента. Это позволяет ввести в формулу расчета поправочный коэффициент 1,12 [11].

Таблица 1
Определение количественного содержания винкамина в чистых образцах алкалоида

Взято, мг/мл	Среднее от найденного, \bar{X} мг/мл	Относительная ошибка среднего результата, $A_{\text{отн}}$ %	Стандартное отклонение отдельного результата, S_x	Стандартное отклонение среднего результата, $S_{\bar{x}}$	Точность определения среднего результата, ϵ_a	Дисперсия, S^2
0,022	0,0188	-2,29	4,12	1,68	4,3176	17
0,033	0,0301	-2,11	6,08	2,48	6,3736	37
0,044	0,0396	-2,03	7,69	3,14	8,0698	59,2
0,055	0,0488	-2,17	10,11	4,13	10,6141	102,4



Для оценки воспроизводимости метода были проведены опыты с добавками чистого образца алкалоида к пробе экстракта, содержащей винкамин. Установлено, что относительная ошибка отдельного определения не превышает 2,36%, а относительная ошибка среднего результата находится в интервале 1,95—2,34% (табл. 2).

Таблица 2

Определение содержания винкамина в экстрактах с добавками чистого образца алкалоида

Добавлено винкамина, мг/мл	Общее содержание винкамина в пробе, мг/мл	Среднее от найденного, \bar{X} мг/мл	Относительная ошибка среднего результата, $A_{\text{отн}}$ %
0,011	0,092	0,0897	-2,34
0,022	0,103	0,1016	-1,95
0,033	0,114	0,1124	-1,98

Полученные результаты позволили разработать описанную ниже методику хромато-спектрофотометрического определения винкамина.

10,0 г измельченных воздушно-сухих листьев и стеблей (точная навеска) помещают в круглодонную колбу, заливают 300 мл этанола и нагревают с обратным холодильником в течение 60 минут. Содержимое колбы охлаждают до 20°, раствор фильтруют через нутч-фильтр, сгущают до объема 50 мл, подкисляют 15%-ным водным раствором лимонной кислоты до pH 2, фильтруют. Фильтрат подщелачивают 12%-ным водным раствором аммиака до pH 9 и экстрагируют алкалоиды этиловым эфиром. Эфирный экстракт обезвоживают сульфатом натрия, фильтруют, выпаривают под вакуумом досуха. Сухой остаток растворяют в 10 мл хлороформа. 1 мл полученного раствора наносят на пластинку размером 18×23 см в виде сплошной линии длиной 14 см, отступая от края пластинки на 1 см. Рядом, с интервалом 5 мм наносят 0,1 мл этого же раствора, также сплошной линией длиной 1,5 см. Пластинку хроматографируют в системе I, высушивают на воздухе и реактивом ЦАС проявляют полосу, полученную при нанесении 0,1 мл испытуемого образца. На уровне проявленного винкамина снимают участок силикагеля от нанесенной пробы в 1 мл, и алкалоид из адсорбента извлекают этиловым спиртом. Элюаты выпаривают досуха, растворяют в 1 мл хлороформа и подвергают повторному хроматографированию на пластинке 9×18 см в системе II. Для этого берут две пробы по 0,1 мл и наносят на пластинку в виде двух сплошных линий длиной по 1,5 см. Полосу винкамина элюируют из пластинки аналогично первому хроматографированию.

Элюат винкамина в этиловом спирте сгущают до 5 мл, фильтруют, первые 1,5 мл раствора отбрасывают, а в оставшихся замеряют оптическую плотность (на фоне элюата равного количества силикагеля с той же пластинки) на спектрофотометре СФ-4А при длине волны 280 нм и толщине слоя 1 см.

Расчет количества алкалоида производится по формуле [12]:

$$X = \frac{K \cdot V_1 \cdot V_3 \cdot D_{280}}{V_2 \cdot P \cdot (D_{1 \text{ см}}^{10\%})_{280}}$$

где V_1 — общий объем экстракта, мл; V_2 — объем экстракта, нанесенного на хроматограмму, мл; V_3 — объем элюата, мл; K — поправочный коэффициент 1,12; P — навеска сырья, г; $(D_{1 \text{ см}}^{10\%})_{280}$ — удельный по-



казатель поглощения (232,6); D_{280} — оптическая плотность анализируемого раствора.

Описанный метод был применен для определения винкамина в образцах смесей алкалоидов, полученных из надземных органов *Vinca pinnog*, собранных в начале фазы цветения, полного цветения и отцветания.

Установлено, что наибольшее содержание винкамина приходится на листья в фазе бутонизации и полного цветения.

Таблица 3

Содержание винкамина в сумме алкалоидов надземных органов *Vinca pinnog* в пересчете на сухой материал

Алкалоид	Фенофазы	Органы растения	Содержание винкамина, %
Винкамин	Начало цветения	листья	0,094
		стебли	0,081
	Полное цветение	листья	0,070
		стебли	0,059
	Фаза отцветания	листья	0,055
		стебли	0,042

Как видно из приведенных выше материалов, предложенный нами хромато-спектрофотометрический метод количественного определения винкамина, включающий хроматографирование суммы алкалоидов на пластинках с силикагелем, элюирование винкамина из сорбента и последующее спектрофотометрическое определение этого соединения в элюате, является достаточно точным и воспроизводимым.

Институт фармакохимии
им. И. Г. Кутателадзе АН ГССР

Поступило 23.III.1976

ზ. რობაქიძე, ვ. ვახნაძე, ჯ. მუჯირი

ვინკამინის რაოდენობითი განსაზღვრის ქრომატო-სპექტროფოტომეტრიული მეთოდი

რეზიუმე

შემუშავებულია ვინკამინის რაოდენობითი განსაზღვრის ქრომატო-სპექტროფოტომეტრიული მეთოდი. აღსორბენტად აღებული იყო სილიკაგელი ЛСЖ 5/40. ფირფიტები მზადდებოდა ზომით 18×23 სმ და 9×18 სმ. გამქაჩავენება ხდებოდა 1% ცერიამონიუმის სულფატის ხსნარით 85%-იან ორთოფოსფორმჟავაში.

ქრომატოგრაფირებას ვახდენდით გამხსნელების სისტემებში: ბენზოლ-ეთილაცეტატ-მეთანოლი 2:2:1 (I) და 2:2:0,5 (II).

მეორედ ქრომატოგრაფირებისათვის ეთილის სპირტიან ელუატში რაოდენობით განსაზღვრას ვახდენდით სპექტროფოტომეტრით СФ-4А, ტალღის სიგრძე 280 ნმ და ფენის სისქე 1 სმ.

ფარდობითი ცდომილება ცალკეული განსაზღვრისათვის ორჯერადი ქრომატოგრაფირების დროს 1,95—2,34%-ის ფარგლებშია. მას ყოველთვის აქვს



ჟარყოფითი მნიშვნელობა, რაც დაკავშირებულია სორბენტიდან ნივთიერების
 არა მთლიან ელუირებასთან. საშუალო ცდომილება ექვსი განსაზღვრის
 ცდისათვის იმყოფება 2,03—2,29%-ის ფარგლებში, რაც ნებას გვაძლევს ფორ-
 მულაში შევიტანოთ შესწორების კოეფიციენტი 1,12.

საანალიზო ობიექტში ვინკამინის რაოდენობის გაანგარიშება ხდებოდა
 ფორმულით

$$X = \frac{K \cdot V_1 \cdot V_3 \cdot D_{280}}{V_2 \cdot P \cdot (D_{1\text{cm}}^{1\%})_{280}}$$

- სადაც: V_1 — ექსტრაქტის მოცულობა, მლ-ში.
 V_2 — ექსტრაქტის მოცულობა შეტანილი ქრომატოგრამაზე, მლ-ში.
 V_3 — ელუატის მოცულობა, მლ-ში.
 K — შესწორების კოეფიციენტი, 1,12.
 P — ნედლეულის წონა, გ-ში.
 $(D_{1\text{cm}}^{1\%})_{280}$ — შთანთქმის ხვედრითი მაჩვენებელი-232,6.
 D_{280} — განსაზღვრული ნივთიერების ოპტიკური სიმკვრივე.

Z. V. ROBAKIDZE, V. Yu. VACHNADZE, K. S. MUDZHIRI

CHROMATO-SPECTROPHOTOMETRIC METHOD OF THE QUANTITATIVE DETERMINATION OF VINCAMINE

Summary

Chromato-spectrophotometric method of the quantitative determination
 of vincamine was developed. Silicagel, fixed layer (LSL 5/40), was used as
 an adsorbent. The plates were 18×23cm and 9×18cm. The reactive of 1%
 cerium—ammonium sulphite in 85% ortho-phosphoric acid was used for
 developing.

Chromatography was made in systems of dissolvents: benzoleethyl
 acetate-methanol 2:2:1 (I) and 2:2:0,5 (II) at the repeated chromatography.
 The quantitative determination of vincamine in eluates of ethanol was made
 by spectrophotometer SF-4A at the wavelength 280 mμ and layer thickness
 1 cm.

The relative error of one determination at the twofold chromato-
 graphy was in the range 1,95—2,34% and was always negative, evidently,
 due to not full elution of the substance from the sorbent. The mean error
 from six determinations for four samples was in rather narrow limits 2,03—
 2,29% permitting to introduce the correction factor 1,12 into the formula
 for calculations.

The amount of vincamine in the analysed objects was calculated by
 the formula

$$x = \frac{K \cdot V_1 \cdot V_3 \cdot D_{280}}{V_2 \cdot P \cdot (D_{1\text{cm}}^{1\%})_{280}}$$

where V_1 is the extract volume in ml, V_2 is the extract volume put in the
 chromatogram in ml, V_3 is the eluate volume in ml, K — the correction



Ўзбекистон Республикаси
Илмий Академияси

factor" 1,12, P—raw material weighed amount, g; $(D_{1cm}^{1\%})_{280}$ is the specific index of absorption (232.6); D_{280} is the optical density of the analysed solution.

Ўزбекистон Республикаси — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Робакидзе З. В., Муджири М. М., Вачнадзе В. Ю., Муджири К. С. Сообщения АН ГССР, 80, 2, 377—379 (1975).
2. Курмуков А. Г., Султанов М. Б. Сб. Фармакология алкалоидов, 171—182 (1965).
3. Машковский М. Д. Лекарственные средства, т. I, 372, 1972.
4. Курмуков А. Г., Султанов М. Б. ДАН Уз. ССР, 4, 36—37 (1964).
5. Курмуков А. Г., Султанов М. Б. Авторское свидетельство, № 241619 (1969).
6. Machova J. and Mokry J. Archives internationales de Pharmacodynamie et de Therapie, 150, 3—4, 516—523 (1964).
7. Szabó Zoltáune. Herbs Hung., 2, 1 99—106, 1963.
8. Миркина Р. А., Арипов Т. Т. ХПС, I (1971).
9. Вачнадзе В. Ю., Маликов В. М., Ильясова Х. Т., Муджири К. С., Юнусов С. Ю. ХПС ФАН Уз. ССР, I, 72—76 (1973).
10. Бабко А. К., Пилипенко А. Т. Фотометрический анализ. Общие сведения и аппаратура, М., 1968.
11. Снедекор Дж. У. Статистические методы в применении к исследованиям в сельском хозяйстве и биологии, М., 1961.
12. Кривут Б. А., Перельсон М. Е., Вандышев В. В. Поиски новых биологически активных веществ, М., 158, 1970.

УДК 615×751—014×315—43×420×062

Р. П. ДЖОРБЕНАДЗЕ, Р. М. ПИНЯЖКО, А. М. НОВИКЕВИЧ

АНАЛИЗ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНОТИАЗИНА С АНАЛЬГИНОМ И АМИДОПИРИНОМ

Производные фенотиазина широко применяются в медицине как нейролептические средства.

В аналитическом отношении представляет интерес определение производных фенотиазина в присутствии других веществ, которые совместно прописываются в лекарственной композиции.

Общезвестно, что анализ таких смесей связан со значительными трудностями. Поэтому разработка методик анализа компонентов смеси без их предварительного разделения представляет большой практический интерес.

Исследуемые нами препараты — аминазин, дипразин, пропазин, динезин, трифтазин, этаперазин и метеразин часто применяются с анальгином и амидопирином.

Целью нашей работы было выяснение возможности применения УФ-спектрофотометрии для количественного определения производных фенотиазина с анальгином и амидопирином.

Показано, что если компоненты смеси не взаимодействуют между собой, то их концентрацию можно рассчитать, решая соответствующие системы уравнений [1]:

$$D_i = l \sum_{j=1}^n x_{ij} C_j \quad i=1, 2, 3, \dots, n, \quad n \geq m \quad (1)$$

где D_i — значение оптической плотности раствора смеси при длинах волн λ_i ; x_{ij} — показатель поглощения j -ого вещества при длинах волн λ_i ; C_j — искомая концентрация j -ого вещества в растворе; l — толщина кюветы, см.

Данное уравнение при условии $i = 1$ см в матричном виде записывается так:

$$R = AX, \quad (2)$$

где R — матрица оптических плотностей, A — матрица показателей поглощения, X — матрица искомых концентраций компонентов смеси.

Для анализа бинарных смесей производных фенотиазина с амидопирином и анальгином, нами были изучены УФ-спектры поглощения каждого компонента в отдельности [2, 3]. На спектральных кривых (рис. 1) мы избрали индивидуально для каждой смеси такие

длины волн, которые являются характерными для данных двух компонентов смеси. Это были пересечения спектральных кривых или же самые большие расстояния между ними, а также максимумы и минимумы отдельных кривых УФ-спектров поглощения.

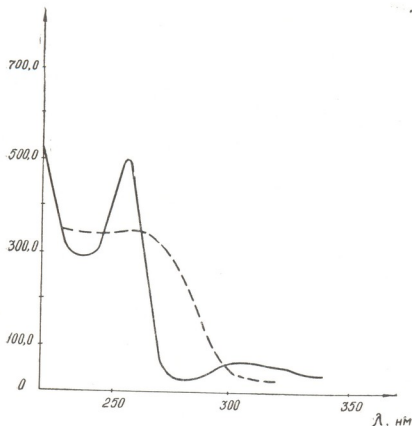


Рис. 1. УФ-спектры поглощения метарзина (—) и амидопирина (---) в воде

Выбранные нами аналитические длины волн для каждой смеси приведены в табл. 1.

Удельные показатели поглощения для отдельных компонентов определяли, как указано в работах [2, 3]. Удельные показатели поглощения представлены в табл. 2. Затем были приготовлены бинарные смеси, состав которых приведен в табл. 3.

Приготовленные навески смесей в разных соотношениях (табл. 3) растворяли в воде и объем доводили до 100 мл. Затем измеряли оптические плотности этих растворов при избранных длинах волн.

На основании полученных величин оптических плотностей и удельных показателей решалась вышеуказанная система условных уравнений. Решение этих уравнений осуществлено матричным способом по специально составленной программе для электронно-цифровой вычислительной машины «Проминь-2» методом наименьших квадратов.



Состав аналитических длин волн для количественного анализа
бинарных смесей производных фенотиазина с анальгином и
амидопирином

Длина волны, нм	№ № смесей													
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV
235														
239														
240	+	+	+	+	+	+	+	+	+		+	+	+	
242														+
245		+		+							+			
250	+	+	+	+	+	+	+	+	+		+	+	+	+
255	+	+				+	+	+	+				+	+
256					+			+	+				+	+
259									+			+		
260	+		+	+	+		+				+			
261		+									+			
262						+				+			+	
263											+			
264			+				+	+						
265				+								+		
266					+									
270				+		+								
275		+	+			+								+
280	+	+	+		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
288		+	+									+	+	+
290				+										
292									+	+				
293	+					+				+				
295					+			+					+	
296							+	+				+		
297														
298														+
300		+	+	+					+	+	+	+		+
305	+				+			+						
306						+							+	
307							+							

Таблица 2

Удельные показатели поглощения производных фенотиазина с
анальгином и амидопирином

Длина волны, нм λ	Наименование препарата								
	анальгин	амидопирин	аминазин	дипразин	пролазин	динезин	трифтазин	этаперазин	метеразин
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
235		344,0							
239		343,0							
240	229,0	343,0	464,0	600,0	514,0	560,0	280,0	350,0	309,0
242		340,0						335,0	311,0
245	226,0	335,0	564,0	780,0	663,0	713,0		440,0	325,0
250	222,0	340,0	760,0	875,0	937,0	841,0	471,0	543,0	450,0
255	224,0	344,0	813,0	612,0	800,0			585,0	470,0
256	224,0	344,0							
259		351,0		312,0				571,0	
260	225,0	351,0	630,0		420,0	246,0	560,0	485,0	418,0
261	225,0	350,0		212,0					373,0
262		348,0			282,0			377,0	
263		344,0	375,0			137,0			
264	224,0				193,0			277,0	229,0



1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
265	224,0	333,0				95,0	328,0		
266	220,0						284,0		
270	211,0	314,0				52,0		87,0	77,0
275	198,0	289,0		51,0	55,0	50,0			
280	168,0	247,0	52,0	86,0	88,0		39,0	41,0	35,0
288	137,0								
290	127,0					89,0			
292		109,0		94,0	101,0				
293	113,0	106,0	88,0			93,0		74,0	
295	89,0	85,0	96,0				62,0		
296	85,0	68,0					65,0	69,0	57,0
297		67,0							
298		55,0							61,0
300	63,0	51,0		104,0	122,0	105,0			
305	35,0	33,0	113,0				75,0		
306	35,0	31,0						86,0	
307	31,0	27,0							70,0

Результаты анализа изученных бинарных смесей приведены в таблице 3.

Таблица 3

Результаты анализа бинарных смесей производных фенотиазина с анальгином и амидопирином

Состав бинарной смеси	Интервальное значение концентрации определяемого компонента, %	Относительная погрешность, ± %
Амизазин	99,5 ± 2,74	± 2,75
Анальгин	101,5 ± 3,07	± 2,98
Амизазин	98,3 ± 3,64	± 3,70
Амидопирин	104,7 ± 1,82	± 1,74
Дипразин	98,6 ± 3,70	± 3,78
Анальгин	99,6 ± 1,57	± 1,58
Дипразин	99,7 ± 3,20	± 3,21
Амидопирин	100,7 ± 3,50	± 3,50
Пропазин	98,1 ± 1,57	± 1,49
Анальгин	100,5 ± 0,65	± 0,90
Пропазин	93,2 ± 2,28	± 2,45
Амидопирин	100,9 ± 3,19	± 3,11
Динезин	100,8 ± 1,86	± 1,86
Анальгин	99,2 ± 0,99	± 1,00
Динезин	97,0 ± 1,75	± 1,80
Амидопирин	103,5 ± 1,25	± 1,20
Трифтазин	95,1 ± 4,90	± 5,10
Анальгин	101,0 ± 3,00	± 2,90
Трифтазин	97,3 ± 5,20	± 5,30
Амидопирин	102,3 ± 4,30	± 4,00
Этаперазин	102,2 ± 4,00	± 4,70
Анальгин	101,2 ± 5,00	± 5,80
Этаперазин	103,5 ± 2,00	± 2,20
Амидопирин	97,8 ± 1,00	± 1,40
Метеразин	101,5 ± 5,00	± 5,70
Анальгин	99,5 ± 1,80	± 1,90
Метеразин	99,7 ± 3,40	± 3,50
Амидопирин	104,0 ± 2,50	± 2,70



Как видно из данных, приведенных в этой таблице, применяемая методика позволяет получить достаточно точные результаты количественного определения. Относительная погрешность лежит в пределах 1,0—5,8%.

Институт экспериментальной и клинической хирургии
Минздрава СССР

Поступило 15.VI.1976

რ. ჯორბენაძე, რ. პინიაჰკო, ა. ნოვიკევიჩი

ფენოთიაზინის წარმოებულების ანალიზთან და ამიდოპირინთან ბინარული ნარევიან ანალიზი

რეზიუმე

შემუშავებულია ფენოთიაზინის წარმოებულების ამინაზინის, დიპრაზინის, პროპაზინის, დინეზინის, ტრიფტაზინის, ეტაპერაზინის და მეტერაზინის ანალიზთან და ამიდოპირინთან ბინარული ნარევიანის წყალხსნარების რაოდენობით ანალიზის მეთოდოლოგია ულტრაიისფერი სპექტროფოტომეტრიის გამოყენებით. ცალკეული ინგრედიენტების კონცენტრაციის განსაზღვრა ხდებოდა უმცირესი კვადრატების მეთოდის მიხედვით ელექტრონულ გამომთვლელ მანქანაზე წინასწარ შედგენილი პროგრამით.

მიღებული შედეგების განზოგადება ადასტურებს, რომ ჩვენს მიერ მოწოდებული ფენოთიაზინის წარმოებულების ანალიზთან და ამიდოპირინთან ბინარულ ნარევიანში თვითეული კომპონენტის განსაზღვრის მეთოდოლოგია განმეორებადი და საკმაოდ ზუსტია.

ფარდობითი ცდომილება ყველა შემთხვევაში არ აღემატება $\pm 5,8\%$.

R. P. JORBENADZE, R. M. PINYAZHKO, A. M. NOVIKEVICH

ANALYSIS OF BINARY MIXTURES OF PHENOTHIAZINE WITH ANALGINI AND AMIDOPYRINUM

Summary

The purpose of this work is developing of the method of the quantitative UV—spectrophotometric determination of aminazine, diprazine, propazine, dinazine, triphthazine, etaperzine and meterazine in binary mixtures with analgini and amidopyrinum in aqueous solutions.

It is generally known that the analysis of such mixtures is connected with considerable difficulties. Therefore developing of methods for the analysis of the mixture components without their preliminary separation is of a great practical interest.

On the preliminary studied by us UV—spectra of the preparations the wavelengths characteristic for the two given components of the mixture were chosen. The number of the wavelengths is twice-three times higher than that of the components and their increase causes a decrease of the



relative error. In addition, specific indices of absorption at the chosen wavelengths were determined.

The determination of different ingredients was made by the method of the least squares using the prepared programmes for digital computers. Reproduction of the recommended methods is good. The relative error of the determination is not higher than $\pm 5,8\%$.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Каленюк Т. Г. Автореферат кандидатской диссертации, Львов (1972).
 2. Джорбенадзе Р. П., Бостоганаშვილი В. С., Пиняжко Р. М. Сообщения АН ГССР 74, 3, 6 (1974).
 3. Джорбенадзе Р. П., Бостоганаშვილი В. С., Пиняжко Р. М. Сообщения АН ГССР 77, 3, 3 (1975)
 4. Пиняжко Р. М., Крамаренко В. П. Фармацевтический журнал К. 20, 6 (1965).
 5. Пиняжко Р. М. Фармацевтический журнал К. 14, 2 (1959).
-



ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.128:542.91:547.292.261.

Б. К. НЕФЕДОВ, Р. В. ДЖАПАРИДЗЕ, А. К. СОРОКИНА

ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОСТИ РОДИЕВОЙ ФОРМЫ ЦЕОЛИТА X, ПРОМОТИРОВАННОЙ Fe_2O_3 В РЕАКЦИИ КАРБОНИЛИРОВАНИЯ МЕТАНОЛА

Родисвые формы цеолитов X и Y с содержанием родия 0,3—0,5%, являются активными катализаторами карбонилирования CH_3OH в CH_3COOCH_3 при атмосферном давлении [1, 2]. Уменьшение количества Rh приводило к росту производительности катализатора, однако одновременно усиливалась побочная реакция образования диметилового эфира. Скорость побочной реакции снижалась при введении в RhNaX солей некоторых (Cu, Fe, Ni, Cr, Co, Rd) переходных металлов [3].

В настоящей работе изучено влияние добавки Fe_2O_3 на активность и селективность цеолита RhNaX в синтезе метилацетата из CH_3OH и CO при атмосферном давлении с целью разработки катализатора с малым содержанием родия.

Опыты проводили в проточной системе, в реакторе из стекла «Пирекс» с внутренним диаметром 10 мм, в который загружали 5 г катализатора. Нагрев осуществляли в электродуговой с автоматической регулировкой температуры с точностью $\pm 20^\circ C$. Температуру измеряли термомпарой в центре слоя катализатора. Окись углерода (99%-ной чистоты) подавали из градуированного газометра через систему очистки от O_2 и влаги. Метанол и CH_3I вводили в реактор из автоматического жидкостного дозатора. Жидкие продукты реакции собирали в приемнике при $25^\circ C$ и $-70^\circ C$; газообразные — в газометре. Жидкие продукты анализировали на хроматографе ЛХМ-8МД (фаза 10% полиэтиленгликоль-адипината на хромосорбе W, колонка 3 м, газ-носитель He, 40 мл/мин). Идентификацию соединений проводили по времени удерживания в сравнении с эталонами чистых веществ. Катализаторы готовили катионным обменом цеолита NaX ($SiO_2/Al_2O_3=2,6$) с водным раствором $RhCl_3 \cdot 3H_2O$, нейтрализованным 20%-ным NH_4OH до $pH \approx 7$, при комнатной температуре в течение 24 час с кратковременным нагреванием (20 мин) до $80-90^\circ C$; перед отмывкой. После отмывки и сушки при $250^\circ C$ катализаторы пропитывали водным раствором $K_4[Fe(CN)_6]$, высушивали 5 час при $250^\circ C$ и перед опытами нагревали 5 час в токе воздуха при $500^\circ C$.

Влияние отношения Rh/Fe и количества Rh. Из табл. 1 видно, что максимальный выход CH_3COOCH_3 и скорость его образования получены на катализаторе с отношением Rh:Fe=2:1. С уменьшением количества Rh от 0,9 до 0,05% при Rh:Fe=2:1 производительность катализатора возрастала в 16 раз, однако максимальный выход CH_3COOCH_3 наблюдался при концентрации Rh 0,1%. Селективность катализатора

0,05% RhNaX + 0,025% Fe₂O₃ несколько ниже, однако производительность в 1,8 раз больше, чем катализатора с содержанием Rh 0,1%.

Таблица 1

Влияние отношения Rh/Fe и количества Rh на максимальный выход CH₃COOCH₃ и скорость его образования (250°C. τ CH₃OH=30 сек. 20 мол. % CH₃I; V_{CO}=90 час⁻¹)

Содержание в катализаторе, %		Конверсия CH ₃ OH, %	Образовалось, мол. %		Выход, моль/гRh·час	
Rh	Fe		CH ₃ COOCH ₃	CH ₃ OCH ₃	CH ₃ COOCH ₃	CH ₃ OCH ₃
0,30	0	99,0	33,6	12,0	1,0	0,37
0,25	0,05	96,8	36,2	11,0	1,3	0,40
0,20	0,10	100	42,3	3,4	1,7	0,14
0,15	0,15	97,6	29,5	2,9	1,5	0,15
0,10	0,20	100	27,6	22,3	2,23	1,8
0,05	0,025	91,9	39,9	5,9	6,4	0,80
0,1	0,05	98,8	46,6	2,8	3,6	0,14
0,4	0,2	94,0	38,2	4,2	0,95	0,10
0,6	0,3	95,4	41,2	5,3	0,66	0,08
0,8	0,4	90,1	33,5	3,7	0,40	0,04

Влияние температуры. Как видно из рис. 1, максимальная активность Rh-формы цеолита X с содержанием 0,1 и 0,2% Rh, промотированной соответственно 0,05 и 0,1% Fe₂O₃, достигается при температуре

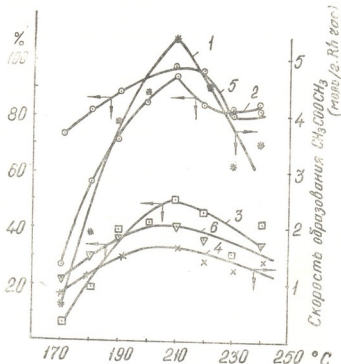


Рис. 1. Влияние температуры на скорость образования CH₃COOCH₃ (1), конверсию CH₃OH (2) и выход CH₃COOCH₃ (3) на катализаторе 0,1% RhNaX + 0,05% Fe₂O₃ и аналогично на катализаторе 0,2% RhNaX + 0,1% Fe₂O₃ (4, 5, 6)



210°C. При более низких температурах скорость образования метилата тага мала; при температурах выше 210°C усиливается выход CH_3OCH_3 .
Влияние времени контакта CH_3OH изучено на катализаторах:
 0,1% $\text{RhNaX} + 0,05\%$ Fe_2O_3 при 210°C и концентрации CH_3I 2,5—10% мол и на 0,05% $\text{RhNaX} + 0,025\%$ Fe_2O_3 при 160 и 210° (рис. 2). Можно видеть, что выход $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ (рис. 2) и скорость его образования (табл. 2) линейно возрастают с увеличением τ CH_3OH от 5 до 30 сек; выход CH_3OCH_3 , напротив, понижается.

Таблица 2
 Влияние времени контакта метанола (τ CH_3OH) с катализаторами на выход $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ и скорость его образования

Время кон- такта мета- нола τ , сек	Конверсия метанола, %	Выход, мол. %		Скорость обра- зования $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$, моль/грRh·ч
		$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$	CH_3OCH_3	
Катализатор 0,05% $\text{RhNaX} + 0,025\%$ Fe_2O_3				
160°, CH_3I 2,5%				
8	2,8	1,0	0,15	0,06
14	7,3	2,6	0,17	0,02
28	19,0	4,0	0,18	0,02
160°, CH_3I 10%				
9	1,5	следы	0,4	0,16
19	3,2	1,0	0,8	0,14
30	22,6	1,5	0,9	0,12
210°, CH_3I 5%				
5	42,9	5,9	15,6	19,5
13	47,7	11,8	11,1	5,6
15	58,6	16,7	12,5	5,5
27	73,0	24,8	5,6	1,4
210°, CH_3I 10%				
9	42,8	2,7	18,1	6,3
15	44,1	5,4	15,0	7,1
16	38,4	8,5	15,0	7,0
30	53,0	15,7	4,5	0,5
Катализатор 0,1% $\text{RhNaX} + 0,05\%$ Fe_2O_3				
210°, CH_3I 2,5%				
8	23,3	4,8	0,9	0,4
13	30,4	6,3	0,5	0,14
26	50,0	15,9	0,6	0,15
210°, CH_3I 5%				
5	23,4	3,6	23,9	3,6
14	41,9	13,5	7,4	2,2
27	67,5	29,5	4,2	0,5
210°, CH_3I 10%				
9	33,6	1,2	22,9	6,6
16	37,6	11,0	3,6	0,7
30	93,0	50,2	2,2	0,5

Влияние объемной скорости CO. Увеличение скорости пропускания CO от 125 до 575 час⁻¹ практически не влияет на конверсию CH_3OH и скорость образования $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ (табл. 3). Можно видеть, что с увеличением линейной скорости потока в 2,7 раз при постоянном τ CH_3OH конверсия CH_3OH изменяется не более, чем на 6,5%.



Влияние CH_3I . Без добавки CH_3I метанол не карбонилируется. С ростом количества CH_3I до 5—6 мол. % выход метилацетата возрастает, а затем практически не изменяется (рис. 3). Следовательно, скорость

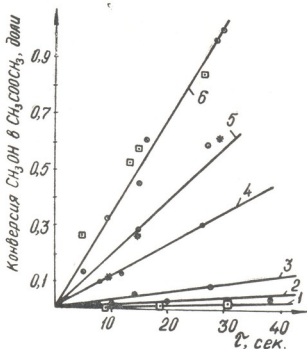


Рис. 2. Влияние $\tau_{\text{CH}_3\text{OH}}$ на конверсию CH_3OH в $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ на катализаторе 0,1% $\text{RhNaX} + 0,05\%$ Fe_2O_3 при 160° и 10% CH_3I (1), 160° и 20% CH_3I (2), 160° и 2,5% CH_3I (3), 210° и 2,5% CH_3I (4), 210° и 10% CH_3I (5), 210° и 5% CH_3I (6) и на катализаторе 0,05% $\text{RhNaX} + 0,025\%$ Fe_2O_3 при 210° и 10% CH_3I (5) и 210° и 5% CH_3I (6)

образования $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ пропорциональна парциальному давлению CH_3I . Зависимость скорости образования $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ на катализаторе

Таблица 3

Влияние объемной скорости CO на конверсию CH_3OH и скорость образования $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ (0,1% $\text{RhNaX} + 0,05\%$ Fe_2O_3 ; 210°С. $[\text{CH}_3\text{I}] = 10\%$, $\tau_{\text{CH}_3\text{OH}} = 30$ сек.)

Объемная скорость CO, час ⁻¹	Скорость потока, л/час	Конверсия CH_3OH в $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$, %	Скорость образования, моль/гRh·час	
			$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$	CH_3OCH_3
125	2,34	28,4	3,0	0,25
128	2,37	27,2	2,7	0,17
233	3,32	27,8	2,8	0,16
350	4,37	26,6	2,8	0,39
450	5,27	26,6	2,8	0,26
575	6,39	27,2	3,17	0,21

რაх с содержанием Rh 0,05 и 0,1% показана на рис. 4 и 5. В области $P_{\text{CH}_3\text{I}}$ до $1,5 \cdot 10^{-4}$ атм скорость образования $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ прямо пропорциональна парциальному давлению CH_3I .

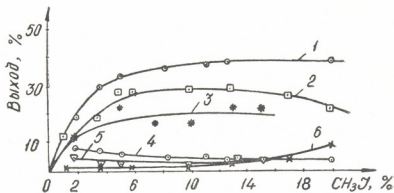


Рис. 3. Влияние количества CH_3I на выход метилацетата при 210° (1), 190° (2), 180° (3) и диметилового эфира (соответственно 4, 5, 6) на катализаторе 0,1% RhNaX + 0,05% Fe_2O_3

Таким образом, промотирование Rh-формы цеолита X окисью железа (оптимальное отношение Rh/Fe=2:1) увеличивает его активность и селективность в качестве катализатора карбонилирования

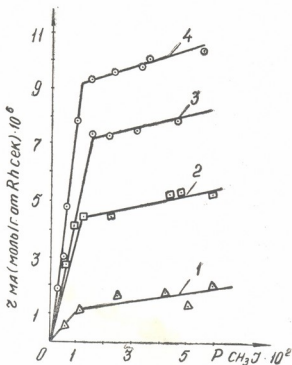
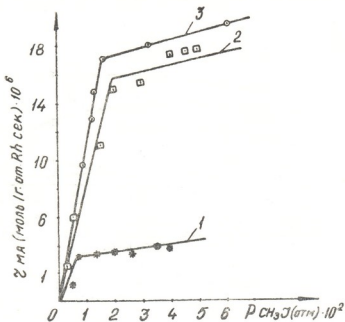


Рис. 4. Зависимость скорости образования $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ от $P_{\text{CH}_3\text{I}}$ на катализаторе 0,1% RhNaX + 0,05% Fe_2O_3 при 160° (1), 180° (2), 190° (3) и 210° (4)

მეთანოლს მეთილაცეტატში აქტიურად კონვერტირებს კატალიზატორების კომპლექსები, რომლებიც შეიცავს როდის $0,05-0,1\%$, პროტირებული Fe_2O_3 , რომლებიც კარბონილირებენ CH_3OH , რომელიც შეიცავს \approx მოლ. % CH_3I , $210^\circ C$ -ზე და ატმოსფერულ წნევაზე.



რის. 5. დამოკიდებულება CH_3COOCH_3 წარმოქმნის სიჩქარისა P_{CH_3I} -ზე კატალიზატორის $0,05\% RhNaX + 0,025\% Fe_2O_3$ 160° (1), 180° (2) და 210° (3) ტემპერატურაზე.

ატმოსფერულ წნევაზე $90-99\%$ სელექტიურობით 94% . კატალიზატორები მდიდარია წარმოქმნით. CH_3COOCH_3 წარმოქმნის სიჩქარე არ დამოკიდებულია CO და CH_3OH და დამოკიდებულია CH_3OH და CH_3I კონტაქტის დროს და CH_3I წნევაზე.

ინსტიტუტი ორგანიკული ქიმია
იმ. ნ. დ. ჯელინსკისი ან სსსრ

დამოწმებულია 11.VII.1976

ბ. ნიჟიგოლოვი, რ. ჯაფარიძე, ა. სერგეინა

Fe_2O_3 -ით კარბონილირებული როდის კომპლექსების X ცელოლიტის კატალიზატორების გამოყენება მეთანოლის კარბონილირების რეაქციაში

რეზიუმე

საწარმოო მნიშვნელობის მქონე ნახშირბადისა და მეთანოლისაგან მეთილაცეტატის სინთეზისათვის X ცელოლიტის კატალიზატორის შემუშავების მიზნით შესწავლილია როდის კომპლექსების დანამატის გავლენა $RhNaX$ კატალიზატორის აქტიურობაზე და სელექტიურობაზე.

ნაჩვენებია, რომ CH_3COOCH_3 -ის მაქსიმალური გამოსავალი ($42,5$ მოლ %) და მისი წარმოქმნის სიჩქარე ($1,7$ მოლ/გ.რჩ.სთ) მიიღება კატალიზატორზე.



რომელშიაც ფარდობა $Rh:Fe=2:1$. ამ შემთხვევაში კატალიზატორის წარმადობა იზრდება 16-ჯერ, თუმცა CH_3COOCH_3 -ის მაქსიმალური გამოსავალი შეიძინევა როდიუმის 0,1% კონცენტრაციისას. მაქსიმალური აქტივობა 0,1% Rh-ის შემცველობის როდიუმის ფორმის X ცეოლითისა, რომელიც პრომოტირებულია 0,05% Fe_2O_3 -ით, მიიღწევა მხოლოდ 210°C-ზე. მეთანოლი, რომელიც შეიცავს 5 მოლ % CH_3I , ნახშირყენით კარბონილირებას განიცდის შემდეგ კატალიზატორზე: 0,05—0,1% $RhNaX$; 0,025—0,05% Fe_2O_3 210°C-ისას ატმოსფერულ წნევაზე 90—99%-ით, სელექციურობით 94%-მდე.

მეთილაცეტატის წარმოქმნის სიჩქარე იზრდება ხაზობრივად მეთანოლის კონტაქტის დროის 5-დან 30 წამამდე, და CH_3I -ის პარციალური წნევის 0-დან $1,5 \cdot 10^{-4}$ ატმ-მდე გადიდებისას.

CH_3I -ის გარეშე მეთანოლი არ კარბონილირდება. CH_3I -ის რაოდენობის გაზრდით 5—6 მოლ %-მდე მეთილაცეტატის გამოსავალი იზრდება, შემდეგ კი პრაქტიკულად აღარ იცვლება. CO-ს მოცულობითი სიჩქარის გაზრდა 125-დან 575 სთ⁻¹-მდე გავლენას არ ახდენს CH_3OH -ის კონვერსიასა და CH_3COOCH_3 -ის წარმოქმნის სიჩქარეზე.

ამგვარად დადგენილია, რომ Fe_2O_3 -ის შეყვანა Rh — ფორმის X ცეოლითში ზრდის მის აქტივობასა და სელექციურობას CH_3OH -ის კარბონილირებით მეთილაცეტატის მიღების რეაქციაში და საშუალებას იძლევა როდიუმის რაოდენობა შევამციროთ 0,05—0,1%-მდე.

B. K. NEFEDOV, R. V. JAPARIDZE, A. K. SOROKINA

ACTIVITY OF THE RHODIUM FORM OF X ZEOLITE PROMOTED BY Fe_2O_3 USED AS A CATALYST FOR METHANOL CARBONYLATION

Summary

To produce a catalyst for industrially significant synthesis of methyl acetate from methanol and carbon monoxide—zeolite X with a small content of rhodium, the effect of iron oxide adding on the activity and selectivity of the catalyst $RhNaX$ was studied. It was shown that the maximum yield of CH_3COOCH_3 (42.3 mol% and formation rate 1,7 mole/gRh·hour) was obtained on the catalyst with the ratio $Rf:Fe=2:1$. Then the catalyst efficiency was 16 times higher. However, the maximum yield of CH_3CCOCH_3 was observed at the rhodium concentration of 0,1%. The maximum activity of Rh-form of zeolite X with the 0,1% Rh content and promoted by 0,05% Fe_2O_3 was reached only at the temperature 210°C. Methanol, containing 5mol% CH_3I , is carbonylated by CO above the catalyst 0,05—0,1% $RhNaX$; 0,025—0,05% Fe_2O_3 at the temperature of 210°C and the atmospheric pressure for 90—99% with the selectivity to 94%. The rate of methyl acetate formation is increased linearly with increasing time of the contact CH_3OH (from 5 to 30 sec) and the partial pressure CH_3I (from 0 to $1,5 \times 10^{-4}$ atm). Without CH_3I methanol is not carbonylated. With the increase of CH_3I amount to 5—6 mol% the methyl acetate yield is increased and

then practically not changed. The increase of the volume rate of CO from 125 to 575 hour⁻¹ does not affect CH₃OH conversion and the rate of CH₃COOCH₃ formation. Thus, introduction of Fe₂O₃ into Rh-form of zeolite X increases its activity and selectivity in the reaction of CH₃OH carbonilation into methyl acetate and permits to decrease rhodium content down to 0,05–0,1%.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Нефедов Б. К., Шуткина Е. М., Эйбус Я. Т. Изв. АН СССР, сер. хим. 726, 1975.
 2. Нефедов Б. К., Сергеева Н. С., Шуткина Е. М., Зуева Т. В., Эйбус Я. Т. Изв. АН СССР, сер. хим. 582, 1976.
 3. Нефедов Б. К., Джапаридзе Р. В. Изв. АН ГССР, серия хим. 2, 129 (1977).
 4. Petrovic S. L. J., Thodos G. Ind. Engng. Chem., 7, 274 (1968).
 5. Robinson K. K., Hershman A. J. H. Craddock, J. F. Roth, J. Catal., 27, 389 (1972).
-

УДК 547.918:547.914.14

Т. В. ГАБАДАДЗЕ, Г. Е. ДЕКАНОСИДЗЕ, Э. П. КЕМЕРТЕЛИДЗЕ

ИССЛЕДОВАНИЕ ТРИТЕРПЕНОВЫХ САПОНИНОВ FATSIA JAPONICA

Как указывалось в предварительном сообщении [1], культивируемое на Черноморском побережье Грузии вечнозеленое декоративное растение фатсия японская — *Fatsia japonica* (Thunb) Decne et

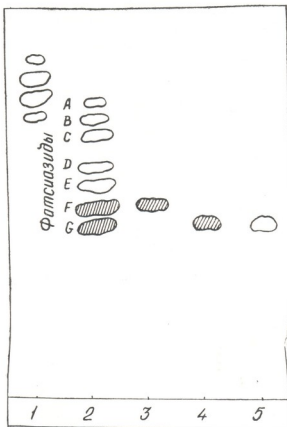


Рис. 1. Тонкослойная хроматография тритерпеновых гликозидов.

Система: хлороформ—метанол—вода (26:14:3).

1. Гликозиды из свежих листьев. 2. Гликозиды из воздушно-сухих листьев.

3. Фатсиазид F. 4. Фатсиазид G. 5. Леонтозид D

(соединения, выделенные в индивидуальном виде заштрихованы)

Planch (сем. Araliaceae) богато тритерпеновыми сапонинами. Показано, что все органы растения содержат примерно одинаковый набор тритерпеновых гликозидов в количестве от 4 до 10%.

Сравнительным исследованием установлено, что свежие листья фатсии японской содержат малополярные, а воздушно-сухие — полярные гликозиды. Этот факт согласуется с мнением [2] о протекающем после сбора сырья синтезе более сложных гликозидов.

Для изучения сапонинов исследованию были подвергнуты воздушно-сухие листья фатсии японской.

Из метанольного экстракта воздушно-сухих листьев получено до 10% очищенной суммы тритерпеновых сапонинов, в составе которых хроматографированием на тонком слое силикагеля (ТСХ) в системах с различным рН обнаружено по крайней мере 7 гликозидов тритерпенового характера, названных нами фатсиазидами А, В, С, D, E, F и G (рис. 1).

Полным кислотным гидролизом очищенной суммы сапонинов были выделены два генина, которые по данным хроматографического анализа, температуре плавления, $[\alpha]_D$ и ИК-спектрам идентифицировали с олеаноловой кислотой и хедерагенином [3], а в углеводной части суммы гликозидов методом хроматографии на бумаге (БХ) обнаружили D-глюкозу, L-арабинозу и L-рамнозу.

Методом колоночной хроматографии на силикагеле удалось выделить два наиболее полярных индивидуальных гликозида — фатсиазид F и фатсиазид G.

Фатсиазид F оказался производным олеаноловой кислоты, а фатсиазид G — хедерагенина. Углеводная часть обоих сапонинов состоит из глюкозы, арабинозы и рамнозы. Данные газожидкостной хроматографии (ГЖХ) моносахаридов в виде ацетатов альдононитрилов [4] свидетельствуют о том, что глюкоза, арабиноза и рамноза в

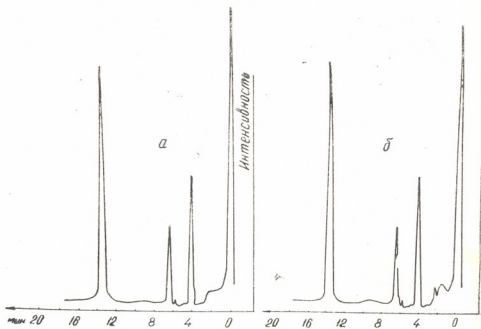


Рис. 2. Газожидкостная хроматограмма альдононитрилов фатсиазидов F и G.
1. рамноза; 2. арабиноза; 3. глюкоза

указанных гликозидах находятся в соотношении 3:1:1, т. е. фатсиазид F является пентаозидом олеаноловой кислоты, а фатсиазид G — пентаозидом хедерагенина (рис. 2).



При гидролизе предварительно обработанного диазометаном фатсиазида F и фатсиазида G получили в первом случае олеаноловую кислоту, во втором случае — хедерагенин, а не их метиловые эфиры. Это свидетельствует о наличии в гликозидах углеводной цепи, связанной с генином O-ацилгликозидной связью. Результаты щелочного расщепления пентаозидов с помощью анионита Дауэкс-1×2 (ОН-форма) подтвердили наше предположение.

Моносахариды в обоих гликозидах имеют пиранозную форму, что подтверждено отсутствием гидролиза гликозидов разбавленной щавелевой кислотой.

Следует отметить, что такой же состав агликона и сахаров как фатсиазид G имеет леонтозид D — тритерпеновый гликозид, выделенный из *Leontice evermannii* [5]. O-гликозидная часть леонтозида D является O-β-D-глюкопиранозидо (1→4) — O-α-L-арабинопиранозной, а O-ацильная часть — O-α-L-рамнопиранозидо (1→4)-O-β-D-глюкопиранозидо (1→6)-O-β — D-глюкопиранозой. При ориентировочном сравнении на ТСХ леонтозида D* и фатсиазида G обнаружено, что пятна этих гликозидов находятся на одном уровне, хотя из этого делать заключение об их идентичности пока еще нельзя. Последовательность связи моносахаридов и разница в размере окисных мостиков могла и не сказаться на хроматографическом поведении сравниваемых гликозидов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Листья фатсии японской были собраны в июле 1974 г. в Махинджаури (Аджарская АССР).

В качестве подвижной фазы на БХ и ТСХ были применены смеси:

1. Хлороформ-метанол-вода (26:14:3);
2. Хлороформ-метанол (20:1);
3. Пиридин-этилацетат-вода (2:8:1).

Гликозиды и их агликоны обнаруживали 25%-ным раствором фосфорновольфрамовой кислоты в этаноле. Сахара на бумаге обнаруживали O-толуидинсалицилатом, а при анализе методом ГЖХ — в виде ацетатов альдоонитрилов [4] на приборе «Хром-4» (пламенно-ионизационный детектор, колесики стеклянные, 2,2 м × 0,35 см, наполненные хроматоном N-AW-HMDS (0,25—0,35) С 5% ХЕ-60, программированная температура от 180 до 225°, Vпрог. = 3град/мин, газ-носитель — гелий, Н = 45 мл/мин).

Выделение гликозидной фракции. 1 кг воздушно-сухих измельченных листьев экстрагировали сначала хлороформом, затем метанолом. Из объединенного метанольного экстракта спирт отгоняли и остаток высушивали под вакуумом. Получили 260 г сухого экстракта, 160 г из них растворяли в небольшом количестве системы I и для очистки от фенольных соединений и свободных сахаров сначала подвергали распределительной хроматографии на окиси алюминия в колонке большого сечения и малой длины, а затем фильтровывали через сефадекс G-25. Получили 63 г очищенной суммы сапонинов. Таким образом, общий выход очищенной суммы сапонинов составляет 10% от воздушно-сухого сырья.

Кислотный гидролиз суммы гликозидов. 2 г гликозидов растворяли в 50 мл 15%-ной соляной кислоты и нагревали на кипящей водяной бане в течение 5 часов. Процесс гидролиза контролировали ТСХ в си-

* Обрезец леонтозида D любезно предоставила нам канд. хим наук Г. Г. Мжельская.

стеи 2. После завершения гидролиза реакционную смесь охлаждали, разбавляли водой и фильтровали, осадок на фильтре промывали нейтральной реакцией и сушили под вакуумом при 60°. Получили технической суммы сапогенинов (коричневого цвета), которые переносили на колонку с силикагелем, колонку промывали смесью хлороформ-метанол с постепенным возрастанием концентрации спирта. Получили два индивидуальных генина.

Олеаноловая кислота. Выделенный из первых фракций генин, давал одно пятно на уровне олеаноловой кислоты. Его несколько раз перекристаллизовывали из метанола с применением активированного угля. Получено вещество с т. пл. 304—306°; $[\alpha]_D^{20} + 78,2^\circ$ (с 1,2; этанол). ИК-спектр этого вещества полностью соответствовал олеаноловой кислоте [3].

Хедерагенин. Генин из последующих фракций очищали аналогично олеаноловой кислоте. В результате получили белый кристаллический порошок, весьма трудно растворимый в органических растворителях, т. пл. 326—328°; $[\alpha]_D^{20} + 82,1^\circ$ (с 1,1; пиридин). На хроматограмме имеет подвижность хедерагенина. ИК-спектр полностью совпадает с ИК-спектром хедерагенина [3].

Фильтрат кислотного гидролизата, оставшегося после отделения агликонов, нейтрализовали карбонатом свинца, выпаривали и хроматографировали на бумаге в системе 3. В углеводной части сапонинов обнаружены D-глюкоза, L-арабиноза и L-рамноза.

Получение основных полярных гликозидов суммы в индивидуальном виде. 3 г очищенной суммы сапонинов растворяли в системе 1 и переносили на колонку силикагеля сухим способом. Собирали фракции по 20 мл. Во фракциях 70—94 был получен предпоследний гликозид суммы — фатсиазид F, а во фракциях 99—107 — наиболее полярный гликозид — фатсиазид G.

Фатсиазид F — кристаллическое вещество, т. пл. 223—231° (с разл.). $[\alpha]_D^{20} - 16,1^\circ$ (с 1,07; метанол). Хорошо растворим в воде спиртах, нерастворим в хлороформе, ацетоне.

Фатсиазид G — белые ромбические кристаллы, плавящиеся при 225—233° (с разл.); $[\alpha]_D^{20} - 17,4^\circ$ (с 1,19; метанол). По растворимости аналогичен фатсиазиду F.

Кислотный гидролиз фатсиазидов F и G. 10 мг гликозида нагревали с 2 мл смеси Киллиани в течение 4—5 часов. Реакционную смесь разбавляли водой и экстрагировали хлороформом. Освободившийся генин идентифицировали с олеаноловой кислотой. Кислый водный раствор нейтрализовали анионитом ЭДЭ-10П (HCO₃-форма). БХ анализ водного раствора в системе 3 показал наличие в нем глюкозы, арабинозы и рамнозы.

Кислотный гидролиз фатсиазидов F и G, проведенный в таких же условиях, как и для фатсиазидов F и G, привел к получению хедерагенина, глюкозы, арабинозы и рамнозы.

Обработка диазометаном фатсиазидов F и G. По 30 мг гликозидов растворяли в 3 мл метанола. Метилировали эфирным раствором диазометана в обычных условиях. После гидролиза полученных продуктов 6%-ным раствором серной кислоты в течение 8 часов выделили кристаллические вещества, которые в первом случае хроматографированием в системе 2 идентифицировали как олеаноловую кислоту, а во втором случае — как хедерагенин.

Щелочной гидролиз фатсиазидов F и G. По 150 мг гликозидов в отдельности вносили в колонку, содержащую 8 г анионита Дауэкс-1×2 (100—200 меш) в OH-форме, и оставляли при комнатной температуре на 20 часов. Углеводную часть вымывали из колонки водой, после чего

продолжали элюирование 10%-ным раствором уксусной кислоты в метаноле.

При упаривании метанольно-уксусного раствора в обоих случаях выделялись кристаллические осадки. Их отделяли и подвергали ТСХ. В обоих случаях получали пятна менее полярных гликозидов.

Гидролиз фатсиазидов F и G щавелевой кислотой. По 0,02 г гликозидов нагревали в 0,25 н растворе щавелевой кислоты при 80° в продолжение 5 часов. Нейтрализованный анионитом АВ-16 (ОН-форма) гидролизат упаривали досуха. Выделяли исходные фатсиазиды F и G.

Институт фармакохимии
џм. И. Г. Кутателадзе АН ГССР

Поступило 30.IV.1976

ბ. ზაზაძემ, ზ. დეკანოსიძემ, ემ. კემერტილიძემ

FATSIA JAPONICA-ს ტრიტერპენული საპონინების გამოკვლევა

რეზიუმე

საქართველოში კულტივირებული მცენარის — იაპონური ფაცისა *Fatsia japonica*-ს (Thunb) Decne et Planch (ოჯახი Araliaceae) სხვადასხვა ორგანოებში დადასტურებულია ტრიტერპენული საპონინების შემცველობა 4-დან 10%-ის რაოდენობით.

მცენარის ნედლ ფოთლებში აღმოჩენილია ნაკლებად პოლარული გლიკოზიდები, ვიდრე ჰაერმშრალ ფოთლებში.

ჰაერმშრალი ფოთლებიდან გამოყოფილია გასუფთავებული საპონინების ჯამი. თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიის მეთოდის სხვადასხვა pH-ის მქონე სისტემების გამოყენებით ნაჩვენებია, რომ გლიკოზიდების ჯამი ძირითადად შვიდი კომპონენტისაგან შედგება, მათ ეწოდათ ფაციაზიდები A—G. ფაციაზიდების სრული მქავე ჰიდროლიზით მიღებულია ორი აგლიკონი, რომლებიც იდენტიფიცირებულია, როგორც β-ამირინის წარმომადგენლები — ოლენაროლის მქავე და ჰედერაგენინი, ხოლო გლიკოზიდების ნახშირწყლოვან ნაწილში დადასტურებულია D- გლუკოზის, L-არაბინოზის და L-რამნოზის არსებობა.

იაპონური ფაცისა ჰაერმშრალი ფოთლების საპონინების ჯამიდან გამოყოფილია ორი ძირითადი კომპონენტი — ფაციაზიდი F და ფაციაზიდი G. პირველი მათგანი ოლენაროლის მქავას, ხოლო მეორე — ჰედერაგენინის პენტაგლიკოზიდაა.

დადგენილია, რომ ორივე გლიკოზიდი აცილოზიდური ტიპისაა, სადაც მონოშაქრები წარმოდგენილია პირანოზული ფორმით.

T. V. GAZADADZE, G. E. DEKANOSIDZE, E. P. KEMERTELIDZE

STUDIES OF TRITERPADIENE SAPONINS OF FATSIA JAPONICA

Summary

The content of triterpadiene saponins (glycosides) was determined in different parts of the plant *Fatsia japonica* (Thunb) Decne et Planch (fam. Araliaceae), it is from 4 to 10%.

Less polar glycosides were found in fresh leaves of the plant in comparison with air-dry leaves.

The purified sum of saponins was separated from air-dry leaves by chromatography on a thin layer of silicagel in systems with different value of pH, it was shown that there were not less than 7 glycosides, which were called fatsiasides A-G. Two aglicones were obtained by the full hydrolysis of phatsiasides, they were identified as representatives of β -amyrin-oleanolic acid and hederagenin, while D-glucose, L-arabinose and L-ramnose were found in the carbohydrate part of glycosides.

Two main components—fatsiside F and fatsiside G were isolated from the sum of saponins of *Fatsia japonica* air-dry leaves. The first of them is pentaoside of oleanolic acid and the second is pentaoside of hederagenin.

It was established that both glycosides are of a acilloside type where monosugars are presented in the piranose form.

ЎЗБЕКЧАДА — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Габадиядзе Т. В., Деканосидзе Г. Е., Кемертелидзе Э. П. Химия природных соединений, 5, 658 (1975).
2. Абубакиров Н. К. Сб. Химия в Узбекистане. Ташкент, 114 (1965).
3. Патхуллаева М., Мжельская Л. Г., Абубакиров Н. К. Химия природных соединений. 4, 485 (1970).
4. Крохмалюк В. В., Чирва В. Я., Кинтя П. К. Изв. АН Молд. ССР, сер. биол. и хим. наук. 1, 85 (1975).
5. Мжельская Л. Г., Абубакиров Н. К. Химия природных соединений. 3, 153 (1968).

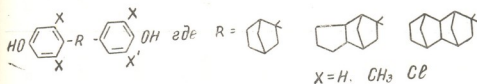
УДК 678.674.32

Г. Ш. ПАЛАВА, Н. С. ДОХТУРИШВИЛИ, Н. А. МАЙСУРАДЗЕ,
 П. Д. ЦИСКАРИШВИЛИ, В. В. КОРШАК, С. В. ВИНОГРАДОВА

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ БИСФЕНОЛОВ И ИХ ФЕНИЛПРОИЗВОДНЫХ

В работах [1—5], а также в более ранних исследованиях [6] были описаны различные эпоксидные полимеры. В данной работе изучены полимеры на основе полициклических бисфенолов норборнанового типа и их фенилпроизводных. Исследовано влияние структуры как кардовой группировки, так и замещенных в фенильных ядрах групп на свойства полимеров. Поскольку термо- и теплостойкость эпоксидных полимеров кроме структуры бисфенолов зависят и от структуры отвердителя, то с целью получения термо- и теплостойких эпоксидных полимеров в качестве отверждающих агентов в данном случае нами были использованы отвердители с циклическими звеньями в молекуле.

Для получения глицидных эфиров были использованы полициклические бисфенолы типа:



Всего были использованы 12 бисфенолов, из них 9 — впервые. На их основе были получены и исследованы глицидные эфиры. По внешнему виду они представляют собой прозрачные продукты светло-желтого цвета, хорошо растворимые в ароматических углеводородах, спиртах, кетонах и других органических растворителях.

В таблице 1 приведены характеристики полученных глицидных эфиров. Эти эфиры были отверждены отвердителями аминного и ангидридного типа. В качестве отвердителей были использованы метилтетрагидрофталевый ангидрид и 4,4'-диаминодифенилсульфон.

При отверждении ангидридом брали 0,85 моля ангидрида на 1 моль глицидного эфира. При отверждении диаминном — 10—15 весовых процентов диаминна. Введение ускорителя при использовании ангидрида (0,1 вес. часть триэаноламина на 10% весовых частей глицидного эфира) значительно ускоряет процесс отверждения и улучшает свойства полученных продуктов.

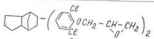
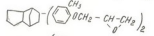
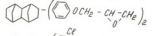
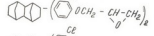
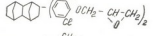
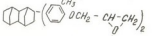
Глицидный эфир, нагретый до температуры его размягчения, помещали в полимеризационный стакан и туда же добавляли жидкий отвердитель. Смесь тщательно перемешивали до образования гомогенной массы и помещали в термощкаф. Отверждение осуществлялось при следующем температурном режиме: 120° — 2 часа, 140° — 2 часа, 160° — 2 часа, 180° — 2 часа, 200° — 10 часов. О



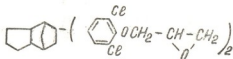
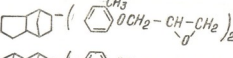
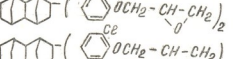
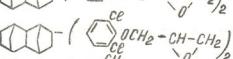
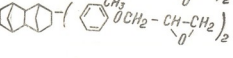
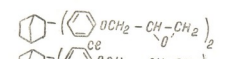
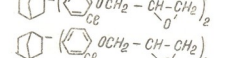
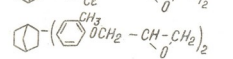
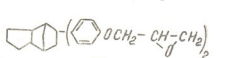
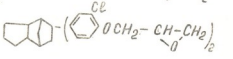
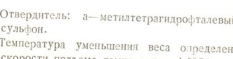

Характеристика глицеридных эфиров на основе полициклических бисфенолов норборнанового типа

Структура глицеридного эфира	Содержание ацилн. %	Содержание хлора. %	Температура размягчения, °С (по Убеллоде)	Содержание эпоксидных групп. %		Молекулярный вес	
				вычислено	найдено	теоретически	определен по эбулоскопии
1	2	3	4	5	6	7	8
	0,55	0,20	55	21,9	17,0	392	480
	0,34	14,20	45	18,6	18,1	461	420
	0,65	22,00	45	16,2	15,8	530	590
	0,35	0,11	75	20,4	17,5	420	505
	0,60	0,35	65	19,9	15,1	432	612
	0,45	13,30	40	17,1	14,9	501	650

Продолжение таблицы I

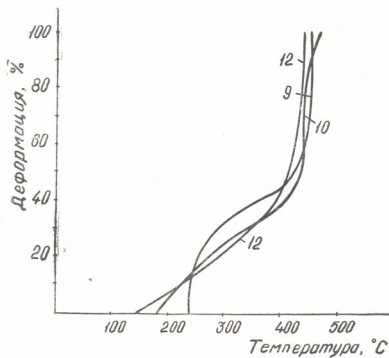
	2	3	4	5	6	7	8
	0,66	13,50	40	15,0	14,0	170	590
	0,56	0,5	63	18,6	17,4	460	472
	0,61	0,41	83	18,7	14,0	458	508
	0,55	19,3	70	16,3	11,7	527	630
	0,46	21,9	43	14,2	11,2	596	640
	0,13	0,51	75	17,9	15,3	486	530

Свойства структурированных полимеров на основе глицидных эфиров полициклических бисфенолов и их алкил- и галогензамещенных производных)

Структура глицидного эфира	Деформация на 10% (определена по термомеханической кривой)		Температура уменьшения веса на 10%, °С**)	
	А	Б	А	Б
	255	210	350	365
	225	200	300	310
	160	195	290	300
	240	195	320	335
	220	235	340	400
	175	190	300	310
	155	160	280	310
	210	225	320	320
	265	235	320	340
	210	210	290	280
	170	195	200	260
	240	220	300	315

*) Отвердитель: а—метилтетрагидрофталеый ангидрид, б—4,4'—диаминодифенилсульфон.

**) Температура уменьшения веса определена из термогравиметрической кривой при скорости подъема температуры 4,5°С/мин.



6

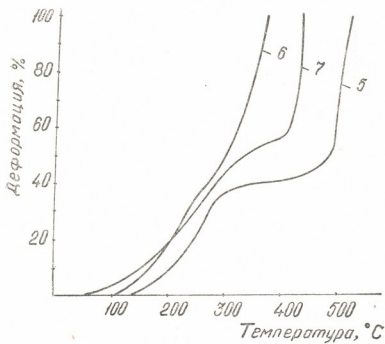
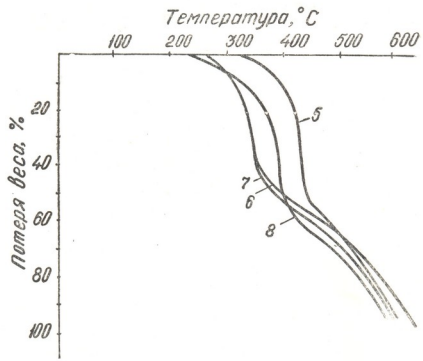


Рис. 1. Термомеханические кривые эпоксидных полимеров: а) отвердитель—диаминодифенилсульфон. б) отвердитель—метилтетрагидрофталиевый ангидрид (цифры у кривых соответствуют порядку полимеров таблицы 2)



пени отверждения судили по содержанию полимера после его реакции ацетоном. Свойства полученных полимеров представлены в таблице 2. На рис. 1—2 приведены термомеханические кривые и термограммы некоторых полимеров, приведенных в таблице 2.

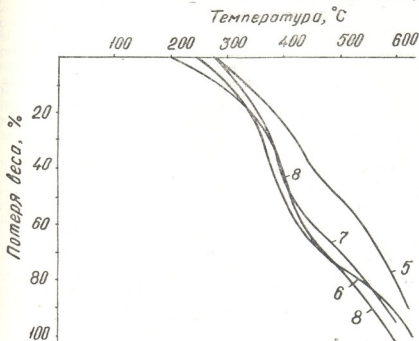
Термомеханический и термогравиметрический анализ полимеров (табл. 2) показал, что эпоксидные полимеры на основе полициклических бисфенолов характеризуются высокой термо- и теплостойкостью. Структура кардовой группировки не оказывает существенного влияния на термо- и теплостойкость отвержденных полимеров. Однако наличие заместителей в ортоположении у фенольного гидроксила в бисфеноле оказывает влияние на эти показатели. У полимеров, полученных на основе алкил- и галогензамещенных бисфенолов, они несколько снижены. Например, полимеры, отвержденные 4,4'-диаминодифенилсульфоновом, в зависимости от характера замещенной в фенольном ядре группы характеризуются различной термостойкостью. Так, если полимер на основе незамещенного полициклического бисфенола II 4,4'-(гексагидро-4,7-метилениндан-5-илиден)дифенола уменьшается в весе на 10% при 400°, то наличие в орто-положении к фенольному гидроксиду бисфенола метильной группы или атомов хлора снижает температуру уменьшения веса на 10% соответственно до 325—315°C. Для полимера на основе незамещенного бисфенола уменьшение веса на 40% наблюдается при 435°C. Полимеры же на основе метил-, хлор- и дихлорзамещенных бисфенолов уменьшаются в весе на такую же величину соответственно при 395, 360 и 350°C.



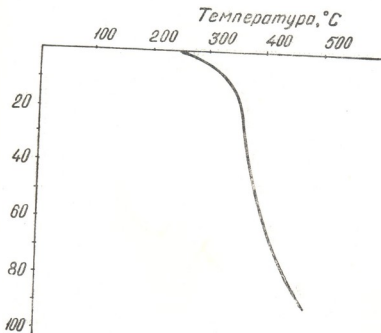
а

Рис. 2. Термогравиметрические кривые эпоксидных полимеров: а) отвердитель—диаминодифенилсульфон; б) отвердитель—метилтригидрофталевый ангидрид; в) отвердитель—малейновый ангидрид. (Цифры у кривых соответствуют порядку полимеров таблицы 2)

Термостойкость полимеров зависит и от химической природы отвердителя. Полимеры, отвержденные диаминодифенилсульфоном, характеризуются несколько большей термостойкостью по сравнению с полимерами, отвержденными метилтетрагидрофтальевым ангидридом.



6



В

Рис. 2 (продолжение)



Так, температура уменьшения в весе на 10% для полимера на основе полициклического бисфенола II, отвержденного 4,4'-диаминодифенилсульфоном, равна 425°C, в то время как для полимера, отвержденного метилтетрагидрофталевым ангидридом, она равна 340°C.

На термостойкость полимеров оказывает влияние и структура отвердителя. Так, при отверждении глицидных производных бисфенолов отвердителями ангидридного типа, в зависимости от их химической структуры, термостойкость полимеров значительно отличается. Наличие в молекуле отвердителя циклических структур заметно повышает их термостойкость сравнительно с тем случаем, когда отвердитель имеет алифатическую структуру. Так, если полимер на основе бисфенола II, отвержденный малеиновым ангидридом, уменьшается в весе на 40% при 380°C (рис. 2б), то тот же полимер, отвержденный метилтетрагидрофталевым ангидридом, уменьшается в весе на такую же величину уже при 460°C, т. е. на 80°C выше (рис. 2в). Аналогичная тенденция сохраняется и в случае других бисфенолов.

Выше 600°C все полимеры полностью разлагаются без образования коксового остатка, что вообще характерно и для других типов полимеров на основе полициклических бисфенолов норборнанового типа. Как видно из рис. 1а, б, отвержденные эпоксидные полимеры на основе полициклических бисфенолов имеют довольно высокую термостойкость по сравнению с обычными эпоксидными полимерами на основе диана и других бисфенолов. Так, температура стеклования (деформация на 5%) эпоксидного полимера, отвержденного отвердителем аминного типа, равна 235°C (рис. 1а, кривая 9), в то время как температура стеклования эпоксидных полимеров на основе диоксидифенилпропана, диоксидифенилдиметилметана, фенолфталеина и других бисфенолов, отвержденных тем же отвердителем, значительно ниже (равна соответственно 80, 103, 100 и 120°C).

Объем полициклической группировки существенного влияния на температуру стеклования не оказывает. Однако наличие замещенных в фенольном ядре бисфенолов групп влияет на температуру. Они снижают температуру стеклования полимеров. Так, если эпоксидный полимер на основе бисфенола II, отвержденный диаминодифенилсульфоном, деформируется на 10% при 235°C, то на такую же величину деформируются метил-, хлор- и дихлорзамещенные этого же бисфенола уже при 225, 190 и 160° соответственно. Аналогичная зависимость наблюдается и в случае других бисфенолов (табл. 2). Замена аминного отвердителя на ангидрид не нарушает эту зависимость (рис. 1б, табл. 2). Полимеры на основе хлорзамещенных олигомеров характеризуются негорючестью.

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

Поступило 9.II.1976

ბ. პაპავა, ბ. დოხტორიშვილი, ნ. მაისურაძე, პ. ციხაძერევილი, ვ. კორსაკი, ს. ვინობრალოვა

პოლიციკლური ბისფენოლების და მათი ფენილფარმობულების გაზაზი მიღებულ მათხინიკური პოლიმერების სინთეზი და გაყოკვევა

რეზიუმე

მიღებულია და შესწავლილია ნორბორნანის ტიპის პოლიციკლური ბისფენოლების გლიციდური ეთერები. მათ გამამყარებლად გამოყენებულია დიამინოდიფენილსულფონი და მეთილტეტრაპიდროფტალის ანჰიდრიდი. თერმომექანიკურმა და თერმოგრაჟიმეტრიულმა ანალიზმა გვიჩვენა, რომ მიღებულ პოლიმერები ხასიათდებიან მაღალი თერმო- და სითბომდგრადობით.



შესწავლილია პოლიმერის თვისებებზე როგორც კარდული ჯგუფების მქონე ფენილის ბირთვში ჩამნაცვლებლების გავლენა. კარდული ჯგუფების სტრუქტურა არ ახდენს არსებით გავლენას პოლიმერის თერმო- და სითბომდგრადობაზე. ბისფენოლში არამატულ ბირთვში ჩამნაცვლებლის არსებობა შესამჩნევად ამცირებს პოლიმერის თერმო- და სითბომდგრადობას.

პოლიმერის თვისებები დამოკიდებულია აგრეთვე გამამყარებლის სტრუქტურასა და ქიმიურ ბუნებაზე. ბისფენოლების გლიციდური წარმოებულების გამამყარებისას სხვადასხვა ქიმიური ბუნების მქონე გამამყარებლებით, მკვეთრად იცვლება პოლიმერის თვისებები. ციკლური სტრუქტურის მქონე გამამყარებლების გამოყენების შემთხვევაში შესამჩნევად იზრდება პოლიმერის სითბომდგრადობა. ქლორჩანაცვლებული ბისფენოლების საფუძველზე მიღებული პოლიმერები ხასიათდებიან უწევადობით.

G. Sh. PAPA VA, N. S. DOKHTURISHVILI, N. A. MAISURADZE,
P. D. TSISKARISHVILI, V. V. KORSHAK, S. S. VINOGRADOVA

SYNTHESIS AND STUDIES OF EPOXIDE POLYMERS ON THE BASIS OF POLYCYCLIC BISPHENOLS AND THEIR PHENYL DERIVATIVES

Summary

Glycidic esters of polycyclic bisphenols of norbornan type and their phenyl substituted derivatives were obtained and studied. They were solidified by diamino-diphenyl-sulphon and methyltetrahydrophthalic anhydride. It was shown by the data of the thermogravimetric analysis of the obtained polymers that they are characterized by high thermal- and heat stability.

The effect of the structure of both carding grouping and groups substituted in phenyl nuclei on the polymer properties was studied. The structure of the carding grouping does not appreciably influence thermal- and heat stability of the polymers, while the presence of the substituents in phenyl nuclei causes an appreciable decrease of these indices.

The properties of polymers depend on the structure of the hardener chemical nature as well. The properties of polymers were sharply changed when glycidic derivatives of bisphenols were hardened by hardeneres of different chemical structure. The presence of cyclic structures in the hardener molecule considerably increases their thermal stability. Polymers on the basis of chlorine substituted glycidic esters of polycyclic bisphenols are characterized by incombustibility.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Zedlinski Z. *Kem. Köre.* 27, 3, 273 (1967)
2. Крылова Л. В., Молотков Р. В., Гонор Э. С., Казанская В. Ф., Гвириц Э. М. *Пласт. массы*, 10, 13 (1960).
3. Vidnowski M. *Kunststoffe* 55, 8, 641 (1945)
4. Николаев А. Ф., Ван Эр-Тен Ван, Зырянова Г. А., Балаева Г. А., Лебедева Э. В., Афанасьева К. С. *Пласт. массы*, 3, 17 (1966)
5. Коршак В. В., Соловьева Л. К., Каменский И. В. *Высокомолекулярные соединения*, XIII, 1, 150 (1971).
6. Дохтуршвили Н. С., Папава Г. Ш., Цискаришвили П. Д., Соловьева Л. К., Виноградова С. В., Коршак В. В. *Синтез и свойства некоторых новых полимерных материалов*, Изд. «Мешинереба», сборник, 66, 1974.
7. Соловьева Л. К. *Кандидатская диссертация*, МХТИ им. Д. И. Менделеева, М., 1969.
17. *Серия химическая*, т. 3, № 3



ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. К. БОРЕСКОВ

ОСНОВНЫЕ ФОРМЫ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ*

Катализ является основным средством осуществления химических превращений в природе и в практической деятельности человека. Выявление закономерностей каталитического действия представляет собой одну из важнейших задач химической науки. Ее решение связано, однако, с очень большими трудностями, так как требует рассмотрения динамики химического взаимодействия и, как правило, в весьма сложных химических системах. Развитие теории катализа идет, поэтому, преимущественно по пути частных обобщений. Сформировались отдельные теоретические концепции, отражающие особенности гомогенного, гетерогенного и ферментативного катализа. Это связано с различием объектов исследования, требующих применения специфичных экспериментальных методов и теоретических подходов. Тем не менее, сущность явления во всех этих областях катализа тождественна.

В данной работе делается попытка сформулировать эту общую природу каталитического действия всех типов катализаторов.

Общие факторы, определяющие скорость химического превращения

При химических реакциях образование новых соединений, новых химических связей требует разрыва определенных старых связей в исходных соединениях. Это обстоятельство и делает необходимым преодоление по пути реакции определенного энергетического горба, то есть вызывает энергию активации химической реакции. Для многих термодинамически разрешенных реакций энергия активации настолько велика, что реакция не протекает с заметной скоростью. Вместе с тем надо отметить, что величина энергии активации в тех случаях когда ее можно оценить, значительно меньше суммы энергий разрываемых связей, то-есть при дачении по пути реакции часть энергии, требуемой для разрыва старых связей, компенсируется энергией, освобождаемой при образовании новых. Схематично это показано на рис. 1.

Степень компенсации

$$H = \frac{\sum D_i - E}{\sum D_i} \quad (1)$$

определяет реакционную способность веществ в отношении рассматриваемой реакции. Здесь E — энергия активации, $\sum D_i$ — сумма энергий разрываемых связей. Степень компенсации зависит от электронной структуры реагентов и продуктов и в меньшей мере — от изменения длин связей и валентных углов при образовании активного комплекса.

* Доклад, прочитанный на сессии научного Совета по катализу АН СССР, Тбилиси, апрель 1976 г.

Ряд исследований [1—3] был посвящен обобщению экспериментальных данных, отражающих указанные зависимости. Степень компенсации для некоторых реакций, весьма значительна. Так, для простых реакций молекул с атомом водорода или радикалами степень компенсации достигает 95 и более % (табл. 1). В случае реакций между насыщенными молекулами компенсация обычно значительно меньше, но оценить ее величину трудно из-за малой скорости реакции.

Недавно вышли обширные справочники, содержащие кинетические характеристики газо- и жидко-фазных реакций, но они, к сожалению, содержат данные, главным образом, для реакций с участием радикалов. Нам удалось собрать характеристики всего для 40 реакций между молекулами. Этого недостаточно для строгой статистической обработки, но полученное распределение степени компенсации все же представляет определенный интерес (рис. 2). Наблюдается максимум, круто спадающий влево при степени компенсации около 70%. Пунктирная кривая с максимумом около 95% отвечает радикальным реакциям. В таблице 2 приведены численные кинетические характеристики некоторых реакций между молекулами.

Не исключено, что некоторые и из этих немногочисленных реакций в действительности протекают более сложным путем или при неучтенном воздействии катализаторов.

Таким образом, взаимодействие между частицами нерадикальной природы не обеспечивает значительной компенсации энергии разрыва

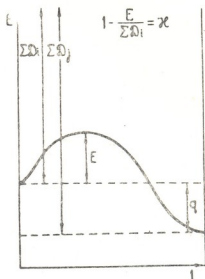


Рис. 1. Степень компенсации энергии разрыва старых связей при движении по пути реакции

Таблица 1
Расчет степени компенсации (H) для радикальных реакций

Реакция	E, ккал/моль	ΣD_1 , ккал/моль	H, %%
$H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl$	2	57	96
$H + Br_2 \rightarrow HBr + Br$	1,2	45	97
$H + D_2 \rightarrow HD + D$	6,5	105	94
$H + CH_3CHO \rightarrow H_2 + CH_3CO$	6	85	93
$H + C_2H_6 \rightarrow H_2 + C_2H_5$	9,5	98	90
$OH + CH_4 \rightarrow H_2O + CH_3$	8,5	101	92
$OH + CH_3CHO \rightarrow H_2O + CH_3CO$	4,0	85	95

старых связей, требует преодоления высокого энергетического барьера и поэтому не может осуществляться с заметной скоростью.

Высокий активационный барьер в реакциях между молекулами является следствием принципа Паули, запрещающего двум электронам находиться в одном и том же состоянии. Вследствие этого части-

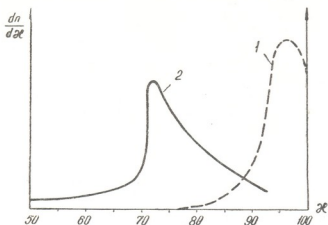


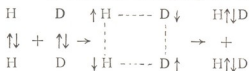
Рис. 2. Функция распределения степени компенсации. 1—реакции с участием радикалов, 2—реакции между молекулами

цы с замкнутыми электронными оболочками, в которых нижние орбитали заполнены, а свободные располагаются существенно выше, при сближении должны преодолевать значительные силы отталкивания.

Таблица 2
Расчет степени компенсации для реакций насыщенных молекул

Реакция	E, ккал/моль	ΣQ_i , ккал/моль	H, %
$H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$	40	138	71
$CH_3I + HI \rightarrow CH_4 + I_2$	33	125	74
$H_2 + C_2H_4 \rightarrow C_2H_6$	43	143	70
$C_2H_5Br \rightarrow C_2H_4 + HBr$	50	164	70
$C_2H_5Cl \rightarrow C_2H_4 + HCl$	59	183	68

Для простых систем возможны строгие расчеты. Так, для протекания реакции изотопного обмена в молекулярном водороде по схеме:



энергия активации составляет около 100 ккал/моль, в то время как обмен атома с молекулой при линейной ориентации



равен всего 5—10 ккал/моль.

Для более сложных систем невозможность строгих расчетов открыла путь качественным методам, из которых наибольший успех вы-

пал на долю работы Вудворта и Хоффмана [4, 5], сформулировавших правило сохранения орбитальной симметрии по пути реакции. Исходя из этого правила с помощью корреляционной диаграммы можно установить, с каким состоянием продукта — основным или возбужденным — коррелирует по симметрии основное состояние реактантов. В первом случае реакция относится к числу разрешенных; барьера, обусловленного симметрией, нет. Во втором случае реакция является запрещенной, то-есть ее протекание требует преодоления значительного барьера. В качестве примера на рис. 3 и 4 приведена электронная диаграм-

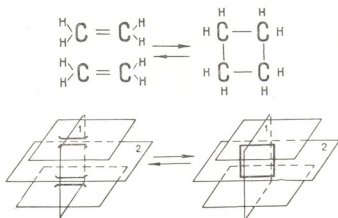


Рис. 3. Схема циклизации двух молекул этилена и плоскости симметрии

ма образования циклобутана из двух молекул этилена, заимствованная из книги Вудворта и Хоффмана [4]. Эта реакция относится к числу запрещенных, так как основное состояние реактантов коррелирует с возбужденным состоянием циклобутана. Учитываются только разры-

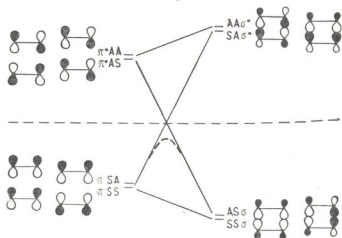


Рис. 4. Корреляционная диаграмма циклизации этилена

вающиеся и образующиеся связи. Симметрия соответствующих молекулярных орбиталей оценивается относительно плоскостей 1 и 2 рис. 3 и характеризуется буквами S (симметрична) и A (антисимметрична). Действительный путь реакции, изображенный нижней кривой, прохо-

лит высокий энергетический барьер. Расстояние между показанными слева основным и возбужденным уровнями реагентов отвечает энергии разрыва π -связи в этилене, необходимой для перехода в синхронный

Примером простых «запрещенных» реакций могут служить: изотопный обмен в двухатомных молекулах, гидрирование олефина молекулярным водородом, взаимодействие H_2 с N_2 , галоидами, все реакции, приведенные в таблице 2.

Не следует переоценивать значение самой орбитальной симметрии для реакционной способности. Правило сохранения орбитальной симметрии дает удобный и наглядный способ оценки энергетического рельефа реакционного пути, т. е. степени компенсации для синхронных превращений. Как подчеркивают авторы метода «...главное содержание принципа основано на безусловном утверждении, что химическая реакция происходит тем легче, чем в большей степени связывание сохраняется в ходе превращения». Другими словами, разрыв старых связей не должен опережать образования новых. Предлагались и другие методы оценки легкости электронных перегруппировок. Так Триндл предложил метод отображения, при котором плавность движения по пути реакции характеризуется сохранением числа узлов в молекулярных орбиталях.

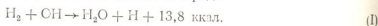
Межстадийная компенсация

Низкая степень компенсации делает затруднительным протекание очень многих реакций по синхронному механизму.

Существует, однако, еще одна возможность компенсации энергии разрыва старых связей, но не прямая в процессе движения по пути реакции, а осуществляемая путем аккумуляции энергии, выделяемой в результате реакции с использованием ее на следующих стадиях. Это хорошо известный цепной механизм. В этом случае синхронное взаимодействие заменяется стадийным, цепным, с образованием на каждой стадии частиц, аккумулирующих энергию химической реакции и реагирующих с реагентами в последующих стадиях. Роль таких частиц обычно выполняют атомы, радикалы или лабильные молекулы. Высокая скорость реакции достигается благодаря тому, что концентрация богатых химической энергией промежуточных реакционноспособных частиц может стать много больше равновесной (часто на несколько порядков) за счет свободной энергии реакции. Механизм этих цепных реакций изучен весьма подробно, в основном, благодаря исследованиям Н. Н. Семенова [6] и его школы. Интересно отметить, что на всех стадиях цепного механизма в реакции участвует лишняя по сравнению со стехиометрической частица, в чем есть некоторая аналогия с катализом. Однако в отличие от катализа на следующей стадии эта частица переходит в конечный продукт, в то время как катализатор непрерывно регенерируется.

Примером цепной реакции может служить образование воды.

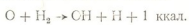
Прямое взаимодействие молекулярных водорода и кислорода требует очень высокой энергии активации. Предпочтительнее стадийный путь с участием гидроксильных и атомов водорода



Эта экзотермичная реакция протекает с энергией активации около 10 ккал/моль. При этом энергия образования воды аккумулируется в форме химической энергии атома водорода. Благодаря этому возможна последующая реакция с молекулярным кислородом, регенерирующая гидроксил:



Кроме того, образующийся по реакции II атом кислорода также приводит к образованию активных частиц:



В результате концентрация активных форм, продолжающих реакцию, возрастает, реакционная цепь «разветвляется», и протекание процесса по цепному механизму может происходить с очень большой скоростью. Малые энергии активации каждой из этих стадий связаны с компенсацией энергии разрыва старых связей за счет образования новых, но эта компенсация осуществляется не в элементарном акте, как при концертном механизме, а путем передачи энергии в химической форме в последующую стадию. В соответствии с этим цепной путь можно назвать межстадийной компенсацией.

По цепному механизму осуществляется большое число практически важных химических процессов: горение, парциальное окисление некоторых органических веществ в жидкой фазе, термический крекинг, галогенирование, радикальная полимеризация. Однако этот путь возможен лишь для ограниченного числа систем, в которых может осуществляться аккумуляция химической энергии и достаточно велик экзотермический эффект.

Катализ

В подавляющем большинстве случаев химических превращений условия, необходимые для межстадийной компенсации, не выполняются, и при малой степени компенсации при синхронном взаимодействии осуществление реакции возможно только каталитическим путем.

Катализ можно определить как увеличение скорости химической реакции в результате промежуточного химического взаимодействия реагирующих веществ с каким-либо другим веществом, называемым катализатором, которое не входит в состав продуктов реакции [7].

При катализе, благодаря промежуточному химическому взаимодействию реагентов с катализатором, становится возможным новый реакционный путь, обеспечивающий повышенную скорость реакции в определенном направлении. При этом катализатор, входя в состав активного комплекса основных стадий реакции, способствует сохранению связанности в процессе превращения, повышает степень компенсации.

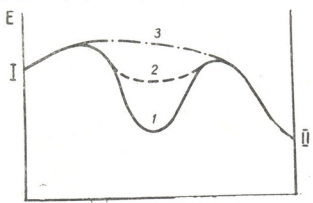


Рис. 5. Изменение энергии реакционной системы вдоль пути каталитической реакции

Промежуточное химическое взаимодействие реагентов с катализатором может протекать стадийно или слитно. В первом случае отдельные этапы каталитического процесса, а именно, взаимодействие



реактантов с катализатором, отделение от катализатора продуктов реакции и т. п., осуществляются раздельно и по окончании каждого этапа до начала следующего достигается равновесное распределение энергии в промежуточных продуктах. Энергетический рельеф реакционного пути характеризуется соответственно несколькими максимумами и минимумами (рис. 5, кривая 1). Если равновесное распределение энергии не успевает установиться до начала следующего этапа, то энергия, освобождаемая в предыдущих этапах и частично аккумулированная системой, может снижать энергию активации следующей стадии, то-есть может иметь место увеличение степеней компенсации за счет использования энергии предыдущих стадий (рис. 5, кривая 2). Эта форма межстадийной компенсации, которую мы называем межстадийной компенсацией II рода, существенно отличается от имеющей место при цепных реакциях, так как компенсация не выходит за пределы одного реакционного цикла и после завершения второй стадии реализуется равновесное распределение энергии в системе.

При слитном или синхронном протекании каталитического процесса в состав активного комплекса входят наряду с катализатором все реагирующие вещества. При этом на реакционном пути сохраняется лишь один максимум энергии (рис. 5, кривая 3) Слитный механизм можно рассматривать как предельный случай межстадийной компенсации II-го рода при сокращении промежутка времени между стадиями.

Стадийный механизм катализа

Примером стадийного катализа могут служить реакции окисления на окисных катализаторах. В Институте катализа Сибирского отделения Академии наук СССР было изучено большое число реакций окисления путем раздельного измерения скоростей стадий окисления катализатора кислородом и восстановления его окисляемым веществом в стационарных условиях и сопоставления со скоростью каталитической реакции в присутствии обоих компонентов [8].

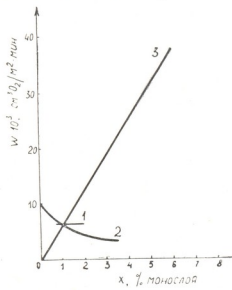


Рис. 6. Скорости каталитической реакции (1) и стадий окисления кислородом (2) и восстановления водородом (3) окисномедного катализатора

На рис. 6 приведены скорости стадий окисления кислородом и восстановления водородом окисномедного катализатора. По оси абсцисс отложено отклонение содержания кислорода на поверхности от стационарного, достигаемого при длительном проведении реакции окисления водорода при тех же концентрациях обоих компонентов в реакционной смеси. С уменьшением содержания кислорода на поверхности скорость восстановления снижается, а скорость окисления возрастает. Стационарному состоянию отвечает точка пересечения этих кривых, в которой скорости окисления и восстановления равны. Совпадение этих скоростей со скоростью независимо измеренной каталитической реакции является доказательством стадийного механизма [9].

Было установлено, что при повышенных температурах полного окисления водорода, CO, углеводородов, и многих других органических веществ, а также реакций парциального окисления олефинов, спиртов, ароматических соединений на селективных катализаторах протекают по стадийному механизму с раздельным взаимодействием реагентов с катализатором.

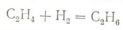
Стационарный состав поверхности окисных катализаторов при наличии избытка кислорода в реакционной смеси очень близок к равновесному, достигаемому при обработке катализатора одним кислородом. Это означает, что более трудным этапом реакции окисления является восстановление катализатора окисляемым веществом.

При понижении температуры для большинства реакций полного окисления наблюдаются отклонения, скорость каталитической реакции становится существенно больше скоростей отдельных стадий.

На рис. 7 сопоставлены скорости каталитической реакции и скорости восстановления катализатора окисляемым веществом (окись углерода) в зависимости от обратной температуры [10]. При повышенных температурах эти скорости совпадают, что свидетельствует о стадийном механизме катализа. При снижении температуры скорость восстановления продолжает уменьшаться по тому же закону, скорость же каталитической реакции, начиная с определенной температуры, уменьшается медленнее и начинает существенно превышать скорость восстановления. Мы полагаем, что это связано с неполным выравниванием распределения энергии после стадии реокисления поверхности катализатора молекулярным кислородом; образующиеся ионы кислорода не сразу занимают положение, отвечающее минимуму свободной энергии. Естественно предположить, что взаимодействие окисляемого вещества с таким кислородом протекает с меньшей энергией активации и, соответственно, с большей скоростью. Это отвечает межстадийной компенсации II-го рода, когда энергия, освобождаемая при протекании более легкой стадии, используется для облегчения более трудной.

Увеличение числа стадий уменьшает число и суммарную энергию разрываемых связей для отдельных стадий, но вследствие того, что при взаимодействии реагентов с катализатором энергия разрыва старых связей компенсируется энергией связей с катализатором, то на одной из стадий суммарная энергия разрываемых связей становится того же порядка, что и при синхронном превращении без участия катализатора.

Так, например, при гидрогенизации этилена



должна быть разорвана связь в водороде и двойная связь в этилене перейти в одинарную. Стадийное взаимодействие может осуществляться, например, по следующему пути:

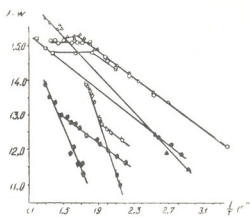


Рис. 7. Температурные зависимости скоростей катализа и стадии восстановления стационарного катализатора в реакции окисления CO на окислах металлов IV периода (○—катализ, ●—восстановление: 1 Δ—Co₃O₄; 2 ○—CuO; 3 □—Cu₂O; 4 ◇—ZnO; 5 ⊕—Fe₂O₃)

Протекание каталитических реакций по слитному механизму может быть связано с увеличением компенсации энергии разрыва старых связей благодаря снятию «запрета», вытекающего из правила сохранения орбитальной симметрии Вудворта-Хоффмана, вследствие участия катализатора в активном комплексе. За последние годы рассмотрению этой проблемы был посвящен ряд исследований, в числе которых особо следует отметить работы Манго и Шахтшнайдера [11, 12]. Для иллюстрации их подхода вернемся к рассмотрению реакции превращения двух молекул этилена в циклобутан, относящейся к числу запрещенных правилом сохранения орбитальной симметрии.

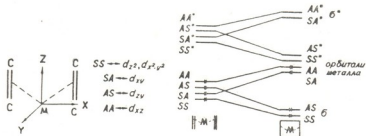


Рис. 8. Катализ реакции циклизации этилена ионом переходного металла (по Манго)

Этот запрет, как видно из рисунка 8, вытекает из того что со связывающей орбиталью в циклобутане коррелирует разрыхляющая орбиталь в системе молекул этилена. Для возможности реакции должна бы быть занята орбиталь AS реактантов, а орбиталь SA, коррелирующая с разрыхляющей орбиталью продукта, должна быть свободной. Отсюда Манго и Шахтшнайдер выводят электронные свойства гипотетического катализатора. От него требуется передача пары электронов на орбиталь AS и захват электронов с орбитали SA. Этому требованию удовлетворяют ионы переходных металлов, с частично заполненными d-орбиталями. Как следует из рис. 8, атомная орбиталь переходного металла d_{xy} имеет симметрию SA и, будучи занятой, может передать пару электронов на π^* орбиталь с той же симметрией, а орбиталь d_{xz} имеет симметрию AS и может воспринять электроны с молекулярной орбитали реагирующих молекул этилена. Наиболее легко это выполняется для ионов переходных металлов d^8 . Желательно, чтобы указанные атомные орбитали не принимали участия во внутренних связях катализатора, разрыв которых потребовал бы дополнительных затрат энергии.

Наличие лигандов, не участвующих в реакции, может приводить к относительному смещению d-уровней, взаимодействующих с молекулярными орбиталями реактантов (в рассмотренном случае d_{xy} и d_{xz}). Следствием этого может быть появление дополнительного энергетического барьера синхронного превращения. На этой основе Манго и Шахтшнайдер высказали некоторые соображения о возможности регулирования каталитического действия путем варьирования природы лигандов, изменяющих координацию иона металла и силу поля лигандов. Проверка этих возможностей затруднительная, так как поле лигандов оказывает влияние и на другие свойства катиона металла, существенные для каталитического действия (энергия ионизации, взаимодействие с реактантами и их взаимная ориентация).

За последние годы появился ряд исследований и обзоров, посвященных объяснению каталитического действия снятием запрета по симметрии для реакций циклизации и димеризации олефинов, изомеризации



и диспропорционирования [13]. Для реакций гидрогенизации слитный механизм действия катализаторов, по-видимому, менее распространен. Без катализатора синхронное присоединение молекулы водорода к двойной связи в олефинах принадлежит к числу реакций, запрещенных по симметрии [14]. Присутствие катализатора могло бы снять этот запрет благодаря облегчению перехода электронов на разрыхляющую орбиталь молекулы водорода и удалению электронов со связывающей π -орбитали этилена. Экспериментальные данные свидетельствуют, однако, что в большинстве случаев действия как твердых, так растворенных катализаторов, содержащих переходные металлы, гидрогенизация осуществляется стадийно через образования атомов водорода, последовательно присоединяемых к двойной связи, что, вероятно, связано с уменьшением суммы энергий разрываемых связей вследствие понижения молекулярности.

Наиболее полно слитный механизм исследован для реакции изотопного гомомолекулярного обмена кислорода. Как известно, на многих окисных катализаторах, подвергнутых тренировке в вакууме, гомомолекулярный обмен протекает с большой скоростью при очень низких температурах без участия атомов кислорода катализатора [15]. Можно предположить, что низкотемпературный обмен протекает через трех- или четырех атомный комплекс на катионах металла. В. Д. Сутула и А. П. Зейф [16], используя принцип сохранения орбитальной симметрии, показали, что осуществление обмена наиболее вероятно в комплексах тетраэдрического строения, расположенных вершиной к поверхности катализатора. Они могут образоваться при присоединении молекулы кислорода и ион-радикала O_2 , связанному с ионом переходного металла и расположенному перпендикулярно к поверхности (рис. 9).

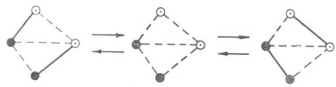


Рис. 9. Строение активного комплекса реакции гомомолекулярного обмена кислорода

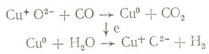
В области химических превращений концепция необходимости одновременного взаимодействия с катализатором обоих реагирующих веществ в наиболее общей форме была развита В. А. Ройтером [17]. Теоретическим обоснованием при окислительно-восстановительных реакциях служило предположение о взаимной зависимости процессов взаимодействия с катализатором обоих реагирующих веществ, например, в результате противоположных электронных переходов [18].

Примером может служить реакция окиси углерода с водяным паром. Для приближенной оценки можно предположить, что при этом превращении разрывается одна π -связь в молекуле CO и связи между водородом и кислородом в молекуле воды. Суммарная энергия разрываемых связей составляет 282 ккал, что объясняет отсутствие взаимодействия без катализатора. На окисножелезном катализаторе (Fe_3O_4) конверсия протекает стадийно: окись углерода взаимодействует с кислородом катализатора с образованием CO_2 , и катализатор реокисляется, взаимодействуя с H_2O . Этот механизм, впервые предложенный Кульковой и Темкиным [19], был подтвержден нами путем

прямого измерения скоростей стадий окисления и восстановления катализатора [20].

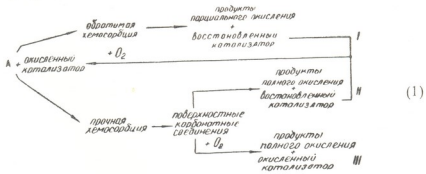
Интересно отметить, что в данном случае стадийный механизм не уменьшает молекулярность реакции, и ускорение достигается увеличением компенсации энергии разрыва старых связей. Так для более трудной стадии восстановления катализатора степень компенсации превышает 85%.

Иначе обстоит дело при превращении окиси углерода на низкотемпературных медных катализаторах. Как показали попытки измерить скорости отдельных стадий, реакция не осуществляется стадийно, а требует одновременного взаимодействия с катализатором обоих реактантов, то-есть протекает по механизму слитного взаимодействия [21]. В активном комплексе в этом случае участвуют окись углерода и гидроксилы, связанные, вероятно, с разными атомами меди, и превращение в продукты реакции сопровождается переходом электронов внутри катализатора, как показано на следующей схеме:



Здесь, так же как и при стадийном механизме, окись углерода отнимает кислород от катализатора, а вода возвращает кислород катализатору. Но эти процессы происходят одновременно, слитно, облегчаются переходом электронов через катализатор, и их совмещение приводит к значительному снижению энергетического барьера. Это пример более сложной формы каталитического воздействия при слитном механизме, когда увеличение компенсации достигается за счет совмещения отдельных элементов химического превращения через катализатор, участвующий в активном комплексе двумя или большим числом мест. При этом через катализатор происходит перемещение электронов, атомов или даже отдельных групп атомов. В приведенной схеме механизма конверсии окиси углерода через катализатор перемещаются атомы кислорода и электроны.

При этом перемещение атомов через катализатор может происходить и без их миграции по поверхности, а в результате снятия с одного места поверхности катализатора и посадки на другое при образовании и превращении активного комплекса.



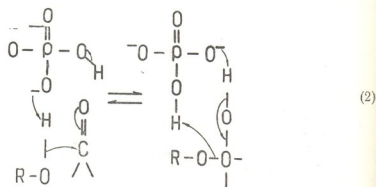
Вторым примером усложненного слитного механизма может служить полное окисление углеводородов и окиси углерода молекулярным кислородом по схеме 1. Исследование ИК-спектров позволило установить, что протекание этих реакций сопровождается образованием на поверхности окисных катализаторов карбонатных или карбоксилат-




ных групп. Разрушение этих групп с выделением CO_2 в большинстве случаев является относительно медленным процессом, определяющим скорость окисления по стадийному механизму раздельного взаимодействия. При достаточно высоких концентрациях на поверхности карбонатных групп становится возможным слитный механизм, при котором отщепление CO_2 совмещается с реокислением катализатора молекулярным кислородом [22]. Скорость разложения карбонатных комплексов, определяемая по изменению интенсивности соответствующих полос ИК-спектра и выделению углекислоты, резко возрастает, как показали В. Д. Соколовский и сотр., в присутствии в газовой фазе кислорода. И в этом случае слитность разложения карбоната и реокисления катализатора с перемещением по поверхности катализатора кислорода и электронов приводит к сглаживанию энергетического барьера и увеличению скорости реакции.

Косвенным подтверждением распространенности слитного механизма в окислительном катализе является наблюдение о пониженной атомной каталитической активности изолированных ионов некоторых переходных металлов в форме твердых растворов и инертных матрицах и при введении в состав цеолитов [23].

Усложненный слитный механизм широко распространен и в других областях катализа. Наиболее подробно он исследован для реакций кислотно-основного катализа. Так, показано, что многие реакции, например, мутаротация глюкоз, гидратация альдегидов, могут осуществляться с резко увеличенной скоростью под воздействием катализаторов полифункционального действия, сочетающих наличие кислых групп, отдающих протон, и основных, — связывающих его. На схеме 2



приведен один из простейших примеров — гидратация альдегида или присоединение спирта под воздействием фосфатного катализатора [24]. При этом механизме, получившем название «пушпульного» («тянитолкай») перемещение водорода между отдельными частями молекулы реактанта происходит путем передачи протонов через катализатор и сопровождается противоположным движением электронов. Очень важно, что одновременно, синхронность этих переходов облегчает протекание реакции, сглаживает энергетический порог благодаря компенсации энергии разрыва старых связей. Слитный механизм с сопряжением через катализатор является характерным для ферментативного катализа. Многие исследователи полагают, что именно этим обусловливается высокая удельная активность и селективность действия ферментов. Действительно, эффективность каталитически активных групп ферментов обусловлена их определенным сочетанием и сопряжением протекающих на них элементов химического превращения. Так, по мнению О. М. Полторака, активные места ферментов и реагирующие ве-



тия реакции. Во многих случаях катализатор принимает участие в продолжении реакционных цепей. В этих процессах делает возможным осуществление цепного механизма, при котором энергия превращения отдельных стадий, накапливаясь в промежуточных активных продуктах, компенсирует энергию разрыва старых связей. Межстадийная компенсация в результате реализации цепного механизма является преобладающей в гомогенном газовом катализе и значительно распространена в гомогенном катализе в жидкой фазе.

Менее ясна роль межстадийной компенсации в гетерогенном катализе. Давно известно влияние поверхности твердых тел на цепные реакции, проявляющееся как в обрыве цепей, так и в зарождении активных частиц в результате химических превращений на поверхности. Подробно исследованы гетерогенно-гомогенные реакции, при которых цепи зарождаются на поверхности, но значительная часть химической реакции протекает в прилегающем к поверхности объеме газовой или жидкой фазы [27]. Высказывались предположения, что в гетерогенном катализе твердые катализаторы аккумулируют свободную энергию химических превращения и используют ее в следующих элементарных актах превращения реагентов, что и приводит к увеличению скорости реакции и уменьшению наблюдаемой энергии активации.

В наиболее общей форме представление о цепной природе реакций гетерогенного катализа было высказано двадцать лет назад В. В. Воеводским и Н. Н. Семеновым [28]. Они связывали возможность цепной реакции на поверхности катализаторов с участием свободных валентностей, «поверхностных радикалов» твердого тела. Можно утверждать, что это представление никак не может рассматриваться в качестве основной, общей формы действия катализаторов. Действительно, высокая скорость цепных реакций достигается лишь при концентрации активных частиц, значительно превышающей равновесную. Она не может достигаться в реакционной системе в состоянии близком к равновесному, и при протекании реакций, связанных с очень малым изменением свободной энергии, например, реакций изотопного обмена. Между тем, установлено, что реакции изотопного обмена идут с большой скоростью на катализаторах, ускоряющих химические превращения тех же веществ, и кинетические зависимости, а, следовательно, и механизм большинства реакций гетерогенного катализа, не меняются при приближении к состоянию равновесия. Высокая скорость большинства реакций гетерогенного катализа не связана, поэтому, с протеканием цепного процесса при неравновесной концентрации активных промежуточных соединений. В отдельных случаях гетерогенного катализа не исключено осуществление цепного механизма, хотя экспериментальных подтверждений очень мало. В обстоятельном обзоре С. З. Рогинского [29] о роли цепей в гетерогенном катализе указывается на возможность цепного протекания некоторых реакций полимеризации и синтеза спиртов из СО и водорода.

Недавно В. В. Барелко и Ю. Б. Володин [30] на основании кинетических характеристик процесса предположили возможность разветвленно-цепной реакции окисления аммиака на поверхности платины.

Независимо от реализации цепного механизма необходимо учитывать возможность воздействия свободной энергии реакции на состояние катализатора. Об этом свидетельствуют явления так называемой «каталитической коррозии» металлов, проявляющейся в диспергировании многих металлических катализаторов, появлении термодинамически неустойчивых фаз, изменении состава и некоторых свойств твердых катализаторов в процессе протекания каталитических реакций. Возможна и локальная аккумуляция свободной энергии реакции в форме возбужденных состояний отдельных мест на поверхности или

их химических изменений. На это указывает люминесценция, наблюдающаяся при протекании некоторых реакций гетерогенного катализа, и промотирование реакцией каталитической активности. Так, после проведения на окиси никеля реакции окисления окиси углерода катализатор приобретает высокую активность в отношении реакции гомомолекулярного обмена кислорода при комнатной температуре [31]. Эти явления могут оказывать существенное влияние на каталитические свойства твердых катализаторов, но изучены еще очень мало.

При гетерогенном катализе, так же как и в других областях катализа, увеличение скорости химического превращения, в основном, обусловлено ростом степени компенсации благодаря вхождению катализатора в состав активного комплекса реакции.

Межстадийная компенсация путем реализации цепного механизма в гетерогенном катализе имеет место, по-видимому, лишь в редких случаях.

Простейший механизм увеличения степени компенсации под воздействием катализатора, предложенный Манго и Шахтшнайдером, предполагает, что характер перегруппировки связей сохраняется, но в результате взаимодействия реагентов с катализатором изменяется заполнение электронами молекулярных орбиталей, снимается запрет по симметрии, и превращение становится возможным, минуя переход на возбужденные уровни энергии. Эта интересная возможность действия катализаторов может быть применена и к реакциям на твердых катализаторах, содержащих переходные элементы, но, по-видимому, нет оснований полагать, что ее доля в гетерогенном катализе значительна.

Увеличение компенсации энергии разрыва связей в реакциях гетерогенного катализа достигается преимущественно в результате более сложного взаимодействия реагентов с катализатором, а именно, путем механизма промежуточного отдельного взаимодействия реагентов с катализатором, приводящего к расчленению реакции на ряд стадий, и механизма слитного взаимодействия реагентов с катализатором при сопряжении отдельных элементов химического превращения через катализатор.

Отличию механизмов отвечает и различие свойств катализаторов, с участием которых осуществляется химическая реакция.

При первом, стадийном механизме в случае уменьшения молекулярности реакции снижение энергии активации может быть связано с уменьшением на всех стадиях суммы энергий разрываемых связей. Но и в этом случае высокая скорость реакции может быть достигнута лишь при высокой степени компенсации. Экспериментальные данные указывают на то, что при стадийном механизме полнота компенсации обычно не достигается, и энергии активации каталитических реакций значительны. С другой стороны, благодаря малому числу частиц, образующих активный комплекс, и простоте его строения велики энтропия активации и предэкспоненциальный множитель. Для предвидения каталитической активности решающее значение имеют величины энергии связи реагентов с катализатором. Вследствие изменения состава катализатора в последовательных стадиях реакции его стационарный состав и поверхностное строение устанавливаются быстро, и удельная каталитическая активность катализаторов одинакового состава приблизительно одинакова.

Увеличение степени компенсации при втором, слитном механизме достигается отчасти противоположным путем по сравнению со стадийным механизмом; отдельные элементы химического превращения, ста-



дни сочетаются между собой, синхронизируются. Но в отличие от безкатализаторного синхронного пути, сопряжение отдельных элементов реакции осуществляется через катализатор при иной структуре и пути превращения активного комплекса.

Подобное сопряжение может быть очень эффективным в отношении повышения компенсации, во многих случаях позволяет осуществлять каталитические реакции при очень низких, близких к нулю энергиях активации. При этом, вследствие необходимости объединения в активный комплекс реагентов и катализатора с очень строгой взаимной ориентацией, энтропия активного комплекса и соответственно предэкспоненциальный множитель имеют пониженные значения. Состав катализатора в элементарных актах химического превращения при слитном механизме не меняется, стационарное состояние катализатора может, поэтому, устанавливаться очень медленно и удельная активность катализаторов может в широких пределах меняться в зависимости от условий приготовления и предварительной обработки. Катализаторы для проведения реакций по слитному механизму представляют собой более сложные системы, так как для сопряжения отдельных элементов превращения необходима определенная совокупность активных центров с возможностью электронных переходов между ними.

Упомянутое различие в значениях энергий активации и предэкспоненциальных множителей приводит к тому, что течение реакций по стадийному и слитному механизмам осуществляется преимущественно в различных температурных областях. Ориентировочно это представлено на рис. 11.

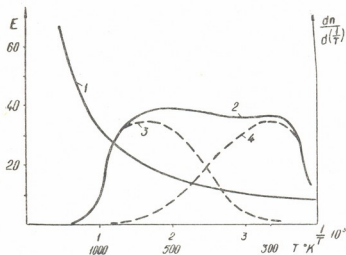


Рис. 11. Температурные области протекания каталитических реакций. 1—Максимальные значения энергии активации, при которых скорость реакции существенна при данной температуре. 2—Область преимущественного осуществления каталитических реакций

Кривая 1 представляет максимальные значения энергии активации, при которых рассматриваемый реакционный путь еще должен учитываться при данной температуре. Скорости реакции по путям с более высокими энергиями активации пренебрежимо малы. При комнатной температуре предельная энергия активации ($E_{пр}$) принята равной 10 ккал/



моль. Остальные значения $E_{пр}$ рассчитаны в предположении постоянства предэкспоненциального множителя. При slightном механизме отклонения от этого предположения приведут к еще более низким значениям $E_{пр}$. Кривая 2 характеризует интервал температур, в котором преимущественно осуществляются каталитические реакции.

Ординаты означают число процессов, идущих в единичном температурном интервале, и имеют лишь относительное значение. При высоких температурах число устойчивых химических соединений, а, следовательно, и возможных реакций невелико. Это связано с возрастанием при повышении температуры энтропийного члена в выражении свободной энергии, что делает более выгодным существование диссоциированных форм. Немногие термодинамически возможные превращения в этой температурной области протекают преимущественно некаталитическим путем. Число каталитических реакций становится заметным лишь ниже 1300°K и, быстро возрастая с понижением температуры, достигает первого максимума при $800-600^{\circ}\text{K}$.

Второй максимум появляется в области $400-300^{\circ}\text{K}$. При дальнейшем снижении температуры число каталитических реакций быстро падает, так как исключаются реакционные пути с высокой энергией активации.

Кривая 3, лежащая в области первого максимума, включает реакции, протекающие по стадийному механизму. К этой категории относится большинство процессов промышленного катализа.

Кривая 4 в области второго максимума характеризует каталитические реакции, протекающие по слитному механизму; она включает обширные области жидкофазного и ферментативного катализа.

В этой области в процессе эволюции созданы замечательные по своей активности и, особенно, селективности катализаторы для осуществления всех химических превращений, отвечающих потребностям и условиям жизни.

Технический прогресс не связан этими ограничениями, и мы уверены, что за их пределами наука о катализе, последовательно раскрывая глубокий механизм каталитических процессов, приведет нас к созданию еще более эффективных катализаторов и новых каталитических процессов получения веществ с особо ценными свойствами.

ბ. ზორბასკოვი

კატალიზური ქმედების ძირითადი ფორმები

რ ე ზ ე მ ე

იმ ქიმიური ბმების ენერგიათა კომპენსაციის წარმოდგენათა საფუძველზე, რომლებიც ირღვევიან ქიმიური გარდაქმნებისას რეაქციის პროდუქტებში ახლად წარმოქმნილი ბმების ენერგიათა ხარჯზე, ვანეითარებულია კონცეპტია სხვადასხვა ტიპის კატალიზატორების კატალიზური ქმედების ერთიანი ფორმის შესახებ.

ჩატარებულია კომპენსაციის ხასიათის ანალიზი არაკატალიზურ ქიმიურ პროცესებში და იმ კატალიზურ რეაქციებში, რომლებიც მიმდინარეობენ განცალგების ურთიერთქმედებისა და შერწყმის მექანიზმების მიხედვით.

ნაჩვენებია, რომ კატალიზატორი ხელს უწყობს ენერგიის კომპენსაციის ხარისხის მკვეთრ აღმავლობას — განცალგების ურთიერთქმედების მექანიზმში

ეს გაპირობებულია როგორც კომპენსაციის ხარისხის ამაღლების, ასევე კომპენსაციის სხვადასხვა საფეხურად დაყოფის ხარჯზე. კომპენსაციის მაქსიმალური ხარისხი მიიღწევა შერწყმის მექანიზმის შემთხვევაში — ქიმიური გარდაქმნების ცალკეული ელემენტების შეუღლების შედეგად.

G. K. BORESKOV

MAIN FORMS OF CATALYTIC ACTION

Summary

A concept is developed on a unique form of the catalytic action of catalysts of different types on the basis of the ideas on compensation of energy of bonds broken in the process of chemical transformation by energy of newly formed bonds in the reaction products. The analysis of the character of compensation in not catalytic chemical processes and in catalytic reactions taking place by mechanisms of different types (mechanism of separate interaction and joint mechanism) is made. It is shown that the presence of a catalyst promotes sharp increase of the extent of energy compensation. In the mechanism of separate interaction that is reached both because of an increase of the extent of compensation at different stages and because of division of the reaction into stages, the maximum extent of compensation is reached in the joint mechanisms because of conjugation of different elements of chemical transformation.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Сабо З. Г. Сб. Химическая кинетика и цепные реакции, изд. «Наука», М., 46, 1966.
2. Hirschfelder J. D., J. Cl. Phys 9, 645 (1941).
3. Otozai R. Sci. Papers, Osaka Univ. 20 (1951); Bull. Chem. Soc., Japan 24, 218, 257, 262, (1951).
4. Woodward R. B., Hoffmann R. Academic Press, New-York, 1969.
5. Woodward R. B., Hoffmann R. J. Am. Chem. Soc. 87, 395 (1965).
6. Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1958.
7. Боресков Г. К. Катализ, изд. «Наука», Новосибирск, 1971.
8. Боресков Г. К., Кинетика и катализ, 14, 7 (1973).
9. Мамедов Э. А., Поповский В. В., Боресков Г. К., Кинетика и катализ, 10, 852, 1969; 11, 969, 979 (1970).
10. Боресков Г. К., Маршнева В. И. ДАН СССР, 213, 112 (1973).
11. Mango F. D., Schachtschneider J. H. J. Am. Chem. Soc., 89, 2484 (1967).
12. Mango F. D., Advances in Catalysis, 20, 291 (1969).
13. Лабунская В. И., Шеболдова А. Д., Хидекель М. Л., Успехи химии, 43, 3 (1974).
14. Pearson R. G. Chem. and Engineering News, 48, 41, 66 (1970).
15. Borezkov G. K., Muzykantov V. S. Annals of New-York Academy of Sciences, 213, 137 (1973).
16. Сутила В. Д., Зейф А. П., ДАН СССР, 212, 1393 (1973).
17. Rojter V. A. Actes du II Congres Intern. de Catalyse, Paris, 1, 759, 1961.

18. Ройтер В. А., Юза В. А., Кинетика и катализ, 3, 343 (1962).
 19. Кулькова Н. В., Темкин М. И. Ж. физ. хими, 23, 695 (1949).
 20. Боресков Г. К., Юрьева Т. М., Сергеева А. С., Кинетика и катализ, 11, 1476 (1970).
 21. Юрьева Т. М., Боресков Г. К., Грувер В. Ш., Кинетика и катализ, 10, 862 (1969).
 22. Соколовский В. Д., Боресков Г. К., Давыдов А. А., Аншиц А. Г., Шекочихин Ю. М., ДАН СССР, 214, 1361 (1974).
 23. Bogeskov G. K. Catalysis. Amer. Elsevier Co, New-York, 2, 981 (1973).
 24. Дженкс В., Катализ в химии и биохимии, Изд. «Мир», М., 1974, 1972.
 25. Полторак О. М., Чухрай Е. С. Физико-химические свойства ферментативного катализа, изд. «Высшая школа», М., 1971.
 26. Полторак О. М., Вестник Московского университета, 1, 14 (1974).
 27. Гороховатский Я. Б., Корниенко Т. П., Шала В. В. Гетерогенные реакции, изд. «Техника», Киев, 1972.
 28. Семенов Н. Н., Воеводский В. В., Сб. Гетерогенный катализ в химической промышленности, Госхимиздат, М., 1955.
 29. Рогинский С. З., Сб. Химическая кинетика и цепные реакции, изд. «Наука», М., 483, 1966.
 30. Барелко В. В., Володин Ю. Е., ДАН СССР, 211, 1373 (1973); 216, 1080 (1974).
 31. Боресков Г. К., Маршневa В. И., Соколовский В. Д., ДАН СССР, 202, 371 (1972).
-



УДК 541.183

Ш. И. СИДАМОНИДЗЕ, О. Г. ДЕВДАРИАНИ

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ПРОПАНА НА СИНТЕТИЧЕСКИХ ШИРОКОПОРИСТЫХ МОРДЕНИТАХ NaM и HM

Повышенный интерес исследователей к цеолитам типа морденита обуславливается их высокой кислотоупорностью и термостойкостью. В литературе описываются две разновидности морденита: узкопористый и широкопористый. Кристаллическая структура этих цеолитов в основном идентична, отличие проявляется в поглотительной способности. Наибольшей молекулой, поглощаемой узкопористым морденитом, является этан (критический диаметр $\delta = 3,9 \text{ \AA}$), а в случае широкопористого морденита — бензол ($\delta = 5,85 \text{ \AA}$). По данным [1] причиной различной адсорбционной способности, по-видимому, может быть неодинаковое расположение катионов и присутствие в цеолите примесей аморфных веществ. Модифицирование узкопористого морденита в водородную форму значительно способствует проникновению сравнительно крупных молекул в широкие каналы, тем самым увеличивая адсорбционное пространство. По [1] в процессе декатионирования происходит удаление ионов Na^+ из широких каналов, что увеличивает их эффективный диаметр. В работах [2, 3] обсуждается вопрос диффузии молекул пропана в малые каналы.

С целью установления характера влияния вышеуказанного модифицирования на величину адсорбции и на дифференциальные теплоты адсорбции нами была изучена система пропан-морденит. Адсорбционные измерения проводились на модифицированной объемной установке, термостатирование которой осуществлялось с точностью $\pm 0,5^\circ (25^\circ)$. Дифференциальные теплоты адсорбции измерялись на микрокалориметре «Кальве». Исследовались широкопористые цеолиты типа морденита (Chemical process Division, Norton Company) NaM и HM («зеолон»). Приведенные на рисунке кривые $Q_a = f(\bar{a})$ получены в результате нескольких параллельных серий опытов. В качестве адсорбата применялся высокоочищенный пропан (марки «Хроматографически чистый»).

Адсорбционные изотермы на обоих цеолитах обратимы. Изотермы адсорбции, соответствующие водородной форме морденита (HM), во всей области давления лежат выше, чем изотермы, полученные для натриевой формы (NaM) морденита. Причиной высокой адсорбционной способности водородной формы цеолита по сравнению с натриевой формой, по-видимому, является ранее уже указанное в литературе [1] увеличение сорбционного объема, вызванное модифицированием исходного цеолита в водородную форму.

Зависимость $Q_a = f(\bar{a})$ для обоих цеолитов характеризуется довольно обширным плато; для HM цеолита плато соответствует более 70% объема сорбционного пространства, а для NaM — около 60% (рис. 1).

В литературе отмечается, что небольшое содержание катионов в цеолите типа морденита может быть причиной слабо выраженного электростатического взаимодействия при адсорбции на них веществ

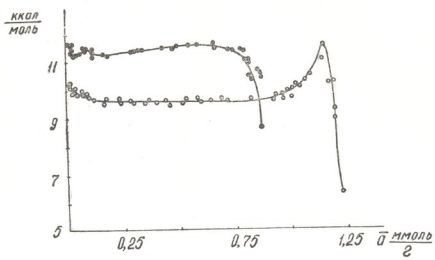


Рис. 1. Дифференциальные теплоты адсорбции пропана на синтетических морденитах NaM и HM. ○ — HM, ● — NaM

с мало выраженной неоднородностью распределения электронной плотности в молекулах (например, предельных углеводородов). Исходя из этого, можно предположить, что значения дифференциальных теплот адсорбции системы «пропан-морденит» не должны подвергаться заметному влиянию катионного модифицирования, т. е. перевод натриевой формы цеолита в водородную не должен сказываться хотя бы на качественном характере зависимости $Q_a = f(\bar{a})$. Однако, как видно из рисунка 1, кривые зависимости $Q_a = f(\bar{a})$ для образцов NaM и HM значительно различаются. Значения дифференциальных теплот адсорбции пропана на цеолите NaM на 1,5—1,8 ккал превышают величины тех же теплот для HM цеолита. Для обоих цеолитов в начале кривой, описывающей зависимость $Q_a = f(\bar{a})$, характерным является некоторое возвышение над уровнем плато, а примерно с $\bar{a} = 0,95$ кривая «выходит» на плато. Авторы статьи [4] отмеченное возвышение над уровнем плато в случае цеолитов типа фожазита объясняют присутствием в цеолите примесных поливалентных катионов.

Резкое различие в характере зависимости $Q_a = f(\bar{a})$ наблюдается при высоких заполнениях. Кривая $Q_a = f(\bar{a})$, соответствующая HM цеолиту, около $\bar{a} = 1,1$ ммоль/г начинает резко подниматься вверх, образуя пик, превышающий плато на 2 ккал. Началу полимолекулярной сорбции на внешней поверхности соответствует «крутое падение» кривой $Q_a = f(\bar{a})$.

Причиной, обуславливающей образование резко выраженного пика, по распространенному в литературе мнению является взаимодействие между молекулами адсорбата. Цеолит NaM не характеризуется таким пиком. Это позволяет считать, что заполнение адсорбционного пространства, которое имеет место в образце NaM, еще не обеспечивает условия для проявления взаимодействия между молекулами. Сосредоточенные на натриевых катионах положительные заряды и узость каналов Na-морденита способствуют созданию более рыхлой упаковки молекул, чем в H-мордените.



В этом плане представляет интерес рассмотрение энтропийной диаграммы. Из рисунка 2 видно, что до начала проявления межмолекулярного взаимодействия молекулы пропана в цеолите HM значительно слабее фиксированы, их степень заторможенности значительно меньше, чем в цеолите NaM.

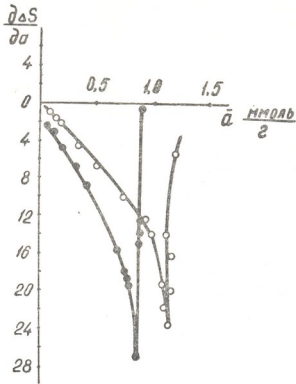


Рис. 2. Энтропийная диаграмма адсорбции пропана на синтетических морденитах NaM и HM. \circ — HM, \bullet — NaM

лярного взаимодействия молекулы пропана в цеолите HM значительно слабее фиксированы, их степень заторможенности значительно меньше, чем в цеолите NaM.

Тбилисский государственный университет Поступило 18.III.1976

შ. სიღამონიძე, ო. ღვებარიაძე

შართოფორიან სინთეზურ NaM და HM მორდენიტებზე პროპანის ადსორბციის კვლევა

რეზიუმე

„კალვეს“ ტიპის მიკროკალორიმეტრის საშუალებით გაზომილია ფართო-ფორიან სინთეზურ NaM და HM მორდენიტებზე პროპანის ადსორბციის დიფერენციალური სითბოები. მაღალი შეესებვისას HM მორდენიტის შესაბამის $Q_a = f(\bar{a})$ დამოკიდებულებას ახასიათებს ადსორბატის მოლეკულების ურთიერთქმედებით განპირობებული მკვეთრი მაქსიმუმი. ნატრიუმის კათიონების შემცველი მორდენიტისაგან ასეთ განსხვავებას ავტორები ხსნიან ცეოლიტების ამ ნიმუშების სხვადასხვა ადსორბციული უნარით.

STUDIES OF PROPANE ADSORPTION ON SYNTHETIC WIDE POROUS
MORDENITES NaM AND HM

Summary

Using microcalorimeter of the type Calvé differential heats of propane adsorption were measured on wide porous synthetic zeolites of mordenite type. The obtained results showed that substitution of sodium cations by hydrogen ions considerably increases adsorption capacity of mordenite; the differential heat of adsorption corresponding to the zeolite NaM is greater than that for the hydrogen form of the zeolite.

An assumption is made that even a small number of sodium cations available in the zeolite NaM causes the narrowness of the channels and the latter is the cause of heat adsorption increase.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита, М., изд. «Мир», 1976.
 2. Barrer R. M., Peterson D. L. Proc. R. S. A., 280, 466—485 (1965).
 3. Mayorga G., Peterson D. J. Ph. Chem., 76, 11 (1972).
 4. Дубинин М. М., Исирикян Н. А., Сахаров А. И., Серпинский В. В. Изв. АН СССР, сер. хим., 8, 1690—1698 (1968).
-

И. И. МАМЕДОВ, Г. В. ЦИЦИШВИЛИ, Т. Г. АНДРОНИКАШВИЛИ,
Р. А. ГАЛСТЯН, В. Я. ДУБОВА, В. А. ВОРОНКИНА, Д. Н. БАРНАБИШВИЛИ

РЕЗУЛЬТАТЫ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ ПРИРОДНОГО КЛИНОПТИЛОЛИТА В ПРОЦЕССЕ ГЛУБОКОЙ ОСУШКИ ХЛОРИСТОГО МЕТИЛА ПРОИЗВОДСТВА БУТИЛКАУЧУКА

Для синтеза бутилкаучука, осуществляемого сополимеризацией изобутилена с изопреном с помощью хлористого алюминия как катализатора в среде хлористого метила, требуется высокая степень чистоты продуктов. Основными ядами процесса полимеризации являются кислородсодержащие соединения (вода, спирты, эфиры и др.). После полимеризации растворитель и непрореагировавшие мономеры при полной дегазации полимера увлажняются и для дальнейшего использования в цикле должны быть тщательно осушены [1].

Часть растворителя — хлористый метил подвергается дополнительной адсорбционной осушке и поступает на приготовление катализаторного раствора. Узел осушки хлористого метила должен удовлетворять трем основным требованиям: а) глубокой осушке продукта до точки росы — 70°C ; б) отсутствию побочных реакций; в) минимальной степени поглощения осушаемых продуктов.

В настоящее время в производстве бутилкаучука для осушки хлористого метила применяются синтетические цеолиты КА-3М. Эти цеолиты являются эффективными адсорбентами, обладающими высокой поглощательной способностью в области малых парциальных давлений и концентраций воды, позволяют получать глубокую степень осушки при относительно высоких температурах [2].

Однако эти цеолиты в связи со все возрастающей потребностью различных отраслей промышленности в синтетических цеолитах являются дефицитным и дорогостоящим материалом.

В последнее время в сферу промышленного производства широко внедряются природные цеолиты, как более дешевые и доступные.

Целесообразность использования природных цеолитов подтверждается экономическими расчетами [3].

В связи с этим представляет интерес исследование возможности замены дорогостоящего дефицитного синтетического цеолита КА-3М природными сорбентами.

Одним из наиболее перспективных природных сорбентов является клиноптилолит, значительные месторождения которого обнаружены в СССР и других странах [3].

Нами изучена возможность применения клиноптилолита месторождения Дзегви ГССР в производстве бутилкаучука для осушки хлористого метила, используемого как для приготовления катализаторного раствора, так и в качестве растворителя, а также исследована степень изменения физико-химических и адсорбционных свойств клиноптилолита в процессе промышленной эксплуатации.

Жидкофазная осушка хлористого метила осуществлялась в адсорбере (h—3 м, d — 1 м), куда загружался природный клиноптилолит (фракция 2—4 мм) в количестве 2 т. Адсорбер работал под давлением 8—9 ата, при температуре 20—25°C; объемная скорость потока составляла 0,8—1,0 час⁻¹. Осушке подвергался хлористый метил с содержанием влаги 0,0035—0,006 вес. %.

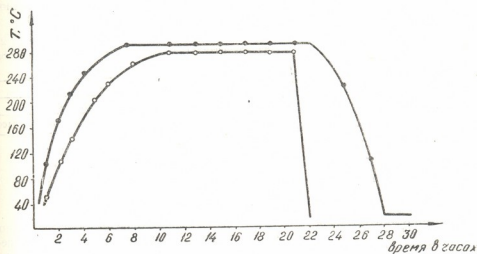


Рис. 1. Изменение температуры слоя клиноптилолита Дзегви в процессе его подогрева, регенерации и охлаждения (выход на рабочий режим)

- — температура слоя на выходе из адсорбера.
● — температура слоя на входе в адсорбер

Перед включением в цикл работы адсорбер подвергался дегитротации. Регенерация клиноптилолита осуществлялась горячим воздухом (270—350°C), подаваемым противотоком рабочему потоку со скоростью 1000—1200 час⁻¹. Температура регенерации 240—300°C выдерживалась в течение 8—10 часов. Охлаждение слоя клиноптилолита после регенерации производилось сухим (точка росы — 50°C) азотом, подаваемым противотоком регенерирующему потоку. Слой клиноптилолита охлаждался до температуры 5—15°C и выдерживался при этой температуре 3—4 часа.

Таблица 1

Основные показатели процесса адсорбционной осушки хлористого метила

Влажность продукта, вес. %						Время, час	Количество осушенного продукта, п	Количество поглощенной влаги, кг	Влажность, вес. %
до осушки			после осушки						
миним.	макс.	сред.	миним.	макс.	сред.				
0,003	0,007	0,0052	0,0007	0,002	0,0012	800	1760	63,4	3,2
0,003	0,0068	0,0058	0,0008	0,002	0,0012	740	1700	68,0	3,4
0,003	0,006	0,0048	0,0008	0,002	0,0013	720	1730	55,8	2,8
0,003	0,0064	0,005	0,0008	0,002	0,0014	700	1680	57,2	2,8

На рис. 1 приведены кривые, характеризующие режим подогрева, регенерации и охлаждения клиноптилолита.

В таблице 1 приведены данные по содержанию влаги до и после осушки, количество часов работы адсорбера за один цикл и количество поглощенной за этот период влаги. Содержание влаги определялось реактивом Фишера.

Как видно из данных таблицы, глубина осушки клиноптилолита месторождения Дзегви составляет $0,7-1,0 \cdot 10^{-3}$ вес. %. Динамическая активность до проскоковой концентрации $0,002$ вес. % при исходном влагосодержании $0,003-0,006$ вес. %, составляет — $3,0-3,5$ г/100 г.

Таблица 2
Изменение гравиметрического состава клиноптилолита в процессе осушки хлористого метила (4000 часов)

Размер зерен, мм	Фракционный состав клиноптилолита	
	Количество фракций, вес %	
	свежего клиноптилолита	отработавшего 4000 часов
5÷3,5	21,3	10,2
3,5÷2,6	21,0	17,2
2,6÷1,6	40,0	42,1
1,6÷0,6	17,4	29,5
0,67	0,3	1,0

Причем, эти показатели остаются на одном уровне в процессе многоциклового работы. Строки 1—2 таблицы 1 характеризуют первый период эксплуатации клиноптилолита в производственных условиях; пункты 3, 4 — те же показатели после 2-х лет эксплуатации.

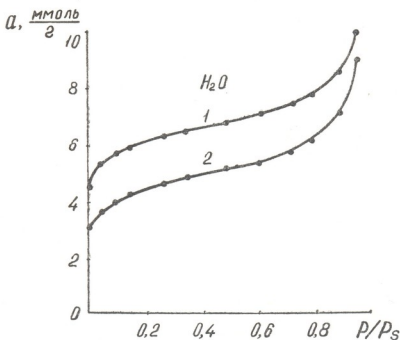


Рис. 2. Изотермы адсорбции паров на природном клиноптилолите Дзегви
1—свежий клиноптилолит, 2—отработавший 4000 часов

После 4000 часов работы в производственных условиях отобрана проба клиноптилолита для исследования степени изменения адсорбционных и механических свойств.

В таблице 2 представлен гравиметрический состав свежезагруженного и отработавшего 4000 часов в производственных условиях клиноптилолита.

Как видно из таблицы, в процессе многоциклового работы гравиметрический состав клиноптилолита изменяется незначительно.

Исследовалась адсорбция паров воды на отобранной пробе клиноптилолита при 20°C на высоковакуумной весовой установке. Дегидратация проводилась в условиях вакуума при температуре 350°C до достижения остаточного давления $1 \cdot 10^{-6}$ мм. рт. ст. и постоянного веса. На рис. 2 представлены результаты исследования в виде изотерм адсорбции.

Сравнение данных по адсорбции паров воды свежего и отработавшего 4000 часов клиноптилолита показало, что в результате продолжительной эксплуатации адсорбционная способность клиноптилолита снизилась на 25% (при $P/P_s=0,4$) от 6,60 до 4,95 ммоль/г.

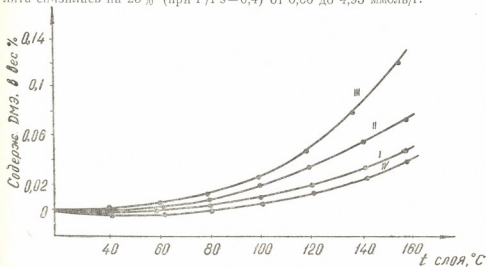


Рис. 3. Зависимость гидролизующей активности клиноптилолита Дзегви от температуры слоя и времени контакта. I, II, III—свежего клиноптилолита при τ соответственно: 60, 80, 120 сек. IV—клиноптилолита, отработавшего 4000 часов в производственных условиях при $\tau=120$ сек

Исследована степень гидролиза хлористого метила на клиноптилолите в зависимости от времени контакта и температуры слоя. Результаты показали, что в условиях осушки гидролиз хлористого метила не протекает. При осушке в газовой фазе только при температуре 100°C начинает протекать реакция гидролиза хлористого метила с образованием следовых количеств диметилового эфира. В процессе многоциклового работы гидролизующая активность клиноптилолита значительно снижается. На рис. 3 приведены кривые, характеризующие гидролизующую активность клиноптилолита.

Как видно из рисунка 3 (кривая IV), в процессе 4000 часов работы гидролизующая активность клиноптилолита снизилась от 0,12 до 0,01 вес. %.

Из вышесказанного следует, что клиноптилолит месторождения Дзегви ГССР может быть использован для осушки хлористого метила в производстве бутилкаучука. Он не поглощает осушаемого продукта



и в условиях эксперимента не катализирует побочные реакции этого метила.

Глубина осушки составляет 0,7--1,0 10^{-3} вес.%, влагоемкость (при влагосодержании исходного продукта 0,003--0,006 вес.%) равна 3--3,5 вес.%.
 ქლორი-
 ვარცხნული
 გენერირდება

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

Поступило 28.VI.1976

ი. მამედოვი, გ. ტიტისვილი, თ. ანდრონიკაშვილი, რ. გალსტიანი, ვ. დუბოვა, ვ. ვორონკინა, ჯ. ბარნაბიშვილი

ბუნებრივი კლინოპტილოლითის საწარმოო გამოყენების შედეგები ქლოროვანი მეთილის დროშად გასუფთავების პროცესში ბუთილკაუჩუკის წარმოებაში

რეზიუმე

ჩატარებულია საქართველოს სსრ ძეგვის საბადოს კლინოპტილოლითის გამოყენების ცდები ბუთილკაუჩუკის წარმოებაში ქლოროვანი მეთილის გასუფთავების მიზნით. ეს უკანასკნელი გამოიყენება კატალიზატორული ხსნარის მისაღებად და გამხსნელად.

გასაწობი ქლოროვანი მეთილი, შეიცავდა სინესტეს 0,0035--0,006% (წონ.). გასრობა ხორციელდებოდა თხევად ფაზაში, აღსორბერში, რომელშიც ჩატვირთული იყო ორი ტონა კლინოპტილოლითი. აღსორბერის მუშაობის პირობები: წნევა—8-9 ატმ, ტემპერატურა 20-25°, ნაკადის მოცულობითი სიჩქარე—0,8-0,1 საათ⁻¹. კლინოპტილოლითის ნაწილაკების ზომა—2-4 მმ.

კლინოპტილოლითის რეგენერაცია ხდებოდა მშრალი ჰაერით (270--350°), რომელიც მიმართული იყო მუშა ნაკადის საწინააღმდეგოდ, სიჩქარით 1000--1200 საათ⁻¹. რეგენერაციის ხანგრძლივობა—8-10 საათი. გასრობის სიღრმე 0,7--1,0 $\cdot 10^{-3}$ წონით %. აღსორბერის 4000 საათის ექსპლუატაციის შემდეგ კლინოპტილოლითის აღსორბციული უნარიანობა წყლის ორთქლის მიმართ შემცირდა 25%-ით, ხოლო ჰიდროლიზური აქტივობა 0,12--0,01%-ით (წონ.).

I. I. MAMEDOV, G. V. TSITSISHVILI, T. G. ANDRONIKASHVILI, R. A. GALSTYAN, V. Ya. DUBOVA, B. A. VORONKINA, D. N. BARNABISHVILI

SOME RESULTS OF THE INDUSTRIAL USE OF NATURAL CLINOPTILOLITE IN THE PROCESS OF DEEP DRYING OF METHYL CHLORIDE IN THE PRODUCTION OF BUTYL RUBBER

Summary

A possibility of the use of clinoptilolite from the Dzegvi deposit in the Georgian SSR in the production of butyl rubber for drying methyl chloride, used both as a catalyst solution and as a solvent, was studied.

Methyl chloride with the moisture content equal 0,0035--0,006wt% was dried. Drying took place in the liquid phase in the adsorbent loaded by two tons of clinoptilolite with grains 2--4mm.

The adsorber worked at the pressure of 8—9 atm., temperature 20—25°C, the volume rate of the flow was 0,8—1,0 hour⁻¹.

The regeneration of clinoptilolite was achieved by hot air (270—350°C) supplied in a counterflow with the rate 1000—1200 hour⁻¹. The duration of the regeneration was 8—10 hours.

The drying depth was 0,7—1,0·10⁻³wt%.

After 4000hour operation of the adsorber the adsorption ability of clinoptilolite over water vapours was decreased for 25%, while hydrolysis activity was changed from 0,12 to 0,01wt%.

ՆՈՒՆԱԳԵՑՆԵՐ — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Шербакова Н. Н., Мартынова Е. Г., Синтез бутилкаучука, ЦНИИНефтехим, М., 125, 1967.
 2. Кравцова Э. А., Кельцев Н. В., Талисман Л. В., Шумяцкий Ю. И., Адсорбенты, их получение, свойства и применение. Изд. «Наука», Ленинград, 209, 1971.
 3. Челищев Н. Ф., Беренштейн Б. Г. Клиноптилолит. Серия IV, М., ВИЭМС, 5, 1974.
-



ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 621.892.8

Д. С. ИОСЕБИДЗЕ, Л. Ч. ЛОМИДZE, Л. Д. МЕЛИКАДZE,
В. Н. АНДРЕИЧЕНКО, Д. Н. КАНКАДZE

ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ТРАНСМИССИОННЫХ МАСЕЛ, СОДЕРЖАЩИХ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫЙ УГЛЕРОД

Ранее показано, что опытные суспензионные трансмиссионные масла, содержащие высокодисперсный углерод, полученный карбонизацией бензола, по результатам лабораторных испытаний обладают высокими противозносными, противозадирными, противопиттинговыми и антифрикционными свойствами [1—4].

Подобными высокими трибомеханическими свойствами, согласно нашим исследованиям, обладают суспензионные трансмиссионные масла, в которых вместо вышеуказанного углерода содержится высокодисперсный углерод, получаемый карбонизацией газообразных углеводородов.

Однако, как известно, определение эксплуатационных свойств масел и выявление их эффективности могут быть осуществлены лишь на основе длительных эксплуатационных испытаний [5].

В данной работе приводятся результаты исследования работоспособности опытных трансмиссионных масел, содержащих высокодисперсный углерод, полученный указанными двумя способами (в дальнейшем условно называемых соответственно опытными маслами А и Б). В эксплуатационных условиях, кроме того, были изучены вопросы влияния этих масел на механические потери в трансмиссии, расход топлива автомобилем и периодичность замены масла в агрегатах трансмиссии.

Опытные масла А и Б подверглись сравнительным эксплуатационным испытаниям в коробках перемены передач (КПП) и редукторах заднего моста (РЗМ) автомобиля КАЗ-608. Как известно, первую ступень РЗМ указанного автомобиля составляют спирально-конические, а вторую — цилиндрические шестерни.

Испытания проводились с августа 1974 г. по декабрь 1975 г. в АТП 03163 г. Днепропетровска.

Опытное масло А испытывалось в восьми КПП и восьми РЗМ, а опытное масло Б — в одной КПП и шести РЗМ автомобиля КАЗ-608.

Для сопоставления вместе с указанными маслами испытывались товарные трансмиссионные масла ТАп-15В (МРТУ 38 101176-74) и ТАД-17и (ТУ 38 101306-72). Первое товарное масло испытывалось в пяти КПП и пяти РЗМ, а второе удалось испытать лишь в одном РЗМ.

Необходимость сопоставления указанных масел обусловлена тем, что масло ТАп-15В рекомендовано для смазки КПП и РЗМ автомобиля КАЗ-608 согласно инструкции [6], а масло ТАД-17и признано самым совершенным среди производимых в СССР трансмиссионных масел [7].

Средний пробег за время этих испытаний составил: для опытного масла А: по КПП — 63995 км, по РЗМ — 64358 км; для опытного



масла Б: по КПП — 35879 км, по РЗМ — 31200 км; для товарного масла ТАп-15В: по КПП — 63080 км, по РЗМ — 62124 км; а для товарного масла ТАД-17и по РЗМ — 54647 км.

Во время испытаний автомобили работали в обычных эксплуатационных условиях на перевозке металла, пищевых продуктов, строительного груза по городским и загородным дорогам, преимущественно II категории.

В период испытаний масел температура воздуха изменялась от +27°C (в июле) до -2°C (в январе).

С учетом существующих инструкций [6—9] во время эксплуатационных испытаний замену масел в трансмиссионных агрегатах производили через каждые 30000 км пробега автомобилей. При этом промежуточные пробы масел отбирались из агрегатов трансмиссий для анализа в конце первого дня работы, после пробега каждых следующих 5000 км, а конечные пробы — после пробега 30000 км.

Отбор проб отработавших масел, долив свежих масел в КПП и РЗМ автомобилей, наблюдение за работой этих агрегатов и их осмотр осуществлялись представителями АТП 03163 г. Днепропетровска и Грузинского политехнического института им. В. И. Ленина. Результаты осмотров фиксировались в соответствующих актах.

Оценку эксплуатационной работоспособности испытуемых масел проводили по содержанию железа в отработанных маслах, состоянию деталей КПП и РЗМ после эксплуатационных испытаний и изменению противозадирных свойств масел за время испытаний.

Влияние масел на механические потери в трансмиссии и на расход топлива автомобилем оценивали соответственно путем определения «потерь на прокручивание трансмиссии» и «расходом бензина на 100 км».

Средние данные по результатам анализа проб отработанных масел на содержание железа представлены в таблице 1.

Данные таблицы показывают, что содержание железа — продукта износа деталей КПП и РЗМ в маслах непрерывно возрастает в зависимости от пробега автомобиля. Причем накопление железа в масле в начальный период работы агрегатов на свежих маслах носит более интенсивный характер, чем в дальнейший период. Так, например, для масла ТАп-15В при пробеге автомобилем от 0 до 10000 км и от 10000 до 20000 км содержание железа в масле соответственно возрастает на 0,15% и 0,09%*.

Вместе с тем можно заметить, что темп износа рабочих деталей у редукторов задних мостов выше, чем у коробок перемены передач.

Как видно из таблицы, содержание железа в маслах, работающих в КПП и РЗМ автомобиля КАЗ-608, после пробега 30000 км составляет соответственно: для масла ТАп-15В — 0,218% и 0,341%, для опытного масла А — 0,153% и 0,232%, а для опытного масла Б — 0,166% и 0,248%.

Поскольку основным и определяющим моментом в процессе накопления железа в отработанном масле «является износ зубьев шестеренчатых передач, то, следовательно, по содержанию железа, динамике и темпу накопления его в масле можно судить о сравнительных противозадирных свойствах испытываемых масел» ([9], стр. 231).

* Анализ на содержание железа в отработанных в КПП и РЗМ автомобилями КАЗ-608 маслах проводился К. Г. Годердзишвили и Ш. Ш. Барабадзе.

Среднее содержание железа в отработанных маслах

Масла	Пробег автомобиля, км	Содержание железа в масле, %	
По коробкам перемены передач			
Опытное масло А	0	0,021	
	105	0,035	
	5000	0,062	
	10000	0,088	
	15000	0,107	
	20000	0,126	
	25000	0,140	
Опытное масло Б	30000	0,153	
	0	0,017	
	120	0,033	
	5000	0,040	
	10000	0,093	
	15000	0,118	
	20000	0,135	
Трансмиссионное автомобильное ТАп—15 В	25000	0,154	
	30000	0,166	
	0	0,003	
	115	0,040	
	5000	0,081	
	10000	0,117	
	15000	0,145	
Трансмиссионное автомобильное ТАп—15 В	20000	0,173	
	25000	0,196	
	30000	0,218	
	По редукторам заднего моста		
	Опытное масло А	0	0,021
		105	0,042
		5000	0,080
10000		0,126	
15000		0,156	
20000		0,184	
25000		0,211	
Опытное масло Б	30000	0,232	
	0	0,017	
	120	0,040	
	5000	0,087	
	10000	0,130	
	15000	0,161	
	20000	0,192	
Трансмиссионное автомобильное ТАп—15В	25000	0,217	
	30000	0,248	
	0	0,003	
	115	0,049	
	5000	0,106	
	10000	0,162	
	15000	0,207	
Трансмиссионное автомобильное ТАД—17и	20000	0,256	
	25000	0,297	
	30000	0,341	
	0	0,012	
	110	0,043	
	5000	0,090	
	10000	0,142	
Трансмиссионное автомобильное ТАД—17и	15000	0,183	
	20000	0,211	
	25000	0,226	
	30000	0,268	



Учитывая это и данные таблицы, можно заключить, что опытное масло А по противозносным свойствам незначительно превосходит опытное масло Б, а обоем уступает товарное масло ТАп-15В.

Что же касается противозносных свойств товарного масла ТАД-17и, то по результатам работы в одном редукторе автомобиля КАЗ-608 оно, по-видимому, занимает промежуточное положение между ТАп-15В и опытными маслами А и Б.

Таким образом, по результатам эксплуатационных испытаний опытные масла А и Б обеспечивают износ КПП соответственно на 30% и 24% меньше и износ РЗМ соответственно на 32% и 27% меньше, чем товарное масло ТАп-15В.

Качественная оценка таких эксплуатационных свойств испытываемых масел, как противозадирные и антикоррозийные свойства, стабильность против образования осадков и отложений, вспенивания и др., проводилась по результатам осмотра состояния КППи РЗМ автомобилей. При осмотрах указанные агрегаты снимались с автомобилей и проверялись на наличие пены, состояние поверхностей деталей. Осмотр предварительно промытых и протертых деталей производился с помощью лупы.

При указанных осмотрах было установлено:

По опытному маслу А

а) Общее состояние всех коробок перемены передач было удовлетворительным, а состояние поверхностей зубьев шестерен, подшипников и валиков — хорошим (поверхности трения гладкие, были хорошо приработаны и отполированы). Наличие следов коррозии, отложений, осадков, пены на поверхностях деталей и на стенках картера, разедания сальников, прокладок, подтекания масла через уплотнения, а также расслаивания масла не было обнаружено;

б) общее состояние всех редукторов заднего моста, состояние поверхностей зубьев шестерен подшипников было хорошим (поверхности трения гладкие, хорошо приработаны и отполированы, не имели следов интенсивного износа, задира и питтинга). Следов отложений, осадков и пены на поверхностях деталей и на стенках картера, разедания сальников и прокладок, а также расслаивания масла не было обнаружено.

Из всех восьми РЗМ после пробега свыше 60000 км только ведущие цилиндрические шестерни трех из них на одном-двух зубьях имели незначительный питтинг (в среднем длиной 2—3 мм и шириной 0,5—1 мм)

В четвертом редукторе пять зубьев ведущей цилиндрической шестерни к началу испытаний имели незначительный питтинг (в среднем длиной 5—7 мм и шириной 1—1,5 мм). После пробега автомобилем около 25000 км увеличение размеров питтинга не было обнаружено, а после пробега еще около 55000 км размеры питтинга на указанных пяти зубьях увеличились в среднем в длину до 10—12 мм и в ширину до 2—2,5 мм, а на других двух зубьях появились незначительные следы питтинга.

В этом редукторе при пробеге 80253 км повреждения были обнаружены также на рабочих поверхностях трех зубьев ведущей конической шестерни и двух зубьев ведомой конической шестерни. Из-за малых размеров этих повреждений было трудно установить их характер и причину возникновения.

На поверхностях контакта зубьев ведущих цилиндрических шестерен двух редукторов были обнаружены незначительные светлоко-



ричевые узкие пятна (длиной около 10—15 мм) неизвестного происхождения.

По опытному маслу Б

а) Общее состояние испытанной одной КПП и состояние рабочих поверхностей и деталей было таким же, как для опытного масла А;

б) общее состояние всех РЗМ и состояние рабочих поверхностей и деталей было таким же, как для опытного масла А.

Питтинг был обнаружен только в одном редукторе. Однако, зуб ведущей цилиндрической шестерни этого редуктора еще к началу испытаний имел питтинг в среднем длиной 2,5 мм и шириной 1,0 мм. После пробега автомобиля 26520 км было замечено увеличение размеров питтинга в среднем в длину до 4 мм в ширину до 1,5 мм.

По товарному маслу ТАп-15В

а) Общее состояние всех КПП и состояние рабочих поверхностей их деталей было таким же, как для первого опытного масла, лишь с той разницей, что в случае товарного масла на стенках картера были замечены следы пены, а в местах между зубьями шестерен — плотные трудноудаляемые отложения коричнево-черноватого цвета, неизвестного происхождения;

б) Общее состояние всех РЗМ было не совсем удовлетворительным. При одинаковых пробегах в условиях эксплуатации шестерни в редукторах с товарным маслом имели повреждения значительно большие, чем в редукторах с опытным маслом. Контактные поверхности зубьев ведущих конических шестерен имели следы интенсивного износа, незначительных задиров и местных температурных перенапряжений. На головках зубьев имелись острые заусеницы.

Ведущие цилиндрические шестерни примерно на 5—7 зубьях имели значительный питтинг.

На рабочих поверхностях трех зубьев ведущей конической шестерни одного РЗМ после пробега 55824 км был обнаружен питтинг в среднем длиной 3—4 мм и шириной 1—1,5 мм. 4 зуба ведущей цилиндрической шестерни также имели питтинг размерами в длину 18—22 мм и в ширину 2—4,5 мм.

В другом редукторе после пробега 54330 км питтинг обнаружен на 14 зубьях ведущей цилиндрической шестерни. Размеры питтинга на этих зубьях составляли в длину от 2—4 до 30—33 мм, а в ширину от 1—1,5 до 3—3,5 мм, причем питтинг максимальных размеров имели 5 зубьев.

В третьем редукторе после пробега 57296 км питтинг имели 9 зубьев ведущей цилиндрической шестерни. На поверхностях трения этих зубьев длина и ширина питтинговых повреждений соответственно составляли 10—30 мм и 1—5 мм.

Ведомые конические и цилиндрические шестерни не имели заметных повреждений. В местах между зубьями шестерен (особенно конических) были обнаружены плотные трудноудаляемые отложения коричнево-черного цвета, а на стенках картера — следы пены. На поверхностях контакта зубьев шестерен замечены светлокоричневые пятна различной формы неизвестного происхождения.

По товарному маслу ТАД-17и

Общее состояние испытанного одного редуктора заднего моста было не совсем удовлетворительным. Состояние рабочих поверхностей

ведущих конической и цилиндрической шестерен было неудовлетворительным.

Поверхность трения ведущей конической шестерни была не совсем гладкой, имела следы интенсивного износа и задиоров близ головок зубьев. На головках зубьев имелись острые заусеницы. На трех зубьях был обнаружен питтинг (в среднем размером 4×4 мм).

Ведущая цилиндрическая шестерня на шести зубьях имела питтинг (в среднем длиной 12—40 мм и шириной 2,5—4,5 мм).

Наличие следов коррозии, отложений, разъеданий сальников, прокладок и подтекания масла не было обнаружено. Замечены следы пены на стенках картеров.

Вместе с тем следует отметить, что для всех КПП, работавших на опытных маслах А и Б и товарном масле ТАп-15В, уже после пробега около 10000 км торцевые поверхности зубьев шестерни первой передачи вторичного вала были частично разрушены или деформированы, что обусловлено заводским дефектом.

Для всех КПП начальная форма торцовых поверхностей зубьев, зубчатых венцов кареток обоих синхронизаторов и внутренних зубчатых венцов соответствующих шестерен была частично нарушена вследствие износа и деформации и стала клинообразной.

По этой причине в двух КПП, работавших на опытном масле А и на товарном масле ТАп-15В, после пробега соответственно 63591 км и 62870 км оба синхронизатора вышли из строя и были заменены новыми. После замены синхронизаторов обе КПП стали работать нормально.

Таким образом, согласно результатам осмотра состояния короб перемены передач и редукторов заднего моста автомобиля КАЗ-608 и их деталей, работавших на испытываемых маслах, опытные суспензионные трансмиссионные масла А и Б по сумме необходимых эксплуатационных свойств превосходят товарные масла ТАп-15В и ТАД-17и.

Кроме того, указанные опытные масла характеризуются достаточно высокой стабильностью противозадириных свойств (т. е. «запасом качества»). Так, показатели их противозадириных свойств (по ГОСТ 9490-60) «Обобщенный показатель износа» — ОПИ и «нагрузка сваривания» — Рс после пробега 30000 км изменились весьма незначительно. Для опытного масла А ОПИ и Рс увеличились после работы в КПП от 47,1 до 58,7 и от 41 до 42 соответственно, а после работы в РЗМ — от 47,1 до 53,7 и от 41 до 42 соответственно.

Для опытного масла Б ОПИ и Рс тоже увеличились по КПП от 42,0 до 54,2 и от 41 до 42 соответственно, а по РЗМ от 42,0 до 48,1 и от 41 до 42 соответственно.

Для товарного масла ОПИ и Рс уменьшились по КПП от 67,8 до 50,1 и от 36 до 35 соответственно, а по РЗМ от 67,8 до 51,2 и от 36 до 35 соответственно.

Таким образом, по мере работы в агрегатах трансмиссии противозадириные свойства у опытных масел несколько улучшаются, а у товарного масла несколько ухудшаются.

Вместе с тем, если согласно известным источникам [6,9] предельно допустимой величиной содержания железа в отработанном масле считать 0,217—0,28%, которая по вышеуказанным данным для масел — опытных А и Б и товарного ТАп-15В достигается после пробега соответственно 26000—40000 км, 24000—38000 км и 16000—23000 км, то можно сказать, что для масел А и Б может быть принята более увеличенная периодичность замены масла.



Для исследования влияния испытываемых масел на механические потери в агрегатах трансмиссии автомобиля КАЗ-608 были определены «потери на прокручивание трансмиссии» данного автомобиля на испытываемых маслах на стенде для диагностики тяговых качеств грузовых автомобилей ГАЗ и ЗИЛ (модель СТК). При температуре воздуха около +18°C «потери на прокручивание трансмиссии» автомобиля КАЗ-608 в среднем составили: для опытного масла А—12,4 л. с. для опытного масла Б—12,6 л. с. и для товарного масла ТАп-15В — 14,5 л. с. Особо следует отметить, что превосходство опытных суспензионных трансмиссионных масел перед товарным маслом по данному показателю проявляется еще более значительно по мере работы масел в агрегатах трансмиссии автомобиля. Так, после пробега автомобилем КАЗ-608 около 25000—30000 км «потери на прокручивание трансмиссии» для указанных масел соответственно составили 13,3 л. с., 13,9 л. с. и 16,8 л. с.

Превосходство опытных масел А и Б по сравнению с товарным маслом ТАп-15В по величине механических потерь в трансмиссии обусловило их преимущество по расходу топлива автомобилем. Так, средний расход бензина на 100 км пробега составил: для опытного масла А—47,7 л., для опытного масла Б—48,0 л., для товарного масла ТАп-15В — 49,2 л.

Эта разница, по всей вероятности, должна увеличиться при эксплуатации автомобилей в условиях более низких температур воздуха, чем в период проводимых испытаний, так как опытные масла А и Б имеют более низкий уровень вязкости и температуру застывания (около -40°C против -20°C).

По указанным данным ожидаемая годовая экономия на 100 автомобилей КАЗ-608 при использовании опытных суспензионных масел А и Б только на расход бензина может составить около 19000 руб.

Исходя из вышесказанного, для решения вопроса внедрения в народное хозяйство перспективных суспензионных трансмиссионных масел А и Б их можно рекомендовать для широких эксплуатационных испытаний на автомобилях различных марок.

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

Грузинский политехнический институт им. В. И. Ленина

Поступило 15.VI.1976

დ. იოსებშიძე, ლ. ლომიძე, ლ. მელიქაძე, ვ. ანდრეიჩენკო, დ. კანაპაძე

მაღალმნიშვნელოვანი ნახშირბადის შემცველი სატრანსმისიო ზეთების
სამსახლოებად გამოცდები

რეზიუმე

ჩატარებულია ბენზოლისა და აიროვანი ნახშირწყალბადების კარბონიზაციით მიღებული ნახშირბადის შემცველი ორი საცდელი სატრანსმისიო ზეთისა და სასაქონლო საავტომობილო სატრანსმისიო ზეთის ТАп-15В-ს შედარებითი სექსპლოატაციო გამოცდები ავტომობილ КАЗ-608-ის ტრანსმისიის აგრეგატებში — გადაცემათა ცვლის კოლოფისა და უკანა ხიდის რედუქტორში. აღნიშნული გამოცდების შედეგად დადგენილია:



1) საცდელი ზეთები, სასაქონლო საავტომობილო სატრანსმისიო ზეთთან — 15B შედარებით, გადაცემათა ცვლის კოლოფის 30% და 24%-ით, ხოლო უკანა ხიდის რედუქტორის 32% და 27%-ით ნაკლებ ცვეთას იწვევენ.

2) საცდელი ზეთების გამოყენების პირობებში აღინიშნება გადაცემათა ცვლის კოლოფისა და უკანა ხიდის რედუქტორის დეტალების (კბილანების, ლილვებისა და საკისრების) მუშა ზედაპირების უკეთესი მდგომარეობა.

3) საცდელი ზეთების გამოყენების პირობებში აღინიშნება ავტომობილის ტრანსმისიის აგრეგატებში შედარებით ნაკლები მექანიკური დანაკარგები და ამის გამო ბენზინის ხარჯის მნიშვნელოვანი შემცირება.

მაღალდისპერსული ნახშირბადის შემცველ საცდელ სატრანსმისიო ზეთების გამოცდით დადგენილია, აგრეთვე, მათი ტრიბომექანიკური თვისებების შედარებით მაღალი სტაბილობა, ავტომობილების საექსპლუატაციო პირობებში მუშაობის დროს, რაც მათი ფართო საექსპლუატაციო გამოცდის საფუძველს გვაძლევს სხვადასხვა მარკის ავტომობილების ტრანსმისიებში.

D. S. IOSEBIDZE, L. Ch. LOMIDZE, L. D. MELIKADZE, V. N. ANDREICHENKO,
D. N. KANKADZE

OPERATION PROPERTIES OF TRANSMISSION OILS CONTAINING HIGH DISPERSING CARBON

Summary

The comparative operation tests were made of two carboncontaining transmission oils obtained by carbonization of benzole and hydrocarbon gas, and of commercial automobile transmission oil TAp-15 V, in the transmission units (the transmission gear box and the rear axle reducer) of the cars KAZ-608. As a result of the tests it was established that if to compare with the commercial oil, the tested oils cause about 30% and 24% smaller wear of the details of the transmission gear box and 32% and 27% smaller wear of the details of the rear axle reducer.

Under the conditions of the use of the tested oils a better state of the working surface of the details (gears, shifts and bearings) of the transmission gear box and the rear axle reducers is observed.

Under the conditions of the use of the tested oils relatively smaller mechanical losses are found in the transmission units of cars and the corresponding decrease of petrol consumption follows.

Tests of transmission oils containing high dispersing carbon have also established relatively high stability of their tribomechanical properties under the conditions of car running that gives the basis for raising a question concerning their wide exploitation tests in transmission units of cars of different models.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Иосебидзе Д. С., Меликадзе Л. Д. Сообщения АН ГССР, 48, 3, 661 (1967).
2. Иосебидзе Д. С., Меликадзе Л. Д. Сообщения АН ГССР, 49, 3, 659 (1968).



საქართველოს
რესპუბლიკის
ხელნაწილების
ქრონიკა

3. Иосебидзе Д. С., Меликадзе Л. Д. Сообщения АН ГССР, 52, 1, 93 (1968).
 4. Иосебидзе Д. С., Меликадзе Л. Д. Сообщения АН ГССР, 77, 1, 145 (1975).
 5. Облеухов О., Трубинская Р., Девяткина Е. Автомобильный транспорт, 11, 28 (1967).
 6. Седельный тягач КАЗ-608. Инструкция по эксплуатации, Кутаиси, 1973.
 7. Заскалько П. Автомобильный транспорт, 4, 1975.
 8. Облеухова О., Протасов В. Автомобильный транспорт, 2 (1970).
 9. Аронов Д. М., Максимов Е. М. Эксплуатационно-технические свойства и применение автомобильных топлив, смазочных материалов и спецжидкостей. Сборник статей, выпуск 5. Изд. «Транспорт», 1968.
-



КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.123.6:536.421.5

Г. Г. ГУГУНИШВИЛИ, А. И. БИЧИНАШВИЛИ

К РАСЧЕТУ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РАЗМЕРА И ЧИСЛА ПОР В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ВРЕМЕНИ ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО СПЕКАНИЯ

Металлические пористые тела, например, никелевые, медные и другие, изготовленные на базе смесей, состоящих из металлических порошков, солей металлов, одноименных с порошками, и спирта, представляют собой интерес, так как они позволяют создавать покрытия и тела с пористостью, регулируемой в больших диапазонах.

Поскольку в качестве связующего применяется раствор соли одноименного металла в спирте, при спекании спирт полностью испаряется, а из соли образуются высокодисперсные частицы металлов, температура плавления которых ниже температуры плавления частиц порошкообразного металла. Таким образом, общая температура спекания, при использовании связующего на основе соли одноименного металла, — ниже. Так как в процессе спекания из солей восстанавливается металл, то исключается возможность загрязнения пор инородными включениями [1]. Кроме этого, увеличивается адгезия как между частицами металла, так и частиц к поверхности подложки. Меняя процентное содержание одноименной соли металла в смеси или количество одноименного металлического порошка в ней, можно в широком диапазоне регулировать пористость нанесенного слоя.

Механизм процесса припекания одноименных порошков рассматривается без давления на спекаемый материал при изотермическом отжиге, способствующем распределению пор для их одинакового объемно-пространственного распределения, а также снятию внутренних напряжений спеченных образцов.

В [2] выведена формула, описывающая зависимость пористости от времени изотермического спекания:

$$\frac{V_1}{V} = A \exp\left(-ku_1u_2u_3D \frac{t^4}{4}\right), \quad (1)$$

где V_1 — объем пористой области;

V — объем беспористой области;

A — постоянная начальная пористость (до начала изотермического спекания);

k — геометрический фактор, учитывающий форму пор;

u_1, u_2, u_3 — скорости изменения размера пор в трех взаимно перпендикулярных направлениях;

D — скорость зарождения пор;
 t — время полного формирования пор.

Формулу (1) можно представить так:

$$\Pi = \frac{V_1}{V} \cdot 100, \% = A \exp \left(-ku_1u_2u_3D \frac{t^4}{4} \right), \quad (2)$$

где $A = \Pi_1 + \Pi_2,$ (3)

Π_1 — начальная пористость, соответствующая началу момента спекания ($t=0$);

Π_2 — начальная пористость, учитывающая ту добавочную пористость, которая обусловлена концентрацией соли в смеси.

Тогда:

$$\Pi = (\Pi_1 + \Pi_2) \exp \left(-ku_1u_2u_3D \frac{t^4}{4} \right). \quad (4)$$

Из уравнения (4) видно, что в начале изотермического спекания

$$\Pi = \Pi_1 + \Pi_2, \quad (5)$$

то есть, получаем начальную пористость, что вполне соответствует экспериментальным результатам.

Если изотермическое спекание проводится достаточно долгое время, то $t \rightarrow \infty$, тогда из (4) видно, что $\Pi \rightarrow 0$.

Подобное явление наблюдается и при высоких температурах и ограниченном времени спекания.

В случае изотермического спекания скорость изменения размера пор (4) может быть представлена уравнением:

$$\Pi = (\Pi_1 + \Pi_2) \exp \left(-ku^3 \frac{t^4}{4} \right). \quad (6)$$

В [3—5] пористость определяется, как

$$\Pi = \frac{\bar{R}}{\bar{L}}, \quad (7)$$

где \bar{R} — средний размер пор;

\bar{L} — среднее расстояние между порами.

Подставив в уравнение (4) выражение (7), получим:

$$\bar{R} = \bar{L}(\Pi_1 + \Pi_2) \exp \left(-ku_1u_2u_3D \frac{t^4}{4} \right). \quad (8)$$

Пористость можно определить как:

$$\Pi = N_n \cdot U_n, \quad (9)$$

где N_n — число пор в гористом теле;

U_n — объем одной поры.

Из уравнений (4) и (9) получаем:

$$N_n = \frac{1}{U_n} (\Pi_1 + \Pi_2) \exp \left(-ku_1u_2u_3D \frac{t^4}{4} \right). \quad (10)$$

Полученное уравнение описывает зависимость распределения количества пор от времени изотермического спекания металлических порошков при отсутствии давления на спекаемый материал.



Ибилისკიი Научно-исследовательский институт электронно-ионной технологии

Поступило 16.XII.1975

ბ. ლულუნიშვილი, ა. ბიჩინაშვილი

იზოთერმული შეცობის დროის მიხედვით ფორების ზომებისა და რიცხვის განაწილების გამოვლა

რეზიუმე

გამოკვლეულია ფორვანი სხეულების ქცევის ზოგიერთი თეორიული საკითხი იზოთერმული შეცობის დროს. ამასთანავე, ამოცანა განხილულია იმ შემთხვევაშიც, როდესაც შეცობის პროცესში მონაწილეობს ლითონის მარილები.

მიღებულია ფორების ზომებისა და რაოდენობის გამოსათვლელი ფორმულები იზოთერმული შეცობის დროს.

G. G. GUGUNISHVILI, A. I. BICHINASHVILI

ON SOME CALCULATIONS OF THE DISTRIBUTION OF DIMENSIONS AND NUMBER OF PORES DEPENDING ON THE TIME OF ISOTHERMAL CAKING

Summary

The problem of caking of porous bodies, made of the so called metal suspensions containing, in addition to metal powder, the solution of the metal salt of the same name in the double mixture: ethanol-water were studied. The salt solution was a binding system. During the reduction caking of the abovementioned metal containing multicomponent system, the solvents were quickly and completely evaporated and high dispersion metallic particles, distributed homogeneously in the porous body, were formed.

The formula describing the distribution of pore diameters and also of the number of pores depending the time of isothermal caking were obtained.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Гугунишвили Г. Г., Лежава Т. И., Гвелеснани Д. Ф., Замбахидзе Р. Т. Сообщения Академии наук Грузинской ССР, 76, 3 (1974).
2. Гугунишвили Г. Г., Такайшвили О. Г., Бичинашвили А. И., Замбахидзе Р. Т., Кохреидзе Р. К. Труды НИИЭТ, VII, Тб. (1973).
3. Бурке Дж. Сб. Процессы керамического производства, 150, ИЛ, 1960.
4. Smith C. S. Trans AIME 175, 15, 1948.
5. Бурке Дж., Торибалл Е. Сб. Успехи физики металлов, I, 368, Изд. «Металлургия», 1956.

ХРОНИКА

КОНФЕРЕНЦИЯ ГРУЗИНСКИХ ЭЛЕКТРОХИМИКОВ

20—24 мая с. г. в Тбилиси была проведена I Грузинская республиканская конференция электрохимиков, посвященная 60-летию Великой Октябрьской Социалистической революции.

Конференция была организована Институтом неорганической химии и электрохимии АН ГССР, Грузинским политехническим институтом им. В. И. Ленина, секцией Грузинского отделения ВХО им. Д. И. Менделеева и научным советом по электрохимии при отделении химии и химической технологии АН Грузинской ССР.

Конференцию открыл председатель оргкомитета академик АН ГССР Р. И. Агладзе. Он отметил достижения грузинских электрохимиков, ведущих исследования по многим важным направлениям электрохимии и электрометаллургии.

На Руставском химзаводе по оригинальному методу, анодным растворением ферромарганца, предложенному грузинскими электрохимиками, выпускается новый дефицитный продукт — перманганат калия. В 1975 г. на этом же заводе освоено производство электролитической двуокиси марганца.

В Шоропани работает завод по выпуску гальванических элементов. Мощные гальванические цеха организованы на многих предприятиях Грузии (Кутанский автозавод и другие).

При ГПИ им. В. И. Ленина организована проблемная лаборатория сверхчистого марганца и марганцевых соединений, которая разрабатывает электрохимическую технологию их получения.

Нархозпланом ГССР в перспективе намечается резкое увеличение производства марганцевых сплавов, перманганата калия и двуокиси марганца. Проектируется строительство новой фабрики электрохимического обогащения марганцевых руд в г. Чхатура и др. электрохимических объектов.

Грузинскими электрохимиками издано 6 томов сборника «Электрохимия марганца», ряд монографий, учебников. Большое количество научных статей опубликовано в журналах АН ГССР и союзных изданиях.

В конференции приняли участие около 150 представителей 10 организаций Академии наук СССР, Академии наук ГССР и других союзных республик, отраслевых институтов, высших учебных заведений и промышленных предприятий.

Из области электрохимии и электрометаллургии было заслушано более 60 докладов, охватывающих широкий круг как теоретических изысканий, так и важных производственных проблем. Вокруг докладов развернулись прения.

С целью укрепления связи науки с производством особое внимание было уделено таким работам, как развитие производства электролитического марганца на Зестафонском заводе ферросплавов испытание опытно-промышленного электролизера с биополярно работающими электродами в производстве перманганата калия и совершенствование опытно-промышленного производства электролитической двуокиси марганца (ЭДМ-2) на Руставском химическом заводе.

Конференция показала, что электрохимики республики проводят весьма плодотворные работы на современном научном и методологическом уровне.

На заключительном заседании были выработаны рекомендации о главных направлениях проводимых работ.

Республиканскую конференцию электрохимиков решено проводить через каждые два года.

6 80/229



Цена 70 коп.

76 203