

1978
CHEMICAL SERIES



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

ქიმიკა

სერია
СЕРИЯ

ХИМИЧЕСКАЯ

1978 N 3

თბილისი
ТБИЛИСИ
TBILISI

სტომ
TOM
VOL.

4

საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИНСКОЙ ССР



ქიმიის სერია СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ტომი 4, № 3
Том 4, № 3

15948

ქურნალი დაარსდა 1975 წელს
Журнал основан в 1975 году

გამომცემლობა „მეცნიერება“ თბილისი 1978
ИЗДАТЕЛЬСТВО „МЕЦНИЕРЕБА“ ТБИЛИСИ 1978

Известия АН ГССР
Серия химическая. 1978

სარედაქციო კოლეგია

რ. აგლაძე, ა. ავალიანი, თ. ანდრონიკაშვილი (რედაქტორის მოადგილე), ქ. არე-
შიძე, ფ. ბროუჩეკი (სწავლული მდივანი), ფ. თავაძე, ნ. ლანდია, ლ. მელიქაძე,
ნ. ფირცხალავა, ე. ქემერტელიძე, კ. ქუთათელაძე, გ. ციციშვილი (რედაქტო-
რი), პ. ციხარიშვილი, კ. ჭაფარიძე (რედაქტორის 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), К. Г. Джапаридзе
(зам. редактора), Э. П. Кемертелидзе, К. С. Кутателадзе, Н. А. Ландия,
Л. Д. Меликадзе, Н. И. Пирихалава, Ф. Н. Тавадзе, Г. В. Цицишвили
(редактор), П. Д. Цискаришвили.

Ответственный секретарь В. В. Шубладзе.

EDITORIAL BOARD

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

Executive Secretary V. V. Shubladze

ჟურნალი გამოდის 3 თვეში ერთხელ
Журнал выходит раз в 3 месяца

შინაარსი

არაორგანული და ანალიზური ქიმია

- სოიერი ვ., სემიონოვი ა., მელაძე რ. ბუნებრივ წყლებში ორგანული ნახ-
შირბადის ფოტოქიმიური განსაზღვრის მეთოდის საკითხისათვის 203
მოდევაძე ო. ბორატულ-ვანადიუმის მინერაში „გადართვის“ მექანიზმის შესახებ 208

ორგანული ქიმია

- ჭემერტელიძე ე., გვაზავა ლ. დიგიტოქსიგენინის ნაწარმი ზოგიერთი საგუ-
ლე გლოკოზიდი *Digitalis ciliata*-ს ფოთლებიდან 215

ფიზიკური ქიმია

- ციციშვილი გ., ანდრონიკაშვილი თ., ჭუმბურიძე თ., სხირტ-
ლაძე ნ., ეპრიკაშვილი ლ., შიქელაშვილი ზ. $Ar_2-O_2-N_2-$
 $-CH_4-CO$ ნარევის ქრომატოგრაფიული დაყოფა კათიონმოდულირებულ
ტუფებზე 221
სიღამონიძე შ., იაშვილი ი., გვილაგა მ. ომეგა ტიპის სინთეზური ცეო-
ლოთის აღსორბეული ცენტრების შესწავლა იწ-საექტროსკოპიით 228
გაჩეჩილაძე გ., ახოზაძე შ., სეფაშვილი ნ., სხირტლაძე ე.,
მაისურაძე დ., ჯაფარიძე კ. 1,3,3-ტრიმეთილ-2-მეთილენ-1,7-დიჰაზინდენის
ბაზაზე მიღებულ ფოტოქრომულ ნეთიერებათა ზოგიერთი თვისებები 233
ფანჩიქიძე მ., ხიდეშელი გ., ნანობაშვილი ე. დიაკოლესულფიდების
რადიაციული დაზიანება 238
კეკელიძე თ., შიქელაშვილი შ., ჭინჭარაძე თ., ხომერიკი რ.
 $MnO-CaO-SiO_2$ და $MnO-CaO-SiO_2-Al_2O_3$ სისტემების ოქსიდური ნაღ-
ნობების სიმკვრივე და ზედაპირული დაკუმულობა 243

ბიქიმიოლოგია

- გურგენიძე ზ., მელიქაძე ლ., ედილაშვილი ი. ციტრუსოვანთა მავ-
ნებლების საწინააღმდეგო პრეპარატი „KЭИМ“, ინჰიბირებული ტრანსფორმატო-
რის ზეთის საფუძველზე 249
აგლაძე რ., როინიშვილი ლ. მანგანუმის ქლორიდის ელექტროლიზით მსხვილ-
კრისტალური მანგანუმის ორჟანგისა და მანგანუმის ამაღლამის ერთდროული მიღება 256
გოგოლაძე გ., გვახალია ლ. ნახშირბადის დაბალტემპერატურული კონვერ-
სია მრავალკომპონენტურ კატალიზატორზე 263
გაბისიანი ა., ღონღაძე პ., მჭედლიშვილი ე., დომუხოვსკი ე.
არალითონური ჩანაერთების წარმოქმნის შესახებ ფოლადის განვანგის დროს 269
შვანგირაძე ა., კუტცხალია ც., შამაცაშვილი თ., ვერისთავი ე.
საფეიქრო მრეწველობის გამდინარე წყლების გაწმენდა 274

მოკლე წერილები

- გვერდწითელი მ., გერმანი ე. წყალბადის კინეტიკური იზოტოპური ეფექტის
თეორიული გამოკვლევა ორგანოზომილებიანი მოდელის ფარგლებში 277
მინდინი ე. ქიმიური წინასწარობის განვარცხების ზუსტი მეთოდი და მისი რეალ-
ზაცია მცირე ემპ-ზე 281
ბარაბაძე შ. ნორიოს ნეთილის ზეთის ფრაქციების შესწავლა 284

პრონიკა

СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Софер В. Г., Семенов А. Д., Меладзе Р. Г. К вопросу фотохимического определения органического углерода в природных водах 199
- Модебадзе О. Е. О механизме переключения в боратно-ванадатных стеклах 205

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Кемертелидзе Э. П., Гвазава Л. Н. Некоторые сердечные гликозиды, производные дегитоксигенина из листьев *Digitalis ciliata* 211

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г., Чумбуридзе Т. А., Схиртладзе Н. И., Эприкашвили Л. Г., Микелашвили З. В. Хроматографическое разделение смеси $Ag-O_2-N_2-CH_4-CO$ на катиономодифицированных морденитсодержащих туфах 217
- Сидамонидзе Ш. И., Иашвили И. И., Гвилава М. И. ИК-спектроскопическое исследование адсорбционных центров синтетического цеолита типа Ω 223
- Гачечиладзе Г. Г., Ахобадзе Ш. А., Сенашвили Н. О., Схиртладзе Е. В., Майсурадзе Д. П., Джапаридзе К. Г. Некоторые свойства фотохромных соединений, полученных на базе 1, 3, 3-триметил-2метилен-1,7-дизаиндена 230
- Панчвидзе М. В., Хидешели Г. И., Нанобашвили Е. М. Радиационное окисление диалкилсульфидов 235
- Кекелидзе Т. М., Микиашвили Ш. М., Джинчарадзе Т. И., Хомерики Р. В. Плотность и поверхностное натяжение оксидных расплавов систем $MnO-CaO-SiO_2$ и $MnO-CaO_2-SiO_2-Al_2O_3$ 240

ТЕХНОЛОГИЯ

- Гургенидзе З. И., Меликадзе Л. Д., Эдилашвили И. Л. Препарат для борьбы с вредителями citrusовых растений — КЭИМ на основе ингибированного трансформаторного масла 245
- Агладзе Р. И., Ронишвили Л. И. К вопросу одновременного получения крупнокристаллической двуокиси марганца и амальгамы марганца электролизом хлористого марганца 251
- Гоголадзе Г. Т., Гвасалия Л. И. Низкотемпературная конверсия окиси углерода на поликомпонентном катализаторе 259
- Габисвани А. Г., Гонгадзе Г. А., Мchedlishvili В. А., Домуховский В. П. Об образовании неметаллических включений при раскислении стали 265
- Швангирадзе А. В., Курцхалия Ц. С., Мамацашвили Т. С., Эрцетави В. Д. К вопросу очистки сточных вод текстильной промышленности 271

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

- Гвердцители М. И., Герман Э. Д. Теоретическое исследование водородного кинетического изотопного эффекта в рамках двумерной модели 276
- Миндия В. Ю. Точный метод расчета химических равновесий и его реализация на малой ЭВМ 279
- Барабадзе Ш. Ш. К изучению масляных фракций иорийской нефти 283

CONTENTS

INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

Soyer V. G., Semenov A. D., Meladze R. G. On the problem of photochemical determination of organic carbon in natural waters	203
Modebadze O. E. On switching mechanism in the borate-vanadate glasses . .	209

ORGANIC CHEMISTRY

Kemertelidze E. P., Gvazava L. N. Some cardiac glycosides, derivatives of digitoxigenin from leaves <i>Digitalis ciliata</i>	216
--	-----

PHYSICAL CHEMISTRY

Tsitsishvili G. V., Andronikashvili T. G., Chumberidze T. A., Skhirtladze N. I., Eprikashvili L. G., Mikelashvili Z. V. Chromatographic separation of Ar—O ₂ —N ₂ —CH ₄ —CO on cation modified mordenite containing tuffs	221
Sidamonidze Sh. I., Iashvili I. I., Gvilava M. N. Infrared spectroscopic studies of adsorption centres of the synthetic zeolite of type Ω	229
Gachechiladze G. G., Akhobadze Sh. A., Sepashvili N. O., Skhirtladze E. V., Maisuradze D. P., Japaridze K. G., Some properties of photochromium compounds obtained on the basis of 1,3,3-trimethyl-2-methylene-1,7-diazainden	234
Panchvidze M. V., Khidesheli G. I., Nanobashvili E. M. Radiation oxidation of dialkylsulphides	239
Kekelidze T. M., Mikiashvili Sh. M., Jincharadze T. I., Khomeriki R. V. Density and surface tension of oxide melts of the systems MnO—CaO—SiO ₂ and MnO—CaO—SiO ₂ —Al ₂ O ₃	243

TECHNOLOGY

Gurgenidze Z. I., Melikadze L. D., Edilashvili I. I. Preparation to fight against pests of citric plants „KEIM“, on the basis of inhibited transformer oil	250
Agladze R. I., Roinishvili L. I. Production of macro-crystalline manganese dioxide and manganese amalgam by electrolysis of manganese chloride	257
Gogoladze G. T., Gvasalia L. I. Low temperature conversion of carbon monoxide on multicomponent catalyst	264
Gabisiani A. G., Gongadze G. A., Mchedlishvili V. A., Domukhovskiy V. P. On formation of non-metal inclusions at steel deoxidation	269
Shvangiradze A. V., Kurtskhalia Ts. S., Mamatsashvili T. S., Eristavi V. D. On the problem of sewage treatment in textile industry	274

SHORT COMMUNICATIONS

Gverdtseteli M. I., German E. D. Theoretical studies of hydrogen kinetic isotopic effect within the framework of a two dimensional model	277
Mindin V. Yu. The precise method for computing the chemical equilibriums and its realization on a small computer	282
Barabadze Sh. Sh. On studies of oil fractions of Noriyskaya petroleum	285

CHRONICLE

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.38;543.842

В. Г. СОИЕР, А. Д. СЕМЕНОВ, Р. Г. МЕЛАДЗЕ

К ВОПРОСУ ФОТОХИМИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

Органический углерод является надежным показателем суммарного содержания органических веществ в природных водах.

Большинство методов определения органического углерода основано на окислении органических веществ до двуокиси углерода и последующем определении CO_2 .

В последнее время для определения CO_2 широко применяются ИК-анализаторы. Эти методы отличаются высокой чувствительностью и быстротой. Поэтому они могут применяться в экспресс-анализах, в автоматических и полуавтоматических методах определения органического углерода.

В работах [1—3] и наших предыдущих сообщениях [4,5] показана возможность полного фотохимического окисления различных по своей структуре и оптическим свойствам органических веществ в разбавленных растворах и природных водах. Это явление положено в основу ряда методов определения суммарного содержания растворенных органических веществ по углероду [1—3, 6—10].

Из найденных величин квантового выхода для соединений разных классов и кинетических данных было высказано предположение о том, что фотовозбуждение молекул органических веществ, как первичный акт, не обязательно для их эффективного фотоокисления в разбавленных растворах [5]. Не менее вероятен процесс окисления через взаимодействие молекул органических веществ с продуктами фотовозбуждения и фотолиза воды и растворенного в ней кислорода.

С целью ускорения окисления, продолжающегося в обычных условиях в зависимости от структуры и свойств органических веществ от нескольких минут до нескольких часов, испытывались различные сенсбилизаторы. Эффективными и универсальными сенсбилизаторами оказались металлическая ртуть и ее соли [11], позволяющие сократить время фотоокисления практически всех органических веществ, присутствующих в пресных водах, до нескольких минут. Это обстоятельство обуславливает целесообразность оптимизации и других операций анализа.

Полагая, что скорость фотохимического окисления достаточно высока, чтобы определение двуокиси углерода можно было выполнять одновременно с операцией окисления, проведем анализ процесса регистрации CO_2 . В качестве главных элементов установки определения $C_{\text{орг}}$ выделим реакционную кювету объема V_p и кювету анализатора CO_2 объема V_a (рис. 1), объемы соединительных трубок и рабочей по-

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის ბიულეტენი
საბერძნეთის სსრ მეცნიერებათა აკადემიის ბიულეტენი
1978, ტ. 4, № 3

лости микрокомпрессора будем считать пренебрежимо малым. По одному из возможных вариантов газ-носитель вымывает CO_2 из реакционной кюветы в аналитическую и далее выбрасывает в атмосферу; в другом варианте газ-носитель непрерывно циркулирует по газовому тракту установки: из реакционной кюветы в аналитическую, вновь в реакционную и т. д. по замкнутому циклу.

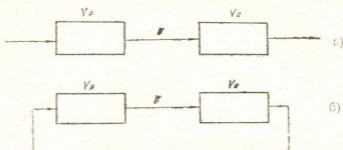


Рис. 1. Схемы выделения и регистрации двуокиси углерода: а) без циркуляции, б) с циркуляцией

При расчете мгновенной концентрации CO_2 в аналитической кювете будем считать процесс образования CO_2 в реакционной кювете подчиняющимся уравнению реакции 1-го порядка с константой скорости K . Тогда содержание двуокиси углерода в аналитической кювете для момента времени t может быть определено из балансовых соотношений соответственно для 1-го и 2-го вариантов:

$$\frac{d(\text{CO}_2)_a}{dt} = k C_{\text{opr}} \frac{k e^{-kt} - w_p e^{-w_p t}}{k - w_p} = w_a (\text{CO}_2)_a \quad (1)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d(\text{CO}_2)_p}{dt} = k C_{\text{opr}} e^{-kt} + w_a (\text{CO}_2)_a - w_p (\text{CO}_2)_p \\ \frac{d(\text{CO}_2)_a}{dt} = -w_a (\text{CO}_2)_a + w_p (\text{CO}_2)_p \end{array} \right. \quad (2)$$

где $(\text{CO}_2)_a$ и $(\text{CO}_2)_p$ — содержание двуокиси углерода (мг С) в аналитической и реакционной кювете соответственно. C_{opr} — исходное содержание органического углерода в пробе (мг С); а величины w_p и w_a определяются из соотношений:

$$w_p = \frac{w}{V_p}; \quad w_a = \frac{w}{V_a};$$

w — скорость газового потока.

Решение уравнения (1) и системы (2) дает:

$$(\text{CO}_2)_a = k C_{\text{opr}} \frac{w_p (w_a - k) (1 - e^{-w_p t}) + w_a (k - w_p) (1 - e^{-w_a t}) + k (w_p - w_a) (1 - e^{-kt})}{w_p^2 (w_a - k) + w_a^2 (k - w_p) + k^2 (w_p - w_a)} \quad (3)$$

$$(\text{CO}_2)_a = k w_p C_{\text{opr}} \left[\frac{1 - e^{-(w_p + w_a)t}}{(k - w_p - w_a)(w_p + w_a)} - \frac{1 - e^{-kt}}{k(k - w_p - w_a)} \right] \quad (4)$$

Отсюда следует, что при определенных условиях содержание $(CO_2)_a$, которое характеризует чувствительность метода, в обоих случаях может быть равно максимально возможному и эквивалентно начальному содержанию $C_{орг}$. Однако в первом случае (прямой ток газа) это возможно при условии:

$$k \gg w_a \text{ и } k \gg w_p \quad (5)$$

и лишь в момент, близкий к начальному, после чего $(CO_2)_a$ падает практически до нуля. Во втором случае (циркуляция газа с накоплением) значение, близкое к максимальному, устанавливается спустя некоторое время $\tau \approx 1/k + 1/w_p + w_a$ на неопределенно долгий срок, что облегчает условия регистрации. Кроме того, здесь не обязательно выполнение столь жесткого условия, как (5).

Первый способ используется в анализаторах $C_{орг}$ фирмы Бекман [12]. Окисление органических веществ воды происходит с весьма высокой скоростью, так что условие (5) выполняется. Однако при этом в значительной мере ограничивается объем анализируемой пробы — величинами порядка десятков мкл. Это в свою очередь ограничивает чувствительность определения, поэтому пока такие анализаторы используются в основном для анализа загрязненных и сточных вод с повышенным содержанием органических веществ.

Подобную схему анализа можно применить при использовании фотохимического способа окисления. Для этого необходимо либо значительно увеличить скорость фотоллиза, что пока нереально, либо значительно снизить удельную скорость подачи газа-носителя (условие 5).

Второй вариант, по-видимому, наиболее приемлем, так как независимо от соотношения скоростей позволяет за определенный срок достичь максимально возможного выхода CO_2 . Обычно константа скорости фотоллиза K не превосходит w_a и w_p и в конечном итоге определяет общую продолжительность анализа. При заданной концентрации органического углерода в пробе $[C]$ содержание CO_2 в аналитической кювете может быть найдено из (4), полагая $t \rightarrow \infty$ и учитывая, что $C_{орг} = [c] \cdot V_p$

$$(CO_2)_a = [c] \frac{V_a}{1 + V_a/V_p} \quad (6)$$

Отсюда следует, что при увеличении объема пробы (V_p) чувствительность определения увеличивается, но не выше некоторого предела, зависящего от объема аналитической кюветы. Тем не менее, возможность значительного увеличения чувствительности существует, если учитывать снижение растворимости CO_2 в воде при увеличении температуры.

Хотя энергия активации фотохимического окисления составляет около 4 ккал/моль [4], повышением температуры вплоть до 100° можно значительно увеличить скорость фотоллиза. Растворимость CO_2 в воде при этой температуре падает практически до нуля.

Сохраняя объем воздуха (V_p) над раствором в реакционной кювете неизменным, но увеличивая объем кюветы, объем пробы, и таким образом содержание $C_{орг}$ в кювете, можно в соответствующее число раз увеличить чувствительность определения, что следует из формулы (4) при $t \rightarrow \infty$

$$(CO_2)_a = C_{орг} \frac{V_a}{V_a + V_p} \quad (7)$$

здесь V_a и V_p остаются постоянными, а $C_{орг}$ и соответственно (CO_2) можно варьировать в необходимых пределах.

Установка, в конструкции которой учтены приведенные выше соображения (рис.2), включает: оптикоакустический газоанализатор ОА—2209, микрокомпрессор МК-2, кварцевую реакционную кювету с обратным холодильником, микropечь на 800° , четырехходовой кран, патрон осушки с ангидроном, патрон с аскаритом и ртутно-кварцевую лампу ПРК-2 с блоком питания.

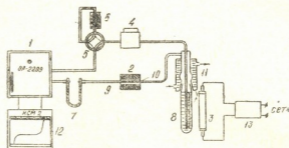


Рис. 2. Установка для определения органического углерода: 1 — оптико-акустический анализатор; 2 — микropечь; 3 — ртутно-кварцевая лампа; 4 — микрокомпрессор; 5 — четырехходовой кран; 6 — поглотитель с аскаритом; 7 — осушитель с ангидроном; 8 — реакционная кювета; 9 — кварцевая трубка; 10 — платиновая фольга; 11 — обратный холодильник; 12 — самописец; 13 — блок питания лампы

В рабочем диапазоне газоанализатора верхний предел концентрации органического углерода в природных водах составляет 10 мг С/л, а объем пробы равен 10 мл, т. е. содержание $C_{орг}$ в пробе — 100 мкг С или 367 мкг CO_2 . При давлении 1 атм это количество газа занимает объем около 0,2 мл. Для регистрации такого количества CO_2 при объеме газового тракта установки 20 мл необходим прибор с верхним пределом измерений 1%.

Ход определения. Предварительно отфильтрованную через мембранный фильтр (размер пор 400 мкм) пробу воды (10 мл) помещают в реакционную кювету. Добавляют 0,3 мл 1% серной кислоты (для удаления угольной кислоты и ее солей) и 0,3 мл 0,3% раствора хлорной ртути (в качестве сенсбилизатора). Затем кювету присоединяют к прибору. Четырехходовой кран устанавливают в положение, соответствующее подготовительному режиму, и в течение 1—2 минут пропускают воздух, свободный от двуокиси углерода. При этом двуокись углерода вымывается из пробы чистым воздухом и поглощается в патроне с аскаритом. После очистки пробы кран устанавливают в рабочее положение и включают ртутную лампу. Процесс окисления контролируют по накоплению CO_2 , регистрируемому газоанализатором. Процесс окисления, включая период разгорания лампы (около 5 мин) составляет менее 10 мин. Содержание $C_{орг}$ определяется по калибровочной кривой.

Рекомендуемый метод предназначен для анализа пресных природных вод с содержанием растворенных органических веществ в пересчете на углерод от 1 до 10 мг С/л. При более высоком содержании $C_{орг}$ пробы разбавляют бидистиллированной водой.



Статистическая обработка результатов определения органического углерода в ряде проб природной воды показала, что относительное стандартное отклонение при концентрациях от 4 до 10 мг С/л составляет 2% (n = 30), а при концентрации 1 мг С/л — 8% (n = 30).

Гидрохимический институт

г. Ростов

Тбилисский государственный университет

Поступило 28.X.1976

მ. სოიერი, ა. სემიონოვი, რ. მელაძე

განვარცხნადი ფოტოქიმიური მეთოდის გამოყენებითი განსაზღვრის
მეთოდის საკითხისათვის

რეზიუმე

მოწოდებულია ბუნებრივ წყლებში ორგანული ნახშირბადის (ხსნადი ფორმის) ფოტოქიმიური მეთოდით განსაზღვრის ახალი ვარიანტი, რომლის თანახმად ინტენსიური ულტრაიისფერი გამოსხივების მოქმედებით ხდება ორგანული ნაერთების დაჟანგვა ნახშირორჟანგამდე; უკანასკნელი გროვდება და ისაზღვრება ინფრაწითელი გაზანალიზატორით. დაჟანგვის პროცესი ნათურის გაცხელების პერიოდის ჩათვლით (~5 წთ) შეადგენს არაუმეტეს 10 წუთისა. ორგანული ნახშირბადის რაოდენობა აითვლება საკალიბრო მრუდზე. განხილულია ნახშირორჟანგის რეგისტრაცია როგორც ღია, ისე დახურული ციკლისათვის.

გამოთვლილია ნახშირორჟანგის წარმოქმნის რეაქციის სიჩქარე და სიჩქარის მუდმივა, როგორც ღია, ისე ჩაკეტილი ციკლისათვის.

დადგენილია, რომ $(CO_2)_a = C_{org} \cdot \frac{V_a}{V_a + V_p}$

სადაც: V_a —ნახშირორჟანგის საანალიზო მოცულობა,

V_p —ნახშირორჟანგის სარეაქციო მოცულობა,

$(CO_2)_a$ —რაოდენობა საანალიზო მოცულობაში.

V_a და V_p მუდმივია, ხოლო ორგანული ნახშირბადი და შესაბამისად $(CO_2)_a$ იცვლება ჩვენთვის საჭირო ინტერვალში.

მეთოდი საშუალებას იძლევა მტკნარ ბუნებრივ წყლებში განსაზღვროს გახსნილი ორგანული ნახშირბადი.

4—10 მგ C/ლ განსაზღვრისას შედეგების საშუალო კვადრატული გადახრა არ აღემატება 2%-ს, უფრო მცირე რაოდენობის შემთხვევაში კი (1მგ C/ლ) აღწევს 8%-ს.

V. G. SOYER, A. D. SEMENOV, R. G. MELADZE

ON THE PROBLEM OF PHOTOCHEMICAL DETERMINATION OF ORGANIC CARBON IN NATURAL WATERS

Summary

A new way for determination of organic carbon in natural waters (in the dissolved form) is proposed with the use of the photochemical method.

Under the intensive ultraviolet radiation oxidation of organic compounds occurs giving carbon dioxide, the latter is collected in a closed volume of the device and determined in an infrared gas analyser. The oxidation process is controlled by the collected carbon dioxide, detected by the gas analyzer. The oxidation, including the time of bulb warming up, (about 5 minutes), takes less than 10 minutes. The content of C_{org} is estimated by a calibration curve.

The work gives the analysis of the process of carbon dioxide detection for the closed and open cycles of the unit. The rate and the rate constant of the reaction of carbon dioxide formation are calculated both for the open and the closed cycles.

$$\text{It has been established that } (CO_2)_a = C_{org} \frac{V_a}{V_a + V_p}$$

where V_a is the analysed volume of carbon dioxide

V_p is the reaction volume of carbon dioxide

$(CO_2)_a$ is the amount in the analysed volume, here V_a and V_p remain constant and C_{org} and correspondingly $(CO_2)_a$ may be varied within the required limits.

The method gives a possibility for determining dissolved organic carbon in fresh natural waters.

The mean square deviation for 4—10 mg C/l determination is 2%, for smaller amounts (1 mg C/l) it is 8%.

Литература — REFERENCES

1. Beattie J., Bricker G., Garvin D. *Anal. Chem.*, 33, 1890 (1961).
2. Armstrong F. A. I., Williams P. M., Strickland I. D. H. *Nature*, 211, № 5048 (1966).
3. Armstrong F. A. I., Tibbitts S. Y. *Mar. biol. Assoc. U. K.* 48, 1, 143 (1968).
4. Со́йер В. Г., Семенов А. Д. *Гидрохим. материалы*, т. 57 195—201 (1973).
5. Со́йер В. Г., Семенов А. Д. *Материалы XXV Гидрохимического совещания*, Новочеркасск (1972).
6. Бикбулатова Е. М., Скопни́цев Б. А., Бикбулатов Э. С. *Материалы к совещ. по прогнозированию*. Инст. биол. внутр. вод АН СССР, Рыбинск, 1969.
7. Williams P. M. *Limnol. Oceanogr.*, V 14, № 2, 297 (1969).
8. Ehrhardt M. *Deep-Sea Res.*, V 16, № 4 (1969).
9. Бикбулатова Е. М., Скопни́цев Б. А., Бикбулатов Э. С. *Гидрохим. материалы*, т. 53, 61—62 (1970).
10. Со́йер В. Г., Семенов А. Д. *Гидрохим. материалы*, т. 56, 111—119 (1971).
11. Со́йер В. Г., Семенов А. Д. *Автор. свидет.* № 395755 (1973).
12. Montgomery H. A. C., Thom N. S. *Analyst*, V 37, 689 (1962).



УДК 666.242.46

О. Е. МОДЕБАДЗЕ

О МЕХАНИЗМЕ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ В БОРАТНО-ВАНАДАТНЫХ СТЕКЛАХ

Как известно, в последнее время оксидные стекла широко исследуются с целью применения в микроэлектронике для создания элементов памяти, переключающих устройств и т. д. [1].

Нами были разработаны новые составы оксидных боратно-ванадатных стекол (БВС), характеризующихся хорошими технологическими показателями, а также лучшей воспроизводимостью по сравнению с халькогенидными стеклами.

Данное стекло содержит (вес. %): V_2O_3 —10—16; $CaO + SrO$ —10,1—17,0; V_2O_5 —35—55; VO_2 —15—20.

Для исследования электрофизических свойств БВС было использовано стекло состава: V_2O_3 —14,5; $CaO + SrO$ —10,5; V_2O_5 —60; VO_2 —15. БВС характеризуются типичными для переключающихся стекол температурным ходом проводимости и вольтамперной характеристикой (рис. 1).

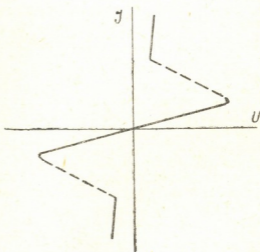


Рис. 1. Вольтамперная характеристика «бусиникового» элемента на основе БВС

Исследуемые БВ переключатели характеризуются временем задержки ($\tau_3 = 10^{-8}$ сек и более), предшествующим акту переключения и зависящим от величины перенапряжения (напряжение выше так называемого порогового напряжения — v_n). Изменение сопротивления происходит от 10^8 — 10^{10} до 10^4 — 10^5 ом. см.

В данной работе был исследован процесс переключения при напряжении на 10—15 вольт ниже порогового напряжения v_n и при температуре жидкого азота. Оказалось, что при напряжении ниже v_n ,



между моментом подачи напряжения на образец и актом переключения существует определенное время τ_n , величина которого определяется разностью $\Delta v = v_n - v_3$, где v_n — пороговое напряжение, а v_3 — напряжение, подаваемое на образец. Время же задержки τ_3 в основном зависит от величины перенапряжения [2].

Если за время τ_3 происходит изменение сопротивления образца, то за время τ_n , зависящее от Δv и характеризующееся большими значениями ($10^{-1} - 10^4$ сек), изменения сопротивления образца и падения напряжения при комнатной температуре не происходят. При температуре жидкого азота переход в низкоомное состояние ниже v_n не наблюдается, и при этом значительно увеличивается v_n .

Исследование кристаллизационных свойств показало, что БВС за 15—45 мин кристаллизуются при 350—500°C; при этом удельное сопротивление падает, примерно, так же как и при переключении. Образцы с $R = 10^5 - 10^8$ Ом и расстоянием между электродами 10—100 мкм, после переключения имеют $R = 10^2 - 10^4$ Ом, т. е. с учетом указанного расстояния того же порядка, что и у термически закристаллизованных стекол. Более того, при охлаждении стекломассы со скоростью 200—300 град/час были получены частично закристаллизованные пластинки БВС, на стеклообразных поверхностях которых $\rho = 10^9 - 10^{10}$ Ом. см, а на кристаллических, в зависимости от степени закристаллизованности, $\rho = 10^4 - 10^6$ Ом. см, то есть и в этом случае разность между величинами ρ стеклообразного и кристаллического состояния составляет $10^3 - 10^5$ Ом.

Вместе с тем, как показали микроскопические исследования, точечные образцы с начальным $R = 10^7$ Ом после необратимого перехода в низкоомное состояние ($R < 10^2 - 10^4$ Ом) кристаллизуются.

Экспериментально было установлено, что без введения в состав стекла переходного элемента в двух и более валентных состояниях (V^{3+} , V^{4+} , V^{5+}), в которых после образования основной химической связи с s- и p- электронами, на d подуровне элемента остаются легкоподвижные 1—3 d- электроны, процесс переключения не наблюдается.

Кроме того, как показали кристаллохимические расчеты, важным фактором является способность переходного элемента к изменению координационного числа после отрыва или присоединения одного или нескольких d-электронов. Элементы, находящиеся в стекле в двух валентных состояниях (Me^x/Me^{x+1}) и после отдачи или присоединения одного или нескольких электронов переходящие от одной устойчивой структуры к другой с разными координационными числами, по-видимому, обуславливают переход синтезируемых стекол из высокоомного состояния в низкоомное. Например, V_2O_5 , для которого

$$\frac{R \text{ катиона}}{R \text{ аниона}} = \frac{0,4 \text{ А}}{1,33 \text{ А}} = 0,3, \text{ образует пространственные тетраэдры с координационным числом 4, а после присоединения одного } (V^{5+} + e \rightarrow V^{4+}) \text{ или}$$

двух электронов ($V^{5+} + 2e \rightarrow V^{3+}$), переходит в октаэдрическое окружение с координационным числом 6 (для V_2O_4 $\frac{R_k}{R_A} = 0,46$, для $V_2O_3 - 0,5$).

Исходя из указанного, можно предположить, что в стеклах данного состава возможны структурные превращения.

На рис. 2 приведены штрихдиаграммы бусинкового элемента БВС с никелевыми электродами до переключения (а) и после много-



кратного переключения и перехода последнего в необратимое проводящее состояние. Дебаеграмма элемента до переключения содержит только линии, характерные для Ni, так как стекло-рентгеноаморфно. Дебаеграмма же после перехода в проводящее состояние содержит

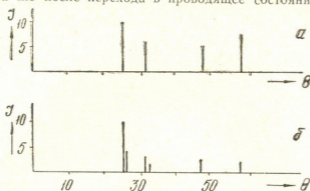


Рис. 2. Штрих-диаграмма элемента до и после перехода в состояние «память»

еще две дополнительные, очень слабые линии (рис. 2,б). Можно предположить, что появление дополнительных линий связано с образованием кристаллического канала проводимости в объеме элемента.

В табл. 1 приведены данные рентгенографического анализа* элемента БВС с никелевыми электродами до переключения и после необратимого перехода в проводящее состояние.

Таблица 1
Данные рентгенографического анализа для БВС до и после переключения

№	до переключения			Ni		в состоянии «память»				Ni	
	l	d	θ	d	l	№	l	d	θ	d	l
1	10	2,02	26,2	2,02	10	1	10	2,04	26,0	2,02	10
2	6	1,76	30,5	1,74	8	2	4	1,97	27,0	—	—
3	5	1,24	46,2	1,23	6	3	3	1,74	30,9	1,74	8
4	8	1,05	57,8	1,05	8	4	1	1,71	31,4	—	—
						5	2	1,24	46,2	1,23	6
						6	2	1,06	57,8	1,05	8

На основе обобщения указанного экспериментального материала и кристаллохимических расчетов акт переключения в БВС можно представить следующим образом.

При определенном V_n после деформации электронного облака сильным внешним полем (10^5 В/см) происходит отрыв электрона от ионов модификатора V^{4+} (V^{3+}), находящихся в междуузлиях стеклообразного каркаса в октаэдрическом окружении анионов. Процесс будет начинаться не по всему объему стекла, а в наиболее слабо связанных участках каркаса и у наиболее сильно поляризованных электронных облаков. При этом электроны переходят к ионам V^{5+} , находя-

* Анализ проведен в аналитической лаборатории Института неорганической химии и электрохимии АН СССР, зав. лаб. И. Берикашвили, инж. Н. Мальдоната.

шимся в каркасе стекла ($V^{4+} - e \rightarrow V_0^{5+}$; $V^{5+} + e \rightarrow V_0^{4+}$), вместе с тем поле способствует упорядочению структурных тетраэдрических элементов $[VO_4]$, искаженных ионами V^{3+} . Из-за энергетической неэквивалентности ионов V^{4+} и V^{5+} (V^{4+} находится вне каркаса, V^{5+} связан с каркасом), процесс перехода электронов от V^{4+} к V^{5+} задерживается. Ионный радиус V^{5+} , превратившегося после присоединения электрона в V_0^{4+} , возрастает.

Увеличивается и соотношение $\frac{R_k}{R_A}$ от 0,3 до 0,46; тетраэдрическое окружение становится невозможным и нарушается.

Ионы V_0^{4+} переходят в октаэдрическое окружение с координационным числом 6. В таком же состоянии находятся и ионы V_0^{5+} , так как они за время акта переключения не успевают перестраиваться и для них возможно тетраэдрическое окружение. Нехватка кислорода может компенсироваться за счет перехода $[BO_4]$ в $[BO_3]$. В указанных местах меняется ближний порядок, разрывается одна из связей V^{5+} с анионами, ослабляется каркас, и на участках, где чередование V^{4+} и V^{2+} наиболее закономерно, происходит упорядочение структуры путем выпрямления полем искаженных полиэдров окислов ванадия. Ионы V^{4+} и V_0^{5+} должны находиться в энергетически эквивалентном состоянии, образуется проводящий канал. Окружающее его вещество находится в стеклообразном состоянии.

Поле поддерживает новый порядок, контрполяризующее действие ионов V^{3+} перекрывается сильным действием поля.

Новый порядок в канале проводимости поддерживается полем до тех пор, пока его поляризующее действие превосходит искажающее действие $[BO_4]$ или $[BO_3]$. С уменьшением поддерживающего напряжения, при определенном его значении, превалирующим становится искажающее действие V^{3+} . Энергия поля уже недостаточна для поддержания переходов $V^{4+} - e \rightarrow V_0^{5+} + e \rightarrow V^{4+}$. V^{4+} вновь присоединяет d электрон, V^{5+} стабилизируется и занимает место в тетраэдрическом окружении и в каркасе. V^{3+} деформирует полиэдры $[VO_4]$ окислов ванадия, в канале восстанавливается стеклообразное состояние, сопротивление принимает первоначальное значение.

Институт кибернетики АН ГССР

Поступило 12.11.1976

ო. აოღბაძე

ბორატულ-ვანადიუმის მინის „გალართვის“ მემბრანის შესახებ

რეზიუმე

ნაშრომში გამოკვლეულია ბორატულ-ვანადიუმის ნახევრად გამტარული მინები.

დადგენილია, რომ დიდი წინაღობიანი მდგომარეობიდან მცირე წინაღობიანი მდგომარეობაში გადასვლა („გალართვა“) დაკავშირებულია მინაში მოწესრიგებულ (დაკრისტალბულ) არხების წარმოქმნასთან.



ძლიერი ელექტრული ველის ($\sim 10^5$ ვ/სმ) მოქმედების შედეგად ბორატ-ვანადატულ ვანადატ-ბორატულ მინისაგან დამზადებულ „წვეთურ“ ელემენტში წარმოიქმნება მოწესრიგებული გამტარი არხები, რომლებშიც ელექტრონების გადატანა ხდება ვანადიუმის სხვადასხვაელენტიან იონებს ($V^{4+} - e \rightarrow V^{5+}$) შორის. ამასთანავე V^{4+} უნდა იმყოფებოდეს ოქტაედრულ გარემოცვაში, ხოლო V^{5+} ტეტრაედრულ გარემოცვაში და შედიოდეს მინის ბადის სტრუქტურაში. ველის შესუსტების შემდეგ არხები კვლავ მინისებურ მდგომარეობაში გადადიან და მინა მაღალმიან მდგომარეობაში „უკუგადაიბრუნება“.

თუ მინაში შეყვანილი არ იქნა V^{5+} და V^{4+} იონები, რომლებშიც ძირითადად ჭიმოური კავშირის წარმოქმნის შემდეგ d ქვედონეზე რჩება 1—3 d ელექტრონი, „გადართვის“ მოვლენას ელემენტში არ აქვს ადგილი.

O. E. MODEBADZE

ON SWITCHING MECHANISM IN THE BORATE-VANADATE GLASSES

Summary

Borate-vanadate semiconducting glasses are examined in this paper.

B_2O_3 plays the glass forming role in the glass composition, B_2O_3 together with V_2O_5 form the structure lattice of glass. In addition, typical modifiers—the oxides V_2O_4 and CaO enter the composition of the system.

It is established that the transition from the high resistant state (“switching”) to low-resistant one is connected with the formation of the ordered (crystallized) channels in the glass.

Under the action of strong electric field ($\sim 10^5$ v/cm), in the “bead” element, the ordered conducting channels are formed on the basis of the borate-vanadate glass, in which the electron transfer takes place between ions of different valency ($V^{4+} - e - V^{5+}$) of vanadium. In addition ions V^{4+} must be in the octahedron environment and ions V^{5+} in the tetrahedral one and they must be the constituents of the glass framework.

At the field weakening the channels again pass into the glass like state and the glass is switched into a high-resistant state.

The process of switching at the voltage of 10—15 and more volts lower than the voltage threshold was studied. At the switching lower than V_t , the certain switching time exists between the moment of voltage supply to the sample and the switching, the duration of which is determined by the difference $\Delta V = V_t - V_d$, where V_t is the threshold voltage and V_d is the voltage supplied to the sample. The delay time τ_d , mainly, depends on the value of overvoltage.

After many switchings two new weak lines appear on the debyeogram of the element, they can be associated with the formation of crystallized channels.

Without introduction of ions V^{5+} and V^{4+} , in which 1—3 electrons remain on the d sublevel after the formation of the main chemical bond, the switching process is not observed.

ЛІТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Вадов Г. И., Воженни И. Н., Ловатни Г. С. Электронная техника, сер. VI, стр. 49, 1971.
 2. Вадов Г. И., Воженни И. Н., Неплохова Т. Ю. Электронная техника, сер. VI, стр. 18, 1971.
-



ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 615.711.5+517.918

Э. П. КЕМЕРТЕЛИДЗЕ, Л. Н. ГВАЗАВА

НЕКОТОРЫЕ СЕРДЕЧНЫЕ ГЛИКОЗИДЫ, ПРОИЗВОДНЫЕ ДИГИТОКСИГЕНИНА ИЗ ЛИСТЬЕВ DIGITALIS CILIATA

Главными компонентами богатого сердечными гликозидами растения *Digitalis ciliata* Trautv — наперстянки реснитчатой являются карденолиды дигитоксигенинового ряда [1, 2]. Из них ранее были выделены и охарактеризованы дигитоксигенин-бисдигитоксозид, дигитоксин, ацетилдигитоксин- α и ланатозид А [1, 3]. Данная работа посвящена изучению некоторых других дигитоксигениновых гликозидов указанного растения.


Выделение суммы гликозидов I. 10 кг воздушно-сухих измельченных листьев наперстянки реснитчатой экстрагировали 70% метанолом. После отгонки спирта жидкость экстрагировали последовательно эфиром, хлороформом и смесью спирт-хлороформ (1:4).

Хлороформный экстракт обезвоживали и сгущали, остаток обрабатывали эфиром, растворяли в 50% метаноле, перемешивали со свежеприготовленным $Pb(OH)_2$ и фильтровали через тонкий слой фумеровой земли. Из фильтрата спирт отгоняли, и гликозиды извлекали хлороформом. После упаривания хлороформа получили 48 г аморфного порошка желтого цвета, содержащего свыше 20 карденолидов.

Разделение суммы гликозидов I. 17 г суммы гликозидов перенесли на колонку с 3 кг целлюлозы, пропитанной этиленгликолем. Колонку промывали толуолом и смесью толуол-ацетон, постепенно увеличивая концентрацию ацетона в смеси от 1 до 50%. Фракции, элюированные смесью толуол — 25% ацетон, после отгонки растворителя экстрагировали хлороформом. Хлороформный экстракт сгущали, остаток обрабатывали этиловым эфиром. Нерастворимую в эфире часть перекристаллизовывали из метанола в присутствии активированного угля, а затем — из смеси хлороформ-этиловый эфир. Получили белые игольчатые кристаллы карденолида-1 состава $C_{29}H_{44}O_8$, с т. пл. 147—149°; оптически неактивен. На ВХ и ТСХ* в разных системах растворителей дает одно пятно, расположенное между дигитоксином и питооксином.

Реакции, специфичные для карденолидов наперстянки (Легала, Раймонда, Келде, Келлер-Килиани), положительны. При реакции Келлер-Килиани на границе двух слоев появляется бурое окрашивание (дигитоксигенин). Реакция Пезеца — отрицательна, что указывает на отсутствие 2-дезоксисахара в молекуле вещества. После обработки реактивом Свендсена-Иенсена в УФ-свете флуоресцирует характерным для дигитоксигениновых производных золотисто-желтым цветом. Щелочью не омыляется.

* ВХ — Бумажная хроматография
ТСХ — Тонкослойная хроматография.



Кислотный гидролиз карденолида-1. 5 мг гликозида растворяли в 2 мл ацетона, добавляли 1 мл 0,2 н HCl и оставляли при комнатной температуре на 10 дней. Смесь разбавляли 2 мл воды, ацетон удаляли под вакуумом. Жидкость экстрагировали хлороформом; хлороформный экстракт промывали 2 н раствором Na_2CO_3 и водой. После отгонки хлороформа получили 3,3 мг остатка (66% от исходного гликозида), который на БХ дает одно пятно в области достоверного образца дигитоксигенина.

Для установления углеводной части гидролиз провели в более жестких условиях со смесью Килчани [4]. 3 мг гликозида помещали в ампулу, растворяли в 0,2 мл ледяной уксусной кислоты, добавляли 0,1 мл концентрированной HCl и 0,5 мл воды. Запаянную ампулу держали в кипящей водяной бане в продолжение 1,5 часа. После охлаждения ампулу вскрывали, жидкость сначала экстрагировали хлороформом, а затем нейтрализовали анионитом ЭДЭ-10П (HCO_3^- -форма), сгущали и хроматографировали на бумаге в присутствии достоверных образцов моносахаридов. Углеводным компонентом исследуемого гликозида оказалась D-фукоза.

На основании полученных данных карденолид-1 нами охарактеризован как дигитоксигенин-моно-фукозид или дигипрозид, описанный в литературе [5].

При элюировании колонки толуол — 6% ацетоном был выделен желтоватого цвета аморфный порошок индивидуального карденолида-2. После обработки углем и перекристаллизации из метанола получили белые игольчатые кристаллы с т. пл. 181—184°, $(\alpha)_D^{20} = -5,2^\circ$ (с 0,1; метанол), имеет состав $\text{C}_{29}\text{H}_{44}\text{O}_7$. На БХ и ТСХ в разных системах растворителей карденолид-2 проявляется в области аутентичного эваторомонозида. Дает все реакции, характерные для гликозидов дигитоксигенинового ряда; реакция Пезеца положительна; при пробе Келлер-Килиани слой уксусной кислоты приобретает специфичный для 2-дезоксисахаров голубой цвет.

Кислотный гидролиз карденолида-2. 50 мг вещества растворяли в 2 мл метанола, добавляли 2 мл 0,1 н H_2SO_4 и нагревали при 80° в течение 1 часа. После охлаждения жидкость экстрагировали хлороформом. Хлороформный слой промывали водой, обезвоживали и растворитель отгоняли. Остаток весом 34 мг (68% от исходного гликозида) перекристаллизовывали из разбавленного этанола. Получили белые игольчатые кристаллы с т. пл. 247—248°, $(\alpha)_D^{20} + 18,9^\circ$ (с 1,22; этанол), которые оказались дигитоксигенином.

Жидкость, оставшуюся после извлечения агликона, нейтрализовали BaCO_3 , сгущали и анализировали на БХ параллельно со стандартными образцами моносахаридов. Получили одно пятно, соответствующее D = дигитоксозе.

Сопоставляя полученные данные со сведениями литературы, мы пришли к заключению, что карденолид-2 представляет собой дигитоксигенин-моно-дигитоксозид или эваторомонозид [6—8].

Выделение суммы гликозидов II. 2,5 кг воздушно-сухих измельченных листьев перемешивали с 1,250 л 20% водного раствора уксуснокислого свинца и экстрагировали 60% метанолом. Экстракт сгущали под вакуумом при 50—60° до полного удаления спирта. Из водной фазы карденолиды извлекали последовательно эфиром, хлороформом и смесью спирт-хлороформ (1:2).

Из спирто-хлороформного экстракта растворитель удаляли, оставшуюся зеленую смолистую массу растворяли в 60% этаноле и фильтровали через небольшой слой нейтральной, неактивной Al_2O_3 . Фильтрат сгущали досуха, растворяли в ацетоне и пересаждали этиловым эфи-

ром; получили 40 г аморфного порошка желтого цвета, содержащего 5 основных полярных карденолидов.

Разделение суммы гликозидов II. 2 г суммы полярных гликозидов разделяли распределительной хроматографией на колонке с 360 г силикагеля, насыщенного водой. В качестве подвижной фазы применяли этилацетат, насыщенный водой. После промывания колонки 5,5 литрами растворителя был выделен индивидуальный карденолид-3 в количестве 0,0962 г, который из смеси спирт-хлороформ образует игольчатые кристаллы с т. пл. 260—263°, на БХ в системе II по Кайзеру [9] располагается между ланатозидом Д и дезацетиланатозидом В. Дает все реакции, характерные для дигитоксигениновых карденолидов и дигитоксозы. С концентрированной H_2SO_4 образует переходящие во времени окраски: 0 мин—темно-бурую; 30 мин—буро-коричневую; 60 мин—ярко-бурую; 120 мин—буро-фиолетовую; 180 мин—серую. Реакция Фрежарка [10] на ацетильную группу отрицательна. Вещество не омыляется щелочью. Это также подтверждает, что оно не содержит формильную и ацетильную группы.

Ферментативный гидролиз карденолида-3. 50 мг вещества растворяли в 1,5 мл метанола, прибавляли 100 мг фермента виноградной улитки [11], 20 мл воды, тщательно взбалтывали и оставляли при 40° на 68 часов. Динамику ферментативного гидролиза наблюдали с помощью ТСХ. За указанный период гликозид полностью расщепляется. В промежутках, кроме исходного гликозида и конечного продукта, образование других веществ не наблюдалось. Гидролизат разбавляли восьмикратным объемом этанола, и смесь нагревали при 80°. Жидкость отфильтровывали, спирт упаривали, водную часть экстрагировали хлороформом; хлороформный экстракт обезвоживали и сгущали. Остаток перекристаллизовывали из метанола. Получили 34 мг белых игольчатых кристаллов монозида, с т. пл. 181—184°; $(\alpha)_D^{25}$ — 5,4° (с 0,1; метанол). На БХ имеет подвижность, аналогичную выделенному нами эваторомонозиду. Реакции Лагеля, Раймонда, Пезеца, Келлер-Килиани положительны.

Кислотный гидролиз монозида. 5 мг монозида гидролизovali в условиях, описанных для эваторомонозида. При этом был получен кристаллический агликон с т. пл. 251—252°, отождествленный с дигитоксигенином. В углеводной части обнаружена D-дигитоксоза.

Жидкость, оставшаяся после извлечения из нее монозида при ферментативном гидролизе карденолида 3, сгущали под вакуумом и оставляли при комнатной температуре. Через несколько дней образуются мелкие четырехугольные кристаллы с т. пл. 144—145°. Проба смешения с аутентичной D-глюкозой депрессии т. пл. не показывает и на БХ дает одно пятно.

Следовательно, в результате ферментативного гидролиза карденолид-3 расщепляется на дигитоксигенин-монодигитоксозид или эваторомонозид и D-глюкозу.

Кислотный гидролиз карденолида-3. 10 мг гликозида гидролизovali со смесью Килиани (аналогично дигипрозиду). При этом в углеводной части вещества были обнаружены D-глюкоза и D-дигитоксоза.

Для получения биозы кислотный гидролиз проводили в мягких условиях. 10 мг гликозида гидролизovali 0,1 н H_2SO_4 . Получили 4,3 мг дигитоксигенина с т. пл. 250—252°. Нейтрализованную жидкость после отделения агликона сгущали под вакуумом без нагревания, растворяли в этаноле, обрабатывали активированным углем и вновь сгущали. Через несколько дней появлялись тонкие кристаллы с т. пл. 213—216°, которые оказались идентичными дигиланидобиозе.



Таким образом, карденолид-3 представляет собой дигитоксигенин-диглианидобиссид и по его свойствам вполне соответствует глюкоэватромонозиду, полученному ранее из листьев наперстянки шерстистой [12].

Как показало хромато-спектрофотометрическое количественное определение, содержание глюкоэватромонозида в листьях наперстянки реснитчатой составляет 0,079—0,136% (в зависимости от фазы развития растения) [2].

Выделение суммы гликозидов III. 2 кг воздушно-сухих измельченных листьев увлажняли водой и оставляли при 37—40° на 48 часов. Ферментированное сырье экстрагировали 70% метанолом. После отгонки спирта жидкость обрабатывали петролеиным эфиром, а затем гликозиды извлекали спирт-хлороформом (1:2). Спирто-хлороформную фазу обезвоживали и упаривали досуха. Полученный остаток растворяли в 60% этаноле и пропускали через слой неактивированной Al_2O_3 . Из фильтрата спирт упаривали, гликозиды извлекали хлороформом. После отгонки хлороформа получили аморфный порошок желтого цвета в количестве 25 г. В данной сумме обнаружено свыше 10 карденолидов.

Разделение суммы гликозидов III. 2 г суммы подвергали адсорбционному хроматографированию на колонке силикагеля. Элюирование проводили сначала хлороформом, а затем смесь хлороформ-метанол. Из фракций, элюированных хлороформом — 3% метанолом, выделили индивидуальный карденолид-4 в количестве 0,11 г $C_{30}H_{46}O_8$, с т. пл. 230—235°, дающий все реакции, характерные для дигитоксигенина; реакция Пезеца отрицательна; при реакции Келлер-Килиани слой H_2SO_4 приобретает бурый цвет, а слой уксусной кислоты не окрашивается, что также указывает на отсутствие 2-дезоксисахара. В УФ-спектре $\lambda_{max}^{C_2H_5OH}$ 218 нм ($\epsilon = 4,19$).

Кислотным гидролизом 3 мг карденолида-4 в жестких условиях (смесь Килиани) получен сахар, проявляющийся на уровне достоверной D-дигиталозы.

Кислотным гидролизом 10 мг карденолида-4 в мягких условиях (0,2 н HCl (как в случае дигипрозида) получили агликон в количестве 6 мг, отождествленный с дигитоксигенином. В углеводной части обнаружена D-дигиталоза.

Полученные результаты дали нам основание карденолид-4 охарактеризовать как дигитоксигенин-моно-дигиталозид или одорозид-N [13].

Выделение суммы гликозидов IV. 10 кг воздушно-сухих измельченных листьев экстрагировали 70% метанолом, спирт отгоняли, жидкость экстрагировали последовательно этиловым эфиром, хлороформом и смесью спирт-хлороформ (1:2). Спирто-хлороформный экстракт упаривали; остаток растворяли в 50% метаноле, перемешивали со свежеприготовленным $Pb(OH)_2$, взбалтывали и фильтровали; фильтрат сгущали до удаления спирта; из водной жидкости гликозиды извлекали этиловым эфиром, хлороформом и спирт-хлороформом (1:2).

Спирто-хлороформный экстракт обезвоживали и сгущали досуха. Полученный остаток (28 г) переносили на колонку с 10 г сефадекса марки g-75 (грубая фракция). Колонку промывали последовательно смесью бензол-хлороформ (2:1); хлороформом; смесью этиловый эфир-хлороформ (1:1); этилацетатом, насыщенным водой.

Из этилацетатных элюатов выделили 5 г порошка светло-коричневого цвета. Последний растворяли в ацетоне и пересаждали из бензола; получили 2,4 г очищенной суммы полярных карденолидов, содержащих 9 компонентов.



Разделение суммы гликозидов IV. 2,4 г суммы гликозидов разделили распределительной хроматографией на колонке с 360 г силикагеля, импрегнированной водой. Гликозиды из колонки элюировали этилацетатом, насыщенным водой. Был выделен индивидуальный карденолид-5 в количестве 0,069 г, который из ацетона кристаллизуется в виде белых игольчатых кристаллов, т. пл. 270—273°, смешанная проба с аутентичным дезацетилланатозидом А депрессии не показывает. Вещество это по своей подвижности на БХ, в разных системах растворителей соответствует достоверному дезацетилланатозиду А, полученному нами искусственным путем в результате омыления стандартного ланатозида А. Карденолид 5 дает все реакции, характерные для дигитоксигенина и дигитоксозы. При реакции Келлер-Килиани слой уксусной кислоты окрашивается в голубой цвет только через 20 минут. Реакция Фрержарка отрицательна. Щелочью не омыляется $(\alpha)_D^{25} + 10^\circ$ (с 0,78; этанол). В УФ-спектре $\lambda_{\text{max}}^{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$ 220 нм ($\log \epsilon = 3,94$).

Ферментативный гидролиз карденолида 5. 30 мг вещества растворили в 3 мл метанола, прибавляли 60 мг фермента виноградной улитки, растворенного в 90 мл воды, оставляли при 37° на 72 часа. По истечении указанного времени жидкость обрабатывали так же, как в случае карденолида-3. Было получено 118 мг гликозида с т. пл. 247—250°, $(\alpha)_D^{20} + 17^\circ$ (с 1,03; хлороформ), который по своей подвижности на БХ и ТСХ в разных системах растворителей соответствует дигитоксину.

В ферментном гидролизате установили наличие D-глюкозы.

Кислотный гидролиз гликозида, полученного в результате ферментативного расщепления. 10 мг гликозида гидролизовали 0,1 н H₂SO₄ в условиях, описанных для карденолида-2. При этом был получен кристаллический агликон с т. пл. 250—251°; $(\alpha)_D^{20} + 18,7^\circ$ (с 0,8; метанол), который оказался дигитоксигенином. В углеводной части гликозида обнаружена D-дигитоксоза.

Кислотным гидролизом карденолида-5 со смесью Килиани получены D-глюкоза и D-дигитоксоза.

На основании полученных данных карденолид-5 охарактеризован как дигитоксигенин-бисдигитоксозидо-дигиланидобиозид или дезацетилланатозид А [14—16].

15948

Институт фармакохимии
им. И. Г. Кутателадзе
АН ГССР

Получено 5.XI.1976

0. თემატიკური, ლ. გვარამია

ლიბროპრობის ნაწარმი ზოგიერთი საკვლე გლიკოზიდი
DIGITALIS CILIATA-ს ფოთლებიდან

რეზიუმე

კავკასიის ელემტრა მკენარე Digitalis ciliata Trautv. წამწამოვანი სა-
თითურა დიდი რაოლენობით შეიცავს დიგიტოქსიგენინის ნაწარმ საკვლე გლიკო-
ზიდებს.

წამწამოვანი სათითურას ფოთლებიდან გამოყოფილია სხვადასხვა შემად-
გენლობის გლიკოზიდთა რამოდენიმე ჯამი. მათი აღსორბციული და განაწი-
ლებითი სექტური ქრომატოგრაფიით მიღებულია ზუთი ინდივიდუალური

საქართველო
თბილისი



კარდენოლიდი. გლიკოზიდთა იდენტიფიკაცია ჩატარდა ფიზიკო-ქიმიურ მეთოდების შესწავლით, ულტრა-ისფერი სპექტრალური ანალიზით, ტემპერატურით, ფერმენტული და მყავური ჰიდროლიზის პროდუქტების გამოკვლევით, აუტენტურ ნივთიერებებთან შედარებით.

მიღებულ მონაცემებზე დაყრდნობით გამოყოფილი გლიკოზიდები დახასიათებულია როგორც დიგიტოქსიგენინ-მონო-ფუკოზიდი ანუ დიგიბროზიდი; დიგიტოქსიგენინ-მონო-დიგიტოქსიზიდი ანუ ევატრომონოზიდი; დიგიტოქსიგენინ-დიგლანდიობიოზიდი ანუ გლუკოევატრომონოზიდი; დიგიტოქსიგენინ-მონო-დიგიტალოზიდი ანუ ოდოროზიდი H და დიგიტოქსიგენინ-ბისდიგიტოქსიზიდ-დიგლანდიობიოზიდი ანუ დეზაცეტილანატოზიდი A.

E. P. KEMERTELIDZE, L. N. GVAZAVA

SOME CARDIAC GLYCOSIDES, DERIVATIVES OF DIGITOXIGENIN FROM LEAVES DIGITALIS CILIATA

Summary

Some cardenolides of leaves *Digitalis ciliata* Trautv., foxglove ciliate, derivatives of digitoxigenin have been studied.

Four groups of polar and little polar glycosides of different composition have been obtained from leaves of foxglove ciliate. The groups of glycosides were separated on different adsorbents using adsorption and distributive chromatography, as a result five different cardenolides were isolated.

Identification of the isolated substances was made on the basis of studies of their physico-chemical properties, UV-spectral analysis, melting temperature sample of mixing, acid and enzymic hydrolysis, paper chromatography and comparison with standard sample were made.

On the basis of the obtained data the isolated cardiac glycosides are characterized as follows: digitoxigenin-monofucosid or digiprosid; digitoxigenin-mono-digitoxosid or evatromonosid; digitoxigenin-digilanidobiosid or gluco evatromonosid; digitoxigenin-mono-digitalozid or odorozid H; digitoxigenin-bisdigitoxozido-digilanidobiozid or desacetyllanatozid A.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Кемертелидзе Э. П. Мед. пром. СССР, 4, 22 (1965).
2. Кемертелидзе Э. П. Сб. Биол. активные вещества флоры Грузии, 12, 28 (1973).
3. Кемертелидзе Э. П. ХПС, 6, 379 (1965); 5, 673 (1971); 4, 563 (1973).
4. Kiliani H. Ber. 63. 2866 (1930).
5. Okano A. Chem. Pharm. Bull. (Japan), 5, 272, 279 (1957).
6. Tschesche R., Wirtz S., Snatzke G. Ber. 88, 1619 (1955).
7. Kaiser F., Haack E., Spingler H. Liebigs Ann. Chem. 603, 75 (1957).
8. Rees R., Gavilanes C. R., Meier W. Helv. Chim. Acta 44, 1607 (1961).
9. Kaiser F. Ber. 88, 556 (1955).
10. Frerjacque M. C. R. Hebd. Seances. Acad. Sci., 240, 1804 (1955).
11. Huber K., Mohr K., Blinderbacher F., Speiser P., Reichstein T. Helv. Chim. Acta, 34, 46 (1951).
12. Kaiser F., Haack E., Spingler H. Liebigs Ann. Chem. 678, 137 (1964).
13. Haack E., Kaiser F., Spingler H. Naturwiss. 42, 441 (1955).
14. Stoll A., Kreis W. Helv. Chim. Acta 16, 1390 (1933).
15. Stoll A., Kreis W. Helv. Chim. Acta 18, 120 (1935).
16. Kutter D., Fauconet L. Pharm. Acta Helv. 34, 277 (1959).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.544

Г. В. ЦИЦИШВИЛИ, Т. Г. АНДРОНИКАШВИЛИ, Т. А. ЧУМБУРИДZE,
Н. И. СХИРТЛАДZE, Л. Г. ЭПРИКАШВИЛИ, З. В. МИКЕЛАШВИЛИ

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСИ $Ar - O_2 - N_2 -$ $- CH_4 - CO$ НА КАТИОНМОДИФИЦИРОВАННЫХ МОРДЕНИТСОДЕРЖАЩИХ ТУФАХ

В последнее время большое внимание обращено на возможность применения адсорбционных процессов при разделении газовых смесей с целью получения фракций, обогащенных каким-либо компонентом, в частности, воздуха — кислородом [1,2]. В этом отношении наиболее перспективны цеолиты [3—5]. Разделительная способность цеолитов может быть легко определена с помощью газовой хроматографии. По-видимому, именно первым работам по газовой хроматографии [6,7], показавшим большую разделительную способность цеолитов относительно бинарной смеси кислород-азот, следует приписать стимул быстрого развития исследований, связанных с применением цеолитов в практике адсорбционного обогащения воздуха кислородом.

Ряд проведенных работ показал, что эффективность разделения таких бинарных смесей, как $O_2 - N_2$, $Ar - O_2$ и $CH_4 - CO$, во многом определяется типом цеолита, а также природой катиона, входящего в структуру цеолита [8—10]. В зависимости от правильного выбора типа и катионообменной формы цеолита, режима температурной активации адсорбента, а также условий проведения эксперимента, разделительная способность цеолита может быть увеличена почти вдвое [11].

Сравнительно мало проведено работ по изучению хроматографических свойств природных цеолитов [12,13]. Ранее нами исследовались свойства цеолитогенных туфов месторождения Ратевани ГССР с содержанием морденита $\sim 40-50\%$. Как было показано, морденитсодержащий туф характеризуется хорошо выраженной разделительной способностью по отношению к модельной смеси $O_2-CH_4-N_2-CO$ [12].

В настоящей работе были изучены хроматографические свойства морденитсодержащих туфов, подвергнутых модификации катионами натрия, магния, кальция, стронция и бария. Модификация осуществлялась двумя способами:

1) по методике, описанной в работе [14], заменой исходных катионов (в основном Ca^{2+}) морденита катионами натрия — обработкой морденитсодержащих туфов раствором 0,5 н NaOH (однократно) и затем 25% раствором NaCl (шестикратно) при температуре $\sim 85^\circ C$. После осуществления этих операций, в структуру цеолита вводились катионы двухвалентных металлов из соответствующих растворов хлоридов.

2) непосредственной обработкой туфов растворами соответствующих хлоридов щелочноземельных металлов.

В таблице 1 приведен основной катионный состав морденитсодержащих туфов и некоторых катионмодифицированных форм цеолитов. Следует отметить, что в процессе обмена могут принимать участие не только катионы морденита, но также и примеси, входящие в состав породы. В частности, следует отметить, что катионная обработка исходных туфов почти во всех случаях способствует значительному уменьшению содержания в образцах трехвалентного железа на ~ 50—60%. Замечено, что по первой методике обмена достигается более глубокое замещение катионов в морденитсодержащих туфах.

Таблица 1
Основной катионный состав морденитсодержащих туфов и катионмодифицированных образцов

Оксиды катионов	Исходный природный образец	Исходный образец, обр. р-м NaOH	NaM	MgM	MgM*	CaM	SrM	BaM	BaM*
Na ₂ O	1,60	2,96	3,78	2,20	2,00	1,70	1,21	1,10	1,00
K ₂ O	1,23	1,23	1,097	1,00	1,20	1,00	1,097	1,00	1,10
MgO	0,88	—	—	1,86	0,78	1,08	—	0,71	0,56
CaO	3,36	—	—	2,48	3,45	4,42	—	2,43	2,98
SrO	—	—	—	—	—	—	>1	—	—
BaO	—	—	—	—	—	—	—	7,20	5,58

* Образцы, полученные по второй методике ионного обмена.

Для исследования были отобраны образцы со сравнительно высоким содержанием обменных катионов. Все образцы характеризуются сохранностью кристаллической решетки. Исключение составляют барийсодержащие мордениты, которым свойственно некоторое ослабление анионного каркаса. Подготовка образцов и условия проведения эксперимента описаны в предыдущей работе [12]. В качестве модельных систем были использованы газовые смеси, состоящие из Ar, O₂, N₂, CH₄ и CO.

Определение удельных удерживаемых объемов аргона, кислорода, азота, метана и окиси углерода на природных морденитах, модифицированных катионами щелочноземельных металлов, показало, что их величины в значительной мере зависят от режима активации и природы катионов цеолита (табл. 2). Найдено, что удерживаемые объемы указанных соединений характеризуются более высокими абсолютными величинами на образцах, полученных с помощью второй методики обмена. Как видно из табличных данных, обработка исходных морденитсодержащих туфов раствором щелочи вызывает значительное падение удерживаемых объемов всех исследованных соединений, а перевод этой формы в натриевую, еще в большей степени способствует уменьшению удерживаемых объемов, что вообще характерно и для синтетических морденитов, в которых двухвалентные катионы замещаются одновалентными (11). Однако обработка натриевой формы морденита катионами кальция вновь восстанавливает свойства, характерные для природных морденитсодержащих туфов. Что касается введения в структуру исходного природного кальций-морденита по второй методике обмена катионов кальция (обогащение) и стронция, то они вызывают значительный рост удерживаемых объемов N₂ и CO. Это, по-видимому, вызвано увеличением эффекта действия электростатических взаимодействий. Особо значительное увеличение удерживаемого объема азота и окиси углерода имеет место на стронцийсодержа-



щем мордените, полученном непосредственной обработкой исходного образца раствором хлорида стронция.

Интересное явление обнаружено при введении в морденит катионов бария и стронция по первой методике ионного обмена. На этих образцах имеет место резкое уменьшение времен удерживания аргона,

Таблица 2

Величины удельных удерживаемых объемов (V_g мл/г) Ar, O₂, N₂, CH₄ и CO ($t_k \sim 20^\circ\text{C}$, $V=100$ мл/мин)

Образцы	Исходный природный образец		Исходн. образ., обр.-ром NaOH	Режим актив. 1°C									
	300	450		450	450	450	450	450	450	300	450	450	450
Ar	1,1	2,3	0,8	0,6	2,4	1,2	2,0	0,2	0,2	2,8	0,2	1,2	
O ₂	1,3	3,4	1,2	1,1	2,8	3,2	3,7	4,9	1,2	5,5	2,3	5,5	
N ₂	3,4	42,0	9,4	6,7	29,0	34,5	51,0	61,0	2,8	87,4	1,9	18,7	
CH ₄	3,4	11,1	0,8	0,4	8,1	0,2	0,8	0,2	0,8	2,0	0,4	3,9	
CO	25,6	660,0	123,2	41,9	—	553,2	783,2	579,3	44,5	826,8	49,6	273,5	

* Образцы, полученные по второй методике ионного обмена.

что не свойственно катионообменным формам, полученным по второй методике. По-видимому, крупные катионы стронция и бария, при использовании первой методики обмена занимают в цеолитах такие позиции, которые препятствуют диффузии во внутренние полости морденита аргону (кр. дм. 3,83 Å) и метану (кр. дм. 4,0 Å), в то время, как азот (кр. дм. 3,0 Å), кислород (кр. дм. 2,8 Å) и окись углерода (кр. дм. 2,8 Å) в эти полости проникают. На бариевых формах морденита, в особенности на форме, полученной при использовании первой методики обмена, наблюдается резкое уменьшение удерживаемых объемов всех исследованных соединений по сравнению с исходной, кальциевой и стронциевой формой, что, по всей вероятности, связано с ослаблением интенсивности электростатических взаимодействий (N₂, CO) в полостях цеолита, вызванных уменьшением плотности заряда на «крупном» катионе бария. Следует также отметить, что только на бариевом образце, полученном с использованием первой методики ионного обмена, имеет место инверсия последовательности вымывания O₂ и N₂, что можно объяснить в основном падением электростатического взаимодействия между квадрупольными молекулами азота и «тяжелыми» катионами бария, а также наличием в образце определенного количества катионов натрия и частичным ослаблением структуры цеолита.

Расчет коэффициентов разделения [15] показал, что наилучшее разделение смеси «кислород-азот» имеет место на природных морденитах, а также на образцах, обогащенных катионами кальция и стронция, а смеси «аргон-кислород» — на формах, обогащенных катионами бария и стронция по первой методике ионного обмена (табл. 3). При этом, разделение Ar — O₂ на стронцийсодержащем мордените улучшается с увеличением скорости газа-носителя (при V=50 мл/мин $\delta=0,50$, а при V = 200 мл/мин $\delta = 0,75$). Для барийзамещенного морденита, наоборот, — увеличение скорости газа-носителя способствует

ухудшению разделения вышеуказанной смеси (при $V = 25$ мл/мин $\delta = 0,61$, а при $V = 100$ мл/мин $\delta = 0,45$). Последнее подтверждает приведенное выше предположение о том, что крупные катионы бария, находящиеся в структуре морденита, благодаря своим стерическим эффектам, исключают диффузию атомов аргона в каналы цеолита, в то время, как кислород свободно проникает через окна адсорбента. При низких скоростях газа-носителя молекулы кислорода более медленно движутся в каналах морденита, взаимодействуя с катионами

Таблица 3

Коэффициенты разделения ($K_{1,2}$) бинарных смесей $Ar-O_2$ и O_2-N_2 .
(Режим активации образцов— 450° , $t_k \sim 20^\circ$, $V=100$ мл/мин)

Бинарные смеси	Образцы									
	Исходный природный образец	Исходный образец, обр. р-ром NaOH	Исходный NaM образец, обр. р-рами NaOH и NaCl	MgM*	CaM	CaM*	SrM	SrM*	BaM	BaM*
$Ar-O_2$	—	—	—	—	0,11	—	0,64	—	0,45	0,11
O_2-N_2	1,0	0,64	0,38	0,87	0,98	1,1	1,2	1,4	—	0,39

цеолитного каркаса, а молекулы аргона диффундируют на «внешней поверхности» морденита и на скорость их движения газ-носитель оказывает меньшее влияние.

Таблица 4

Коэффициенты селективности (K_c) бинарной смеси O_2-N_2 .
(Режим активации образцов— 450° , $t_k \sim 20^\circ$, $V=100$ мл/мин)

CaM природн. (исходный природн. морденит)	NaM природн. (получ. модифициров. природн. морденита р-рами NaOH и NaCl)	CaM* природн. (получ. обогащ. CaM исх. природн. обр. катион. Ca^{2+})	SrM природн. (модиф. из CaM исходного образца)	NaM синт.	CaM синт.	SrM синт.
0,84	0,67	0,86	0,89	0,57	0,81	0,84

В случае стронциевого морденита стерический фактор катионов стронция выражен более слабо по сравнению с катионами бария, вследствие чего при низких скоростях газа-носителя аргон, по-видимому, уже не диффундирует на «внешней поверхности», а проникает, хотя и с трудом, в каналы цеолита, вследствие чего, разделение $Ar-O_2$ ухудшается. При высоких же скоростях аргон скользит мимо окон, прикрытых катионами стронция, и диффундирует на «внешней поверхности»; разница между временами удерживания Ar и O_2 увеличивается, а разделение улучшается.

В таблице 4 приведены коэффициенты селективности [15] бинарной смеси O_2-N_2 на природных и синтетических морденитах, модифицированных катионами кальция, стронция и натрия. Наиболее низкие коэффициенты селективности получены для морденитов, содержащих катионы натрия. Приведенные данные свидетельствуют о том, что морденитсодержащие туфы по своей разделительной способности (несмотря на сравнительно невысокое содержание морденита в породе)



не уступают синтетическим образцам, а природный немодифицированный туфогенный морденит по разделительной способности относительно смеси кислорода-азота значительно превосходит исходный (NaM) синтетический морденит.

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

Поступило 12.VII.1976

ბ. ციციშვილი, თ. ანდრონიკაშვილი, თ. ზუმბურძე, ნ. სხირტლაძე,
ლ. აპრიკაშვილი, ზ. მიქელაშვილი

Ar₂-O₂-N-CH₄-CO ნარევის ქრომატოგრაფიული დაყოფა
კათიონმოდირებული მორდენიტის მატარებელ ტუფებზე

რეზიუმე

გამოკვლეულია Na, Mg, Ca, Sr-ისა და Ba-ის კათიონებით მოდიფიცირებული მორდენიტშემცველი ტუფების ქრომატოგრაფიული თვისებება Ar-O₂-N₂-CH₄-CO ნარევის დაყოფის მავალითზე.

გამოთვლილია ზემოთ აღნიშნული ნაერთების კუთრი შეკავების მოცულობები, განსაზღვრულია ცალკეული ბინარული ნარევების დაყოფის კოეფიციენტები და სელექტიურობის კრიტერიუმები.

ნაჩვენებია, რომ ჟანგბად-აზოტის ბინარული ნარევის ყველაზე კარგ დაყოფას აღვილი აქვს Sr-ის კათიონებით გამდიდრებულ მორდენიტშემცველ ტუფზე, ხოლო არგონ-ჟანგბადის ნარევისათვის — Ba-ისა და, აგრეთვე Sr-ის კათიონებით მოდიფიცირებულ ნიმუშებზე.

G. V. TSITSISHVILI, T. G. ANDRONIKASHVILI, T. A. CHUMBURDZE,
N. I. SKHIRTLADZE, L. G. EPRIKASHVILI, Z. V. MIKELASHVILI

CHROMATOGRAPHIC SEPARATION OF Ar-O₂-N₂-CH₄-CO ON CATION MODIFIED MORDENITE CONTAINING TUFFS

Summary

The method of gas-adsorption chromatography was used to study natural mordenites, modified by cations Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺ and Ba²⁺.

The modification was reached in two ways:

1) replacement of the initial cations (in the main Ca²⁺) of the mordenite by sodium cations and then introduction of cations of bivalent metals into the zeolite structure by the substitution reaction;

2) direct introduction of cations of alkali-earth metals into the zeolite structure by treatment of mordenite containing tuffs by the corresponding solutions of chlorides.

Chromatographic properties of mordenite containing tuffs were studied using a model mixture Ar-O₂-N₂-CH₄-CO. He was used as a gas-carrier. The effect of the regime of thermal activation of mordenite samples and gas-

carrier rate ($V=25-200$ ml/min) on the character of the above-mentioned mixture separation was studied.

The retention volumes of the above-mentioned adsorbates, separation factors and criteria of selectivity of different binary mixtures were calculated.

It was shown that most efficient separation of the mixture O_2-N_2 takes place on natural mordenites and also on samples enriched by cations of calcium and strontium, and of the mixture $Ar-O_2$ on forms enriched by cations of Ba and Sr. Separation of $Ar-O_2$ on strontium containing mordenite is improved with an increase of the gas-carrier rate, while for barium substituted mordenite, on the contrary, an increase of the gas-carrier rate promotes deterioration of the above-mentioned mixture separation.

By their selectivity with respect to the binary mixture O_2-N_2 samples of mordenite containing tufts are much better than sodium synthetic mordenite.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. News J. C. I. November, 2 (1974).
2. Davis J. C. Chem. Eng., 79, № 23, 88 (1972).
3. Hanju Lee, Stahl D. E. AIChE, Symp. ser., 69, № 134, 1 (1973).
4. Guy Simonet, Claude Rivard. Французский патент № 2162732.
5. Takachi Tamura. Японский патент № 22171.
6. Pietsch H. Erdöl und Kohle, II, 3, 157 (1958).
7. Janak J., Krejci M., Dubsky E. Annals New-York Academy of Sciences 72, 13, 731 (1959).
8. Andronikashvili T. G., Tsitsishvili G. V., Sabelashvili Sh. D. J. Chromatograph, 58, № 1, 47 (1971).
9. Wolf F., König P. Chem. Technik, 26, № 12, 761 (1974).
10. Wolf F., König P. Z. für Chem., 14, 367 (1974).
11. Андроникашвили Т. Г., Чумбуридзе Т. А., Цицишвили Г. В. Изв. АН ГССР, сер. хим. 1, № 4, 399 (1975).
12. Цицишвили Г. В., Схиртладзе Н. И., Чумбуридзе Т. А., Андроникашвили Т. Г. ДАН СССР, т. 225, № 3, 587 (1975).
13. Torii K., Asaka M., Yamazaki H. Kogyo Kagaku Zasshi, № 72, 661 (1969).
14. Nishimura Y., Takahashi H., Koll. Zs. u. Zs. Polymere, B. 245, № 1, 415 (1971).
15. Вяхирев Д. А., Шушунова А. Ф. Руководство по газовой хроматографии, М., «Высшая школа», 63—64 (1975).

UDC 535.34.549.67

შ. ი. სიდამონიძე, ი. ი. ნაშვილი, მ. ნ. გვილავა

ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ ЦЕНТРОВ СИНТЕТИЧЕСКОГО ЦЕОЛИТА ТИПА Ω

Изучению высококремнистого цеолита типа Ω посвящено небольшое количество исследований. Представляется интересным изучить методом ИК-спектроскопии дегидратацию цеолита Ω , стабильность его тетраметиламмониевой формы, с помощью молекулярных зондов веществ основного характера установить наличие и характер кислотных центров.

В настоящей работе было произведено ИК-спектроскопическое исследование образцов Ω -цеолита, синтезированного по методу, описанному в [1]. Осажденный из аэрозоля слой адсорбента прессовали под давлением 75—80 кг/мм² в пластинки 15—20 мг/см².

ИК-спектроскопическое исследование и обработка образцов производились в специальной высокотемпературной вакуумно-адсорбционной кювете с окошками из КВг. Запись ИК-спектров велась на спектрофотометре UR—20 фирмы «Цейсс» после охлаждения образцов до комнатной температуры. Спектральная ширина щели составляла 4 см, точность определения частот узких полос поглощения 3—4 см⁻¹.

ИК-спектр цеолита, снятый в условиях комнатной температуры, без откачки в области деформационных колебаний воды содержит две сравнительно интенсивные полосы поглощения 1485—1500 см⁻¹ и 1615—60 см⁻¹, а в области валентных колебаний имеется сплошная широкая полоса, вызванная присутствием в цеолите большого количества воды.

Вакуумная обработка образца при давлении $p = 10^{-2}$ тор вызывает заметное уменьшение интенсивности полос 1485—1500 см⁻¹ и 1615—60 см⁻¹ (рис. 1—1). Полосы поглощения 1490—1500 см⁻¹ и 1430 см⁻¹ в литературе [2] относятся к атомным группам ТМА (тетраметиламмониевый) катионов. Полосу 1630—50 см⁻¹ чаще всего относят к молекулам физически адсорбированной воды, к деформационным колебаниям молекул воды. Если после нагревания до 600° и вакуумирования в районе этих частот полоса не исчезает, сохраняется некоторая ее часть, то причиной остаточной полосы считаются обертоны и составные колебания алюмосиликатного каркаса.

В области валентных колебаний появляются едва заметные полосы поглощения 3380—93, 3550—70, 3620—30, 3635—50 см⁻¹ и сравнительно легко детектируемая невысокая, размытая полоса 3730—60 см⁻¹.

Многочисленные исследования [3] показывают, что большая часть полос, находящихся в области частот 3380—3750 см⁻¹ (рис. 1), в случае цеолитов относится к гидроксильным группам различной природы и происхождения, или отражает взаимодействие этих групп с адсорбированными молекулами (так, например, существование в спектре по-

лосы 3624 см^{-1} объясняется наличием «цеолитовых» гидроксидов, 3690 см^{-1} полоса относится к гидроксильным группам, связанным кислородом каркаса или же к ОН-группе, чувствительной к катиону натрия, полоса 3550 см^{-1} к ОН-группе, образованной вследствие разрушения ТМА катионов, полоса $3742-50 \text{ см}^{-1}$ связывается с примесями, окклюдируемыми в структуре цеолита).

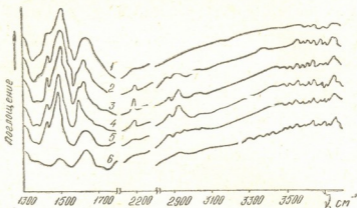


Рис. 1. ИК-спектры цеолита Ω , снятые после поэтапной термовакуумной обработки при: 1) $p=10^{-1}$ тор, $t=25^\circ$, 2) $p=10^{-1}$ тор, $t=100^\circ$, 3) $p=10^{-4}$ тор, $t=200^\circ$, 4) $p=10^{-4}$ тор, $t=300^\circ$, 5) $p=10^{-4}$ тор, $t=400^\circ$, 6) $p=10^{-4}$ тор, $t=500^\circ$

Последующей откачке системы ($p=10^{-4}$ тор), сопровождающейся повышением температуры (до 100°), сопутствует появление новой полосы $2180-90 \text{ см}^{-1}$. В работе [4] было показано, что при термическом разложении ТМА катионов образуется несколько продуктов. При температуре 350° масс-спектрометрическим методом было зафиксировано наличие $0,5 \text{ мол.}\%$ окиси углерода. Авторы [3] работы указывают, что адсорбция СО на цеолитах типа фожазита, содержащих катионы натрия, обуславливает появление в ИК-спектре полосы с частотой $\sim 2180 \text{ см}^{-1}$. Можно предположить, что в случае цеолита Ω появление полосы поглощения 2180 см^{-1} также обусловлено взаимодействием молекул СО с обменными катионами цеолита. А исчезновение этой полосы с повышением температуры ($t > 300^\circ$), по-видимому, обуславливается десорбцией молекул СО. В области высоких частот появляется полоса поглощения $2900-2980 \text{ см}^{-1}$. В области валентных колебаний заметно выделяются интенсивные полосы $3550-60$, $3580-90$, $3615-30$, $3665-85$ и 3710 см^{-1} , а полоса $3740-85 \text{ см}^{-1}$ по интенсивности заметно превышает все предшествующие полосы.

Повышение температуры до 200° (рис. 1—3) способствует появлению в области валентных колебаний ранее не заметных весьма слабых полос поглощения $3435-45$, 3475 и 3514 см^{-1} .

Последующее повышение температуры до 400° (рис. 1—5) сопровождается резким уменьшением интенсивности полосы 1590 см^{-1} ($1615-20 \text{ см}^{-1}$ 1590 см^{-1}) в области деформационных частот. Появляется новая, ранее слабо выделенная, невысокая полоса $1810-20 \text{ см}^{-1}$. В результате термовакуумной обработки почти исчезает полоса 2185 см^{-1} , уменьшается полоса 2940 см^{-1} , появляется ранее труднофиксируемая (при 300°) полоса поглощения, 3040 см^{-1} .

Термовакуумная обработка при 500°C (рис. 1—6) обуславливает существенный спад полосы 1490 см^{-1} , резкий спад интенсивности которой можно принять за доказательство разложения подавляющего боль-



шинства ТМА катионов в температурном интервале 400° — 500° . В этих условиях фиксируются также исчезновение полос 2850 и 3035 см^{-1} и незначительное изменение полос, находящихся в области частот 3500 — 3800 см^{-1} . Нагревание до 500° способствует также появлению ранее не заметных весьма слабых полос поглощения 3305 , 3360 , 3390 , 3420 и 3490 см^{-1} .

С целью выявления природы центров, обуславливающих появление различных полос поглощения в ИК-спектре цеолита типа Ω , нами изучены спектры нескольких веществ, адсорбированных на этом цеолите. Используемые в качестве молекулярных зондов вещества имели основной характер и резко отличались друг от друга по значениям рК. Исследованию подвергался образец декатионированного цеолита Ω . Для полного удаления ТМА катионов новый образец подвергался нагреванию в струе кислорода с постепенным повышением температуры до 480° и выдерживался при этой температуре 4 часа. Разложение ТМА катионов в струе кислорода способствовало выжиганию остатков разложения. Полученный спектр представлен на рисунке 2 пунктирной линией и отмечен цифрой 0. В настоящей работе исследовался полученный таким способом декатионированный образец. Спектр этого образца несколько отличается от термовакуумно (500° , 10^{-4} тор) обработанного цеолита; заметное отличие фиксируется в области деформационных колебаний. В отличие от спектра 6 (рис. 1) в спектре исходного декатионированного цеолита отсутствует полоса 1490 см^{-1} . Эта полоса поглощения в литературе относится к CH_3 -группам катиона ТМА. Можно принять, что исчезновение этой полосы в О-спектре обусловлено выжиганием остатков органического происхождения.

Предварительно тщательно очищенный аммиак впускался в кювету, и после выдерживания системы в течение 10 часов снимались спектры при разных температурах и давлениях. На рис. 2—1 приведен спектр, соответствующий равновесному давлению $p = 25$ тор (25°). Как видно из рисунка, адсорбция аммиака обуславливает появление интенсивных полос поглощения 1450 — 65 и 1640 см^{-1} в области деформационных колебаний. Полоса 1450 — 65 см^{-1} по многочисленным литературным данным относится к NH_4^+ — группе, образованной вследствие взаимодействия молекул NH_3 с протонными центрами цеолита. Как известно [5, 6], основная часть ионов аммония претерпевает разложение при нагревании системы до $t = 300^{\circ}$, и в цеолите типа фожазита выше этой температуры NH_4^+ — группы практически не существуют. В случае декатионированного Ω цеолита эта полоса исчезает при более низкой температуре ($t = 200^{\circ}$). Исходя из этих данных, качественно можно оценить силу кислотности протонного центра: в цеолите типа Ω эти центры характеризуются более слабой кислотной силой, чем в случае цеолита типа фожазита (NaX). Полосу 1640 см^{-1} в литературе относят к деформационным колебаниям молекул физически адсорбированного аммиака, связанным с апротонными центрами Льюиса. Вакуумная термообработка системы обуславливает постепенное уменьшение полосы и ее окончательное совпадение с полосой 1620 см^{-1} исходного декатионированного образца. В области валентных колебаний также проявляются некоторые изменения; появляются полосы: четко выделенная 3305 — 25 см^{-1} , и размытая, не ярко выраженная 3360 — 3410 см^{-1} . Откачка системы до 10^{-1} тор (спектр 2—2) несколько смещает полосу 1455 — 60 см^{-1} в область низких частот (1455 — 65 — 1430 — 1455 см^{-1}), меняется форма контура полосы 1630 см^{-1} ; уменьшению давления до 10^{-1} тор сопутствуют некоторые изменения в области валентных колебаний: исчезает полоса 3305 — 30 см^{-1} , ослабевают полосы 3625 , 3660 — 80 см^{-1} и 3830 см^{-1} . По-видимому, последние

полосы обусловлены взаимодействием молекул NH_3 с центрами, кото-
 рые судя по мягкости условий десорбции (лишь только откачка систе-
 мы до 10^{-1} тор) не обуславливают сильное взаимодействие с молеку-
 лами адсорбата.

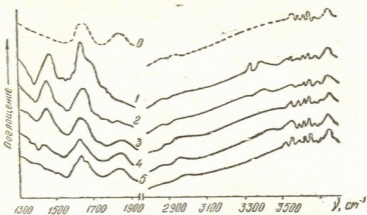


Рис. 2. ИК-спектры декатионированной формы Ω цеолита после: 1) адсорбции ам-
 миака ($p=25$ тор, $t=25^\circ$) и поэтапной термовакuumной обработки при: 2) $p=10^{-4}$ тор, $t=25^\circ$,
 3) $p=10^{-4}$ тор, $t=100^\circ$, 4) $p=10^{-4}$ тор, $t=200^\circ$, 5) $p=10^{-4}$ тор, $t=300^\circ$

Последующая откачка системы до 10^{-4} тор (рис. 2—3) способствует началу проявления полос $1810-15$ и $2920-35$ см^{-1} , исчезает широкая, нечетко выраженная полоса $3360-3410$ см^{-1} . Нагревание образца

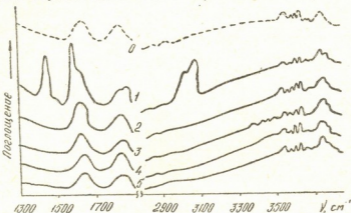


Рис. 3. ИК-спектры декатионированной формы Ω -цеолита после: 1) адсорбции пиридина
 ($p=14$ тор, $t=25^\circ$) и поэтапной термовакuumной обработки при: 2) $p=10^{-4}$ тор, $t=25^\circ$,
 3) $p=10^{-4}$ тор, $t=100^\circ$, 4) $p=10^{-4}$ тор, $t=200^\circ$, 5) $p=10^{-4}$ тор, $t=300^\circ$

до 200° ($p = 10^{-4}$ тор) (рис. 2—5) вызывает исчезновение полосы $1420-50$ см^{-1} ; в области валентных колебаний более четко выделяются полосы $3515-25$, $3540-45$ см^{-1} . Спектр, соответствующий нагреванию до 400° (10^{-4} тор) образцу, практически не отличается от спектра декатионированного образца.

Напуск пиридина (25° , $p = 14$ тор) в систему с декатионирован-
 ным цеолитом типа Ω вызывает значительное изменение ИК-спектра
 (спектр 3—1). В области деформационных колебаний проявляются
 четко выраженные интенсивные полосы $1440-50$, 1590 см^{-1} . Полосы

1590, 3025 и 3090 см^{-1} в литературе [3] относятся к взаимодействию молекул пиридина с апротонными (льионсовскими) центрами цеолита. Образованию координационной связи способствует неподеленная пара электронов атома азота, входящего в молекулу пиридина. По данным некоторых авторов [3], активное участие в обобщении этих электронов принимают катионы цеолита.

Полоса 1440—50 см^{-1} в литературе [3] относится к молекулярно адсорбированному пиридину. Адсорбция пиридина обуславливает появление новой интенсивной двухгорбовой полосы поглощения 3027—75 см^{-1} и некоторое ослабление полос в интервале частот 3500—3750 см^{-1} .

Откачке системы до 10^{-4} тор сопутствует полное исчезновение полос 1440—50 и 3025—75 см^{-1} (рис. 3—2), ослабление интенсивности и сдвиг 1590 см^{-1} полосы в область более высоких частот (1590—1620 см^{-1}), т. е. восстанавливается характерная для исходного декатионированного образца полоса поглощения. Исчезновение этих полос, по-видимому, указывает на слабость взаимодействия «адсорбат — центр адсорбции». Более четко выражаются контуры полос 3540, 3560, 3585 см^{-1} частично усиливаются и остальные полосы поглощения, расположенные в частотном интервале 3600—3800 см^{-1} . При повышении температуры до 200° (рис. 5—4) полоса 3400 см^{-1} вовсе исчезает. Повышению температуры до 300° сопутствует практическое исчезновение полос, находящихся в интервале частот 3300—3500 см^{-1} (рис. 5—5).

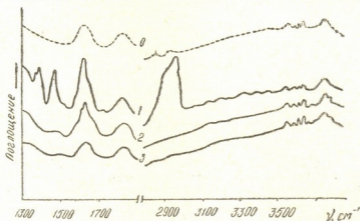


Рис. 4. ИК-спектры декатионированной формы Ω — цеолита, снятые после: 1) адсорбции *n*-бутиламина (при $p=15$ тор, $t=25^\circ$) и поэтапной термовакуумной обработки при: 2) $p=10^{-4}$ тор, $t=25^\circ$, 3) $p=10^{-4}$ тор, $t=200^\circ$.

Напуск *n*-бутиламина в систему с декатионированным образцом (равновесное давление пара 15 тор) резко меняет характер спектра. Как видно из рис. 4—1, в деформационной области появляются новые полосы: 1390 см^{-1} , имеющая плечо со стороны низких частот, и полоса 1480 см^{-1} . Полоса 1590—1630 см^{-1} претерпевает изменение — ее интенсивность увеличивается и становится более выразительной (1590—1620—1630 см^{-1}). Несколько увеличивается также полоса 1820—1840 см^{-1} . В области валентных колебаний появляется интенсивная полоса 2826—2970 см^{-1} . Адсорбция *n*-бутиламина способствует увеличению ранее едва заметных полос 3133—55 см^{-1} , 3180—3200, 3325—40, 3345—75, 3395, 3405—10, 3430 см^{-1} , более индивидуальными становятся ранее объединенные и поэтому трудно идентифицируемые полосы поглощения 3512; 3535 см^{-1} . После откачки образца до $p=10^{-1}$ тор (25°)

(рис. 4—2) практически исчезает полоса 1390 см^{-1} , едва заметной становится полоса 1480 см^{-1} , значительно уменьшается полоса 1510 см^{-1} , ослабляется полоса $1820\text{—}40\text{ см}^{-1}$. В области валентных колебаний исчезает полоса $2826\text{—}2970\text{ см}^{-1}$, менее интенсивной становится полоса $3180\text{—}3200$, исчезают полосы $3325\text{—}40$, 3395 , $3405\text{—}10$, $3412\text{—}27$, 3490 см^{-1} .

Спектр системы «н-бутиламин—цеолит», снятый при 200° , до 10^{-4} тор, практически совпадает со спектром исходного декатионированного цеолита. Дальнейшее повышение температуры до $300\text{—}400^\circ$ продолжает тенденцию некоторого едва заметного уменьшения интенсивностей полос области до 3600 см^{-1} .

Примечательно, что полоса $3740\text{—}70\text{ см}^{-1}$ в отношении молекул примененных адсорбатов (H_2O , аммиак, пиридин, н-бутиламин) проявляет некоторую безучастность, не претерпевает сколько-нибудь значительных изменений.

ИК-спектроскопическое исследование Ω -цеолита дало возможность изучить процесс его дегидратации, стабильность тетраметиламмониевой формы и установить наличие кислотных центров различной силы.

Тбилисский государственный университет

შ. სილაგონიძე, ი. იაშვილი, მ. გვილაგა

თემატიკის სინთეზური ცეოლითის აღსორბციული ცენტრების შესწავლა იწ — სპექტროსკოპიით

რეზიუმე

იწ — სპექტროსკოპიის მეთოდით შესწავლილია Ω ტიპის სინთეზური ცეოლითის დეჰიდრატაციის პროცესი, მისი ტეტრაამთილამონიუმის (ტმა) ფორმის მდგრადობა და აღსორბციული ცენტრების ბუნება.

Ω ტიპის ცეოლითის იწ—სპექტრების გადაღება წარმოებდა 25°C ტემპერატურამდე ნიმუშის გაცივების შემდეგ. მიღებული შედეგებიდან ჩანს, რომ ფიზიკურად აღსორბირებული წყლის ძირითადი ნაწილი ცეოლითის სცილდება ოთახის ტემპერატურაზე ვაკუუმური დამუშავებისას. ტმა კათიონების ინტენსიური დაშლა იწყება 500°C , ხოლო $500\text{—}600^\circ\text{C}$ ტემპერატურულ ინტერვალში ხდება მათი სრული დაშლა.

უანგბადის ნაკადში Ω ცეოლითის ნიმუშის 480° -ზე გახურებით მიიღება დეკათიონირებული ფორმა. ამ ნიმუშის იწ — სპექტრი შეიცავს სტრუქტურული ჰიდროქსილის ჯგუფების სხვადასხვა სისშირის შთანთქმის ზოლებს.

სინთეზური Ω ცეოლითის აღსორბციული ცენტრების ბუნების შესწავლის მიზნით მოლეკულურ ზონდებდა გამოყენებულია ამიაკი, პირიდინი და ნ-ბუთილამინი. შედეგებმა გვიჩვენა, რომ ცეოლითი ხასიათდება სხვადასხვა ბუნების ცენტრებით; ამ ცენტრებს ძირითადად გააჩნიათ მკვეთრი ბუნება და ერთმანეთისგან საგრძნობლად განსხვავდებიან მკვეთრობის სიძლიერით.

გამოყენებული აღსორბატების მოლეკულების ზომების განსხვავება და pK-ს სხვადასხვა მნიშვნელობები იძლევა საშუალებას განხორციელდეს ამ მკვეთრი ცენტრების დიფერენციაცია და კრისტალოგრაფიული პოზიციებისათვის მათი მიკუთვნება.

INFRARED SPECTROSCOPIC STUDIES OF ADSORPTION CENTRES
 OF THE SYNTHETIC ZEOLITE OF TYPE Ω

Summary

IRS method was used to study dehydration of the synthetic zeolite of Type Ω , stability of its tetramethylammonium form, the nature of adsorption centres. IR spectra of previously thermovacuum treated zeolite of Type Ω were taken after sample cooling down to room temperature by a spectrophotometer UR-20.

Slight decomposition of TMA cations and removal of the main part of water molecules adsorbed in the zeolite take place already at 25° at the residual pressure $p=10^{-4}$ tor. Intensive decomposition of TMA cations takes place at 500° and up to 600° their complete decomposition occurs.

Heating of the sample in an oxygen jet at 480° causes formation of decationized form of Ω zeolite. IR spectra of this sample permitted to find structural hydroxyl groups with different frequencies.

To study the nature of adsorption centres of synthetic Ω zeolite, molecules of ammonia, pyridine, n-butylamine were used as molecular probes. The results have shown that zeolite is characterized by adsorption centres of different nature; these centres have, in the main acidic character and considerably differ by their acidity strength.

Different values of pK and sizes of adsorbate molecules permitted to differentiate these acidic centres and to have some idea about their individual location in the zeolite crystal lattice.

ლიტერატურა — LITERATURE — REFERENCES

1. Aillo R., Barrer R. M., J. Chem., Soc. Section A, 1470—1475 (1970).
2. Wu E. L., Whyte T. E., Venyto I. R. and P. B. J. Catalysis, 21, 384—393 (1971).
3. Киселев А. В., Лыгин В. И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений, Изд. «Наука», М., 1972, стр. 354, 398.
4. Thomas J., Weeks I. R., Kimak Diane G., Robert Z., Busalski Anthony P. Bolton. J. Chem. Soc. Faraday Trans, part 1, 72, 575—582 (1976).
5. Жданов С. П., Киселев А. В., Лыгин В. И., Овсепян М. Е., Титова Т. И., Журнал физ. химии, 39, 2554, (1965).
6. Жданов С. П., Лыгин В. И., Титова Т. И. Сб. Цеолиты, их синтез, свойства и применение, Изд. «Наука», М., 1976, стр. 53.

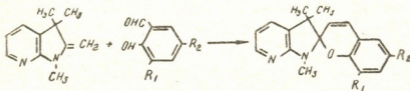
УДК 547.7/8

Г. Г. ГАЧЧИЛАДЗЕ, Ш. А. АХОБАДЗЕ, Н. О. СЕПАШВИЛИ,
 Е. В. СХИРТЛАДЗЕ, Д. П. МАПСУРАДЗЕ, К. Г. ДЖАПАРИДЗЕ

**НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ФОТОХРОМНЫХ СОЕДИНЕНИЙ,
 ПОЛУЧЕННЫХ НА БАЗЕ 1,3,3-ТРИМЕТИЛ-2-МЕТИЛЕН-1,7-
 ДИАЗАИНДЕНА**

В индолиновых спирохроменах основность атома азота существенно влияет на термодинамические и кинетические характеристики этих веществ. Замена фенильного кольца в индолине на пиридиновое ядро должна уменьшить основность азота пирольного кольца и тем самым вызвать увеличение термодинамической стабильности неокрашенной формы по сравнению с окрашенной и повышение скорости темнового обесцвечивания.

С целью экспериментального подтверждения этого предположения нами были синтезированы спирохромены на базе 1,3,3-триметил-2-метилден-1,7-диазаиндена [1] и изучены их физико-химические характеристики. Реакция протекает по схеме:



- где: I $R_1 = H$ $R_2 = NO_2$ IV $R_1 = NO_2$ $R_2 = Br$
 II $R_1 = OCH_3$ $R_2 = NO_2$ V $R_1 = R_2 = NO_2$
 III $R_1 = NO_2$ $R_2 = Cl$

Полученные спирохромены 6-нитро-2H-хромен-2-спиро-2'-1,3',3'-триметил-1',7'-диазаинден (I), 6-нитро-8-метокси-2H-хромен-2-спиро-2'-1,3',3'-триметил-1',7'-диазаинден (II), 6-хлор-8-нитро-2H-хромен-2-спиро-2'-1,3',3'-триметил-1',7'-диазаинден (III) и 6-бром-8-нитро-2H-хромен-2-спиро-2'-1,3',3'-триметил-1',7'-диазаинден (IV) светложелтые кристаллы, термо и фотохромны, растворимы в органических растворителях и дают неокрашенные растворы. Спирохромен 6,8-динитро-2H-хромен-2-спиро-2'-1,3',3'-триметил-1',7'-диазаинден (V), мелкие темно-зеленые кристаллы с металлическим блеском, умеренно растворяются в ацетоне, при нагревании растворяются в спирте и дают окрашенные растворы, не растворимы в индифферентных растворителях.

Характеристика некоторых строхроменов, полученных на базе 1, 3, 3-тримети 2-метилен-1, 7-диазоцидена

Соединение	T _{пл.} , °C	Найдено %				Брутто формула	Вычислено, %				Выход %	λ _{max} - ИМ окр раст			Ква сек ⁻¹		
		C	H	N	Hal		C	H	N	Hal		спирт 10°C	толуол 0°C	пленка этилцелл.	спирт	толуол	пленка этилцеллюлозы
I	160-160,5	66,81	5,34	12,87	—	C ₁₉ H ₁₂ N ₂ O ₂	66,87	5,27	12,98	—	68,4	550	610	590	1,7·10 ⁻²	7,05·10 ⁻³	3,4·10 ⁻³
II	151-152,5	64,70	5,51	11,28	—	C ₁₈ H ₁₀ N ₂ O ₄	64,59	5,38	11,61	—	72,5	540	610	606	2,5·10 ⁻²	2,3·10 ⁻²	2,9·10 ⁻³
III	139-140	60,73	4,32	—	9,33	C ₁₈ H ₁₀ N ₂ O ₂ Cl	60,42	4,47	—	9,93	45,2	580	645	—	1,4·10 ⁻²	1,5·10 ⁻²	—
IV	144-145	64,32	4,19	—	18,90	C ₁₈ H ₁₀ N ₂ O ₂ Br	53,73	3,98	—	19,9	71,3	555	625	—	4,7·10 ⁻²	1,03·10 ⁻²	—
V	237-238	58,24	4,59	14,96	—	C ₂₁ H ₁₆ N ₂ O ₂	58,68	4,35	15,22	—	47,6	540	—	570	2,7·10 ⁻³	—	1·10 ⁻⁴

При экспонировании в УФ-лучах бесцветные растворы I, II, III и IV окрашиваются, а окраска V становится интенсивнее. Эти вещества проявляют фотохромизм и в полимерных пленках.

По сравнению с индолиновыми аналогами [2] максимумы поглощения в видимой области несколько смещены в сторону длинных волн, а скорость темновой реакции повышена.

Сравнение термодинамических, кинетических и спектральных характеристик указанных соединений с индолиновыми аналогами дает интересные сведения для сопоставления двух ароматических циклов — фенильного и пиридинового ядер.

Результаты элементного анализа, выходы, $T_{пл}$, спектральные и оптические характеристики приводятся в таблице.

Спектральное изучение этих веществ проводилось на спектрофотометре Specord UV Vis (рабочая концентрация растворов $C=5 \cdot 10^{-5}$ моль/литр).

Инфракрасные спектры исследовались на спектрометре UR-10 в растворах и в пасте в вазелиновом масле.

6-нитро-2Н-хромен-2-спиро-2'-1',3'-3'-триметил-1',7'-диазаинден (I), 1,3,3-триметил-2-метил-1,7-диазаинден (0,01 м) растворяют в 15 мл этанола и добавляют эквимолекулярное количество 5-нитросалицилового альдегида в 20 мл этанола. Смесь кипятят на водяной бане с обратным холодильником в течение 30 минут. По мере нагревания раствор окрашивается в красный цвет.

При охлаждении окраска исчезает, и выпадают желтые кристаллы. После перекристаллизации из этанола светложелтые кристаллы плавятся при 160—161°C. Полученные вещества хорошо растворяются в органических растворителях. Бесцветные растворы в полярных растворителях после экспонирования УФ-лучами окрашиваются в розовый, а в недифференциальных растворителях в синий цвет.

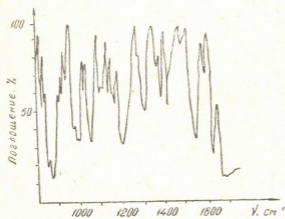


Рис. 1. ИК-спектр 6-нитро-2Н-хромен-2-спиро-2'-1',3'-3'-триметил-1',7'-диазаиндена в вазелиновом масле

На рис. 1 приводится ИК-спектр данного соединения (в вазелиновом масле). Спектр имеет вид, аналогичный закрытой форме исследованных нами ранее спирохроменов индолинового ряда [3].

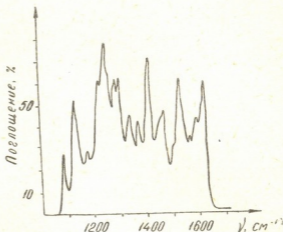
6-нитро-8-метокси-2Н-хромен-2-спиро-2',1',3'-3'-триметил-1',7'-диазаинден (II) получают конденсацией соответствующего основания (0,01 м) и 3-метокси-5-нитросалицилового альдегида (0,01 м) в спиртовой среде. Образующийся после многонедельного отстаивания порошок кристаллизуют из этанола ($T_{пл.} = 151-152^\circ\text{C}$). Полученные желтые



кристаллы растворимы как в полярных, так и в индифферентных растворителях при комнатной температуре. Вещество термо- и фотохромно.

6-хлор-8-нитро-2Н-хромен-2-спиро-2'-1',3',3'-триметил-1',7'-диазаинден (III) получают аналогично предыдущим из эквимолекулярных количеств основания и соответствующего альдегида. После отстаивания маточного раствора выпадают мелкие игольчатые кристаллы ($T_{пл.} = 139-140^{\circ}\text{C}$ из этанола).

Рис. 2. ИК-спектр 6,8-динитро-2Н-хромен-2-спиро-2'-1',3',3'-триметил-1',7'-диазаиндена в вазелиновом масле



6-бром-8-нитро-2Н-хромен-2-спиро-2'-1',3',3'-триметил-1',7'-диазаинден (IV) получают из основания (0,01 м) и 3-нитро-5-5-бромсалицилового альдегида (0,01 м) при нагревании в 50 мл спирта. После суток отстаивания из бесцветного раствора выпадают желтые кристаллы с температурой плавления $144-145^{\circ}\text{C}$, хорошо растворимые в индифферентных растворителях и хуже в этаноле.

6,8-динитро-2Н-хромен-2-спиро-2'-1',3',3'-триметил-1',7'-диазаинден (V) мелкие темнозеленые кристаллы с металлическим блеском; из-за плохой растворимости в спирте выкристаллизовываются из маточного раствора почти сразу после прекращения кипения. Еще хуже растворяются в неполярных растворителях, относительно лучше — в ацетоне. После многократной перекристаллизации из смеси спирт-ацетон выделяется чистое вещество с $T_{пл.} = 236-237^{\circ}\text{C}$.

На рис. 2 приводится ИК-спектр этого соединения. Как видно, спектр отличается наличием полос, характеризующих открытую форму спирохромена (наличие полосы при 1430 см^{-1} и отсутствие при 1650 см^{-1}).

Институт кибернетики АН ГССР

Поступило 2.XI.1976

ბ. ბაჩანიძე, შ. აბოშაძე, ნ. სეფაშვილი, მ. სერიბლაძე, დ. მანუშაძე, ბ. ჯაფარიძე

1,3,3-ტრიმეთილ-2-მეთილენ-7-7-დიზაინდენის გაჯანჯა მიღებას
ფოტოქრომულ ნივთიერებათა ზოგადი თვისებები

რეზიუმე

სინთეზირებულია ფოტოქრომული ნივთიერებები 1,3,3-ტრიმეთილ-2-მეთილენ-1,7-დიზაინდენის და რადიცილის ალდეჰიდის ნაწარმოების კონდენსაციით სპირტის არეში.



მიღებულ ნივთიერებებს ახასიათებთ ფოტო-და თერმოქრომულ ბეზი. შესწავლილია ამ ნაერთების ულტრაიისფერი, ხილული და ინფრაწითელი სპექტრები.

მათი გაუფერულების სიჩქარე ანალოგიურ ინდოლინის რიგის სპიროქრომენტთან შედარებით დიდია, აგრეთვე შთანთქმის მაქსიმუმები ხილულ არეში გადაწეულია გრძელი ტალღებისაკენ, რაც გამოწვეულია პირიდინის ბირთვის ჩართვით ფოტოქრომულ სისტემაში.

G. G. GACHECHILADZE, SH. A. AKHOBADZE, N. O. SEPASHVILI,
E. V. SKHIRTADZE, D. P. MAISURADZE, K. G. JAPARIDZE

SOME PROPERTIES OF PHOTOCHROMIUM COMPOUNDS
OBTAINED ON THE BASIS OF 1,3,3-TRIMETHYL-2-
METHYLENE-1, 7-DIAZAINDEN

S u m m a r y

Synthesis of photochromium compounds is described. The initial substances are 1,3,3-trimethyl-2-methylene-1,7-diazainden and derivatives of salicylic aldehyde.

The obtained compounds have thermo- and photochromium properties. Spectral characteristics of these compounds were studied in infrared, visible and ultraviolet regions. In comparison with analogs of the indoline series these substances have an increased rate of bleaching and a larger long wave length maximum of absorption in the visible region of the spectrum that is caused by a pyridine nucleus included in the photochromium system.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Ficken G. E., Kendall J. D. J. Chem. Soc., № 11, 3203 (1959).
2. Джапаридзе К. Г. Докторская диссертация. Тбилиси, 1972.
3. Джапаридзе К. Г., Павленишвили И. Я., Гугава, М. Т., Майсურадзе Д. П. ЖФХ., т. XLIV, 582 (1970).



УДК 541.15

М. В. ПАНЧВИДЗЕ, Г. И. ХИДЕШЕЛИ, Е. М. НАНОБАШВИЛИ

РАДИАЦИОННОЕ ОКИСЛЕНИЕ ДИАЛКИЛСУЛЬФИДОВ

В настоящее время большое внимание уделяется изучению химии сероорганических соединений, в частности, исследованию их состава и строения, методов синтеза, реакционной способности, практического применения и др.

Среди серосодержащих соединений особый интерес представляют алифатические сульфиды, широко распространенные в нефтях и нефтепродуктах.

Рациональное использование богатейших запасов органических сульфидов в природе может быть осуществлено путем разработки новых технологических процессов их переработки. В этой связи изучение действия излучений высоких энергий на сульфиды имеет большое значение, ибо радиационное инициирование химических реакций имеет ряд преимуществ по сравнению с обычными методами.

Ранее исследован радиолит органических сульфидов и установлены некоторые закономерности их радиационно-химического превращения [1, 2]. Для обобщения полученных результатов нами исследованы короткоживущие и стабильные продукты радиолита сульфидов в индивидуальном состоянии и в растворах.

Согласно полученным данным, сульфиды ведут себя аналогично и поэтому ниже приводятся данные по радиолиту одного из представителей алифатических сульфидов — дипропилсульфида.

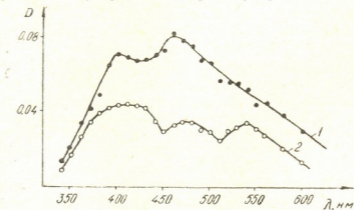


Рис. 1. Спектр оптического поглощения дипропилсульфида: 1 — в конце импульса электронов, 2 — через 10 мсек

Спектр оптического поглощения индивидуального дипропилсульфида имеет две полосы поглощения, максимумы которых находятся при

$\lambda = 400$ нм и 460—470 нм (рис. 1, кр. 1). Природа этих промежуточных частиц известна; полоса поглощения с максимумом при 400 нм принадлежит тиольным радикалам $RS\cdot$, тогда как максимум поглощения при 460 нм обусловлен молекулярными катион-радикалами $(RSR)^+$ [3, 4].

Через 10 мксек после конца импульса вид спектра несколько изменяется (рис. 1, кр. 2). После того, как гибнет часть катион-радикалов, в спектре четко появляется поглощение с максимумом при длине волны 540 нм, обусловленное сульфоперекисными радикалами — RSO_2 [5].

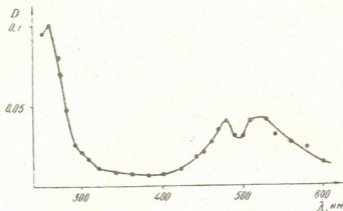
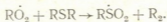


Рис. 2. Спектр оптического поглощения 0,035 М изоктанового раствора дипропилсульфида в конце импульса

Ион-радикалы $(RSR)^+$ погибают по двум реакциям первого порядка с константами $K' = 5 \cdot 10^4 \text{ сек}^{-1}$ и $K'' = 8 \cdot 10^3 \text{ сек}^{-1}$, тогда как радикалы $RS\cdot$ гибнут по реакции второго порядка, вероятно, в результате рекомбинации.

Интересные результаты получены при импульсном облучении изоктановых растворов дипропилсульфида. В спектре оптического поглощения 0,035М раствора дипропилсульфида в изоктане, приведенного на рис. 2, наблюдается сильное поглощение с максимумом при 260 нм. Такое же поглощение наблюдается и при облучении аэрированного изоктана. Оно принадлежит перекисным радикалам $RO_2\cdot$ [6], или радикалам RO_2SR , образующимся по реакции $O_2 + RSR \rightarrow RO_2SR$; в случае деаэрированного раствора этот максимум не образуется.

Кроме этой полосы поглощения в спектре видны и другие максимумы с длинами волн при 480 нм и 540 нм. Эти поглощения, как отмечалось выше, обусловлены образованием молекулярных катион-радикалов $(RSR)^+$ и сульфоперекисных радикалов RSO_2 соответственно. Как видно, в этом случае не наблюдается образование тиольных радикалов $RS\cdot$. Вероятно, активные частицы, образующиеся при радиоллизе растворителя, взаимодействуют с молекулами сульфида, вызывая изменение направления радиолитического процесса. В частности, можно предположить, что радикалы $RO_2\cdot$ реагируют с молекулами сульфида и обуславливают образование радикалов RSO_2 .





Спектр резко меняется в случае облучения 0,7 М раствора дипропилсульфида в изооктане. Спектр оптического поглощения в конце импульса представляет собой широкую полосу поглощения. Через

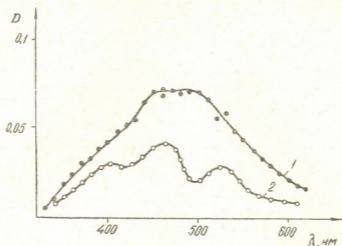


Рис. 3. Спектр оптического поглощения 0,7 М изооктанового раствора дипропилсульфида в конце импульса

10 миксек после конца импульса спектр разрешается и появляются три полосы. Максимум первой из них расположен на 400 нм и принадлежит тиольным радикалам $RS\dot{S}$. Вторая полоса имеет максимум поглощения при 470 нм и обусловлена молекулярными катион-радикалами $(RSR)^+$ и, наконец, полоса поглощения с максимумом около 350 нм, по-видимому, принадлежит сульфоперекисным радикалам RSO_2 (рис. 3). Как видно, спектр в основном имеет тот же вид, что и в случае облучения индивидуального дипропилсульфида.

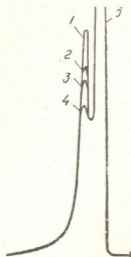


Рис. 4. Хроматограмма 0,1 М изооктанового раствора дипропилсульфида. 1—пик исходного дипропилсульфида, 2—пик облученного дипропилсульфида ($D=2,7 \cdot 10^{20}$ эв/мл) 3—пик облученного дипропилсульфида ($D=5,4 \cdot 10^{20}$ эв/мл), 4—пик облученного дипропилсульфида ($D=8,1 \cdot 10^{20}$ эв/мл), 5—пик изооктана

Таким образом, согласно полученным данным, при импульсном радиолизе дипропилсульфида возникают молекулярные катион-радика-



лы (RSR)*, тиольные радикалы RS•, сульфоперекисные радикалы RSO₂ и алкилперекисные радикалы RO₂SR, что согласуется с ранее полученными результатами по изучению радикальных продуктов низкотемпературного радиолитического разложения сульфидов методом ЭПР [7].

Радиационно-химическое превращение дипропилсульфида протекает с достаточно высоким выходом, на что указывают результаты хроматографического исследования исходного и облученных 0,1 М растворов дипропилсульфида в изоктане (рис. 4), причем G(-R₂S) = 2,1.

Превращение сульфидов в изоктане и образование сульфоксидов можно представить следующими реакциями:



Схема включает как передачу энергии от растворителя к сульфиду (реакции (1) — (5)), так и участие радикальных продуктов радиолитического разложения сульфидов (реакции (6) — (8)).

Скорость превращения сульфида описывается следующим уравнением:

$$\frac{-d[R_2S]}{dt} = k_5 [ROOH][RSR] + k_6 J + k_8 [RS\dot{O}_2][RSR]. \quad (9)$$

Применяя метод стационарных концентраций для промежуточных продуктов радиолитического разложения, получаем, что выход образования сульфоксида соответствует выходу превращения сульфида

$$G(-R_2S) = G(R_2SO).$$

Таким образом, подбирая соответствующие условия, можно легко осуществить направленное ведение радиолитического разложения сульфидов с образованием соответствующих сульфоксидов.

Институт неорганической химии
и электрохимии АН ГССР

Поступило 15.XI.1976

მ. შანგიძე, ზ. ხიფიშვილი, მ. ნანობაშვილი
დიპროპილსულფიდების რადიაციური დაზიანება

რეზიუმე

იმპულსური რადიოლიზის და აირად-თხევადი ქრომატოგრაფიის მეთოდებით შესწავლილია დიპროპილსულფიდების ერთ-ერთი წარმომადგენლის —

დიპროპილსულფიდის რადიაციულ-ქიმიური გარდაქმნა როგორც ინდივი-
დუალურ მდგომარეობაში ისე ორგანულ გამხსნელებში.



დადგენილია რადიოლიზის პირველადი პროდუქტების ბუნება და დანა-
სიათებულია მათი ოპტიკური თვისებები. მოლეკულური კათიონ-რადიკალებ-
ის ოპტიკური შთანქმის მაქსიმუმი მდებარეობს $\lambda = 460$ ნმ-ზე, თიოლური
რადიკალებისა — 530—540 ნმ-ზე. შეფასებულია ამ ნაწილაკების რეაქციის
უნარი.

დილაკილსულფიდების რადიოლიზის ძირითადი სტაბილური პროდუქ-
ტია შესაბამისი სულფოქსიდი, რომელიც გარკვეულ პირობებში წარმოიქმნე-
ბა რაოდენობრივი გამოსავლით. მოწოდებულია დილაკილსულფიდების
რადიაციულ-ქიმიური გარდაქმნისა და სულფოქსიდების წარმოქმნის სავა-
რათლო მექანიზმი რადიოლიზის პირველადი და შუალედური პროდუქტების
რეაქციების გათვალისწინებით.

M. V. PANCHVIDZE, G. I. KHIDESHELI, E. M. NANOBASHVILI

RADIATION OXIDATION OF DIALKYLSULPHIDES

Summary

Radiation-chemical transformation of dialkylsulphides in the individual state and organic solvents has been studied by the methods of pulse radiolysis and gas-liquid chromatography.

The nature of intermediate particles with short-life-time in dialkylsulphides radiolysis was established and their optical properties characterized. It was found that the maximum of optical absorption of molecular cation-radicals (RSR)⁺ was at $\lambda = 460$ nm, for teel radicals RS at 400 nm and for radicals of sulphoperoxide type at 530—540 nm.

The main stable product of dialkylsulphide radiolysis was the corresponding sulphoxide, produced with the quantitative output under certain conditions. A possible mechanism of radiation-chemical transformation of dialkylsulphides was suggested with taking into account reactions of primary and intermediary products of radiolysis.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. ნანობაშვილი ე. მ., ჩირაკაძე გ. გ., გვილაია ს. ე., პანჩვიძე მ. ვ., ხიდესელი გ. ი. — Сб. Радиолит соединений, Тбилиси, «Мецნიერება», т. II (1973).
2. ნანობაშვილი ე. მ., პანჩვიძე მ. ვ., ტუშურაშვილი რ. გ., დაქვიანიანი ა. გ., ნატროშვილი გ. რ. — Сб. Радиолит соединений, Тбилиси, «Мецნიერება», т. IV (1975).
3. Torikai A., Sawada S., Fueki K. Bull. Chem. Soc. Japan, 43, 1617 (1970).
4. Karman W., Meisner G., Henglein A. Z. Naturforsch., 22b, 273 (1967).
5. Swallow A. J., et al., Int. Journ. Rad. Biol., 19, 153 (1970).
6. Зимица Г. М., Бах Н. А. Химия высоких энергий, 5, 515 (1971).
7. ნანობაშვილი ე. მ., პანჩვიძე მ. ვ., ხიდესელი გ. ი., დაქვიანიანი ა. გ. Тезисы II Всесоюзной конференции по фотохимии, Сухуми (1974).

УДК 532.612.4:532.14

Т. М. КЕКЕЛИДZE, Ш. М. МИКИАШВИЛИ, Т. И. ДЖИНЧАРАДZE,
Р. В. ХОМЕРИКИ

ПЛОТНОСТЬ И ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ОКСИДНЫХ РАСПЛАВОВ СИСТЕМ $MnO-CaO-SiO_2$ и $MnO-CaO-$ $-SiO_2-Al_2O_3$

При производстве ферросплавов в рудовосстановительных электропечах важную роль играют физические свойства шлаковых расплавов — плотность и поверхностное натяжение. От плотности, которая значительно меняется в зависимости от химического состава расплава, во многом зависит полнота разделения металлических и шлаковых фаз. Поверхностное натяжение имеет важное значение для исследования строения шлаковых расплавов, для раскрытия особенностей формы существования отдельных окислов в них и для определения адгезии и межфазного натяжения на границе раздела этих расплавов с жидким металлическим сплавом.

В настоящей работе рассмотрены результаты измерений плотности и поверхностного натяжения оксидных расплавов систем $MnO-CaO-SiO_2$ и $MnO-CaO-SiO_2-Al_2O_3$, которые образуются при производстве марганцевых ферросплавов.

Оксидные расплавы были получены путем сплавления химических чистых окислов в графитовых тиглях. С целью гомогенизации расплавы выдерживались при $1500^\circ C$ в течение 20—30 мин и тщательно перемешивались молибденовым прутом. Приготовленные таким образом расплавы системы $MnO-CaO-SiO_2$ соответствовали концентрационной области: 5—75% MnO ; 5—55% CaO и 20—50 SiO_2 . Замена в них одного компонента другим осуществлялась с интервалом в 10%. Расплавы системы $MnO-CaO-SiO_2-Al_2O_3$ готовились путем добавки к исходному расплаву системы $MnO-CaO-SiO_2$ от 0 до 15% глинозема с интервалом 5%.

Плотность и поверхностное натяжение оксидных расплавов определялись методом «большой капли» [1] в температурном интервале от начала плавления расплава до $1500-1550^\circ C$. Для этой цели были использованы тигли из специального, высококачественного плотного графита с внутренним диаметром 10 мм. Кромка тигля была заточена на нож под углом 45° .

Опыты проводили в печи сопротивления. Нагреватель в печи был расположен так, что расплавы нагревались сверху. Этим был исключен контакт керамической подставки с нагревателем, а следовательно испарение и загрязнение печной атмосферы парами материала керамической подставки.

После герметизации и 45—50-минутной промывки очищенным аргонном печь с исследуемым образцом нагревалась до $1500-1550^\circ C$. Расплавленные капли некоторое время выдерживались при этой температуре с целью выделения газовых пузырьков и получения однородной

капли. Фотографирование капли производилось по мере снижения температуры аппаратом «Зенит 3М», снабженным объективом «Юпитер». При этом получали фотоизображение капли с коэффициентом увеличения 1,25.

Таблица 1

Плотность и поверхностное натяжение расплавов системы
MnO—CaO—SiO₂ при температуре 1500°C

№№ расплавов	Химический состав, %			Плотность, кгг/м ³	Поверхностное натяжение, мдж/м ²
	MnO	CaO	SiO ₂		
1	45	5	50	3,10	478
2	35	15	50	3,00	472
3	25	25	50	2,90	458
4	15	35	50	2,80	447
5	5	45	50	2,60	429
6	55	5	40	3,29	483
7	45	15	40	3,20	478
8	35	25	40	3,12	470
9	25	35	40	2,96	457
10	15	45	40	2,85	445
11	5	55	40	2,70	443
12	65	5	30	3,42	489
13	55	15	30	3,30	482
14	45	25	30	3,20	476
15	35	35	30	3,10	469
16	25	45	30	2,90	455
17	15	55	30	2,85	447
18	75	5	20	3,57	493
19	65	15	20	3,43	486
20	55	25	20	3,27	481
21	45	35	20	3,20	473
22	35	45	20	3,10	462
23	25	55	20	3,02	454

Плотность и поверхностное натяжение оксидных расплавов рассчитывали по размерам капли при помощи номограмм и таблиц [2, 3]. Размеры капли измерялись на негативной фотопленке с точностью 0,003 мм при помощи большого инструментального микроскопа «Цейсс». Точность определения плотности и поверхностного натяжения составляла 2—3%.

Результаты определения плотности и поверхностного натяжения оксидных расплавов системы MnO—CaO—SiO₂ приведены в табл. 1.

Как видно из таблицы 1, замена закиси марганца окисью кальция при температуре 1500°C вызывает понижение плотности и поверхностного натяжения. При всех постоянных содержаниях кремнезема (50, 40, 30, 20% SiO₂) в расплавах убыль плотностей составляет 0,50; 0,59; 0,57; 0,55 кгг/м³, а поверхностного натяжения — 49, 40, 42, 39 мдж/м² соответственно. При постоянном содержании окиси кальция (5, 15, 25, 35, 45% CaO) замена кремнезема закисью марганца повышает плотность и поверхностное натяжение расплавов. Повышение плотности составляет 0,47, 0,45; 0,43; 0,40; 0,50 и 0,32 кгг/м³, а поверхностного натяжения — 15, 14, 23, 26, 33 мдж/м² соответственно. Замена кремнезема окисью кальция при постоянном содержании закиси марганца (15, 25, 35, 45, 55% MnO) вызывает незначительное увеличение плотности и понижение поверхностного натяжения.



Анализ результатов исследования показывает, что полученные экспериментально зависимости плотностей расплавов системы $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ несколько меньше расчетных и что закись марганца в изучаемой системе является компонентом, повышающим поверхностное натяжение. Отдавая в расплаве кислород кремнекислородным комплексам, закись марганца вызывает их разукрупнение и тем самым уменьшает их адсорбцию в поверхностном слое расплава.

Добавка глинозема к исследуемым оксидным расплавам системы $\text{MnO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ снижает их плотность (см. табл. 2). Как видно из таблицы, каждому добавляемому проценту глинозема в расплавах № 2 и № 18, при температуре 1500°C соответствует понижение плотности на 0,021 и 0,024 кг/м^3 $\% \text{ Al}_2\text{O}_3$ соответственно. Добавка до 15% глинозема к расплаву № 2 вызывает повышение поверхностного натяжения от 472 до 513 мдж/м^2 , а к расплаву № 18 — наоборот, незначительно понижает его (от 493 до 478 мдж/м^2).

Таблица 2
Плотность и поверхностное натяжение расплавов системы $\text{MnO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ при температуре 1500°C

№№ расплавов	химический состав, %			Количество добавляемого Al_2O_3 , % от веса расплава	Плотность кг/м^3	Поверхностное натяжение, мдж/м^2
	MnO	CaO	SiO ₂			
2	35	15	50	—	3,00	472
24				5	2,74	493
25				10	2,70	503
26				15	2,68	513
18				75	5	20
27	5	3,40	491			
28	10	3,28	485			
29	15	3,21	478			

Различное поведение глинозема в исследуемых расплавах, по-видимому, вызвано амфотерностью добавляемого оксида. В основных расплавах, например, в расплаве № 18, где $\frac{\text{MnO} + \text{CaO}}{\text{SiO}_2} = 4$, он выступает как кислотный окисел. Катион алюминия в расплаве образует комплексные анионы:



т. е. в основных шлаках равновесие реакций (2) и (3) сильно смещено в сторону образования алюминокислородных анионов. Последние из-за своих больших размеров имеют слабый обобщенный момент. Подобно кремнекислородным анионам, алюминокислородные анионы также вытесняются основным расплавом на поверхность и уменьшают поверхностное натяжение. В расплавах (например, расплав № 2), где основность

составляет $\frac{\text{MnO} + \text{CaO}}{\text{SiO}_2} = 1,0$, глинозем ведет себя как основной окисел. По-видимому, равновесие реакции (2) в таких расплавах смеща-



ется влево, т. е. в сторону увеличения концентрации кислородных анионов. Отдавая свой кислород кремнекислородным анионам, последние разукрупняются, увеличивают взаимодействие с основным расплавом и частично десорбируются из поверхностных слоев. Это явление обуславливает повышение поверхностного натяжения.

Институт металлургии АН СССР
им. 50-летия СССР

Поступило 4.X.1976

თ. კეკელიძე, შ. მიქიაშვილი, თ. ჯინჩარაძე, რ. ხომერიკი

$MnO-CaO-SiO_2$ და $MnO-CaO-SiO_2-Al_2O_3$
სისტემების ოქსიდური ნაღწობების სიმკვრივე და ზედაპირული დაჭიმულობა

რეზიუმე

$MnO-CaO-SiO_2$ და $MnO-CaO-SiO_2-Al_2O_3$ სისტემების ოქსიდური ნაღწობების სიმკვრივე და ზედაპირული დაჭიმულობა განსაზღვრულია დიდი წვეთის მეთოდით 1500° ტემპერატურაზე.

დადგენილია, რომ საკვლევი ნაღწობების სიმკვრივე იცვლება 2,60-დან 3,57 კგ/მ³-მდე, ხოლო ზედაპირული დაჭიმულობა — 429-დან 513 მჯ/მ²-მდე. სიმკვრივის ყველაზე დიდი მნიშვნელობები აქვთ მანგანუმის ქვეყანგის მაღალი შეცულობის მქონე ნაღწობებს. კაჟმიწის შეცულობის გაზრდით ნაღწობის ზედაპირული დაჭიმულობა მცირდება, ხოლო მანგანუმის ქვეყანგის გაზრდით იზრდება. უფრო ინტენსიური მოქმედება ახასიათებს მანგანუმის ქვეყანგს. 75% მანგანუმის ქვეყანგის შემცველი ნაღწობის ზედაპირული დაჭიმულობა შეადგენს 493 მჯ/მ².

დადგენილია საკვლევ ნაღწობებში თიხამიწის ამფოტერული ზასიათი. ფუძე ნაღწობებში იგი წარმოქმნის რთულ ალუმინოჟანგბადიან ანიონებს, რომლებიც გამოიღვენებიან ზედაპირზე და ამცირებენ მათ ზედაპირულ დაჭიმულობას. მეკვა ნაღწობებში თიხამიწა ჟანგბადით აპარაგებს კაჟბადჯანგბადიან ანიონებს. უკანასკნელები მსხვილდებიან და ნაწილობრივ დესორბირდებიან ნაღწობის ზედაპირიდან შიგნით. ეს იწვევს ზედაპირული დაჭიმულობის გაზრდას.

T. M. KEKELIDZE, SH. M. MIKIASHVILI, T. I. JINCHARADZE,
R. V. KHOMERIKI

DENSITY AND SURFACE TENSION OF OXIDE MELTS OF THE
SYSTEMS $MnO-CaO-SiO_2$ AND $MnO-CaO-SiO_2-Al_2O_3$

Summary

Density and surface tension of oxide melts of the systems $MnO-CaO-SiO_2$ and $MnO-CaO-SiO_2-Al_2O_3$ were determined by the method of a large drop at the temperature of $1500^{\circ}C$.

It was shown that density of the studied melts changed within 2.60 to 3.57 Kkg/m³ while surface tension from 429 to 513 mj/m². Melts with high content of manganese protoxide have the highest values of density. Surface ten-

with dec-
shows more

sion is decreased with increasing content of silica and is increased, with decreasing content of manganese protoxide. Manganese protoxide shows more intensive action. Surface tension of the melt with 75% content of manganese protoxide is 493 mj/m^2 . Amphoteric character of silica is established in the studied melts: in basic ones it forms complicated complex anions which are moved by the main melt to the surface and decrease surface tension, in acid ones silica gives its oxygen to silicon oxygen anions which become smaller, their interaction with the main melt is increased and they are partially desorbed from the surface inside. That causes an increase of the surface tension.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Найдич Ю. В., Еременко В. Н. Физика металлов и металловедение, т. II, вып. 6 (1961).
 2. Хантадзе Д. В. Физика металлов и металловедение, т. 15, вып. 3 (1963).
 3. Иващенко Ю. Н., Богатыренко Б. Б., Еременко Н. В. Сб. поверхностные явления в расплавах и процессах порошковой металлургии. Киев, Изд-во АН УССР (1963).
-



ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 665.4 : 66.097.7 : 632.951

З. И. ГУРГЕНИДЗЕ, Л. Д. МЕЛИКАДЗЕ, И. Л. ЭДИЛАШВИЛИ

ПРЕПАРАТ ДЛЯ БОРЬБЫ С ВРЕДИТЕЛЯМИ ЦИТРУСОВЫХ РАСТЕНИЙ — КЭИМ НА ОСНОВЕ ИНГИБИРОВАННОГО ТРАНСФОРМАТОРНОГО МАСЛА

Применение высокопроцентных нефте-масляных эмульсий в борьбе с вредителями citrusовых, плодовых и декоративных насаждений в летнее время сильно ограничено из-за фитотоксичности нефтяных масел. Фитотоксичность последних обуславливается продуктами фотоокисления ароматических углеводов масла [1,2]. Поэтому для уменьшения фитотоксического действия предложено использовать высокоочищенные, деароматизированные масла [3,4]. Однако удаление ароматических углеводов существенно уменьшает инсектицидную активность масляных эмульсий [5].

В лаборатории химии нефти Института физической и органической химии им. П. Г. Меликишвили АН ГССР в течение ряда лет проводились исследования по выявлению эффективных присадок—ингибиторов фотоокисления ароматических углеводов. Исходными продуктами, в отношении которых определялась эффективность испытуемых присадок, являлись масляные фракции норийской нефти, характеризующиеся высокой степенью ароматизации. Эффективность ингибиторов оценивалась их влиянием на газометрически определяемую скорость фотоокисления нефтяных масел и химическим анализом образующихся при этом кислородсодержащих соединений [6,7].

Было опробовано более 100 соединений различного класса — ароматические амины, фенолы, сернистые соединения и др. Среди них наиболее активное ингибирующее действие проявили ароматические амины, в частности, N, N, N¹, N¹ — тетраметил — 4,4¹ — диаминодифенилметан — ТМДДМ (основание Ариольда), N, N, N¹, N¹ — тетраэтил — 4,4¹ — диаминодифенилметан, N, N, N¹, N¹ — тетраметилбензидин, фенил — α-нафталин и др. В присутствии указанных присадок (в количестве 2% весовых) скорость фотоокисления масла снижалась в 5—8 раз, количество же кислотных продуктов уменьшалось в среднем в 1,5 — 2 раза (табл. 1).

Исследованиями ингибированных указанными соединениями нефтяных масел, проведенными в Институте защиты растений МСХ ГССР, установлена эффективность ингибиторов в предотвращении фитотоксического действия нефтяных эмульсий. Наиболее эффективной антифитотоксической присадкой оказался ТМДДМ, добавление которого в количестве 1% полностью исключило фитотоксичность трансформаторного масла, используемого при изготовлении нефте-масляных препаратов. Полученные результаты послужили основой для создания нефитотоксического нефте-масляного препарата на основе ингибированного ТМДДМ-ом трансформаторного масла (препарат КЭИМ). Испытания КЭИМ в укрупненном масштабе на citrusовых плантациях в

летнее время показали, что 4—5% рабочие растворы препарата вызвали фитотоксического повреждения листьев, тогда как при использовании 2% растворов эталонного препарата № 30 наблюдались частичные ожоги и осыпание листьев [8] (табл. 1).

Таблица 1

Влияние ароматических аминов на фотохимическую окисляемость и фитотоксичность трансформаторного масла (Тр. м.)

Наименование продукта	Кислотное число до облучения (мг KOH/g масла)	Кислотное число после облучения (мг KOH/g масла)	Отношение скорости неингибированных и ингибированных реакций	Безвредная для растений концентрация эмульсии, %
Тр. м. (неингибированное)	0,050	0,37	—	1,5
Тр. м. + N, N, N', N'-тетраметил-4,4'-диаминодифенилметан	0,050	0,22	8	5,0
Тр. м. + N, N, N', N'-тетразил-4,4'-диаминодифенилметан	0,061	0,21	8	5,0
Тр. м. + N, N, N', N'-тетраметилбензидин	0,061	0,22	8	4,0
Тр. м. + фенил- α -нафтиламин	0,062	0,16	6,5	4,0
Тр. м. + α -нафтиламин	0,061	0,19	5	5,0

Перспективность применения ТМДДМ в качестве антифитотоксической присадки способствовала изучению механизма ее светостабилизирующего действия. Исследования проводились на примере модельной реакции — фотоокисления полициклических ароматических углеводов, а также инициированного азодизобутиронитрилом окисления тетралина, изопропилбензола и циклогексена. Установлено, что в процессе фотоокисления полициклических углеводов ТМДДМ проявляет высокую ингибирующую активность в результате эффективной дезактивации синглетно-возбужденных молекул кислорода [9]. Полученные нами результаты дают основание предположить, что указанный механизм ингибирования должен играть значительную роль и при торможении фотоокисления минеральных масел в присутствии ТМДДМ.

Используемое в препарате трансформаторное масло, согласно действующим стандартам и техническим условиям (ГОСТ 982—68, ТУ 101281 — 75), промышленностью выпускается с присадкой антиокислителя — 2,6 дитретбутил-4-метилфенола (инола). Последний, как известно, является эффективной антиокислительной присадкой термоокислительных реакций. В фотохимических же реакциях инол может действовать как стабилизатор, так и как фотосенсибилизатор. Результирующий эффект зависит от природы среды и от концентрации инола [10].

Для выяснения влияния инола на фотохимические превращения нефтяных масел из Батумского нефтеперерабатывающего завода было получено трансформаторное масло (адсорбционной очистки) без присадки и исследована его фотохимическая окисляемость как в отсутствие, так и в присутствии инола. Газометрические определения и анализ продуктов окисления показали, что присутствие указанной присадки в концентрациях 0,2 — 1% практически не оказывает влияния на фотоокисление масла. При изучении совместного действия инола



и ТМДДМ было установлено, что в указанной композиции оно оказывает синергетического действия. Следовательно, наблюдается торможение реакции фотохимического окисления промышленного трансформаторного масла при использовании в качестве присадки ТМДДМ всецело обусловлено ингибирующим действием последнего. Полученные результаты дают основание рекомендовать при производстве препарата КЭИМ использовать трансформаторное масло без ионола, что даст экономию дефицитной присадки и уменьшит стоимость препарата.

В связи с намечающимся широким использованием препарата КЭИМ была изучена возможность применения в качестве ингибитора относительно дешевого технического ТМДДМ (не очищенного). С этой целью исследовалась ингибирующая активность ТМДДМ различной степени очистки — квалификации «чистый», «химически чистый» и «технический» в отношении фотоокисления трансформаторного масла, а также фитотоксического действия концентратов, изготовленных на их основе. Проведенные опыты показали, что все вышеуказанные продукты практически с одинаковой эффективностью тормозили фотоокисление масла. Не наблюдалась ощутимая разница и в их антифитотоксическом действии. Эти результаты послужили основанием для применения технического ТМДДМ в производстве препарата КЭИМ.

Токсическое действие препарата КЭИМ в отношении различных вредителей citrusовых культур в 1968—72 гг. исследовалось Институтом защиты растений МСХ СССР и Сухумским филиалом ВНИИ чая и субтропических культур в лабораторно-полевых и полевых условиях. В результате было установлено, что препарат КЭИМ даже при 5% концентрации не проявляет фитотоксичность и обладает высокой инсектицидной активностью. В смеси с фосфорорганическими препаратами проявляет более высокую эффективность, чем препарат № 30 (эталон) [8, 11—13].

Токсикологическими исследованиями ингибитора и продуктов его фотохимического превращения, проведенными в Институте фармакохимии АН ГССР* установлено, что ТМДДМ относится к группе малотоксичных соединений ($LD_{50} > 3000$ мг/кг) со слабовыраженными кумулятивными свойствами ($K_{cum} > 5$) и не обладает канцерогенным действием в отношении печени. Токсичность же продуктов фотохимического окисления ТМДДМ примерно в 1,5 раз меньше, чем у исходного ингибитора.

Технологический процесс изготовления препарата КЭИМ опробован в полупроизводственном масштабе на экспериментальной базе Института физической и органической химии АН ГССР. Полученные при этом результаты позволяют ставить вопрос об организации производства препарата КЭИМ на Батумском химическом заводе ММП Аджарской АССР, или при Горийском райпромкомбинате (село Скра), оборудование которых позволяет легко наладить производство указанного препарата.

Производство препарата КЭИМ заключается в следующем: в реактор при работающей мешалке заливается сульфит-целлюлозный экстракт и добавляется вода. При достижении удельного веса раствора 1,117 — 1,118 (20°C), что соответствует 25% содержанию сульфит-целлюлозного экстракта, раствор в нужном количестве подается в

* Авторы выражают благодарность заведующему отделом биологических исследований Института фармакохимии АН ГССР канд. мед. наук, ст. н. сотр. М. Д. Гелваншвили за проведение токсикологических исследований ингибитора ТМДДМ.



реактор-эмульсатор. Туда же загружается 8% водный раствор ОП-7 или ОП-10. Параллельно в другом реакторе готовится 1% водный раствор ТМДДМ в трансформаторном масле. Для этого в реактор с паровой рубашкой заливается трансформаторное масло и подогревается до 60—65°C. Затем сюда загружается нужное количество ингибитора (1% по маслу). После полного растворения ТМДДМ масло постепенно с постоянной скоростью подается в реактор-эмульсатор. По окончании спуска масла добавляется рассчитанное количество воды и перемешивание продолжается в течение 10—15 минут.

Согласно предложенным нами техническим условиям (ТУ), препарат КЭИМ представляет собой жидкость консистенции густых сливок от белого до светло-коричневого цвета. Он должен содержать трансформаторное масло $79 \pm 2\%$; ингибитор — ТМДДМ $0,8\%$ ($1 \pm 0,05\%$ по маслу); воды — $17,5 \pm 1\%$; 5%-ная водная эмульсия должна быть устойчива в течение 8 часов и иметь pH — $6,0 \div 7,5$; после охлаждения в течение двух часов при -20°C и оттаивания должна образовывать стабильную 5%-ную водную эмульсию.

Содержание трансформаторного масла, стабильность 5%-ной водной эмульсии и стабильность препарата после охлаждения определяются по методике, указанной в ГОСТ 14079—68 «Эмульсии нефтемасляные концентрированные». Вода определяется по ГОСТ 13740—68.

В основу определения концентрации ТМДДМ в препарате КЭИМ положен способ определения азотсодержащих присадок в нефтепродуктах [14,15]. Основной азот определяется титрованием в неводных растворителях, обладающих способностью усиливать основные свойства соединений. В качестве растворителя нами использована смесь хлороформа и ледяной уксусной кислоты, а в качестве титранта — хлорная кислота.

Для определения содержания основного азота в ингибиторе готовили 1%-ный стандартный раствор ТМДДМ в трансформаторном масле и титровали 0,1 н раствором хлорной кислоты. Содержание основного азота (X_1), введенного с ингибитором в масло, вычисляется по формуле

$$X_1 = \frac{T \cdot (V_1 - V) \cdot 100}{V_2 \cdot \rho \cdot 1000}, \text{ где}$$

- T — титр 0,1 н раствора хлорной кислоты, $\frac{\text{г азота}}{\text{мл}}$;
- V_1 — объем 0,1 н раствора хлорной кислоты, пошедшей на титрование в холостом опыте, мл;
- V — объем 0,1 н раствора хлорной кислоты, пошедшей на титрование образца масла, мл;
- V_2 — объем образца масла, взятого для анализа, мл;
- ρ — плотность масла при 20°C , г/мл.

Содержание азота в ингибиторе, % (K) рассчитывается по формуле:

$$K = \frac{X_1 \cdot 100}{a}, \text{ где}$$

a — количество ингибитора, введенного в масло, вес. %.

Содержание азота в ингибиторе следует определять для каждой поставляемой партии.

Затем определяется содержание ТМДДМ в трансформаторном масле. Для этого берется 20 мл масла, извлеченного из эмульсии, помещается в коническую колбу, добавляется по 20 мл хлороформа и



ледяной уксусной кислоты и титруется 0,1 н раствором хлорной кислоты в присутствии 5—6 капель индикатора кристаллического фиолетового. Конец титрования определяется по изменению окраски индикатора от фиолетовой до зелено-желтой. Содержание ингибитора (X_2) в масле рассчитывается по формуле:

$$X_2 = \frac{T(V_1 - V) \cdot 10}{V_2 \cdot \rho \cdot K} \text{ (вес. \%)}.$$

В 1971—1972 гг. препарат КЭИМ был включен в систему мероприятий по химической защите цитрусовых культур и прошел широкие производственные испытания на плантациях совхозов Аджарской и Абхазской АССР. За этот период было собрано и отсортировано свыше 240 т плодов мандарин. Урожай с опытных участков оказался больше на 20—25%, а выход нестандартных плодов — в 2—4 раза меньше, чем с эталонных участков. Надо также отметить, что плоды с опытных участков проявили лучшую сохранность, чем с эталонных.

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

Поступило 9.III.1977

ზ. ბურბანიძე, ლ. მელიქიშვილი, ი. ელიშვილი

ციტრუსოვანთა მავნებლების წინააღმდეგ პრეპარატი „КЭИМ“, ინჰიბიტორული ტრანსფორმატორის ზეთის საფუძველზე

რეზიუმე

მცენარეთა მავნებლების წინააღმდეგ გამოყენებული ზეთის პრეპარატების ფიტოტოქსიკური მოქმედების შეზღუდვის მიზნით შესწავლილია აზინების, ფენოლებისა და გოგირდშემცველი ნაერთების მოქმედება ნათობის ზეთების ფოტოქიმიურ გარდაქმნებზე. გამოვლინებულია ეფექტური ინჰიბიტორები, რომლებიც მნიშვნელოვნად ზრდის ზეთების ფოტოქიმიურ სტაბილობას და იცავს მათ ფიტოტოქსიკური პროდუქტების წარმოქმნისაგან. განსაკუთრებული ინჰიბიტორული ეფექტურობით ხასიათდება N, N, N', N' — ტეტრამეთილი — 4,4' — დიამინოდიფენილმეთანი (ტმდმ) α-ნაფტილამინი და სხვ.

ციტრუსოვანთა მავნებლების წინააღმდეგ პრეპარატ „КЭИМ“-ის ფართო გამოყენებასთან დაკავშირებით დამუშავებულია პრეპარატის დამზადების რეგლამენტი და ტექნიკური პირობები.

ტოქსიკოლოგიური შესწავლის შედეგად დადგენილია პრეპარატის დამზადებისათვის გამოყენებული ინჰიბიტორის ტმდმ-ის დაბალი ტოქსიკურობა ($LD_{50} > 1000$ მგ/კგ) და სუსტად გამოსატული კუმულატიური თვისებები ($K_{cum} > 5$).

პრეპარატ „КЭИМ“-ის ფართო საწარმოო გამოცდამ 1971—1972 წწ. გვიჩვენა, რომ იგი ხასიათდება მაღალი ინსექტიციდური აქტივობით და სამეურნეო ეფექტურობით, რაც მოსავლიანობას ზრდის საშუალოდ 20%-ით.

PREPARATION TO FIGHT AGAINST PESTS OF CITRIC PLANTS
 "KEIM", ON THE BASIS OF INHIBITED TRANSFORMER OIL

Summary

To eliminate phytotoxic effect of petroleum oils, used to protect plants against pests, the influence of different amines, phenols, compounds containing sulphur and other compounds on photochemical oxidation of petroleum oils was studied. Effective inhibitors were found, increasing photochemical stability of petroleum oils and preventing formation of phytotoxic products affecting adversely plants. Most effective were N, N, N', N'-tetramethyl-4,4'-diaminodiphenylmethane (TMDDM), α -naphthyl-amine and some others.

Since it is planned to use widely inhibited transformer oil to protect citric plants against pests, the corresponding technological process for production of not phytotoxic preparation KEIM was worked out as well as the technical conditions.

Toxicological studies established that the inhibitor TMDDM has low toxicity ($\lambda D_{50} > 1000$) and weakly pronounced cumulative properties ($K_{cum} > 5$).

The tests of the preparation KEIM in the system of measures on chemical protection of citric plants have shown its high insecticide activity and economic efficiency for an increase of tangerine crop yield at an average by 20%.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Tucker R. P. Ind. Eng. Chem., 28, 458 (1936).
2. Крайтер А. Н. Вестник защиты растений, № 3, 54 (1940).
3. Карумидзе С. А. Основы химической защиты растений, 112, М., «Сельхозгиз», 1960.
4. Гар К. А., Новые химические средства защиты сада, 31, М., Россельхозиздат, 1967.
5. Гегенава Г. В. Автореферат докт. диссертации, Тбилиси, 1966.
6. Меликадзе Л. Д., Эдилашвили И. Л., Гургенидзе З. И., Киплиани Р. Я., Шония Д. И. Авт. свидетельство СССР № 237315, 1964; Бюлл. изобр., № 8 (1969).
7. Меликадзе Л. Д., Эдилашвили И. Л., Гургенидзе З. И., Киплиани Р. Я. Сообщ. АН ГССР, 50, 351 (1968).
8. Киплиани Р. Я. Труды института защиты растений ГССР, 23, 130 (1967).
9. Эдилашвили И. Л., Иоселиани К. Б., Бахтуридзе Г. Ш. Известия АН Груз. ССР, серия химич., 2, 247 (1976).
10. Гольденберг В. И., Быстрицкая Е. В., Юстл В. И., Ин О. А., Шляпникох В. Я., Колонтаров И. Я. Высокомолек. соед., А17, № 12, 2779 (1975).
11. Киплиани Р. А., Сихарулидзе Э. И., Гургенидзе З. И. Труды института защиты растений ГССР, 25, 46 (1973).
12. Авидзба Н. Ш., Надарая Э. Г. Сообщ. АН ГССР, 73, 709 (1974).
13. Авидзба Н. Ш. Химия в сельском хозяйстве, 14, 53 (1976).
14. Гальперн Г. Д., Бедингер Н. Н. Ж. аналитической химии, 5, 601 (1958).
15. Денеш Н. Титрование в неводных средах, М., «Мир», 288, 1971.

УДК. 621.357.9

Р. И. АГЛАДЗЕ, Л. И. РОИНИШВИЛИ

К ВОПРОСУ ОДНОВРЕМЕННОГО ПОЛУЧЕНИЯ КРУПНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ДВУОКИСИ МАРГАНЦА И АМАЛЬГАМЫ МАРГАНЦА ЭЛЕКТРОЛИЗОМ ХЛОРИСТОГО МАРГАНЦА

Возросший спрос элементной промышленности на высокоактивную двуокись марганца, применяемую в качестве положительного электрода в химических источниках тока, ставит задачу расширения производства искусственной двуокиси марганца.

Крупнокристаллическая активная двуокись марганца получается, в основном, электролизом водных растворов марганцевых солей (серноокислых, хлористых). Отмывка двуокиси от сульфат-иона представляет значительные трудности, поэтому полученный из сульфатных растворов продукт содержит примеси серы, ухудшающие его качества как деполяризатора. Проявляется это, в частности, в сокращении срока службы гальванических элементов. Двуокись марганца, полученная из хлористых электролитов, является электрохимически более активной и чистой [1].

В настоящей работе рассматривается вопрос рационального использования катодного тока при анодном выделении крупнокристаллической двуокиси марганца из хлористых растворов с применением ртутно-амальгамного электрода в качестве катода.

Известно [2, 3] применение для аналогичных целей серноокислых и азотноокислых электролитов.

Нами изучен процесс электролиза с горизонтальным ртутным катодом и установлены оптимальные условия процесса одновременного получения крупнокристаллической двуокиси марганца и амальгамы марганца из хлористого электролита в отсутствие аммонийных ионов.

Электролиз проводился в бездиафрагменном электролизере, представляющем собой стеклянный стакан емкостью 0,5 л.

В качестве анодов применялись графитовые стержни с общей площадью рабочей поверхности 0,4 дм² (3 стержня диаметром 5 мм или один стержень диаметром 15 мм; $l = 80$ мм).

Катодом служила ртуть марки РОД объемом 20 мл, помещенная в сосуд с платиновым токоподводом. Вес и поверхность ртути составляли соответственно 227 г и 0,08 дм².

С целью поддержания постоянной температуры электролизер помещали в термостат. Температура регулировалась с точностью $\pm 1^\circ$.

Аноды помещались над поверхностью ртути на расстоянии 5—10 мм. В электролизер заливался раствор хлорида марганца (квалификации «ч»), очищенный ранее предложенным нами методом [4].

Аммонийные ионы в электролит не вводились, так как применяемый низкий pH исключает гидролиз марганцевых солей [5], для подавления которого добавляют NH_4^+ — ионы. При высоких температу-



рах и в катодных процессах на ртутно-амальгамном электроде [2, 6]. Напротив, потребности в активирующей роли аммонийных ионов [2, 6]. Напротив, присутствие аммонийных ионов отрицательно влияет на скорость очистки раствора [2, 4], активность и процентное содержание образующейся двуокиси марганца [2, 7, 8]. Поэтому рабочий раствор содержал только марганцевую соль и соляную кислоту.

Электролиз проводился при различных режимах. Продолжительность опытов равнялась шести часам.

Для установления оптимального режима электролиза водного раствора хлорида марганца в присутствии соляной кислоты с одновременным получением высококачественных анодных и катодных продуктов было изучено влияние различных факторов на показатели процесса. В настоящей работе приводятся результаты экспериментов по изучению влияния концентрации компонентов, температуры электролита, плотности тока, перемешивания и продолжительности процесса, а также концентрации марганца в амальгаме на процесс получения крупнокристаллической двуокиси марганца и чистой амальгамы марганца.

О влиянии параметров электролиза на процесс осаждения двуокиси марганца судили, в основном, по выходу продукта по току и его внешнему виду (цвет, блеск, вид кристаллов и т. д.).

После каждого опыта электролит сливали с поверхности ртути и проводили его анализ. По данным анализа электролита до и после электролиза рассчитывали общее количество марганца, образующее анодные и катодные продукты. Аноды тщательно промывались горячей водой до нейтральной реакции и сушили в термостате при температуре 100—110°C в течение 5—6 часов до достижения постоянного веса. По привесу анода определялся, с одной стороны, условный выход двуокиси марганца по току, а с другой стороны, вычитывая из общего количества марганца привес анода, рассчитывались концентрация марганца в амальгаме и выход его по току.

Анодный продукт анализировался на содержание чистой двуокиси марганца, которое составляло в среднем 90—95%, и рассчитывался приводимый на рисунках истинный анодный выход по току (ВТ).

Анализ на содержание ионов марганца в растворе проводился по методу Фольгардта-Вульфа [9].

Содержание кислоты определялось титрованием щелочью в присутствии фенолфталеина [10].

Влияние изменения концентрации компонентов на выход по току обоих продуктов изучалось при плотностях тока 0,8 А/дм² на аноде и 4 А/дм² на катоде, температуре 85°C (без перемешивания).

При исследовании влияния марганцевых ионов концентрация последних менялась от 15 до 65 г/л при постоянном содержании соляной кислоты (3 г/л).

В случае изучения влияния свободной кислоты ее концентрацию варьировали от 0 до 5 г/л при постоянном содержании хлорида марганца (45 г/л Mn²⁺).

Результаты исследования приведены на рис. 1.

Согласно опытным данным, изменение концентрации соляной кислоты в пределах от 0 до 4 г/л существенного влияния на выход двуокиси марганца по току не оказывает (кривая 1). Величина ВТ находится в пределах 96—98%.

Повышение концентрации соляной кислоты до 4 г/л и выше приводит к интенсивному выделению газообразного хлора, что снижает выход двуокиси марганца по току и, кроме того, разрушает материал анода.

Высокий выход по току амальгамы марганца (порядка 98%) при данных условиях электролиза наблюдается в отсутствии соляной кис-



лоты в электролите. Увеличение концентрации кислоты от 0 до 5 г/л незначительно уменьшает выход амальгамы по току, который все время остается высоким (90%) (кривая 2). Оптимальной концентрацией соляной кислоты для обоих процессов можно считать 2,5 — 3 г/л.

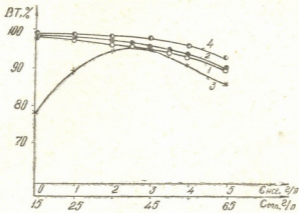


Рис. 1. Влияние концентрации компонентов электролита на выход по току: 1, 3—двуокиси марганца и 2, 4—амальгамы марганца. Условия опыта: электролит: 1, 2—0—5 г/л HCl; 45 г/л Mn; 3, 4— 3 г/л HCl; 15—65 г/л Mn; $D_a=0,8A/дм^2$; $D_k=4A/дм^2$; $t=85^{\circ}C$

Согласно кривой 3, с увеличением концентрации двухвалентных ионов марганца в растворе до определенного предела (35 г/л Mn^{2+}) выход двуокиси марганца по току заметно растет. Затем увеличение становится менее значительным, и после достижения максимальной концентрации (45 г/л Mn^{2+}) величина VT заметно уменьшается. Увеличение концентрации $MnCl_2$ способствует увеличению количества выделившегося хлора, уменьшая анодный выход по току до 87%. Кроме того, высокая концентрация отрицательно влияет на процесс образования крупнокристаллической структуры двуокиси марганца.

Согласно кривой 4, с ростом концентрации марганца в растворе растет катодный выход марганца по току.

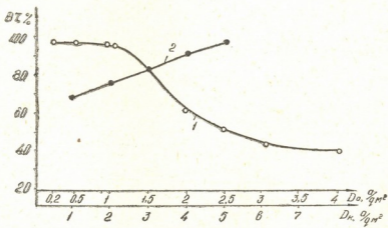


Рис. 2. Влияние плотности тока на выход по току: 1 — двуокиси марганца; 2 — амальгамы марганца. Условия опыта: электролит: 3 г/л HCl; 45 г/л Mn; $D_a=0,2-4A/дм^2$; $D_k=1-5A/дм^2$; $t=85^{\circ}C$



Таким образом, оптимальной концентрацией электролита можно считать 45 г/л Mn^{2+} (103 г/л $MnCl_2$) и 3 г/л HCl .

Влияние плотности тока на выход продуктов по току изучалось в растворах с оптимальными параметрами электролиза и составом электролита.

Результаты эксперимента приведены на рис. 2.

Наилучшие по качеству анодные отложения (металлический блеск, крупнокристаллический осадок и прочная сцепляемость с основой) и высокий выход по току (96—98%) получаются при низких плотностях тока порядка $0,5 A/dm^2$ (кривая 1). С повышением плотности тока от 2 до $5 A/dm^2$ и выше растет интенсивность выделения газообразного хлора, что наряду с уменьшением выхода по току до 40—50% агрессивно действует, как уже отмечалось выше, на материал анода, вызывая его разрушение.

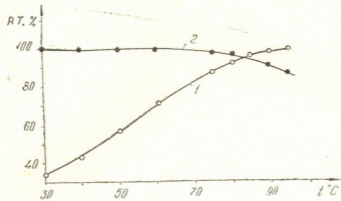


Рис. 3. Влияние температуры на выход по току: 1 — двуокиси марганца; 2 — амальгамы марганца. Условия опыта: электролит: 3 г/л HCl ; 45 г/л Mn ; $D_a=0,8 A/dm^2$; $D_k=4 A/dm^2$; $t=25 \div 95^\circ C$.

Выход амальгамы марганца по току при изменении плотности тока от 1 до $5 A/dm^2$ растет (кривая 2).

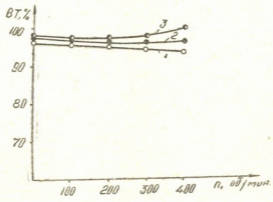


Рис. 4. Влияние интенсивности перемешивания на выход по току: 1 — двуокиси марганца; 2,3 — амальгамы марганца; 1, 2 — перемешивание электролита; 3 — совместное перемешивание амальгамы и раствора. Условия опыта: электролит: 3 г/л HCl ; 45 г/л Mn ; $D_a=0,8 A/dm^2$; $D_k=4 A/dm^2$; $t=85^\circ C$; $n=100-400$ об/мин

Однако и при низких плотностях тока ($1-0,8 \text{ A/дм}^2$) выход по току достаточно высокий.

Согласно данным опытов, стала очевидной целесообразность работы при анодных плотностях тока $0,8 - 1 \text{ A/дм}^2$ и ниже и катодных плотностях $4-5 \text{ A/дм}^2$.

Изучалось влияние изменения температуры на катодный и анодный выходы по току в оптимальных условиях в интервале температур от 25 до 95°C .

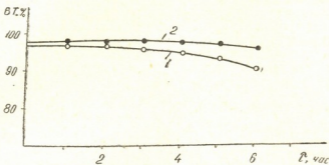


Рис. 5. Влияние продолжительности процесса электролиза на выход по току: 1 — двуокиси марганца; 2 — амальгамы марганца. Условия опыта: электролит: 3 г/л HCl ; 45 г/л Mn ; $D_a=0,8 \text{ A/дм}^2$; $D_k=4 \text{ A/дм}^2$; $t^\circ=85^\circ\text{C}$; $\tau=1 \div 6$ час

Температура является одним из важнейших факторов, сильно влияющих на анодный выход по току и качество двуокиси марганца.

Как видно из кривой 1 рисунка 3, высокий (96%) выход по току получается при высоких температурах порядка $85-95^\circ\text{C}$. При этом осадок имеет крупнокристаллическую структуру, темно-черный цвет, металлический блеск.

Полученная при низких температурах (до $40-50^\circ\text{C}$) двуокись рыхлая, не удерживается на аноде, образует муть в растворе и является неактивной формой продукта.

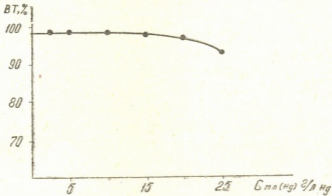


Рис. 6. Влияние концентрации амальгамы на выход марганца по току. Условия опыта: электролит: 3 г/л HCl ; 45 г/л Mn ; $D_a=0,8 \text{ A/дм}^2$; $D_k=4 \text{ A/дм}^2$; $t^\circ=85^\circ\text{C}$; $C_{Mn}(B_2)=5 \div 25 \text{ г/л Hg}$

Выход амальгамы марганца по току при данных условиях ведения процесса с повышением температуры уменьшается, но остается все же довольно высоким (кривая 2).

Как показали опыты (рис. 4), интенсивность перемешивания электролита не оказывает существенного влияния на выход двуокиси марганца по току (кривая 1) и амальгамы марганца (кривая 2), но выход амальгамы марганца по току несколько повышается (кривая 3) при совместном перемешивании амальгамы и раствора.

Изучалось влияние продолжительности электролиза на выход по току как анодного, так и катодного продуктов (рис. 5).

При данных условиях опыта выход двуокиси марганца по току (кривая 1) с увеличением продолжительности электролиза уменьшается, а выход амальгамы марганца по току почти не меняется (кривая 2).

Изучалось также влияние концентрации амальгамы на выход марганца по току на амальгамном катоде. Как видно из рис. 6, повышение концентрации марганца в амальгаме вплоть до сохранения подвижности амальгамы существенного влияния на выход по току не оказывает. Загустевание амальгамы ведет к снижению выхода марганца по току на амальгамном катоде.

Грузинский политехнический институт
имени В. И. Ленина

Поступило 23.XI.1976

რ. აბლაძე, ლ. როინიშვილი

მანგანუმის კლორიდის ელექტროლიზით მსხვილკრისტალური მანგანუმის
ორჰაენისა და მანგანუმის ამაღლების ერთდროული მიღება

რ ე ზ ი უ მ ე

განხილულია ქლორიდული ხსნარებიდან მსხვილკრისტალური მანგანუმის ორჰაენის გამოლექვის დროს კათოდური დენის რაციონალურად გამოყენების საკითხი ვერცხლისწყლის კათოდის გამოყენების შემთხვევაში.

მანგანუმის ელექტროლიტიდან, რომელიც არ შეიცავს ამონიუმის იონებს, მსხვილკრისტალური მანგანუმის ორჰაენისა და მანგანუმის ამაღლების ერთდროული მიღების პროცესის ოპტიმალური პირობების დადგენის მიზნით შესწავლილია სხვადასხვა ფაქტორების — ამაღლებისა და ელექტროლიტის კომპონენტების კონცენტრაციის, დენის სიმკვრივის, ელექტროლიტის ტემპერატურის, ელექტროლიტისა და ამაღლების არევის ინტენსივობისა და პროცესის ხანგრძლივობის გავლენა პროდუქტების დენით გამოსავალზე.

დადგენილია ანოდზე მსხვილკრისტალური მანგანუმის ორჰაენისა და ვერცხლისწყლის კათოდზე სუფთა მანგანუმის ამაღლების ერთდროული მიღების მიზნით მანგანუმის ქლორიდის მყავა ხსნარის ელექტროლიზის ჩატარების შესაძლებლობა.

დადგენილია ელექტროლიზის ოპტიმალური პირობები:

ელექტროლიტის შედგენილობა — 36—50 გ/ლ Mn; 2,5—3 გ/ლ HCl;

ანოდური დენის სიმკვრივე — 0,8—1,0 ა/დმ²;

კათოდური დენის სიმკვრივე — 4—5 ა/დმ²;

ხსნარის ტემპერატურა არა ნაკლებ — 85—95°C.

ელექტროლიზი შეიძლება ჩატარდეს ხსნარისა და ამაღლების არევის გარეშე — ამაღლების გახისტებამდე.



აღნიშნული პირობების შემთხვევაში მიიღება სუფთა მანგანუმის ანოდიური
 გამა 98% დენით გამოსავლით, ხოლო ანოდური პროდუქტი წარმოადგენს
 მეტალური ბზინვარების მქონე მუქი შავი ფერის მსხვილკრისტალურ მანგანუ-
 მის ორყანვს, რომელშიც სუფთა MnO_2 -ის შემცველობა საშუალოდ 90—
 95%-ს აღწევს, პროდუქტის დენით გამოსავალი 96—98%-ს შეადგენს.

R. I. AGLADZE, L. I. ROINISHVILI

PRODUCTION OF MACRO-CRYSTALLINE MANGANESE DIOXIDE
 AND MANGANESE AMALGAM BY ELECTROLYSIS OF MANGANESE
 CHLORIDE

Summary

The problem of the cathode current efficient use is considered at anode deposition of macro-crystalline manganese dioxide from chlorous solutions when mercury-amalgam electrode is used as cathode.

To establish the optimum conditions of the process of simultaneous production of macro-crystalline manganese dioxide and manganese amalgam from chlorous electrolyte, the effect of different factors (concentration of the electrolyte components and amalgam, current density, electrolyte temperature, mixing of electrolyte and amalgam, duration of the process) on the yields of the obtained products over the current was studied.

It was found that it was possible to have electrolysis of acid solution of manganese chloride with the aim of simultaneous production of macro-crystalline manganese dioxide on the anode and pure manganese amalgam on the mercury cathode.

The optimum conditions of electrolysis were determined:

Electrolyte composition: 36—50 g/l of Mn and 2.5—3 g/l of HCl;

The density of the anode current was 0.8—1 A/dm²;

The density of the cathode current was 4—5 A/dm²;

The electrolyte temperature not lower than 85—95°C;

Electrolysis may develop without mixing;

Amalgam must not reach the stage of thickening.

Under the above-mentioned conditions manganese amalgam is produced with the yield over the current 98% and macro-crystalline anode product of dark black colour with metallic glitter and yield over the current 96—98% in which the content of pure MnO_2 is 90—95% average.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Джаларидзе Л. Н., Бацанадзе Л. И. Переработка марганцевых руд и полиметаллических руд Грузии. Изд. «Мецნიერება», Тбилиси, 1970.
2. Бацикадзе М. Г. Сб. Электрохимия марганца т. II, 317—331, Изд. АН ГССР, Тбилиси, 1963.
3. Березовская Т. А., Агладзе Р. И. Сб. Электрохимия марганца, т. II, 115—121, изд. АН ГССР, Тбилиси, 1967.
17. Серия химическая, т. 4, № 3.



საქართველოს
აкадеმიის
საბუნების
მეცნიერებათა
სამეცნიერო
ცენტრი

4. Роишвили Л. И., Агладзе Р. И. Труды ГПИ им. В. И. Ленина, № 7 (119), 65—76, Тбилиси, 1967.
 5. Плаксин И. И., Юхтанов Д. М. Гидрометаллургия, Металлургиздат, 1949.
 6. Агладзе Р. И., Гофман Н. Т. Тезисы докладов X научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава ВТУЗ-ов Закавказья, 1960.
 7. Jangg G., Zwegenz, Hohn H. Metall 1, 31 (1959).
 8. Kazava A., Vosburg V. J. Electrochem Soc., 105, № 2, 59 (1958).
 9. Анализ минерального сырья, под общей редакцией Книпович Ю. И., Морачевского Ю. В., 364, Ленинград, 1956.
 10. Тредвел Ф., Голл В. Курс аналитической химии, ОНТИ, 1935.
-

УДК 661.961.5.097.3

Г. Т. ГОГОЛАДЗЕ, Л. Н. ГВАСАЛИЯ

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КОНВЕРСИЯ ОКИСИ УГЛЕРОДА НА ПОЛИКОМПОНЕНТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Технология связанного азота является областью химической промышленности, которая почти полностью основана на каталитических процессах. Помимо синтетического аммиака, в настоящее время путем гетерогенно-каталитических реакций вырабатывается и основное сырье для его производства—водород.

Состав сырого синтез-газа, получаемого при газификации топлива или конверсией углеводородных газов, значительно отличается от состава газа, употребляемого для синтеза аммиака. Сырой газ, помимо водорода и азота, всегда содержит окись и двуокись углерода, метан, водяной пар, аргон и небольшое количество других примесей, которые подвергаются удалению.

Одной из трудноудаляемых примесей является окись углерода, содержание которой, в зависимости от способа получения синтез-газа, колеблется от 8 до 25%. Допустимое количество окиси углерода, вызывающее отравление катализатора синтеза аммиака, точно не установлено. Оно зависит не столько от свойств катализаторов синтеза, в общем довольно сходных, сколько от условий процесса (температура, давление), а также (и в довольно большой степени) от конструкции насадки колонны синтеза.

Доведение до минимальной нормы концентрации окиси углерода в синтез-газе теоретически может быть достигнуто и в одноступенчатом процессе очистки, но этот процесс был бы слишком дорогим, поэтому для очистки газов с различными показателями концентрации окиси углерода применяют разные методы.

Предварительное удаление окиси углерода из синтез-газа производится конверсией окиси углерода с водяным паром на среднетемпературных железо-хромовых катализаторах по реакции



По этой реакции синтез-газ обогащается водородом, а содержание окиси углерода снижается до 1,5—3,5%.

Для удаления остаточного количества СО из синтез-газа на отечественных заводах применяются такие сложные и дорогостоящие процессы, как промывка газа жидким азотом, поглощение окиси углерода аммиачными растворами солей одновалентной меди.

Такая технология тонкой очистки газа от окиси углерода требует дальнейшего усовершенствования или перехода на новые, более рациональные методы.

Перспективным технологическим решением является осуществление низкотемпературной конверсии окиси углерода при температуре 200—280°C, после чего остаточное количество СО может быть снижено

до 0,2—0,6%. Тонкую очистку синтез-газа от такого количества окиси углерода можно осуществлять простыми и дешевыми каталитическими способами (метанирование или селективное окисление).

Осуществление процесса низкотемпературной конверсии окиси углерода требует высокоактивных катализаторов, подбор и исследование которых является актуальной задачей производства связанного азота.

В литературе известны несколько десятков катализаторов для низкотемпературной конверсии окиси углерода [1—4]. Почти все исследователи, работающие в этой области, признают, что в качестве фактора повышения эффективности катализаторов их доминирующими компонентами являются окислы меди.

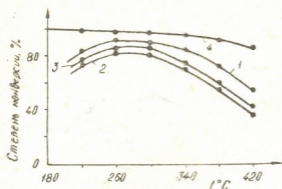


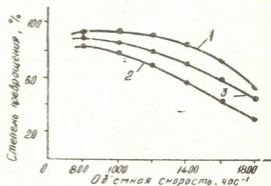
Рис. 1. Зависимость степени превращения CO от температуры.

- 1 — 12,8% CO; 87,2(3H₂+N₂).
- 2 — 24% CO; 10% CO₂; 66% (3H₂+N₂).
- 3 — 12% CO; 10% CO; 78% (3H₂+N₂).
- 4 — равновесная кривая

Основным недостатком почти всех предложенных катализаторов является их высокая чувствительность к отравлению сернистыми соединениями. Сведения о допустимых содержаниях сернистых соединений в синтез-газе для различных катализаторов низкотемпературной конверсии окиси углерода весьма разноречивы, но очень жесткие: от 0,06 мг/м³ до 1 мг/м³ (чистой серы) [5, 6]. По данным [7] цинк-хром-медный катализатор типа НТК-1, разработанный в ГИАП-е, дезактивируется в случае поглощения катализатором 0,1 вес.% серы.

Рис. 2. Зависимость степени превращения CO от объемной скорости газового потока.

- 1—12,8% CO; 87,2% (3H₂+N₂)
- 2 — 24% CO; 10% CO₂; 66% (3H₂+N₂)
- 3 — 12% CO; 10% CO₂; 78% (3H₂+N₂)



Задачу широкого применения катализаторов низкотемпературной конверсии окиси углерода можно решить двумя путями:

1. Сооружением установок тонкой сероочистки на аммиачных производствах и внедрением разработанных катализаторов низкотемпературной конверсии окиси углерода.

2. Изысканием серостойких катализаторов и внедрением их в производство водорода.

Нами был разработан поликомпонентный катализатор (ПКК) для низкотемпературной конверсии окиси углерода. На лабораторной установке с применением искусственных газовых смесей была исследована активность ПКК при разных температурах, объемных скоростях, подаче превращаемого сырья и соотношениях пар:газ. Результаты этих опытов представлены на рис. 1, 2.

Как показали лабораторные исследования, на лучших образцах катализаторов типа ПКК при температуре 220—240°C, объемной скорости газового потока 800—1200 час⁻¹ и соотношении пар-газ 1:1÷1,2 степень превращения СО составляет 90—94%.

Скорость реакции конверсии СО на ПКК описывается уравнением [8]:

$$\frac{dc}{d\tau} = K_1 [\text{CO}] [\text{CO}_2]^{-0.5} M(\alpha),$$

где $[\text{CO}]$ и $[\text{CO}_2]$ — текущие концентрации компонентов,

$M(\alpha)$ — множитель, учитывающий обратную реакцию,

K_1 — константа скорости реакции, которую можно рассчитывать по формуле:

$$K_1 = 4,12 \cdot 10^7 \exp\left(-\frac{17600}{RT}\right).$$

С целью проверки технологических параметров конверсии окиси углерода, установленных в лабораторных условиях, на установке (рис. 3) производимостью 300 кг катализатора в сутки были приготовлены опытные партии катализаторов.

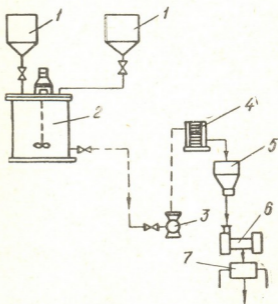


Рис. 3. Технологическая схема опытной установки для приготовления катализатора. 1 — напорный бак для исходных растворов; 2 — реактор-осадитель; 3 — насос; 4 — фильтр; 5 — бункер; 6 — сушилка; 7 — таблеточная машина

Физическая характеристика одного из образцов ПКК приведена в таблице 1. После восстановления катализатор выводился на режим конверсии с постепенным повышением температуры до оптимальной.



Испытания приготовленных пяти образцов ПКК проводились на модельной установке (рис. 4), смонтированной в цехе конверсии ставского химического завода.

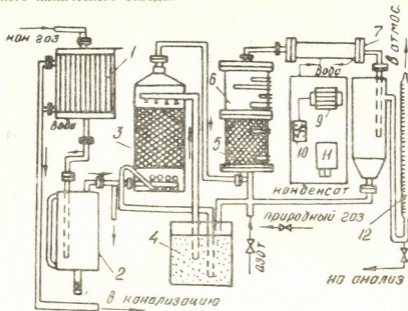


Рис. 4. Схема модельной установки для испытания катализатора. 1 — холодильник; 2 — сепаратор; 3 — сатуратор; 4 — термостат; 5 — подогреватель; 6 — конвертор; 7 — холодильник; 8 — сепаратор; 9 — пирометр; 10 — переключатель; 11 — регулятор нагрева; 12 — ротаметр

Объем загруженного в опытную установку катализатора составил один литр. Размеры таблеток — 10×5 мм. В установку подавался газ после первой ступени конвертора CO с содержанием 5—8% окиси углерода. Катализатор сначала восстанавливали, затем выводили на режим конверсии.

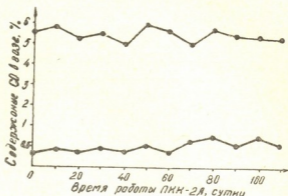
Физическая характеристика оптимального ПКК—2А

Наименование свойств	Единица измерения	Величина
Насыпной вес	кг/л	1,25—1,35
Удельный вес	г/см ³	3,8—4,1
Общая пористость	%	55—65
Удельная поверхность	м ² /г	45—55
Размеры зерен	мм	$10 \times 4 \div 6$
Твердость на раздавливание по оси таблеток	кг/см ²	150—160

Наблюдения за режимом восстановления ПКК показали, что восстановление следует проводить более разбавленным газом, чем в лабораторных условиях. В противном случае создается опасность перегре-

ვა კატალიზატორა, ჩო პროდუცირს კ ეო ნეობრატიმოი დეაკტივაციი. სო დერჟანოე ვოსტანოვიტელნიე აგენტოე ვ ნაჩალნიე პერიოდ ვოსტანოვიტელნიე (ვ ტეჩენიე 3—5 ჩასოე) ნე დოლჟო პრევესტოე 0,5—0,8 ობემნიე % ვ პერესჩეტე ნა ვლჟნიე გოე.

რის. 5. იზმენიე აკტივნიე ობრაციი პკკ-2ა სო ვრემენოე. 1 — ნაჩალნიე სოდერჟანიე სო ვ გოვოიე სმისი; 2 — ოსტატოჩნიე სოდერჟანიე სო ვ კონვერტირ-ვანიე გოე



ღუიშიე იე კატალიზატორო — პკკ-2ა იტყვივალს ბოლეს ტრეს მესეცე. ზა ვრემიე იტყვიანიე პრევერალს ოპტიმალნიე ტეხნოლოგიესკიე პარამეტროე პროცესოე, ოსტანოვიტელნიე ვ ლაბორატორნიე ოსოვიანიე, პუტე ვარიირვანიე ტემპერატურე, ობემნიე სკოროსიე ი სოოტნოშენიე პარ: გოე. ონი ოკაზალს ანალოგიჩნიე ლაბორატორნიე.

ნა რის. 5 პრევესტანოე იზმენიე აკტივნიე კატალიზატორი პკკ-2ა ზა პერიოდ რეოტი (ტემპერატურა 240—260°C, ობემნიე სკოროსიე 700—1000 ჩას⁻¹, სოოტნოშენიე პარ:გოე 1:1—1,5).

ზა ვესე პერიოდ იტყვიანიე ობრაციოე პკკ-2ა სისტემატიკესკიე პრევერალს სოდერჟანიე სერნიესტოე სოედიენიე ვ პრიროდნიე გოე, კოტორე ვ სრედნიე სოსტავილს 5—6 მგ/მ³, ა პორიე დოსტიგოე 10—12 მგ/მ³ ვ პერესჩეტე ნა ჩისტოე სერე, ტაკ ჩო ზა ვესე პერიოდ რეოტი კატალიზატორო ბოლოე პოგლოცენოე პრემერნიე 15 გ ჩისტოე სერე, ჩო სოსტავილს ბოლესი 1% ობემნიე ვესე კატალიზატორიე ი ოკაზივალს ნა ვესოკოე სეროსტოეკოსიე კატალიზატორო ტიპი პკკ.

რუსტავსკიე ჰიმიკესკიე ზოვო.
გრუზიანსკიე პოლიტეხნიკესკიე ინსტიტუტი
ი.მ. ვ. ი. ლენინი

პოსტუპილო 24.IX.1975

ზ. გოგოლაძე, ლ. გვასალია

ნახშირბადის დაბალტემპერატურული კონვერსია მრავალკომპონენტური კატალიზატორი

რეზიუმე

რუსტავის ქიმიური ქარხნის კონვერსიის საამქროში, მოდელურ დანადგარზე გამოცდილი იქნა ნახშირბადის დაბალტემპერატურული კონვერსიის მრავალკომპონენტური კატალიზატორი. ქარხნულ პირობებში გამოკვლეული იქნა ნახშირბადის კონვერსიის ხარისხის დამოკიდებულება ტემპერატურისა და აირის ნაკადის მოცულობითი სიჩქარისაგან.

ნიმუში პკკ-2ა გამოცდას გადიოდა ოთხი თვის განმავლობაში 240—260° ტემპერატურის, აირის ნაკადის 700—1000 საათ⁻¹ მოცულობითი სიჩ-

ქარის და ფარდობა ორთქლი: აირი—1:1÷1,5 პირობებში. კატალიზატორის აქტივობა გამოცდისას არ შეცვლილა. გარდა ამისა, მან გამოამუშავა კმაო მდგრადობა გოგირდნაერთების მიმართ.

G. T. GOGOLADZE, L. I. GVASALIA

LOW TEMPERATURE CONVERSION OF CARBON MONOXIDE ON MULTICOMPONENT CATALYST

Summary

Tests of multicomponent catalyst (ΠΚΚ—2A) for low temperature conversion of carbon monoxide were carried out at the model unit in the conversion shop in the Rustavi Chemical Plant. The degree of CO conversion was studied under the plant conditions depending on temperature and the volume velocity of the gas flow.

A sample of (ΠΚΚ—2A) was used for four months at the temperature 240—260°C, volume velocity 700—1000 hour⁻¹, the ratio of vapour to gas: 1:1—1.5. Catalyst did not change its activity during the test and showed rather high sulphur stability.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Семенова Т. А., Маркина М. И., Штейнберг Б. И., Козлов Л. М., Майоров И. К. Хим. промышленность, 4, 485 (1968).
2. Патент США, 36515217, 1971.
3. Патент ФРГ, 1542180, 1972.
4. New Catalyst for Hydrogen Production, Petrol Times, 1710 (1963).
5. Штрих Э. Р., Блюме, Х. И. Хим. промышленность, 9, 705 (1968).
6. Куріек S. Przem, chem. 46, 5, 265 (1965).
7. Семенова Т. А., Лейтес И. Л. и др., Очистка технологических газов, М., «Химия», 1969.
8. Шеклашвили Р. В., Гвасалия Л. И. Известия АН ГССР, серия химическая, 1, 4, 366 (1975).



УДК 669.1404.552.5.7

А. Г. ГАБИСИАНИ, Г. А. ГОНГАДЗЕ, В. А. МЧЕДЛИШВИЛИ,
В. П. ДОМУХОВСКИЙ

ОБ ОБРАЗОВАНИИ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ ПРИ РАСКИСЛЕНИИ СТАЛИ

В комплексном решении вопроса выбора наиболее эффективного метода раскисления стали из большого числа факторов, определяющих этот процесс, одним из ответственных представляется этап зарождения продуктов реакций раскисления.

Несмотря на достаточно хорошо разработанную теорию зарождения фаз, механизм образования неметаллических включений в железных расплавах еще не выяснен, а имеющиеся сведения весьма противоречивы. Согласно результатам математического анализа и теоретических расчетов [1, 2] высказано предположение, что гомогенное выделение зародышей в расплаве железа с относительно высокими значениями межфазного натяжения (SiO_2 , Al_2O_3) нереализуемо ввиду чрезмерно высоких «критических» пересыщений, требуемых для этого процесса. Ряд авторов [3, 4] приходит к выводу, что упомянутые выше окислы возникают в результате восстановления алюминием и кремнием сильно обогащенных железом и марганцем оксидных частиц, зарождающихся гомогенно.

Существует также иная точка зрения [5—7], согласно которой при температурах выше ликвидуса в жидком железе гомогенно зарождаются окислы с высокой межфазной энергией.

В отношении зарождения в расплавах железа оксидных частиц со сравнительно низкой межфазной энергией (FeO , MnO , железо-марганцевые силикаты и др.) экспериментальная информация крайне недостаточна даже для качественного суждения о механизме процесса.

Анализ современного состояния вопроса образования окислов при раскислении стали показывает, что механизм зарождения неметаллических включений в жидких неметаллических расплавах требует дальнейшего изучения, особенно с точки зрения практических рекомендаций по раскислению стали.

В настоящей статье на основании данных собственных экспериментов представлен возможный механизм зарождения неметаллических включений в железе и даны некоторые практические рекомендации по раскислению стали.

Нами исследованы процессы зародышеобразования окислов в жидком железе при раскислении кремнием, алюминием, титаном, цирконием и церием в контролируемых условиях плавок, исключающих конвекцию, со стационарной диффузией элемента-раскислителя. Методика проведения экспериментов и расчетов подробно описана в работах [8—9].

В результате проведенных исследований было установлено, что при раскислении кремнием неметаллические включения в основном имеют вид глобул различной степени дисперсности и прозрачности. В верхней половине слитков, соответствующей области диффузии крем-

ния в металл, включения большей частью распределены беспорядочно (рис. 1). Однако, наряду с беспорядочным распределением включений, в этой части эпизодически обнаруживаются также небольшие участки с высокодисперсными частицами стекол, ориентированными по границам первичных зерен металла в виде строчечных и даже эвтектических окаймлений. Кроме этого, иногда встречаются локальные участки мелких каплеобразных высококремнеземистых частиц.

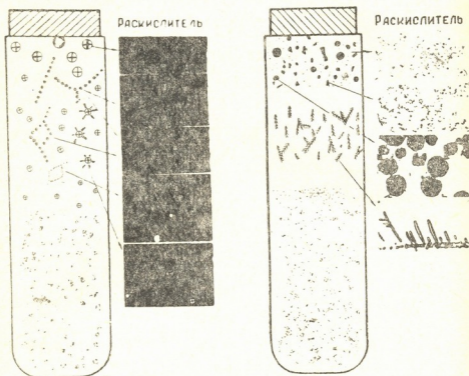


Рис. 1

Рис. 2

При раскислении алюминием, титаном, цирконием и церием было установлено наличие двух отчетливо выраженных слоев включений (рис. 2).

В первом слое, непосредственно примыкающем к поверхности контакта металла с раскислителем, включения были выявлены в виде высокодисперсных округлых и бесформенных частиц и глобул различной степени дисперсности. Во втором слое, находящемся на некотором расстоянии от первого слоя, оксидные включения обнаружены в основном в форме дендритовидных образований.

Для количественной оценки процесса зародышеобразования были произведены расчеты, результаты которых приведены в таблице 1.

Как следует из таблицы, при одинаковой скорости зарождения в жидком железе частицы Al_2O_3 , ZrO_2 и CeO_2 требуют гораздо большего пересыщения, чем SiO_2 и $(FeO)_x(SiO_2)_y$. На этом основании можно было бы заключить о значительно большей затрудненности гомогенного зарождения частиц Al_2O_3 , ZrO_2 и CeO_2 , чем кремнеземистых окислов. Однако о процессе следует судить по концентрациям пересыщения.

Расчеты, проведенные нами для определения концентрации пересыщения (таблица 2), показали, что концентрации кислорода, необходимые для гомогенного зарождения окислов в жидком железе, более достижимы при раскислении алюминием, титаном, цирконием и церием, чем при раскислении кремнием. Очевидно, что последний случай является гипотетическим, что особенно справедливо для условий проведенных экспериментов, где $[\%O] = 0,03$. Указанного содержания было бы недостаточно для гомогенного образования SiO_2 даже на границе металла с раскислителем.

Таблица 1

Критические пересыщения при образовании зародышей окислов и некоторые данные для их вычисления при

$$J = 1 \frac{\text{заряд}}{\text{см}^2 \text{сек}} [8 \ 9]$$

Окислы	Число молекул на поверхности зародыша кр. размера n^*	Число молекул в единице объема исходной фазы n , $\frac{\text{см}^3}{\text{моль}}$	Частотный фактор Kv	Межфазное натяжение σ , $\frac{\text{мдж}}{\text{м}^2}$	Пересыщение	
					α расч.	α экс.
$(FeO)_x (SiO_2)_y$	62	$9 \cdot 10^{18}$	$2,2 \cdot 10^{24}$	500	6,31	—
SiO_2	47	$16 \cdot 10^{18}$	10^{24}	1350	$2,4 \cdot 10^3$	—
TiO_2	14	$3 \cdot 10^{19}$	10^{21}	1200	$2,5 \cdot 10^2$	$2 \cdot 10^3$
ZrO_2	20	$15 \cdot 10^{19}$	$9 \cdot 10^{22}$	1330	10^4	$2,3 \cdot 10^4$
CeO_2	10	$2,8 \cdot 10^{19}$	10^{22}	1490	$2 \cdot 10^5$	$9 \cdot 10^5$
Al_2O_3	14	$3 \cdot 10^{19}$	10^{23}	1750	10^6	$11 \cdot 10^7$

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что отсутствие выделений включений в виде дискретных слоев в образцах, раскисленных кремнием, связано со значительной затрудненностью образования зародышей кремнеземистых частиц по гомогенному механизму.

Таблица 2

Необходимые концентрации кислорода для выделения зародышей окислов при $1600^\circ C$ [8, 9]

Концентрация элемента—раскислителя, %	Концентрации кислорода в пересыщенном растворе				
	Al	Ti	Zr	Ce	Si
0,003	0,132	0,26	0,018	0,008	4,56
0,1	0,019	0,05	0,0028	0,0013	0,79

При раскислении кремнием условия для гомогенного зарождения окислов создаются преимущественно в процессе кристаллизации стали.

Предюзылькой для реализуемости этого процесса служит достижимость «критических» пересыщений расплава за счет ликвационных явлений в маточной жидкости [8].

Можно полагать, что изложенные соображения служат достаточным основанием для аргументации механизма образования кремнезе-



мистых включений. Беспорядочно распределенные включения, по вероятности, образуются по гетерогенному механизму на посториональных частицах. Интергранулярная же ориентация включений свидетельствует о том, что они представляют собой третичные продукты раскисления, которые выделялись к концу затвердевания металла.

Зарождение высококремнеземистых частиц в процессе затвердевания по вышесказанному механизму может служить одной из серьезнейших причин ухудшения качества стали. Об этом свидетельствуют многочисленные практические данные, согласно которым сталь обладает пониженными пластическими свойствами, особенно ударной вязкостью, повышенной отпусковой хрупкостью и т. д.

Установленный факт гомогенного выделения зародышей окислов Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 в виде дискретных слоев лучше объясняет происхождение «облакообразных» скоплений в стали, обуславливающих множество ее дефектов (расслой, шиферный излом и др.). Если эти скопления включений являются первичными выделениями, которые, вероятнее всего, возникают при ее раскислении высокими добавками раскислителей (Al, Zr), легко обеспечивающими «критические» пересыщения, то при дальнейшем перемешивании (при разливке) они могут разрушаться, и их образование может существенно не сказываться на качестве стали.

При малых добавках раскислителя гомогенное образование неравномерно ориентированных скоплений следует ожидать в процессе кристаллизации стали, когда критические пересыщения будут обеспечиваться главным образом за счет сегрегации и повышения в междендритных ликватах концентраций кислорода. Кроме этого, процессы повторного окисления стали при выпуске из печи и разливке должны в значительной мере способствовать образованию облакообразных скоплений оксидных включений.

Выделение зародышей окислов (Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2) в виде локальных скоплений в процессе кристаллизации стали крайне неблагоприятно из-за ограниченной возможности их ликвидации в условиях затухающего конвективного перемешивания. Поэтому в качестве действенной меры для предотвращения этого явления может служить «глубокое» раскисление стали большими добавками раскислителей, которые бы обеспечивали выделение кислорода из жидкого раствора с наибольшей полнотой в виде первичных продуктов реакции раскисления.

Сохранение жидкой стали после введения в нее раскислителя в пересыщенном состоянии до температур кристаллизации крайне нежелательно, так как это обуславливает как повышенную запыленность оксидными включениями, так и выделение последних в затвердевающей стали в наиболее опасной для ее свойств форме — в виде межкристаллитных пленок и строчечных окаймлений. При прочих равных условиях с наибольшей гарантией длительные пересыщения металла устраняются при использовании повышенных добавок элементов с высокой раскислительной способностью, которые могут сравнительно легко обеспечивать спонтанное гомогенное выделение зародышей продуктов реакций раскисления уже в процессе растворения их в жидкой стали.

При использовании же более слабых раскислителей (Si) зарождение в жидкой стали окислов следует ожидать преимущественно по гетерогенному механизму, для чего требуется наличие в расплаве готовых центров выделения. При недостаточном количестве последних пересыщение будет сниматься в процессе кристаллизации стали вслед-



ствие возникновения благоприятных условий для гомогенного выделения окислов в междендритных ликватах со всеми вытекающими сюда отрицательными для качества стали последствиями.

Институт металлургии
им. 50-летия СССР АН ГССР

Поступило 15.X.1976

ა. გაბისონია, ა. ღონღაძე, ვ. მხედლიშვილი, ვ. დომუხოვსკი

არხალითონური ჩანართების წარმოქმნის შესახებ ფოლადის განფანჯვის დროს

რ ე ზ ი უ მ ე

გამოკვლევულა ჟანგეულების ჩასახვის პროცესი თხევად რკინაში მისი სილიციუმით, ალუმინით, ტიტანით, ცირკონიუმით და ცერიუმით განჟანგვისას ისეთ პირობებში, რაც გამორიცხავდა ლითონის კონვექციას და უზრუნველყოფდა ჟანგეულის დიფუზიის სტაციონალურად მიმდინარეობას.

ლაბორატორიული ექსპერიმენტების ანალიზის შედეგად დადგენილია არალითონური ჩანართების ფორმა და განაწილება რკინაში, რაოდენობრივად განისაზღვრა ჩასახვის პროცესის მაჩვენებლები, გამჟანგველისა და ჟანგბადის რაოდენობა სხმულის ღერძის გასწვრივ და ხსნარის გადაამეტჯერება რეაქციაში ელემენტებით. წარმოდგენილია არალითონური ჩანართების წარმოქმნის შესაძლებელი მექანიზმი; შემუშავებულია ზოგიერთი პრაქტიკული რეკომენდაცია ფოლადის განფანჯვის მიხნით.

A. G. GABISIANI, G. A. GONGADZE, V. A. MCHEDLISHVILI
V. P. DOMUKHOVSKIY

ON FORMATION OF NON-METAL INCLUSIONS AT STEEL
DEOXIDATION

Summary

Processes of germ formation of non-metal inclusions in liquid iron at deoxidation by silicon, aluminium, titanium, zirconium and cerium were studied under controlled conditions of melting, excluding convection, with a stationary diffusion of the elementdeoxidant.

The shape and character of distribution of non-metal inclusions were established as a result of the analysis of laboratory melting. The indices of the process of germination of non-metal inclusions were determined quantitatively, the amount of deoxidant and oxygen along the central axis of ingots and «supersaturation» of the solution by keeping aloof substances.

A possible mechanism of germination was studied and suggested and some practical recommendations on steel deoxidation are given.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Sano N., Shimoï S., Matsushite J. Tetsu-to-Hagane, 51, 1, 19 (1965).
2. Попель С. И., Изв. ВУЗ-ов, черная металлургия, 4, 5 (1962).



3. Turpin M. L., Elliott J. E. J. Iron and Steel Inst., 204, 3, 217 (1968).
4. Straube H., Kühnelt G., Plocinger E., Arch. Eisenhüttenwesen, 38, Jahrg., 7, 509 (1967).
5. Bogdandy L., Meyer K., Stranski N. Arch. Eisenhüttenwesen, 32, Jahrg., 7, 451, (1961).
6. Förster E., Richter H. Arch. Eisenhüttenwesen, 39. Jahrg., 8, 595, (1968).
7. Hopp H. Arch. Eisenhüttenwesen, 40 Jahrg., 4, 265 (1969).
8. Мчедlishvili В. А., Гонгдзе Г. А. Изв. АН СССР, Металлы, 5, 10 (1972).
9. Гонгдзе Г. А., Мчедlishvili В. А. Изв. АН СССР, Металлы, 2, 22 (1974).

УДК 66.01.547

А. В. ШВАНГИРАДЗЕ, Ц. С. КУРЦХАЛИЯ, Т. С. МАМАЦАШВИЛИ,
 В. Д. ЭРИСТАВИ

К ВОПРОСУ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ТЕКСТИЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Сточные воды текстильной промышленности в основном загрязнены азокрасителями, применяемыми для крашения тканей. Нами была изучена возможность извлечения ионов азокрасителей сорбционными методами [1]. Проведенные исследования позволили установить оптимальные режимы сорбционных колонок и перспективность использования для этих целей анионитов АВ—16, АВ—17, ЭДЭ—10П в хлор-форме. Было показано, что наименее эффективным сорбентом является анионит АВ—17, так как полная обменная емкость его по ионам красителей более низкая, чем в случае анионитов АВ—16 и ЭДЭ—10П.

Данное сообщение содержит материалы по дальнейшему исследованию вопроса очистки сточных вод текстильной промышленности.

Наряду с емкостью сорбентов, немаловажное значение для их промышленного использования представляет собой их устойчивость после длительного контакта с очищаемыми растворами. Для определения устойчивости анионитов исследовались их сорбционные свойства после длительного контакта с растворами красителей (прямой чистоголубой, кислотносиний «2К»). Исследования проводили в статических условиях по следующей методике: 1 г ионита (в пересчете на сухой ионит) помещали в химический стакан и заливали 500 мл 0,3% раствора красителя. Контакт анионитов с раствором красителя поддерживался в течение 10 месяцев. После истечения этого срока аниониты регенерировали (кислотной и щелочной обработкой) и снова проверяли их сорбционные свойства (СОЕ). Параллельно производили контрольный опыт: определяли СОЕ свежих образцов сорбентов. Результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1

Статическая обменная емкость ионитов до и после регенерации

Марки ионитов	Начальная СОЕ, мг-экв/г	СОЕ после регенерации, мг-экв/г	
		Ионит насыщен в растворе красителя прямой чистоголубой	Ионит насыщен в растворе красителя кислотносиний «2К»
АВ—16	4,5	3,2	3,5
АВ—17	3,5	3,0	2,6
ЭДЭ—10П	4,6	2,4	2,2

Как видно из данных, приведенных в табл. 1, аниониты АВ—16, АВ—17 в хлор-форме являются более устойчивыми по отношению к

рабочей среде. СОЕ этих анионитов сохраняется почти на 70-80%.
Что же касается анионита ЭДЭ—10П, СОЕ его снижается на ~ 50%.
Кроме того, после длительного контакта ЭДЭ—10П с раствором наблюдается механическое разрушение гранул.

Полученные результаты наряду с данными по изучению сорбционных свойств исследуемых сорбентов [1] позволяют считать анионит АВ—16 в хлор-форме наиболее перспективным для использования его при очистке сточных вод, загрязненных азокрасителями.

Из принципа работы анионитовых фильтров известно, что на сорбционных свойствах анионитов отрицательно сказывается наличие низкодисперсных и механических примесей в очищаемых растворах.

Опыты по коагуляции окрашенной сточной воды алюминиевыми коагулянтами показали эффективность применения этого метода для предварительной ее обработки [2]. Следовательно, очистку сточных вод необходимо проводить комбинированным методом — коагуляцией, затем ионным обменом.

Для надежности анионитовой очистки растворов желательно применять два анионитовых фильтра. Второй фильтр подключают после проскока красителя через первый анионитовый фильтр (появления на выходе из колонки окрашенного раствора), т. е. после использования его емкости по красителю.

Поскольку, как было установлено ранее [1], сорбцию ионов азокрасителей наиболее целесообразно осуществлять на анионитах из слабокислой среды ($\text{pH}=4-6$), для создания этих условий целесообразно подключать перед анионитовыми фильтрами катионитовый фильтр (катионит в H^+ —форме).

С целью получения очищенной воды с нужным значением pH , во втором анионитовом фильтре аниониты должны находиться в хлор- или гидроксильной форме. Кроме того, после второго анионитового фильтра можно подключать второй катионитовый фильтр в H^+ —или Na^+ —форме.

Таким образом, после грубой очистки сточных вод текстильной промышленности коагулированием для их повторного использования в технологии крашения нужно производить сорбционную очистку. При этом для получения кислой воды второй анионитовый фильтр должен быть в Cl^- —форме, а второй катионитовый фильтр в H^+ —форме.

Для получения щелочной воды второй анионитовый фильтр должен быть в OH^- —форме, а катионитовый фильтр — в Na^+ —форме. Нейтральная вода получается в случае, если второй анионитовый фильтр находится в OH^- —форме, а второй катионитовый фильтр в H^+ —форме.

Регенерация анионитов осуществляется по методике, разработанной в НИИпластмасс [3].

Разработанная схема анионитовой очистки вод проверялась в лабораторных условиях. Очищались сточные окрашенные воды текстильной промышленности после их обработки коагулянтами. Качественные

Качественные показатели сточных вод до и после очистки

Сточн. вода №	Запах	Прозрачн, Д	pH	Щелочность, мг-экв/л	Жесткость, мг-экв/л	Ca ²⁺ , мг-экв/л	Mg ²⁺ , мг-экв/л	Fe ²⁺ , г/л	SO ₄ ²⁻ , г/л	Cl ⁻ , г/л	NO ₃ ⁻ , г/л	NO ₂ ⁻ , г/л	Х. П. К. мг/л	Взвешенные вещества, г/л	Сухой остаток, г/л
1	нет	0,76	9,4	13	3,5	3,35	0,15	0,015	1,48	0,17	нет	нет	1200	0,046	0,65
2	"	2,00	7,5	8	3,0	3,0	нет	нет	1,04	0,59	"	"	5000	0,018	1,32
3	"	2,0	8,4	12	2,8	2,4	0,4	нет	2,5	0,28	"	"	3500	0,03	0,85
4	"	0,19	7,1	9	3,5	2,5	1,0	0,005	0,33	0,71	"	"	500	0,024	0,25
5	"	0,29	6,7	8	0,8	0,7	0,1	нет	0,1	0,14	"	"	500	нет	0,21
6	"	1,2	8,4	12	1,2	1,2	нет	0,02	1,64	0,42	"	"	1000	нет	0,33
7	"	0,84	7,2	12	2,4	2,4	нет	нет	2,52	1,53	"	"	1100	0,01	2,15
8	"	2,0	7,2	12	10	9,0	1,0	0,05	2,0	1,06	"	"	6000	0,04	0,75
Очищен. вода															
1	нет	0,01	5,5	нет	0,03	0,01	0,013	0,001	0,14	0,007	нет	нет	40	нет	0,02
2	"	0,02	6,3	"	0,15	0,15	нет	нет	0,06	0,007	"	"	41	"	0,01
3	"	0,03	4,8	"	0,06	0,04	0,01	"	0,10	0,004	"	"	52	"	"
4	"	0,00	3,3	"	0,01	нет	нет	нет	0,13	0,004	"	"	10	"	"
5	"	0,01	3,3	"	0,06	0,05	0,01	"	0,12	0,003	"	"	42	"	"
6	"	0,00	4,5	"	0,04	0,03	0,03	0,001	0,09	0,004	"	"	35	"	0,02
7	"	0,00	3,4	"	0,05	0,01	0,03	нет	0,4	0,004	"	"	32	"	0,45
8	"	0,02	2,9	"	0,12	0,07	0,05	0,0005	0,26	0,005	"	"	50	"	0,38

и количественные показатели сточных вод до и после их сорбционной очистки приведены в таблице 2.

Как видно из табл. 2, очищенная вода по своим показателям может быть повторно использована в технологии крашения.

СКТБ НПО «Лакокраспокрытие»
Грузинский политехнический институт
им. В. И. Ленина

Поступило 20.XI.1976

ა. შვანგირაძე, ც. კურსხალია, თ. მამაცაშვილი, ვ. ერისთავი

საზეიპრო მრეწველობის გამდინარე წყლების გაწმენდა

რეზიუმე

კვლევის მიზანს შეადგენდა საფეიქრო მრეწველობის გამდინარე წყლების იონიტური გაწმენდის ოპტიმალური სქემის შემუშავება. შესწავლილია პრაქტიკაში გამოყენებული ანიონიტების ქიმიური მდგრადობა გამდინარე წყლის მიმართ.

დადგენილია, რომ ანიონიტები AB—16 და AB—17 იჩენენ მდგრადობას გამდინარე წყლის მიმართ. მათი სრული გაცვლითი ტევადობა გამდინარე წყალთან ხანგრძლივი 10 თვის კონტაქტის შემდეგ მხოლოდ 20—25%-ით მცირდება, ხოლო ЭДЭ—10П-სათვის 50%-ით, ამასთანავე შეიმჩნევა გრანულების მექანიკური დაშლა.

გამდინარე წყლის გასაწმენდად მიზანშეწონილად არის ჩათვლილი კოაგულაცია — იონიტური გაწმენდის სქემა.

ანიონიტური ფილტრების მუშაობის გახანგრძლივების მიზნით იყენებენ ორ ფილტრს. სუსტი მქევა არეს შესაქმნელად ანიონიტური ფილტრების წინ ჩართულია H+ — ფორმის კათიონიტური ფილტრი. სასურველი pH-ის მქონე გაწმენდილი წყლის მისაღებად ანიონიტური ფილტრების ბოლოს ჩართულია კათიონიტური ფილტრი.

გაწმენდილი წყალი შეიძლება დაბრუნდეს წარმოების ტექნოლოგიურ ციკლში.

A. V. SHVANGIRADZE, Ts. S. KURTSKHALIA, T. S. MAMATSASHVILI,
V. D. ERISTAVI

ON THE PROBLEM OF SEWAGE TREATMENT IN TEXTILE INDUSTRY

Summary

The aim of this work is to establish the optimum conditions for ionite treatment of coloured sewage in textile industry, studies of chemical stability of the used anionites at their long contact with sewage.

The results of the studies have shown that anionites AB-17 and AB-16 in the Cl-form are stable with respect to the working medium. Their total



exchange capacity is decreased only by 20—25% after 10 month contact with sewage water. As to ionite EDE-10P its total exchange capacity is decreased by ~50% and mechanical destruction on granules takes place.

It is established that a combined method: coagulation-ionite treatment must be used for sewage water treatment.

To increase the time of operation for anionite filters, two anionite filters are used. To have weakly acid medium a cationite filter in the H^+ form is placed in front of anionite filters. Purified water with a given value of pH is obtained by means of a cationite filter after anionite ones.

Purified water may be returned into the working cycle.

საზოგადოებრივი — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Эристави В. Д., Мамацашвили Т. С., Курцхалия Ц. С., Швангирадзе А. В. Сообщения АН ГССР, 85, № 2 (1977).
 2. Швангирадзе А. В., Курцхалия Ц. С., Мачавариани Н. Ш., Мамацашвили Г. С. ГрузНИИНТИ, Техническая информация, № 5, 1972.
 3. Салдадзе К. М., Пашков А. Б., Титов В. С. Ионнообменные высокомолекулярные соединения. Госхимиздат, 1960.
-

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.127

М. И. ГВЕРДЦТЕЛИ, Э. Д. GERMAN

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОРОДНОГО
 КИНЕТИЧЕСКОГО ИЗОТОПНОГО ЭФФЕКТА В РАМКАХ
 ДВУМЕРНОЙ МОДЕЛИ

В работе [1] в рамках квантовомеханической теории кинетики жидкофазных химических реакций [2] нами была развита двумерная модель для процессов переноса протона.

В настоящей работе в рамках вышеупомянутой двумерной модели проведен численный расчет зависимости водородного кинетического изотопного эффекта (КИЭ) от свободной энергии реакции ΔF_0 в процессах типа $AH + B \rightleftharpoons A^- + BX^+$ (где $X = H, D$).

Выражение для КИЭ, согласно [1,2], имеет вид:

$$k_H/k_D = \exp \left\{ -[(\alpha_H - \alpha_D) \Delta F_0 / RT + [\alpha_D(1 - \alpha_D) - \alpha_H(1 - \alpha_H)] E_s / RT + [b_p^H(\alpha_H) - b_p^D(\alpha_D)]] \right\} \quad (1)$$

где α_H и α_D — коэффициенты Бренстеда для процессов переноса протона и дейтерона; E_s — энергия реорганизации растворителя (2);

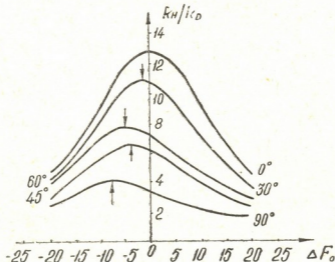


Рис. 1. Кривые зависимости КИЭ от ΔF_0 при разных значениях угла взаимной ориентации φ разрываемой А-Х и образующейся В-Х связей (стрелками обозначены максимальные значения КИЭ)



b_p^H и b_p^D — факторы тунелирования для протона и дейтерона, соответственно, которые зависят от расстояния переноса Δr , от частот малых колебаний и взаимной ориентации реагентов [1].

Расчет проводился в предположении, что для протона и дейтерона равны эффективные расстояния переноса (допущение корректно при резком потенциале отталкивания между АХ и В [3]) и энергии реорганизации растворителя.

На рис. 1 приведены рассчитанные по формуле (1) графики зависимости КИЭ от ΔF_0 в интервале от -20 ккал/моль до $+20$ ккал/моль, при значениях $\Delta r = 0,4 \text{ \AA}$, $E_0 = 20$ ккал/моль и частот колебаний водорода $\Omega_1^H = \Omega_1^D = 5 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$; $\Omega_2^H = \Omega_2^D = 2,5 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$ при разных значениях угла взаимной ориентации φ разрываемой А—Х и образующейся В—Х связей. Как видно из рисунка, во всех случаях, кроме $\varphi=0$, максимум КИЭ не лежит в точке $\Delta F_0=0$ (как предполагалось в ранних теоретических подходах [4,5]), а смещен в сторону отрицательных значений ΔF_0 . Это согласуется с некоторыми экспериментальными данными [6], показывающими, что максимум КИЭ не обязательно лежит в точке $\Delta F_0=0$.

Тбилисский государственный университет
Институт электрохимии АН СССР.

Поступило 6.VI.1977

ა. გვერდსიტელი, ე. გერმანი

წყალბადის კინეტიკური იზოტოპური ეფექტის თეორიული გამოკვლევა ორგანოზომილებიანი მოდელის ფარგლებში

რ ე ზ ი მ ე

ქიმიური რეაქციის კინეტიკის კვანტურ-მექანიკური თეორიის თვალსაზრისით, ორგანოზომილებიანი მოდელის საფუძველზე ჩატარებულია წყალბადის კინეტიკური იზოტოპური ეფექტის ანალიზი რეაქციის თავისუფალი ენერგიისაგან დამოკიდებულებით.

განხილულია შემთხვევები, როცა წყალბადის კინეტიკური იზოტოპური ეფექტის სიდიდე აღწევს მაქსიმუმს თავისუფალი ენერგიის არანულოვანი მნიშვნელობისათვის, რაც კარგად ემთხვევა საკმაოდ რაოდენობის ცდების მონაცემებს.

M. I. GVERDTSITELI, E. D. GERMAN

THEORETICAL STUDIES OF HYDROGEN KINETIC ISOTOPIC EFFECT WITHIN THE FRAMEWORK OF A TWO DIMENSIONAL MODEL

Summary

Within the framework of quantum mechanical theory of kinetics of chemical reactions, the analysis of the dependence of hydrogen kinetic isotopic effect on the reaction free energy was carried out.



The case is considered when the value of the hydrogen kinetic isotopic effect reaches the maximum for non zero values of the reaction free energy, that agrees well with some available experimental data.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Беренфельд М. М., Гвердцители М. И., Герман Э. Д., Догонадзе Р. Р. Изв. АН СССР, серия химическая, 12, 2825 (1976).
 2. Догонадзе Р. Р., Кузнецов А. М. Итоги науки и техники. Физ. хим., кинетика, т. 2, ВИННИТИ, М., 1972.
 3. Герман Э. Д., Харкац Ю. И. Изв. АН СССР, серия химическая 5, 1031 (1972).
 4. Marcus R. A. J. Phys. Chem. 72, 891 (1968).
 5. Bell R. P. The Proton in Chemistry. Chapman Hall, London, 1973.
 6. Bordwell F. G. J. Amer. Chem. Soc. 93, 512 (1971).
-



УДК 541.121

В. Ю. МИНДИН

ТОЧНЫЙ МЕТОД РАСЧЕТА ХИМИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИИ И ЕГО РЕАЛИЗАЦИЯ НА МАЛОЙ ЭВМ

Обычно применяемые в практике расчета химических равновесий методы отличаются крайней громоздкостью и неуниверсальностью, требуют высокой квалификации научного работника как в области химии, так и вычислительной математики (см. пример расчета в [1]).

Вместе с тем в 1957 году был предложен простой метод [2], опирающийся на известное положение термодинамики [3] о минимальности энергии Гиббса системы, находящейся в равновесном состоянии (при постоянных давлении и температуре). Суть метода заключается в отыскании минимума выражения, определяющего энергию Гиббса системы. В случае системы, состоящей из смеси газов, подчиняющихся законам идеальных газов:

$$G_{\text{общ}} = \sum_{i=1}^n x_i \left(G_i^0 + RT \ln \frac{P \cdot x_i}{\sum_{i=1}^n x_i} \right), \quad (1)$$

где n — общее число компонентов,

x_i — число молей i -го компонента в системе,

G_i^0 — стандартное значение энергии Гиббса i -го компонента,

P — общее давление системы.

Если в системе присутствуют компоненты в конденсированном состоянии, не взаимодействующие друг с другом, то энергия Гиббса системы дополнится суммой:

$$G_{\text{конд}} = \sum_{k=1}^p x_k G_k^0, \quad (2)$$

где p — общее число компонентов в конденсированном состоянии.

Как для гомогенной, так и для гетерогенной систем при минимизации должно выполняться условие:

$$\sum_{i=1}^n a_{ij} x_i = b_j \quad (j = 1, 2, \dots, m) \quad (3)$$

где a_{ij} — число атомов сорта j , входящих в компонент i ,

b_j — число атомов сорта j , введенных в систему,



m — число сортов атомов, образующих систему (например, при рассмотрении горения серы в воздухе, то $m = 3$, т. к. в системе присутствуют только сера, азот и кислород, если воздух влажный, то $m = 4$, т. к. в систему дополнительно входит водород).

Минимизация (1) при наложении условия (3) есть задача т. н. «условной минимизации» и в настоящее время существует большое число различных методов ее решения.

В [2] для поиска минимума наряду с методами линейного программирования был применен метод Ньютона-Рафсона с учетом условий (3) посредством множителей Лагранжа.

На основе алгоритма, описанного в [2], нами был разработан комплекс программ для малых ЭВМ типа «Наири». Длительный опыт работы с этим комплексом показал, что исходный алгоритм требует уточнения, а именно: значение полной производной энергии Гиббса системы должно проверяться на отрицательность и в случае необходимости корректироваться на каждой итерации, иначе возможно расхождение решения.

Достоинства рассматриваемого метода иллюстрируются на примере расчета равновесия в системе метан-хлор (табл. 1).

Таблица 1
Исходные данные и результаты расчета химического равновесия в системе $8\text{CH}_4 + 36\text{Cl}_2$ при 1 ат и 600 К

i	Компонент	Приведенная энергия Гиббса $G_{T_i}^0/RT$	Атом. сост.			Начальное приближ., моли, x_i	Равновесный состав		
			1	2	3		моли x_i	моляр. доли $x_i/\Sigma x_i$	$\lg \frac{x_i}{\Sigma x_i}$
1	H	-12,4958	0	1	0	0,000234	0,000005	-6,273	
2	H ₂	-16,3580	0	2	0	15,225	<10 ⁻⁵	-16,297	
3	Cl	3,9174	0	0	1	70,05	<10 ⁻⁷	-8,217	
4	Cl ₂	-27,6115	0	0	2	0,3	4,0028	0,090974	
5	HCl	-41,6282	0	1	1	0,05	32,915	0,727621	
6	C (газ)	123,8591	1	0	0	6,5	<10 ⁻⁵	-54,550	
7	CH ₂	32,6132	1	2	0	0,05	<10 ⁻⁵	-38,324	
8	CH ₃	3,0111	1	3	0	0,05	<10 ⁻⁵	-37,168	
9	CH ₄	-38,2716	1	4	0	0,05	<10 ⁻⁵	-30,940	
10	CCl	72,0898	1	0	1	0,05	<10 ⁻⁵	-38,583	
11	CCl ₂	5,8678	1	0	2	0,05	<10 ⁻⁵	-16,340	
12	CCl ₃	-26,5058	1	0	3	0,05	<10 ⁻⁵	-8,623	
13	CCl ₄	-60,0615	1	0	4	0,05	8,0034	0,181896	
14	CH ₂ Cl	-46,5281	1	3	1	0,05	<10 ⁻⁵	-22,170	
15	CH ₂ Cl ₂	-52,6873	1	2	2	0,05	<10 ⁻⁵	-14,311	
16	CHCl ₃	-58,1213	1	1	3	0,05	0,000075	0,0000001	
17	C ₂ Cl ₄	-46,7954	2	0	4	0,05	0,000024	<10 ⁻⁷	
18	C ₂ H ₂ Cl	-25,7001	2	3	1	0,05	<10 ⁻⁵	<10 ⁻⁷	
19	C ₂ H ₂ Cl ₂	-36,0061	2	2	2	0,05	<10 ⁻⁵	<10 ⁻⁷	
20	C ₂ HCl ₃	-42,6249	2	1	3	0,05	<10 ⁻⁵	<10 ⁻⁷	
21	C ₂	141,2071	2	0	0	0,05	<10 ⁻⁵	-62,843	
22	C ₃	132,4324	3	0	0	0,05	<10 ⁻⁵	-59,792	
23	CH	96,4521	1	1	0	0,05	<10 ⁻⁵	-54,348	
24	C ₂ H	72,0326	2	1	0	0,05	<10 ⁻⁵	-44,502	
25	C ₂ H ₂	20,1794	2	2	0	0,05	<10 ⁻⁵	-33,683	
26	C ₂ H ₄	-17,0348	2	4	0	0,05	<10 ⁻⁵	-40,922	
		$b_j =$	8	32	72		$\Sigma x_i = 44,00$	$\Sigma = 1,00$	

В точке равновесия приведенная энергия Гиббса системы — 1956,44

Сам процесс получения решения состоит из совершенно одинаковых для самых различных систем этапов.



Этап I. Выписываются из справочника термодинамических величин данные по всем компонентам, в которые в различных сочетаниях входят углерод, водород и хлор. В справочнике [4] таких веществ 26.

Этап II. Вручную подбираются начальные значения чисел молей всех компонентов, так чтобы выполнилось условие (3), т. е. для каждого столбца атомных составляющих произведение коэффициентов на числа молей в сумме должны равняться соответствующим b_j , которые в свою очередь определяются взятым нами отношением метан/хлор.

Этап III. В ЭВМ вводятся коэффициенты a_{ij} , b_j , начальные значения чисел молей и термодинамические данные.

Этап IV. На каждой итерации (время на одну итерацию около 1 мин для ЭВМ «Наири—К») наряду с расчетом новых приближений подсчитывается энергия Гиббса системы и суммарное число молей. При отличии двух последующих значений энергии Гиббса менее, чем на 0,01, процесс отыскания минимума заканчивается.

Этап V. Выпечатывается решение, содержащее число молей компонентов, вносящих основной вклад в энергию Гиббса системы, величины этих вкладов, общее число молей в системе и общая энергия Гиббса системы. Дополнительно распечатываются множители Лагранжа, номера всех компонентов, логарифмы их мольных долей, мольные доли и числа молей (некоторые из этих данных приведены в табл. 1). Общее время расчета и распечатки результатов приведенного примера — 23 мин. С увеличением числа компонентов реакции (разработанный нами комплекс программ позволяет учитывать до 50 компонентов) время расчета увеличивается пропорционально числу компонентов.

Из приведенного примера и описания видно, что для подготовки исходных данных достаточны элементарные знания по химии и математике, что наряду с распространенностью, доступностью и легкостью обслуживания ЭВМ типа «Наири» позволит широко использовать термодинамические расчеты в научных исследованиях.

Грузинский политехнический институт им. В. И. Ленина.

Поступило 11.V.1977

3. მიმღიბი

ქიმიური წონასწორობის გაანგარიშების ზუსტი მეთოდი და მისი რეალიზაცია მცირე ეგზემპლზე

რეზიუმე

განხილულია გიბსის ენერჯის მინიმიზაციით ქიმიური წონასწორობის გაანგარიშების მეთოდის უპირატესობანი ტრადიციულად გამოყენებულ მეთოდებთან შედარებით. მოწოდებული მეთოდი საშუალებას გვაძლევს განგარიშების გზით დეკადგინოთ რეაქციაში მონაწილე ნებისმიერი კომპონენტის წონასწორული კონცენტრაცია. ამასთან ერთად მეთოდი არ ზღუდავს კომპონენტთა საერთო რაოდენობას. „ნაირი—2“ ტიპის ეგზემპლის დამუშავებულ პროგრამაში კომპონენტთა საერთო რაოდენობა აღწევს 50-ს.

მოყვანილია წონასწორობის გამოთვლის მაგალითი $8\text{CH}_4 + 36\text{Cl}_2$ სისტემისათვის 1 ატ და 600 K პირობებისათვის. კომპონენტთა საერთო რაოდენობა — 26. გამოთვლაზე დახარჯულია 23 წუთი. (ეგზემპლი „ნაირი—კ“).

THE PRECISE METHOD FOR COMPUTING THE CHEMICAL
EQUILIBRIUMS AND ITS REALIZATION ON A SMALL COMPUTER

Summary

There was used the precise method of computing the chemical equilibriums.

The method is based on the minimization of Gibbs' energy of system. With the use of this method the program for „Наупа“—type digital computer was worked out.

ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Мак-Кракен Д., Дори У. Численные методы и программирование на ФОРТ РАНе, М., «Мир», 1969.
 2. White W. B., Johnson S. M., and Dantzig. G. B. The Journal of Chem. Phys., 28, 5, 751 (1958).
 3. Гиббс Дж. В. Термодинамические работы, М., Л., ГИЗ ТТЛ, 1950.
 4. Гурвич Л. В., Хачкурузов Г. А., Медведев В. А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ, т. 2, изд. 2-е. Под редакцией В. П. Глушко и др. М., Изд. АН СССР, 1962.
-



УДК 665.637.5

Ш. Ш. БАРАБАДЗЕ

К ИЗУЧЕНИЮ МАСЛЯНЫХ ФРАКЦИЙ НОРРИСКОЙ НЕФТИ

Изучением свойств масляных фракций норрийской нефти (ГССР) установлено, что они обладают низкими вязкостно-температурными характеристиками [1]. В связи с этим обстоятельством получать из указанной нефти высококачественные смазочные масла без их специального облагораживания практически невозможно.

Известно, что эксплуатационные свойства любого нефтепродукта являются функцией его химического состава. Особенно сильное влияние на свойства нефтепродуктов оказывают ароматические углеводороды. Одновременно и результаты процессов облагораживания сильно зависят от типа и соотношения различных ароматических структур, содержащихся в исходном сырье.

Для выяснения причин, обуславливающих низкие вязкостно-температурные свойства масляных фракций норрийской нефти, был проведен их структурно-групповой анализ и исследованы состав и строение ароматических углеводородов. Структурно-групповой анализ проводился по инфракрасным спектрам поглощения [2], а состав ароматических углеводородов исследовался методами количественного анализа по ультрафиолетовым спектрам поглощения [3,4] с использованием при этом сделанных нами рекомендаций по применению этих методов [5].

Изучению подверглись четыре фракции норрийской нефти, выкипающие в температурном интервале 340 — 500°C. Основные вязкостно-температурные характеристики и результаты исследования этих фракций приведены в таблице 1.

Результаты исследования показывают, что основная доля атомов углерода находится в ароматических и нафтеновых фрагментах, а ароматические углеводороды представлены, главным образом, бензольными, нафталиновыми и фенантроновыми структурами.

Детальное изучение строения ароматических углеводородов по масс-спектрам и инфракрасным спектрам поглощения позволило установить, что моно- и биароматические углеводороды представлены, в основном, соединениями рядов C_nH_{2n-12} — C_nH_{2n-22} , т. е. являются многокольчатыми соединениями с большим числом конденсированных нафтеновых циклов (3 — 8 циклов). Заместителями у данных соединений служат метильные и этильные радикалы, более длинные алифатические цепи наблюдаются в заместителях у полициклических ароматических углеводородов, которые содержатся во фракциях в небольших количествах. Многокольчатые нафтено-ароматические углеводороды с короткими алифатическими заместителями характеризуются высокими отрицательными значениями индекса вязкости.

Высокое содержание подобных многокольчатых ароматических углеводородов в масляных фракциях норрийской нефти и обуславливает их низкие вязкостно-температурные свойства.



Характеристика и структурно-групповой состав масляных фракций
норийской нефти

Показатели	Фракции норийской нефти, °С			
	340—360	360—400	400—435	435—500
Удельный вес	0,916	0,927	0,937	0,955
Кинематическая вязкость, сст при 37,8°	13,3	22,0	49,0	387,0
98,9°	2,5	3,6	5,1	13,9
Индекс вязкости	—	—	—81	—83
ВВК	0,8818	0,8951	0,8991	0,9094
Структурно-групповой состав по ИК-спектрам, % С				
С _А	31,9	34,1	35,2	37,6
С _Н	36,0	41,8	38,6	41,8
С _р	32,1	23,1	26,2	20,6
Содержание ароматических угле- водородов по УФ-спектрам, вес. %				
бензольных	22,7	18,0		
нафталиновых	1,8	20,6	15,8	18,9
фенантроновых	15,1	17,4	13,6	14,7
бензфлуореновых			1,0	0,1
хризеновых			2,4	5,2
3,4-бензфенантроновых			1,8	5,8
1,2-бензантраценовых			0,7	2,3
пиреновых				

Таким образом, результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что только при глубокой деароматизации указанных фракций норийской нефти можно будет получить смазочные масла приемлемых качеств.

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

Поступило 8.VII.1977

შ. პარაბაძე

ნორიოს ნავთობის ზეთის ფრაქციების შესწავლა

რეზიუმე

მოლეკულური სპექტროსკოპიის და მას-სპექტრალური მეთოდების გამოყენებით ჩატარებულია ნორიოს ნავთობის ზეთის ფრაქციების სტრუქტურულ-ჯგუფური ანალიზი და შესწავლილია მათში შემავალ არომატულ ნახშირწყალბადთა შედგენილობა და აღნაგობა. შესწავლილ ფრაქციაში აღგენილია ალიფატური ჩამნაცვლებლების მქონე მრავალბირთვიანი ნაფენურ-არომატული ნახშირწყალბადების მაღალი შემცველობა, რომლებიც ხასიათდებიან სიბლანტის ინდექსის მაღალი უარყოფითი მნიშვნელობებით. აღ-

ნიშნულ ნახშირწყალბადთა მაღალი შემცველობა და მათი ბუნება აპრობირებულია ნორიოს ნავთობის ზეთის ფრაქციების დაბალ ბლანტურ-ტემპერატურულ თვისებებს.



Sh. Sh. BARABADZE

ON STUDIES OF OIL FRACTIONS OF NORIYSKAYA PETROLEUM

Summary

Methods of molecular spectroscopy and mass-spectrometry were used for structural-group analysis and studies of the composition and structure of aromatic hydrocarbons of oil fractions of Noriyskaya petroleum. There was established great content, in fractions of naphthene aromatic hydrocarbons with short aliphatic substituents characterized by high negative values of the viscosity index. High content of such aromatic hydrocarbons in oil fractions of Noriyskaya petroleum explains their low viscous-temperature characteristics.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Меликадзе Л., Чилашвили Ю., Элиава Т. Труды хим. ин-та АН СССР, 8, 145 (1946).
 2. Brandes G., Brennstoff. Chemic, 37, № 17—18, 263 (1956).
 3. Сирюк А. Г., Зиминая К. И. Сб. Прикладная спектроскопия, изд. «Наука», т. 2, 157, 1969.
 4. Fitzgerald M. E., Mairano J. L., Morgan H., Cirillo V. A. Appl. Spectrosc. 24, 1, 106 (1970)
 5. Сирюк А. Г., Барабадзе Ш. Ш. Химия и технолог. топлив и масел, 10, 54, (1977).
-

Х Р О Н И К А

ЧЕТВЕРТЫЙ СОВЕТСКО-ФРАНЦУЗСКИЙ СЕМИНАР ПО КАТАЛИЗУ

28 августа — 2 сентября 1978 года в г. Тбилиси был проведен IV советско-французский семинар по катализу. Он был организован Научным советом по катализу АН СССР, Отделением химии и химической технологии АН СССР, Грузинской секцией научного совета по катализу, Институтом катализа Сибирского отделения АН СССР, Институтом физической и органической химии им. П. Г. Меликишвили АН СССР. Местом проведения семинара был избран Тбилиси, где уже многие годы ведутся работы в области катализа под руководством академика АН СССР Х. И. Арешидзе.

Семинар открыл академик-секретарь Отделения химии и химической технологии АН СССР, академик АН СССР Г. В. Цицишвили. С приветствиями выступили заместитель председателя Научного совета по катализу АН СССР, член-корреспондент АН СССР Х. М. Миначев, академик-секретарь АН СССР, академик АН СССР Н. А. Ландия, руководитель делегации французских ученых проф. П. Гравель и др. Выступающие отметили важность подобных встреч для развития науки о катализе и укрепления контактов между учеными и представителями культуры Франции и СССР.

Научная программа семинара была посвящена двум темам: «Каталитическая активность чистых и нанесенных металлов» и «Каталитическая активность нопоз переходных металлов в комплексах и окисных матрицах».

Всего было заслушано 36 докладов, кроме того, на стендовой секции были представлены еще 8 докладов. В докладах, а также при их обсуждении, были освещены адсорбционные и каталитические свойства как перспективных, так и применяемых катализаторов для многих практически важных процессов. Следует отметить доклады Г. Арзуманяна (Марсель), Х. М. Басе (Вилльербан), О. В. Крылова (Москва), В. В. Городецкого (Новосибирск) и др. Заслуженный интерес вызвали и доклады грузинских ученых (3 доклада).

В работе семинара приняли участие 120 представителей 25 организаций Академии наук СССР, Академии наук ГССР и других союзных республик, отраслевых институтов, высших учебных заведений и промышленных предприятий. Французская делегация была представлена делегацией из 18 ученых от 10 различных организаций. В заключительных выступлениях ведущие ученые обеих стран наметили вопросы совместных работ, пути укрепления связей между учеными, а также усовершенствования организационных форм традиционных советско-французских семинаров по катализу.

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

Слано в набор 27.V.1978; подписано к печати 20.IX.1978; формат

бумаги 70×108¹/₁₆; бумага № 1; печатных л. 8.40; уч.-изд. л. 6.65;

УЭ 01173; тираж 1250 экз.; заказ 2108

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



Цена 70 коп.

76 203