

784-ქ

1979



ISSN 0013-788X/1979-6074

საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИНСКОЙ ССР

PROCEEDINGS OF THE ACADEMY OF SCIENCES

OF THE GEORGIAN SSR

ქიმიკა

სერია

სერია

ХИМИЧЕСКАЯ

1979 №2

თბილისი  
ТБИЛИСИ  
TBILISI

ტომი  
TOM  
VOL.

5

CHEMICAL SERIES



საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე  
 ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИНСКОЙ ССР

**ქიმიის სერია**  
**СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ**

ტომი 5, № 2  
 Том 5, № 2

46331

ჟურნალი დაარსდა 1975 წელს  
 Журнал основан в 1975 году

გამომცემლობა „მეცნიერება“ თბილისი 1979  
 ИЗДАТЕЛЬСТВО „МЕЦНИЕРЕБА“ ТБИЛИСИ 1979

რედაქციის მისამართი:

380060, თბილისი-60, კუტუზოვის ქ., ოთახი 16.

ტელ. 37-93-82

Адрес редакции:

380060, Тбилиси-60, ул. Кутузова, 19, комната 16.

тел. 37-93-82

Корректор М. Брегвадзе

Сдано в набор 21.3.1979; подписано к печати 13.6.1979; формат  
бумаги 70×108<sup>1/16</sup>; бумага № 1; печатных л. 8,4; уч.-изд. л. 6,43;  
УЭ 08607; тираж 1100 экз.; заказ 1029;

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



სარედაქციო კოლეგია

რ. აგლაძე, ა. ავალიანი, თ. ანდრონიკაშვილი (რედაქტორის მოადგილე), ქ. არტუშიძე, ფ. ბროუჩეკი (სწავლული მდივანი), ფ. თავაძე, ნ. ლანდია, ლ. მელიქაძე, ნ. ფირცხალავა, ე. ქემერტელიძე, კ. ქუთათელაძე, გ. ციციშვილი (რედაქტორი), პ. ცისკარიშვილი, კ. ჭავჭავაძე (რედაქტორის მოადგილე).

პასუხისმგებელი მდივანი ვ. შუბლაძე

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Р. И. Агладзе, А. Ш. Авалиани, Т. Г. Андроникашвили (зам. редактора), Х. И. Арешидзе, Ф. И. Броучек (ученый секретарь), К. Г. Джапаридзе (зам. редактора), Э. П. Кемертелидзе, К. С. Кутателадзе, Н. А. Ландия, Л. Д. Меликадзе, Н. И. Пирхалава, 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. Broucek (Scientific Secretary), K. G. Japaridze (Associate Editor), E. P. Kemertelidze, K. S. Kutateladze, N. A. Landia, L. D. Melikadze, N. I. Pirtskhalava, F. N. Tavadze, G. V. Tsitsishvili (Editor), P. D. Tsiskarishvili.

Executive Secretary V. V. Shubladze

ჟურნალი გამოდის 3 თვეში ერთხელ  
Журнал выходит раз в 3 месяца

## შინაარსი

### არამრბანული და ანალიზური ძიების

ბეშქენაძე ი., ყარყარაშვილი მ., გოგორიშვილი პ. კობალტის (II), ნიკელის (II) და მანგანუმის (II) შერეული კომპლექსნაერთები კარბონმევათა მონომიდრაზიდებთან	109
--	-----

### ორგანული ძიება

არეშიძე ქრ., ჩივაძე გ., ჩხეიძე გ., მორტიკოვი ე., ზენკოვსკის. იზობუთანის ალკილირება ბუთილენებით მოდიფიცირებულ ალუმოსილიკატზე	116
წიკლაური გ., შალაშვილი ა., ლიტვინენკო ვ. წყაის ( <i>Laurocerasus officinalis</i> Roem) ფოთლების კვერცხების გლიკოზიდები	122
წულუკიძე ლ., ჭმუხაძე ვ., შვედოვი ი., „გლედინია“-ს ზეთის ფოსფატიდების და გავსაანაი ნაერთების ფრაქციული შედგენილობა	127
გაჭიევი შ., ბარაბაძე შ. არილითმარდოვანას კატალიზური სინთეზი	132
გვერდწითელი ი., დოქსოპულო თ., ტაბიძე დ., მელუაშვილი ვ., ვანიკოვი ა. 4,4'-ბის დიმეთილსილილ-დიფენილის ბაზაზე ზოგიერთი სილიციუმ-და გერმანიუმორგანულ ნაერთთა სინთეზი და შესწავლა	139

### ფიზიკური ძიება

ჭინჭარაძე მ., დუბინინი მ., ისირიკიანი ა. ნახშირორგანვის ადსორბციის დიფერენციალური სითბოები ბუნებრივ კლინობტილოლითზე	145
ციციშვილი გ., საბებლაშვილი შ., ანდრონიკაშვილი თ., ქორიძე ზ. ტუტით მოდიფიცირებული კლინობტილოლითმეცხელი ტუფის ქრომატოგრაფიული თვისებები	150
ერისთავი ვ., ქაშაქაშვილი ლ. ქრომატოგრაფიული ხსნარის კონცენტრაციის გავლენა სკანდიუმის, იტრიუმისა და ლანთანის სორბციაზე, ანიონიტების AB-17, AB-16 და ЭДЭ-10-ის კარბონატულ ფორმაზე	155

### ტექნოლოგია

ყიფიანი რ., მელიქაძე ლ., გურგენიძე ზ., ედილაშვილი ი., სიხარულიძე ე. პრეპარატ „კეიმ“-ის (ინჰიბირებული ზეთის ემულსიას კონცენტრატ) ეფექტურობა ციტრუსოვანთა მენებლების წინააღმდეგ ბრძოლის საქმეში	162
კამინსკი ვ., გიორგაძე ნ. კონცენტრაციის განივი განაწილება სკობურიანი სექტის მოდელში	167

### გოგლი წერილები

მაისურაძე გ., გვახარია ვ., კობალაძე ე. ლანთანის ფორმის A ტიპის ცეოლითების მიღება	170
არეშიძე ქრ., გაჭიევი შ., ნებიერიძე ნ. დი-პროპილსულფიდის ნ-პროპანთიოლში გარდაქმნის ოპტიმალური პირობების დადგენა $CuNaY$ და $MgNaY$ ცეოლითების თანობისას	173
აგლაძე რ., შავოშვილი ი., ყურაშვილი მ. ორგანულ ნივთიერებათა გავლენა მანგანუმის ელექტროგამოლექვაზე	178
თაქარიძე ი., კორძაბია ნ., ერისთავი შ. სითხეებში ზღვრული კონცენტრაციების მათემატიკური მოდელირება	182
გაბადაძე თ., სტომატელი ი., სულაძე ი. დამატებითი ცემენტები სულფო-ალუმინატური კონკრეტის საფუძველზე	184
ქაჩიბაია ე., რაქჩიევი ა., ჭაფარიძე ლ., პაშინი ვ. სხვადასხვა მოდიფიკაციის $MnO_2$ -ის ოპტიკური თვისებები	189
წაქაძე დ., კადროვი ზ., კიპარენკო ტ., აბდულსამატოვი ა. ახალი ალკალიდი კავასიური თეთრყვავილადან ( <i>Galanthus caucasicus</i> )	192

## СОДЕРЖАНИЕ

### НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Бешкенадзе И. А., Каркарашвили М. В., Гогоришвили П. В.  
Смешанные комплексные соединения кобальта (II), никеля (II), марганца (II) с моногидразидами карбоновых кислот . . . . . 103

### ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Арешидзе Х. И., Чивадзе Г. О., Чхеидзе Г. С., Мортиков Е. С.,  
Зеньковский С. М. Алкилирование изобутана бутиленами на моди-  
фицированном алюмосиликате . . . . . 111
- Циклаури Г. Ч., Шалашвили А. Г., Литвиненко В. И. Гликозиды  
кверцетина листьев лауровишни лекарственной (*Laurocerasus officinalis*  
*Roem*) . . . . . 118
- Цулукидзе Л. А., Джмухадзе В. А., Шведов И. В. Фракционный  
состав фосфатидов и неомыляемых веществ масла гледичии . . . . . 124
- Гаджиев М. К., Барабадзе Ш. Ш. Каталитический синтез арилтиомочевины  
Гвердцители И. М., Доксопуло Т. П., Табидзе Д. М., Мелуа  
М. С., Ванников А. В. Синтез и изучение некоторых непердельных крем-  
ний- и германийорганических соединений на базе 4,4' бис-диметилсилил-  
бифенила . . . . . 128

### ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Джинчарадзе М. А., Дубинин М. М., Исирян А. А. Дифференци-  
альные теплоты адсорбции двуокиси углерода на природном клинопти-  
лолите . . . . . 141
- Цивишвили Г. В., Сабелашвили Ш. Д., Андроникашвили Т. Г.,  
Коридзе З. И. Хроматографические свойства клиноптилолитсодержа-  
щего туфа, модифицированного щелочной обработкой . . . . . 147
- Эристави В. Д., Кашакашвили Л. Л. Влияние концентраций раствора на  
сорбцию катионов скандия, иттрия и лантана на аннионитах АВ-17, АВ-16  
и ЭДЭ-10 в  $CO_3$ -форме . . . . . 152

### ТЕХНОЛОГИЯ

- Кипиани Р. Я., Меликадзе Л. Д., Гургенидзе З. И., Эдилашви-  
ли Э. И. Изучение эффективности препарата КЭИМ (концентрат эмульсии  
лигнобирированного масла) для защиты citrusовых насаждений от вредителей  
Каминский В. А., Гиоргадзе Н. А. Поперечное распределение концент-  
рации в модели насадочной колонны . . . . . 157
- 164

### КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

- Майсурадзе Г. В., Гвахария В. Г., Кобаладзе Е. В. Получение цеолита  
типа А, модифицированного катионами лантана . . . . . 169
- Арешидзе Х. И., Гаджиев М. К., Небиеридзе Н. М. Нахождение опти-  
мальных условий получения  $H$ -пропангиола из ди- $n$ -пропилсульфида в  
присутствии цеолитов  $CuNaY$  и  $MgNaY$  . . . . . 171
- Агладзе Р. И., Шавошвили И. Г., Курашвили М. И. О влиянии органи-  
ческих добавок на электроосаждение марганца . . . . . 175
- Таварткиладзе Я. Н., Кордзахия Н. М., Эристави М. К. Математи-  
ческое моделирование граничных концентраций в растворах . . . . . 179
- Габададзе Т. Г., Стоматели Ю. И., Суладзе И. Ш. Напрягающие  
цементы на основе сульфоалюминатного клинкера . . . . . 183
- Качибая Э. И., Ракчеев А. Д., Джапаридзе Л. Н., Пашин В. Н.  
Оптические свойства различных модификаций  $MnO_2$  . . . . . 186
- Цакадзе Д. М., Кадыров Х. А., Кипаренко Т. Н., Абдусаматов А.  
Новый алкалоид из *Galanthus caucasicus* . . . . . 191

## CONTENTS

### INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

- Beshkenadze I. A., Karkarashvili M. V., Gogorishvili P. V. Mixed complex compounds of cobalt (II), nickel (II) and manganese (II) with monohydrazides of carbonic acids . . . . . 110

### ORGANIC CHEMISTRY

- Arashidze Kh. I., Chivadze G. O., Chkheidze G. S., Mortikov E. S., Zenkovski S. M. Alkylation of isobutane by butylene on modified aluminium silicate . . . . . 116
- Tsiklauri G. Ch., Shalashvili A. G., Litvinenko V. I. Glycosides of quercetins in leaves of medicinal cherry-laurel (*Lauocerasus officinalis* Roem) . . . . . 123
- Tsulukidze L. A., Jmukhadze V. A., Shvedov I. V. Fractional composition of phosphotides and unsaponifiables of honey locust (*leguminosae*) oil 127
- Gadzhiev M. K., Barabadze Sh. Sh. Catalytic synthesis of aryl thiourea 133
- Gverdtsiteli I. M., Doxopulo T. P., Tabidze D. M., Melua M. S., Vannikov A. V., Synthesis and study of some unsaturated silicon and germanium organic compounds on the basis of 4, 4'-bis-dimethyl-silil-biphenyl 140

### PHYSICAL CHEMISTRY

- Dzhincharadze M. A., Dubinin M. M., Isirikyan A. A. Differential heat of carbon dioxide adsorption on natural clinoptilolite . . . . . 145
- Tsitsishvili G. V., Sabelashvili Sh. D., Andronikashvili T. G., Koridze Z. I. Chromatographic properties of tuff containing clinoptilolite modified by alkaline processing . . . . . 151
- Eristavi V. D., Kashakashvili L. L. Effect of solution concentration on sorption of scandium, yttrium and lanthanum on the anionites AB-17, AB-16 and EDE-10 in the  $CO_3$  form . . . . . 156

### TECHNOLOGY

- Kipiani R. Ya., Melikadze I. D., Gurgeniidze Z. I., Edilashvili I. L., Sikharulidze E. I. Studies of the efficiency of the preparation CEO (concentrate of emulsion of inhibited oil) to protect citrus plants from pests . . . . . 163
- Kaminski V. A., Giorgadze N. A. Transverse distribution of concentrations in a model of packed column . . . . . 168

### SHORT COMMUNICATIONS

- Maisuradze G. V., Gvakharia V. G., Kobaladze E. V. Method for obtaining of type A zeolites with Lantans cations . . . . . 170
- Arashidze Kh. I., Gadzhiev M. K., Nebieridze N. M. Determination of optimum conditions for n-propanthiol from di-n-propyl sulphide in the presence of zeolites CuNaY and MgNaY . . . . . 173
- Agladze R. I., Shavoshvili I. G., Kurashvili M. I. On the effect of organic additions on manganese electrodeposition . . . . . 178
- Tavartkiladze Ya. N., Kordsakhia N. M., Eristavi M. K. Mathematical model of limiting concentration in solutions . . . . . 182
- Gabadadze T. G., Stomateli Yu. I., Suladze I. Sh. Strained cements on the basis of sulphoaluminate clinker . . . . . 185
- Kachibaya E. I., Rakcheev A. D., Japaridze I. N., Chagunava H. V., Pashin V. N. Optical properties of different  $MnO_2$  modifications 190
- Tsakadze D. M., Kadirov Kh. A., Kiparenko T. N., Abdusamatov A. A new alkaloid from *Galanthus caucasicus* . . . . . 192



## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. А. БЕШКЕНАДЗЕ, М. В. КАРКАРАШВИЛИ, П. В. ГОГОРИШВИЛИ

### СМЕШАННЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ КОБАЛЬТА (II), НИКЕЛЯ (II), МАРГАНЦА (II) С МОНОГИДРАЗИДАМИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Ранее были изучены бензоилгидразиновые и салицилгидразиновые комплексные соединения [1—4] переходных металлов.

Целью настоящей работы являлась разработка методов синтеза смешанных комплексных соединений металлов, содержащих два циклообразующих лиганда — бензоилгидразин  $C_6H_5CONHNH_2$  (БН) и салицилгидразин  $ОНС_6H_4CONHNH_2$  (СН).

Установлен состав полученных соединений, определены молекулярные электропроводности при разных разбавлениях и температурах, их температуры плавления в закрытых капиллярах, изучены ИК-спектры поглощения и сняты дериватограммы некоторых из них.

Химический состав и некоторые характерные физико-химические показатели синтезированных соединений приведены в таблице 1, а методы синтеза описаны ниже.

$CoCl_2 \cdot 6H_2O$ . 2 г  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ , 1,28 г СН и 1,14 г БН растворяли в 40 мл этанола при нагревании. Раствор красного цвета выпаривали на водяной бане. Полученное фиолетовое вещество плавится при  $70^\circ C$ , образуя темно-фиолетовую жидкость, которая кипит при  $110^\circ C$ .

$CoCl_2 \cdot 2H_2O$ . Метод синтеза тот же, что и в случае  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ .  $CoCl_2 \cdot 2H_2O$ , только к смеси реагирующих веществ, растворенной в 20 мл этилового спирта (рН 5), добавляли  $Ni_4OH$  до рН 6, и выпавший коричневый осадок с маточным раствором оставляли при комнатной температуре на несколько дней. Соединение плавится при температуре выше  $350^\circ C$ .

$CoCl_2 \cdot 2H_2O$ . Смесь реагирующих веществ (см. синтез  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ ) растворяли в 60 мл  $NH_4OH$  (25%). Выделившийся при комнатной температуре коричневый осадок промывали бензолом и эфиром. Порошок плавится при температуре выше  $350^\circ C$ .

$CoCl_2 \cdot 6H_2O$ . Указанную выше смесь (см. синтез  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ ) растворяли в 20 мл ацетона, раствор выпаривали на водяной бане и остаток вновь обрабатывали избыточным количеством ацетона, при этом выделялся однородный порошок светло-сиреневого цвета. При  $170^\circ C$  соединение меняет цвет на голубой, а при  $240^\circ C$  плавится, образуя зеленую жидкость, которая при более высокой температуре начинает кипеть.

$CoCl_2 \cdot 6H_2O$ . Смесь 1 г  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ , 0,64 г СН и 0,57 г БН растворяли в 10 мл воды и выпаривали. Остаток вновь растворяли в 10 мл воды, выпаривали до половины объема и оставляли при комнатной температуре для медленной кристаллизации. Выделившийся

С — Депротонированная молекула салицилгидразина.

Б — Депротонированная молекула бензоилгидразина.



Результаты элементного анализа и некоторые физико-химические показатели смешанных комплексных соединений

Таблица 1

№№ п/п	Соединения	Найдено, %					Вычислено, %					$\rho$ $\text{см}^{-1}\text{см}^2$ $\text{моль}^{-1}$	pH	Т <sub>пл.</sub> °C	Растворимость, г/100		
		M	Cl	S	H	N	M	Cl	S	H	N				вода	этанол	ацетон
1	$\text{CoCl}_2\text{CH}_3\text{BHC}_2\text{H}_5\text{O}_2$	12,54	15,80	39,12	4,62	—	12,66	15,37	39,27	4,73	—	241,0	5,73	70	5,21	3,63	—
2	$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	16,26	—	48,24	4,59	16,9	15,98	—	48,32	4,68	16,13	—	7,40	>350	0,69	—	—
3	$\text{CoCl}_2$	15,52	—	43,70	5,30	—	15,66	—	43,83	4,61	—	6,9	5,96	>350	0,16	—	—
4	$\text{CoCl}_2\text{CH}_3\text{BHC}_2\text{H}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	12,07	14,57	36,78	4,69	—	12,08	14,46	36,53	4,89	—	232,0	4,06	240	2,30	—	—
5	$\text{CoCl}_2\text{CH}_3\text{BHC}_2\text{H}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	11,11	14,02	31,42	5,20	11,20	11,20	13,47	31,95	5,36	10,65	232,0	5,51	105	+	+	+
6	$\text{CoCl}_2\text{CH}_3\text{BHC}_2\text{H}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	13,01	15,61	36,60	4,87	18,04	13,00	15,60	37,00	4,89	18,54	—	—	170	—	—	—
7	$\text{NiCl}_2\text{CH}_3\text{BHC}_2\text{H}_5$	13,38	16,09	—	—	16,53	13,49	16,60	—	—	16,05	214,9	8,41	120	3,95	1,42	+T <sup>+</sup>
8	$\text{NiCl}_2\text{CH}_3\text{BHC}_2\text{H}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	12,01	14,42	35,10	4,80	—	11,98	14,47	34,38	5,12	—	233,2	5,43	90	4,76	6,10	—
9	$\text{NiCl}_2\text{CH}_3\text{BHC}_2\text{H}_5 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	10,66	13,48	31,76	4,97	10,67	10,58	13,58	31,98	5,37	10,65	255,0	5,40	130	+	—	+T <sup>+</sup>
10	$\text{MnCl}_2\text{CH}_3\text{BHC}_2\text{H}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	12,34	15,35	37,54	4,90	—	12,20	15,75	37,34	4,70	—	243,9	5,66	70	2,69	1,43	—
11	$\text{MnCl}_2\text{CH}_3\text{BHC}_2\text{H}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	11,82	14,98	37,62	4,49	—	12,20	15,74	37,40	4,66	—	227,8	5,6	55	9,16	+	—
12	$\text{MnCl}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{BHC}_2\text{H}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	13,30	7,76	40,60	4,67	—	13,24	8,54	40,51	5,08	—	18,60	8,26	>350	0,36	—	—
13	$\text{MnCl}_2\text{CH}_3\text{BHC}_2\text{H}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	12,44	15,42	37,60	4,56	15,76	12,33	15,79	37,43	4,27	15,59	189,9	7,75	10	1,54	—	—
14	$\text{MnCl}_2\text{CH}_3\text{BHC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO}$	12,10	14,94	43,32	6,22	—	11,60	14,9	43,06	6,60	11,83	74,9	5,70	230	+	—	—



розовый порошок промывали эфиром. Соединение плавится при 100°C, полученная жидкость красного цвета кипит при 220°C, 270°C образуется темно-синяя жидкость.

$\text{CoCl}_2\text{СНВН}_2\text{NH}_3$  получали выпариванием аммиачного раствора 30 мл указанной выше смеси (см. синтез  $\text{CoCl}_2\text{СНВН}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Выделившийся коричневый порошок промывали аммиаком, затем эфиром. Соединение плавится при 160°C.

$\text{NiCl}_2\text{СНВН}_2\text{NH}_3$  получали так же, как и  $\text{CoCl}_2\text{СНВН}_2\text{NH}_3$ , только соответствующую смесь реагирующих веществ растворяли в 60 мл  $\text{NH}_4\text{OH}$  (25%). Клееобразный серый осадок сушили в эксикаторе над серной кислотой и промывали эфиром. Соединение плавится при 120°C, образовавшаяся жидкость кипит при 220°C.

$\text{NiCl}_2\text{СНВН}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  получали тем же методом, что и  $\text{CoCl}_2\text{СНВН}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  из соответствующей смеси реагирующих веществ. Соединение промывали эфиром. Зеленое вещество плавится при 90°C.

$\text{NiCl}_2\text{СНВН}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . 1 г  $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 0,64 г СН и 0,57 г ВН растворяли в 10 мл воды при нагревании и полученный сиреневый раствор оставляли при комнатной температуре для кристаллизации. Выделившийся осадок серовато-сиреневого цвета хорошо растворяется в воде, плавится при 125°C, при 140°C образует коричневатую-серую, а при 230°C черную жидкость.

$\text{MnCl}_2\text{СНВН}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . 2 г  $\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  растворяли в 20 мл воды и последовательно добавляли 1,54 г СН и 1,38 г ВН; раствор нагревали до полного растворения реагирующих веществ. Профильтрованный раствор выпаривали на водяной бане. Полученный порошок телесного цвета плавится при 70°C, а при 80°C образуется жидкость золотисто-желтого цвета, которая кипит при 160°C.

Соединение того же состава (см. синтез  $\text{MnCl}_2\text{СНВН}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) получено при растворении смеси реагирующих веществ в 40 мл этилового спирта и выпаривании на водяной бане. В отличие от предыдущего, это соединение телесного цвета плавится при 55°C, а образовавшаяся жидкость кипит при 130°C.

$\text{MnCl}_2\text{СВН}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  синтезировано аналогично вышеописанному соединению (см. синтез  $\text{MnCl}_2\text{СНВН}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в водной среде), только вместо воды взята смесь 60 мл этилового спирта и 10 мл  $\text{NH}_4\text{OH}$  (25%). Сразу выделялся порошок соломенного цвета, который сушил в термостате и промывали водой.

Соединение при 220°C принимает светло-желтый цвет, при 270°C темнеет, а при температуре выше 350°C плавится.

$\text{MnCl}_2\text{СНВН}_2\text{NH}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$ . 2 г  $\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 1,54 г СН и 1,38 г ВН растворяли в 60 мл  $\text{NH}_4\text{OH}$  (25%) при нагревании. Профильтрованный раствор выпаривали на водяной бане. Соединение плавится при 60°C.

$\text{MnCl}_2\text{СНВН}(\text{СН}_3)_2\text{СО}$ . 2 г  $\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и 1,54 г СН растворяли в 20 мл воды и добавляли 1,38 г ВН, растворенного в 20 мл ацетона. Раствор выпаривали на водяной бане, остаток вновь обрабатывали ацетоном (20 мл) и выпаривали. Белый порошок промывали спиртом и эфиром. Соединение меняет цвет при 225°C, а при 230°C плавится.

Молекулярная электропроводность полученных соединений измерялась на приборе Р-38 при разных разбавлениях и температурах. Результаты измерений приведены в таблице 2.

Как видно (табл. 2), в водной среде  $\text{CoCl}_2\text{СНВН}\cdot \text{С}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{CoCl}_2\text{СНВН}$ ,  $\text{NiCl}_2\text{СНВН}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2\text{СНВН}\cdot \text{NH}_3$ ,  $\text{MnCl}_2\text{СНВН}\cdot \text{NH}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{MnCl}_2\text{СНВН}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  являются трехионными электролитами,  $\mu$  которых при разбавлении и  $t=25^\circ\text{C}$  почти не меняется; заметный рост  $\mu$  при разбавлении наблюдается при 40°C и 50°C.



Что касается  $\text{CoSB} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnCl}_2\text{SB} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{MnCl}_2\text{СНВН}(\text{СН}_3)_2\text{СО}$  то они являются явно выраженными неэлектролитами, причем последнее соединение легко подвергается гидролизу при повышении температуры и разбавлении.

Таблица 2  
Молекулярные электропроводности комплексных соединений в зависимости от температуры и разбавления

№№ пп	Соединения	v, литр.	$\mu \text{ ом}^{-1} \text{ см}^2 \text{ моль}^{-1}$				рН
			25°C	30°C	40,0C	50°C	
1	$\text{CoCl}_2\text{СНВНС}_2\text{H}_5\text{OH}$	928,4	241,4	268,3	311,9	357,4	5,73
		1853,8	250,9	287,9	350,9	414,1	
		3713,6	259,9	285,9	362,1	594,1	
2	$\text{CoSB} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	766,5	6,9	18,4	64,4	94,3	5,96
		1533,0	6,1	17,8	65,2	105,8	
		3066,0	8,0	20,5	105,8	140,3	
3	$\text{CoCl}_2\text{СНВН} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	980,4	252,0	287,3	317,6	411,7	4,06
		1060,8	278,4	303,9	390,2	460,8	
		3921,6	296,1	307,8	408,6	505,9	
4	$\text{NiCl}_2\text{СНВНН}_3$	870,0	214,9	—	—	—	8,41
		1740,0	225,3	—	—	—	
		3480,0	239,3	—	—	—	
5	$\text{NiCl}_2\text{СНВН} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	980,0	233,2	285,2	317,6	381,0	5,43
		1960,0	266,6	305,8	325,1	426,3	
		3920,0	294,0	321,4	405,5	544,9	
6	$\text{MnCl}_2\text{СНВН} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	900,3	243,9	268,2	305,1	415,8	5,46
		1800,6	273,6	311,4	365,4	408,6	
		3601,2	270,0	318,0	504,0	612,0	
7	$\text{MnCl}_2\text{СНВН}(\text{СН}_3)_2\text{СО}$	944,4	75,5	84,0	295,6	370,2	5,70
		1888,8	249,3	296,3	364,5	401,4	
		3777,6	275,8	317,3	327,7	428,7	
8	$\text{MnCl}_2\text{СНВН} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	829,4	18,6	34,8	73,0	101,2	8,26
		1658,8	26,6	35,7	77,9	118,6	
		3317,6	25,7	44,0	87,9	159,2	
9	$\text{MnCl}_2\text{СНВНН}_3\text{H}_2\text{O}$	896,4	189,9	—	—	—	7,75
		1792,8	260,5	—	—	—	
		3586,6	260,5	—	—	—	

Полученные нами смешанные соединения, в основном, достаточно устойчивы в водном растворе и подвергаются гидролизу только при 40—50°C и больших разбавлениях. Их легко можно получить одновременно действием указанных лигандов на хлориды металлов. Причем при выпаривании реакционной смеси в случае кобальта и марганца (табл. 1) получены комплексы состава  $\text{MCl}_2\text{СНВНnA}$ , которые являются растворимыми в воде трехионными электролитами с температурой плавления 50—100°C, а при выделении из растворов в условиях комнатной температуры образуются комплексы типа  $\text{МСВnA}$  — неэлектролиты с точкой плавления выше 350°C.

Исключение составляет соединение  $\text{MnCl}_2\text{СВН} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , которое образуется в смеси этилового спирта и аммиака. Здесь валентность марганца заполняется, вероятно, депротонированной молекулой салицилгидразина.

В отличие от соединений кобальта и марганца, соединения никеля, полученные выпариванием или выделением, имеют состав —  $\text{NiCl}_2\text{СНВНnA}$ .

рН безионгидразин-салицилгидразиновых комплексных соединений, содержащих  $\text{NH}_3$ , всегда больше 7, а остальных — меньше 7 (табл. 1).



Произведено термографическое изучение соединений  $\text{CoCl}_2\text{СНВН}2\text{NH}_3$ ,  $\text{NiCl}_2\text{СНВН}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnCl}_2\text{СНВН}(\text{СН}_3)_2\text{CO}$  и  $\text{MnCl}_2\text{СНВННН}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$  на дериватографе системы Ф. Паулик, И. Паулик и Л. Эрдей. Дериватограммы сняты на воздухе в условиях:  $\text{DT} = 1/5$ ;  $\text{DTA} = 1/5$ ;  $T_a = 200$ ;  $T = 100^\circ\text{C}$ , скорость нагрева  $4,9^\circ\text{C}$  в минуту.

Результаты термоллиза приведены в таблице 3 и на рис. 1 (а,б,в,г). Как видно из рис. 1 (а,б,в,г) дифференциальные кривые характеризуются эндо- и экзотермическими эффектами, а кривые убыли массы показывают ступенчатость процесса термоллиза.

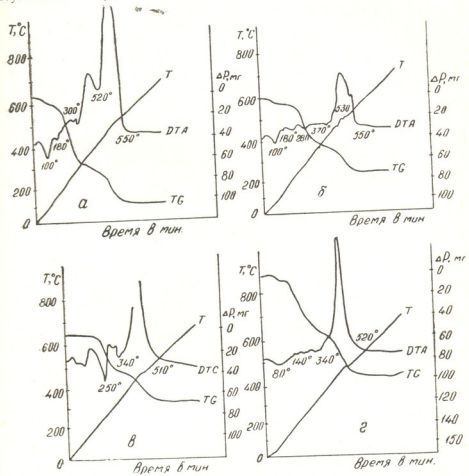


Рис. 1. Термограммы и термогравиметрии: а —  $\text{CoCl}_2\text{СНВН}2\text{NH}_3$ , б —  $\text{NiCl}_2\text{СНВН}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , в —  $\text{MnCl}_2\text{СНВН}(\text{СН}_3)_2\text{CO}$ , г —  $\text{MnCl}_2\text{СНВННН}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$

Как показывает термограмма  $\text{CoCl}_2\text{СНВН}2\text{NH}_3$  (рис. 1 а), при  $100, 180^\circ\text{C}$  (эндотермические эффекты) отщепляются последовательно первая и вторая молекулы  $\text{NH}_3$ , затем в интервалах  $300-520^\circ\text{C}$  и  $520-550^\circ\text{C}$  (экзотермические эффекты) соответственно окисляется сперва  $\text{BH}$ , а затем  $\text{CH}$  с частичным разложением  $\text{CoCl}_2$  (табл. 3). Практически, остаток после термоллиза равняется  $21,87\%$ , теоретически рассчитанный же в виде  $\text{CoCl}_2$  составляет  $21,06\%$ . Сравнение этих величин указывает на вероятность разложения соединений до  $\text{CoCl}_2$ , что, очевидно, является результатом восстановления  $\text{Co}^{2+}$  до  $\text{Co}^+$  состояния.



Дериватограмма  $\text{NiCl}_2\text{СНБН} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (рис. 1, б; табл. 3) показывает, что до  $60^\circ\text{C}$  состав соединения не меняется, при  $100^\circ\text{C}$  отщепляется одна молекула воды, при  $180^\circ\text{C}$  — вторая молекула  $\text{H}_2\text{O}$ , а при  $280^\circ\text{C}$  теряется вся вода и начинается разложение органической части, которое при  $370^\circ\text{C}$  соответствует окислению одной молекулы БН. При  $550^\circ\text{C}$  окисляется вся органическая часть и начинается частичное разложение  $\text{NiCl}_2$  почти до  $\text{NiCl}$ . Практически остаток составляет 21,12%, теоретически в пересчете на  $\text{NiCl}$  остаток должен составить 17,90%. Разница между этими величинами указывает, что  $\text{NiCl}_2$  не успевает полностью разложиться до  $\text{NiCl}$ .

Таблица 3  
Результаты термоллиза смешанных комплексных соединений

№№ пп	С о д е р ж а н и е	t°С	Убыль массы, %		Потеря в виде	Состав остатка
			найде- но	вычис- лено		
1	$\text{CoCl}_2\text{СНБН} \cdot 2\text{NH}_3$ (Рис. 1, а)	100	3,91	3,75	$\text{NH}_3$ $2\text{NH}_3$ $2\text{NH}_3 \cdot \text{БН}$ $2\text{NH}_3 \cdot \text{БН} \cdot \text{СН}$ $2\text{NH}_3 \cdot \text{БН} \cdot \text{СН} \cdot \text{Cl}$	$\text{CoCl}_2\text{СНБННН}_3$ $\text{CoCl}_2\text{СНБН}$  $\text{CoCl}_2$ $\text{CoCl}$
		180	7,81	7,50		
		300	41,41	37,61		
		520	72,60	71,00		
		550	78,13	78,97		
	Остаток		21,87	21,03		
2	$\text{NiCl}_2\text{СНБН} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Рис. 1 б)	100	4,44	3,39	$\text{H}_2\text{O}$ $2\text{H}_2\text{O}$ $6\text{H}_2\text{O}$ $6\text{H}_2\text{O} \cdot \text{БН}$ $6\text{H}_2\text{O} \cdot \text{БН} \cdot \text{СН} \cdot \text{Cl}$	$\text{NiCl}_2\text{СНБН} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $\text{NiCl}_2\text{СНБН} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{NiCl}_2\text{СНБН}$ $\text{NiCl}_2\text{СН}$ $\text{NiCl} + \text{част. NiCl}_2$
		180	6,66	6,84		
		280	22,22	20,71		
		370	46,66	46,60		
		550	78,88	82,26		
	Остаток		21,12	17,19		
3	$\text{MnCl}_2 \text{СНБН} (\text{CH}_3)_2\text{СО}$ (Рис. 1, в)	140	13,33	12,27	$(\text{CH}_3)_2\text{СО}$ $(\text{CH}_3)_2\text{СО} \cdot \text{БН} \cdot 0,5\text{СН}$ $(\text{CH}_3)_2\text{СО} \cdot \text{БН} \cdot \text{СН}$	$\text{MnCl}_2\text{СНБН}$ $\text{MnCl}_2(\text{СН})_0,5$ $\text{MnCl}_2$
		340	40,00	41,49		
		510	71,11	73,12		
	Остаток		28,89	26,88		
4	$\text{MnCl}_2\text{СНБННН}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Рис. 1, г)	140	4,13	4,01	$\text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{БН}$ $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{БН} \cdot \text{СН} \cdot \text{Cl}$	$\text{MnCl}_2\text{СНБННН}_3$ $\text{MnCl}_2\text{СН}$ $\text{MnCl}_3$
		340	42,14	42,14		
		520	80,16	79,87		
			Остаток			

Термограмма  $\text{MnCl}_2\text{СНБН} (\text{CH}_3)_2\text{СО}$  (рис. 1, в, табл. 3) характеризуется эндо- ( $140, 250, 340^\circ\text{C}$ ) и экзоэффектами ( $50, 470^\circ\text{C}$ ) с конечной температурой разложения  $510^\circ\text{C}$ . Как видно, до  $220^\circ\text{C}$  вес соединения незначительно меняется (на 2%), хотя в этом интервале температуры отмечены экзо- ( $50^\circ\text{C}$ ) и эндоэффекты ( $140^\circ\text{C}$ ). Вероятно, происходит внутренняя перегруппировка в молекуле соединения. С повышением температуры убыль массы возрастает. Практически остаток термоллиза составляет 28,89%, в то время как в пересчете на  $\text{MnCl}_2$  он должен равняться 26,65%. Очевидно, органическая часть полностью не окислена.

Соединение  $\text{MnCl}_2\text{СНБННН}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (рис. 1, г, табл. 3), от которого молекулы  $\text{NH}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$  отщепляются при более высокой температуре ( $140^\circ\text{C}$  и выше), вероятно, имеет координационную формулу  $[\text{MnСНБННН}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] \text{Cl}_2$ , как трехионный электролит.

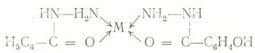
Из рассмотрения дериватограмм смешанных бензилгидразино-салицилгидразино-соединений металлов видно, что БН слабее связан с центральным ионом комплексообразователя, чем СН (БН во всех соединениях отщепляется при более низкой температуре, чем СН).

Изучение ИК-спектров поглощения  $\text{CoCl}_2\text{СНБН} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoСB}2\text{NH}_3$ ,

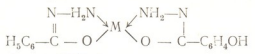


$CoCl_2 \cdot nBH \cdot 2NH_3$  и  $NiCl_2 \cdot nBH \cdot 6H_2O$  показало, что с помощью ИК-спектро- скопии затрудняется получение надежных данных об индивидуальном характере связи металл-лиганд из-за того, что полосы спектров погло- щения одинаковых функциональных групп ( $NH_2, NH, C=O, C-O$ ), со- держащихся в лигандах СН и БН, взаимно перекрываются.

Однако с учетом опубликованных ранее данных [1-4] можно предположить образование аналогичных металло-циклов и в смешан- ных комплексных соединениях:



для соединений  $MCl_2 \cdot nBH \cdot nA$ ,



для соединений типа  $MSnA$ .

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

Поступило 31.III.1977

ი. ბაშკინაძე, მ. ყარაჯაშვილი, პ. ზომორიშვილი

კობალტის (II), ნიკელის (II) და მანგანუმის (II) შერეული კომპლექსნაერთები პენტაორთოქსიდრაზინთან (BH) და სალიცილ-ჰიდრაზინთან (CH), სხვადასხვა გამხსნელისა და მოლარული ფარდობისას.

რეზიუმე

სინთეზირებულია კობალტის (II), ნიკელის (II) და მანგანუმის (II) შე- რეული კომპლექსნაერთები პენტაორთოქსიდრაზინთან (BH) და სალიცილ-ჰი- დრაზინთან (CH), სხვადასხვა გამხსნელისა და მოლარული ფარდობისას.

ქიმიური მეთოდებით დადგენილია ნაერთების შედგენილობა, განსაზღ- ვრულია მათი წყალხსნარების მოლეკულური ელექტროგამტარობა განხვევი- სა და ტემპერატურისაგან დამოკიდებულებით, შესწავლილია ზოგიერთი მათ- განის დერევატორაჰა და ინფრაწითელი შთანთქმის სპექტრები.

დადგენილია, რომ სარეაქციო ნარევის წყლის აბაზანზე აორთქლებით მიიღება წყალში კარგად ხსნადი, საკმაოდ მდგრადი სამიონიანი ელექტროლი- ტები შედგენილობით  $MBHCHX_2nA$  ლობის დაბალი ტემპერატურით ( $50-100^\circ C$ ), ხოლო ოთახის ტემპერატურაზე ნელი აორთქლებისას მიიღება  $MBSnA$  ტიპის ნაერთები — წყალში უხსნადი არაელექტროლიტები ლლობის მაღალი ტემპერატურით ( $350^\circ C$  ზევით).

თერმოგრამებისა და თერმოგრაფიკრამების ანალიზით ნაჩვენებია, რომ ნა- ერთები პირველ რიგში კარგავენ წყლის ან გამხსნელის მოლეკულებს, შემდეგ კი ხდება ორგანული ნაწილის ქანგვა, რომელთაც შეესაბამება სათანადო ეგზოთერმული ეფექტები.

ვინაიდან CH და BH ლიგანდები შეიცავენ ერთსადაიგივე ფუნქციონალურ ჯგუფებს ( $C=O, NH_2, NH$  და  $C-O$ ), ინფრაწითელი სპექტროსკოპიის მე- თოდით განსაზღვრულია მეტალ-ლიგანდის ბმების ინდივიდუალური ბუნების



დადგენა, რადგანაც ზღედა სათანადო სიხშირის სპექტრების ზოლები ერთგადაფარვა.

გამოთქმულია მოსაზრება ბენზოილჰიდრაზინ-სალიცილჰიდრაზინიან კომპლექსებში მეტალოციკლების წარმოქმნის შესახებ.

I. A. BESHKENADZE, M. V. KARKARASHVILI, A. V. GOGORISHVILI

### MIXED COMPLEX COMPOUNDS OF COBALT (II), NICKEL (II) AND MANGANESE (II) WITH MONOHYDRAZIDES OF CARBONIC ACIDS

#### Summary

Mixed complex compounds of cobalt (II), nickel (II), manganese (II) with benzoyl hydrazine (BH) and salicyl hydrazine (CH) were synthesized in different solvents and at different molar ratios.

The composition of the compounds was determined, as well as molecular electric conductivity of aqueous solutions depending on dilution and temperature; derivatograms and IR- absorption spectra were studied.

It was established that at evaporation of the reacting mixture on a water bath well soluble in water and sufficiently stable tri ion electrolytes of the composition  $MBHCHX_2nA$  with low temperature of melting ( $50-100^\circ C$ ) were formed, while at slow evaporation under the conditions of room temperature compounds of the type  $MCBnA$  are formed. The latter are insoluble in water on electrolytes with high temperature of melting (above  $350^\circ C$ ).

The analyses of thermograms and thermogravigrams showed that first of all compounds lose  $H_2O$  or solvent molecules, then oxidation of the organic part occurred to which a certain exoeffect corresponded.

It is difficult to determine individual character of the bond metal-ligand using IR spectroscopy due to mutual overlapping of the bands of spectra for corresponding frequencies since CH and BH ligands contain the same functional groups (C=O),  $NH_2$ , NH, C—O—).

An assumption was made that metal cycles were formed in benzoyl hydrazine-salicyl hydrazine complexes.

#### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Каркарашвили М. В., Гогоришвили П. В., Нагдебашвили Д. С. Сообщения АН ГССР, т.51, № 1, 101 (1968).
2. Гогоришвили П. В., Каркарашвили М. В., Каландаришвили Д. З. Ж. неорган. химии, т. XIV, 1516 (1969).
3. Гогоришвили П. В., Харитонов Ю. Я., Каркарашвили М. В., Мачхошвили Р. И. Ж. неорган. химии, т. XIV, 2891 (1969).
4. Харитонов Ю. Я., Мачхошвили Р. И., Генералова А. Б. Ж. неорган. химии, т. XIX, вып. 6, 1564 (1974).

## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 66.095.253:547.21:547.313:661.181.23

Х. И. АРЕШИДЗЕ, Г. О. ЧИВАДЗЕ, Г. С. ЧХЕИДЗЕ, Е. С. МОРТИКОВ,  
С. М. ЗЕНЬКОВСКИЙ

### АЛКИЛИРОВАНИЕ ИЗОБУТАНА БУТИЛЕНАМИ НА МОДИФИЦИРОВАННОМ АЛЮМОСИЛИКАТЕ

Реакция алкилирования низкомолекулярных изопарафиновых углеводородов олефинами ( $C_3-C_4$ ) имеет важное практическое значение, поскольку в результате ее проведения получают изопарафиновые углеводороды с высокими антидетонационными свойствами.

В качестве катализаторов этой реакции в промышленности широко используются  $H_2SO_4$  и  $HF$ , в меньшей степени —  $AlCl_3$ . Действие этих катализаторов изучено довольно подробно [1, 2]. Гетерогенные процессы пока еще не нашли промышленного применения. Изучались  $Al_2O_3$ , обработанная  $H_2SO_4$  и  $KHF_2$  [3],  $SiF_4$  [4] и  $HF$  [5], алюмосиликатный катализатор крекинга [6], нанесенный на активированный уголь  $HF-SBF_5$  или  $HSO_3F$  [7]. Для этих катализаторов характерны низкие выходы жидких продуктов и невысокое их качество. Значительно лучшие продукты, сравнимые с результатами алкилирования на жидких сильных кислотах, получены при использовании цеолитных катализаторов [8, 9]. В СССР также проводится систематическое исследование поведения цеолитов в этой реакции [10, 11].

Целью настоящей работы было изучение реакции алкилирования изобутана бутиленами в присутствии алюмосиликата-гумбрина, модифицированного соляной кислотой и раствором треххлористого алюминия.

Реакцию проводили на специально сконструированный стендовой установке (рис. 1). Подачу сырья осуществляли с помощью мультипликатора 5. Сырье выталкивается из верхнего цилиндра поршнем, который приводится в движение давлением масла, закачиваемого из емкости 1 и бюретки 2 насосом 4.

Основой точной подачи компонентов является поддержание постоянного давления в верхнем цилиндре мультипликатора и в реакторе 8, что достигалось с помощью регулятора давления 9.

Реактор представлял собой трубу из нержавеющей стали длиной 1 м и с внутренним диаметром 20 мм, с карманом для терпары в центре реактора. Сырье из емкости 6 после мультипликатора попадало в реактор снизу (для более равномерного заполнения слоя катализатора). Продукты реакции проходили фильтр 3, регулятор давления и улавливались в ловушке 10, охлажденной льдом. Газообразные продукты через счетчик 12 выпускались в атмосферу.

Давление и температура реакции поддерживались автоматически с точностью  $\pm 2$  атм и  $\pm 5^\circ$ .



Для испытаний было приготовлено два образца катализатора: гумрин, обработанный 2%-ным раствором соляной кислоты (образец 1) и гумрин, четырехкратно обработанный 0,15 н раствором  $AlCl_3$  (образец 2). Эти образцы испытывались в реакции алкилирования изобутана бутиленами, поскольку проявили активность в реакции алкилирования фенолов спиртами и олефинами. Методика приготовления катализаторов описана в работе [12]. Состав применяемых катализаторов представлен в таблице 1.

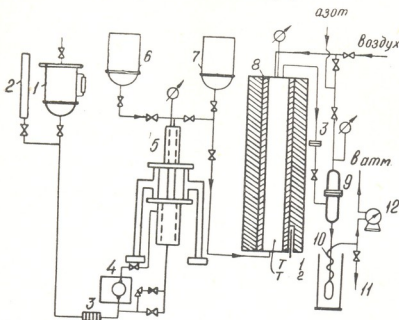


Рис. 1 Схема стендовой установки алкилирования изобутана олефинами. 1 — мерник масляный, 2 — бигретка определен расхода масла, 3 — фильтр, 4 — насос, 5 — мультипликатор, 6 — емкость для сырья, 7 — емкость для изобутана, 8 — реактор, 9 — регулятор давления, 10 — ловушка, 11 — сосуд Дьюара, 12 — газовые часы

Катализатор в виде гранул  $2 \times 3$  мм,  $70 \text{ см}^3$ , с насыпным весом  $0,65 \text{ г/см}^3$  помещался в реактор. Перед опытом через реактор пропускали азот при  $500^\circ$  в течение 5 час. По окончании опыта проводили регенерацию воздухом также при  $500\text{--}550^\circ$  в течение 5 часов. По привесу трубок с хлористым кальцием и аскаритом определяли количество отложений на катализаторе.

Исходными реагентами для реакции алкилирования служили промышленный изобутан Новокуйбышевского нефтехимического комбината, содержащий около 7% н-бутана, 3% этана и пропана. Н-бутены получали дегидратацией н-бутилового спирта над  $Al_2O_3$ . Смесь н-бутенов состояла на 50—60% из бутена-1, 20—25% — транс-бутена-2 и 20—25% цис-бутена-2. Изобутилен получали дегидратацией изобутилового спирта.

Анализ исходной смеси и газообразных продуктов реакции проводили на хроматографе с насыпной колонкой длиной 9 м и диаметром 4 мм, неподвижная фаза — вазелиновое масло на кирпиче, детектор — катарометр. Содержание непредельных углеводородов в жидком катализаторе после его деизобутилизации определяли пометрически [13].

Таблица 1

Состав исходного гумбрина и катализаторов на его основе

№№ образцов	Наименование образцов	Состав исходного гумбрина и катализаторов на его основе														Удельная поверхность м <sup>2</sup> /г по азоту
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	TiO <sub>2</sub>	Mn <sub>2</sub> O	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O	и.п.п.	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	
	Образец гумбрина 1976 г. сыпучий	58,62	14,18	4,24	0,18	0,27	3,58	2,56	1,23	0,62	0,13	0,37	0,0	5,32	6,9	96
1	Гумбрин, обработанный 2% раствором HCl	74,64	10,30	1,74	0,30	0,31	2,26	1,58	0,45	0,24	0,10	0,35	0,15	2,38	11,2	250
2	Гумбрин, обработанный четвертакратно 0,15 н раствором AlCl <sub>3</sub>		15,86													165

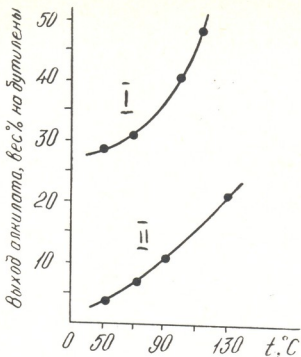


Рис. 2. Влияние температуры на выход алкилата на образце 1 (I) и образце 2 (II) при  $P=25$  атм.,  $V=1,2$  час<sup>-1</sup>

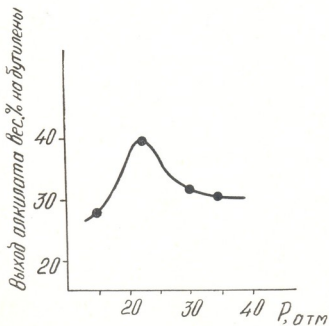


Рис. 3. Влияние давления на выход алкилата на образце 1 при  $t=70^\circ$ ,  $V=1,2$  час<sup>-1</sup>

После отделения непредельных алкилат анализировали хроматографически (колонка капиллярная длиной 120 см, с диаметром 0,25 мм, неподвижная фаза-сквалан, детектор пламенно-ионизационный).

Изучалось влияние температуры, давления и объемной скорости подачи превращаемого сырья на выход и качество алкилата.

Температуру изменяли в пределах 50—130°. Как показали результаты опытов, в присутствии образца 1, при 50—55° выход алкилата составлял 28%, повышение температуры до 80—90° благоприятно повлияло на выход алкилата — он увеличился с 31,8 до 38,2%. Состав алкилата при этом был следующий: C<sub>5</sub>—5,5%, C<sub>6</sub>—7,5%; C<sub>7</sub>—11,4%; C<sub>8</sub>—21,6%; остальное C<sub>9</sub> и выше. Фракция C<sub>8</sub> состояла на 45% из триметилпентана (ТМП) и на 55% из диметилгексана (ДМГ). Дальнейшее увеличение температуры до 110° способствовало росту выхода алкилата до 55% (рис. 2), однако селективность падала, содержание непредельных в алкилате росло до 80%.

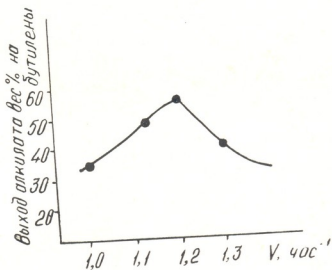


Рис. 4. Влияние объемной скорости на выход алкилата при  $t=90^\circ$ ,  $P=30$  атм, на образце 1

Такой же характер влияния температуры на выход и состав алкилата при алкилировании изобутана бутиленами отмечен в присутствии образца 2. При 90° получен алкилат следующего состава: C<sub>5</sub>—5,8%; C<sub>6</sub>—9,1%; C<sub>7</sub>—5,9%; C<sub>8</sub>—32,8%; остальное C<sub>9</sub> и выше. Фракция C<sub>8</sub> включала 75% ТМП и 25% ДМГ. С ростом температуры до 130° выход алкилата растет до 22,3% (против 13,2% при 90°) (рис. 2), однако содержание углеводородов до C<sub>8</sub> включительно снижается до 39,2% на алкилат, а содержание непредельных растет с 70 до 90%. Сравнение результатов алкилирования позволяет сделать заключение о том, что в присутствии образца 2 реакция идет более селективно, чем в присутствии образца 1, однако последний более активен.

Было изучено влияние давления на выход и состав алкилата. Давление меняли от 15 до 40 атм. Как видно из рис. 3, увеличение давления до 20—22 атм благоприятно влияет на выход алкилата. Дальнейшее его увеличение не вызывает существенного изменения состава и выхода алкилата.

При изучении влияния объемной скорости на выход алкилата (рис.



4), было установлено, что наибольший выход достигался при скорости 1,2 час<sup>-1</sup>, как для образца 1, так и для образца 2.

Таким образом, для обоих образцов наилучшие результаты были получены при температурах 70—90°, давлениях 20—25 атм и объемной скорости 1,2 час<sup>-1</sup>.

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

Поступило 17.V.1977

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР

პრ. ანდრეიშვილი, ბ. ჩიხაძე, ბ. ჩხეიძე, ბ. მორტიკოვი, ს. ზენკოვსკი

იზობუტანის ალკილირება ბუთილენებით მოდიფიცირებულ ალუმინოსილიკატზე

რეზიუმე

შესწავლილია ალუმინქლორიდითა და მარილმჟავათი მოდიფიცირებულ გუმბრინის ქცევა იზობუტანის ბუთილენებით ალკილირების რეაქციაში. გამოკვლეულია ტემპერატურის, წნევისა და ნედლეულის მიწოდების სიჩქარის გავლენა სამიზნო პროდუქტის გამოსავლიანობაზე და მის ხარისხზე.

ტემპერატურა იცვლებოდა 50—130° ფარგლებში, წნევა 15—40 ატმ, მოცულობითი სიჩქარე 0,9—1,7 საათი<sup>-1</sup>.

ნაჩვენებია, რომ როგორც გამოსავლით ასევე ხარისხით უკეთესი ალკილაცი მიიღება 70—90°. როდესაც წნევა არის 20—25 ატმ, ხოლო მოცულობითი სიჩქარე ნედლეულის მიწოდებისა 1,2 საათი<sup>-1</sup>.

Kh. I. ARESHIDZE, G. O. CHVADZE, G. S. CHKHEIDZE, E. S. MORTIKOV, S. M. ZENKOVSKI

ALKYLATION OF ISOBUTANE BY BUTYLENE ON MODIFIED ALUMINIUM SILICATE

Summary

The behaviour of aluminosilicate-gumbrine modified by hydrochloric acid and solution of aluminium trichloride has been studied in the reaction of isobutane alkylating by butylenes.

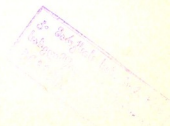
The effect of temperature, pressure and rate of volume flow of converted raw material on the yield and quality of alkylate was studied.

Temperature was varied in the range 50 to 130°, pressure from 15 to 40 atm, the rate of volume flow 0.9-1.7 hour<sup>-1</sup>.

It was found that the best results both on the alkylate yield and its quality were obtained at the temperatures 70-90°, pressures 20-25 atm and rate of volume flow 1.2 hour<sup>-1</sup>.



1. Schmerling L. J. Am. Chem. Soc., **66**, 1422 (1944); **67**, 1152 (1945); **68**, 275 (1946)
2. Albright F. Chem. Eng., **73**, № 14, 119 (1966); **73**, № 17, 143 (1966), **73**, № 19, 205 (1966); **73**, № 21, 209 (1966).
3. Фрейдлин Л. Х., Баладин А. А., Назарова Н. М. Докл. АН СССР, **96**, № 5, 1011 (1954); **105**, № 6, 1270 (1955); **109**, № 1, 105 (1956).
4. Козорезов Ю. И., Лисин В. И. ЖПХ, XIX, 2304 (1976).
5. Антипина Т. В., Козорезов Ю. И., Ющенко В. В., Ахмедов Э. И. Нефтехимия, XVI, № 5, 697 (1976).
6. Назарова Н. М., Баладин А. А., Фрейдлин Л. Х. Докл. АН СССР, **121**, 5, 865 (1958).
7. Пат. США № 3678632, (1967).
8. Kirsch F. W., Potts J. D., Warmby D. S. Oil & Gas J., 15. 8. 54—59, (1968).
9. Kirch F. W., Potts J. D., Warmby D. S. J. Cat. 27, 142 (1972).
10. Мортиков Е. С., Зеньковский С. М., Мостовой Н. В., Миначев Х. М., Голомшток Л. И., Курдюмов С. С., Доценко А. М. Химия и технология топлив и масел., 7, 13 (1974).
11. Авт. Свид. СССР № 507350, Откр., изобр., пром. обр., тов. из., 11 (1976).
12. Арешидзе Х. И., Чивадзе Г. О. Авт. св. СССР № 455743, Бюллетень изобр. и тов. знаков. 1, (1975).
13. Гальнери Г. Д. Тр. Ин-та нефти АН СССР, 4, 116, 140 (1954).



УДК 547.99

Г. Ч. ЦИКЛАУРИ, А. Г. ШАЛАШВИЛИ, В. И. ЛИТВИНЕНКО

### ГЛИКОЗИДЫ КВЕРЦЕТИНА ЛИСТЬЕВ ЛАВРОВИШНИ ЛЕКАРСТВЕННОЙ

(*Laurocerasus officinalis* Roem)

Продолжая работы по выявлению новых источников биологически активных соединений из растительной флоры Грузии, мы исследовали химический состав флавоноидных соединений листьев лавровишни лекарственной [1, 2].

Растительный материал был собран на территории Института биохимии растений АН ГССР. Свежие листья замораживались жидким азотом и измельчались. Из измельченных листьев (3,5 кг) экстракция флавоноидов проводилась на кипящей водяной бане дистиллированной водой (5-кратно), а затем 80% этанолом (1 раз). Экстракты (30 л) объединялись, фильтровались и упаривались под вакуумом при 50—60° до малого объема (0,5 л). Водный остаток с целью очистки от хлорофилла, смол, каротиноидов и других примесей многократно промывался хлороформом в делительной воронке и хроматографировался на колонке полиамидного сорбента (110×6 см) для разделения на фракции (количество адсорбента 1100 г, суммарного

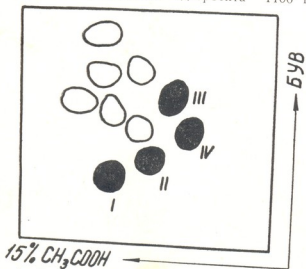


Рис. 1. Двухмерная хроматограмма исследуемого экстракта

препарата — 44 г, соотношение 1:25). Элюирование проводилось дистиллированной водой и водным этанолом различной концентрации до 50%. Контроль процесса элюации осуществлялся цианидиновой про-

бой [3]. Элюаты отбирались по 100 мл и анализировались хроматографически на бумаге марки «С» в 2%-ной уксусной кислоте. Хроматограммы просматривались в УФ-свете до и после проявления 1%-ным раствором хлористого алюминия в этаноле [4]. Идентичные элюаты объединялись и упаривались под вакуумом при 50–60° до сухого остатка. Были получены четыре фракции флавонолов: А, Б, В и Г (3,0 г, 6,4 г, 1,6 г, 2,0 г соответственно).

Выделение индивидуальных флавонолов из полученных фракций производилось хроматографией на колонках полиамида. При разделении фракций А и Б в качестве элюента применялся изопропиловый спирт, а при разделении фракции В и Г — смесь метанола-вода в соотношении 1:1. Контроль элюирования и изучение элюатов проводились так же, как и при фракционировании. Элюаты, имевшие одинаковый состав, объединялись и упаривались под вакуумом до сухого остатка. В результате получены 4 вещества: I (0,8 г), II (3,5), III (0,1 г) и IV (0,2 г).

R<sub>f</sub> — выделенных веществ определялись в 4 системах растворителей на бумаге марки «С». В качестве растворителей использовались смесь н-бутанол — уксусная кислота — вода (4:1:5) — БУВ, фенол, насыщенный водой — ФВ, вода и 15% уксусная кислота (табл. 1).

Таблица 1  
Физико-химические показатели исследуемых веществ

Вещество	Суммарная формула	Т. пл., °С	[α] <sub>D</sub> <sup>22</sup>	R <sub>f</sub> 100			
				БУВ	ФВ	15%CH <sub>3</sub> COOH	Вода
I	C <sub>27</sub> H <sub>30</sub> O <sub>17</sub>	170–172	– 78,0	39	63	65	38
II	C <sub>20</sub> H <sub>25</sub> O <sub>16</sub>	171–173	–103,0	47	62	63	35
III	—	168–170	—	60	58	57	24
IV	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>12</sub>	210–212	– 52,0	58	60	44	10

Место присоединения углеводной части в исследуемых веществах было установлено по данным УФ-спектров с использованием диагностических реагентов (табл. 2), а также качественной реакцией с хлористым цирконием и лимонной кислотой [5]. Конфигурация гликозидных связей и величины окисного цикла сахаров определялись по данным дифференциальных ИК-спектров (табл. 3) и поляризметрических анализов [6] (табл. 4).

Таблица 2  
УФ-спектры исследуемых веществ

Вещество	Поло-сы	Этанол		Этанол + CH <sub>3</sub> COONa		Этанол + AlCl <sub>3</sub>		Этанол + H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> /CH <sub>3</sub> COONa		Этанол + NaOH	
		λ <sub>макс</sub>		λ	Δλ	Δ	Δλ	λ	Δλ	λ	Δλ
		λ	Δλ	λ	Δλ	λ	Δλ	λ	Δλ	λ	Δλ
I	I	360		374	14	406	46	392	32	405	58
	II	258, 266		269	11	272	14	271	13	278	20
II	I	330		370	10	404	44	385	25	410	50
	II	258, 268		268	10	268	10	265	7	275	17
III	I	362		380	18	405	43	389	27	406	44
	II	258, 267		266	8	271	13	266	8	272	14
IV	I	361		375	14	405	44	389	28	404	41
	II	258, 266		369	10	271	13	265	6	270	12

Природа углеводной части исследуемых веществ устанавливалась после кислотного гидролиза. В гидролизатах обнаружены D — га-



лактоза, D — глюкоза, D — ксилоза и L — рамноза. Агликоны хроматографировались в системах: БУВ, уксусная кислота — вода (30:3:10) — УСВ, бензол — уксусная кислота (125:72:3) — БенУВ, а моносахариды в системах бутанол—бензол—пиридин — вода (5:1:3:3) — ББенПВ и ФВ сопоставлением с аутентичными образцами.



Таблица 3  
Спектральное исследование углеводной части изучаемых веществ в ИК-области (частота, см<sup>-1</sup>)

Наименование		Колебания		
Гликозиды	Углеводная часть	аномеров	кольцевые и С—О—	
		β	пираноз	фураноз
Вещество I	—3—галактозил	892	1070, 1030, 1005	1080, 1030
	—6—глюкозил	898		
Вещество II	—3—галактозил	890	1090, 1070, 1020	1070, 1040
	—6—ксилозил	896		
Вещество III	—3—галактозил	890	1080, 1020, 1000	1100, 1040, 1010
	—6—рамиозил	885		
Вещество IV	—3—галактозил	890	1085, 1035, 1000	

Вещества I—IV быстро гидролизуются в 2N HCl. В продуктах гидролиза обнаружены агликон-кверцетин во всех случаях, D — галактоза и D — глюкоза для вещества I, D — галактоза и D — ксилоза для II, D — галактоза и L — рамноза для III и D — галактоза для IV. Процентное содержание агликонов (40%, 44%, 45% и 60%), а также отношение интенсивности поглощения максимумов I

Таблица 4  
Анализ молекулярного вращения углеводной части исследуемых веществ

Вещество	[M] <sub>D</sub>	K <sub>φ</sub>	[M] <sub>D</sub> -K <sub>φ</sub>	ΔC	K <sub>m</sub>	ΔC-K <sub>m</sub>	Конфигурация и величина окисленного цикла сахаров
I	-475,0	0,64	-304,0	-172,0	0,72	-124,0	β-D-галактопираноза
II	-614,0	0,62	-380,0	-248,0	0,72	-178,0	
IV	-422,0	0,55	-132,0	—	—	—	
Фенил-β-галактопиранозид	-110,0	1,0	-110,0	—	—	—	
Фенил-β-D-галактофуранозид	-379,0	1,0	-379,0	—	—	—	
Метил-β-D-глюкофуранозид	-148,0	—	—	—	1,0	-148,0	
Метил-β-D-ксилофуранозид	-107,0	—	—	—	1,0	-107,0	

полосы в УФ-области спектра исследуемых веществ и их агликонов (34,7%, 41%, 40% и 53%) соответственно, говорят о том, что вещества I, II и III являются биозидами, а вещество IV — монозидом.

Для установления последовательности присоединения моносахаридов в биозидах проведен ступенчатый кислотный гидролиз [17], при помощи которого было установлено, что в биозидах к агликону не-

посредственно присоединена галактоза во всех случаях, а концевыми сахарами являются D — глюкоза (вещество I), D — ксилоза (вещество II) и L — рамноза (вещество III).

Структура агликонов была установлена с использованием УФ- и ИК-спектров и изучением продуктов щелочного расщепления. Продукты расщепления хроматографировались в системах БУВ, бутанол—муравьиная кислота — вода (95:10:20) — БМВ и 15% уксусная кислота. Во всех случаях на хроматограммах обнаружены флороглюцин и протокатеховая кислота.

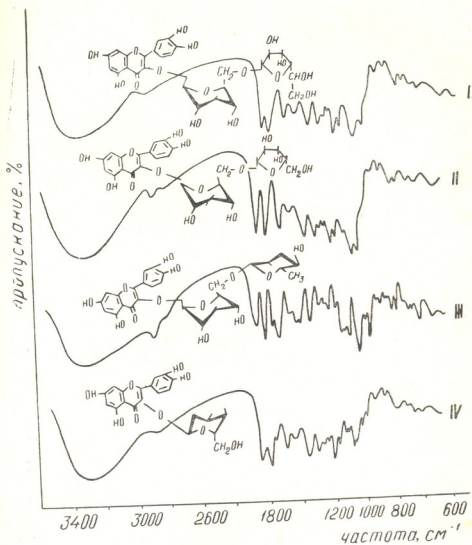


Рис. 2. Инфракрасные спектры и развернутые формулы исследованных веществ

Порядок связи между моносахаридами в биозах определялся по результатам гидролиза рамнодиастазой и окислительной деструкции перекисью водорода [8]. Отщепление углеводной части при гидролизе рамнодиастазой указывает на  $\beta$  — конфигурации гликозидных связей между биоными и агликоновыми остатками и порядок связи

<6-1> между моносахаридами в биозах. Следует отметить, что в противоположность остальным веществу II не гидролизуется, что в противонастазой, и это дает основание судить об иной связи в биозах. Однако при хроматографическом изучении биоз, полученных окислительной деструкцией биозидов перекисью водорода, были получены результаты, говорящие в пользу <6-1> связи во всех случаях.

По дифференциальным ИК-спектрам (табл. 3) и поляриметрическим анализам (табл. 4) установлено, что у веществ I и II сахара, связанные непосредственно с агликонами, имеют пиранозные формы, а концевые — фуранозные. В веществе III оба сахара имеют пиранозные формы. Углеводной частью вещества IV является галактопираноза. Связь между агликоном и сахарами, а также между моносахаридами в биозах имеют  $\beta$ -конфигурацию.

Среди около 70 гликозидов кверцетина, обнаруженных в природе [9], гликозиды с установленной нами структурой I и II не встречались, что дает основание считать их новыми соединениями. Заслуживает внимания и вещество III. Строение  $\beta$ -рамнобиозы остается предметом дискуссии. Сначала для биокверцетина была предложена структура кверцетин-3- $\beta$ -D-галактофуранозил-6- $\beta$ -L-рамнопиранозид [10, 11]. Последующие исследования показали, что оба сахара имеют пиранозные формы, и L-рамноза связана с галактозой  $\alpha$ -связью [12, 13]. В нашем случае дифференциальный ИК-спектр говорит в пользу  $\beta$ -связи между галактозой и рамнозой. На этом основании можно допустить, что вещество III имеет строение кверцетин-3- $\beta$ -D-галактопиранозил-6- $\beta$ -L-рамнопиранозид.

На основе полученных данных исследуемые вещества I, II, III, IV можно идентифицировать как кверцетин-3- ( $\beta$ -D-галактопиранозил-6- $\beta$ -D-глюкофуранозид), кверцетин-3- ( $\beta$ -D-галактопиранозил-6- $\beta$ -D-ксилофуранозид), кверцетин-3- ( $\beta$ -D-галактопиранозил-6- $\beta$ -L-рамнопиранозид) (биокверцетин) и кверцетин-3-  $\beta$ -D-галактопиранозид (гиперин) соответственно.

Институт биохимии растений АН СССР  
ХНИХФИ, Харьков

Поступило 26.IV.1977

ბ. წიკლაშვილი, ა. შალაშვილი, ვ. ლიბინინაძე

**წყავის (LAURUCERASUS OFFICINALIS ROEM) ფოთლების  
კვანძების გლიკოზიდები**

რ ე ზ ი მ ე

წყავის ფოთლებიდან პოლიამიდის სექტზე ადსორბციული ქრომატოგრაფიის მეთოდის გამოყენებით გამოყოფილია ოთხი ფლავონოიდური გლიკოზიდი, რომელთა სტრუქტურა დადგენილია ულტრაიისფერი, ინფრაწითელი, ბირთვულ-მაგნიტური რეზონანსული სპექტროსკოპიის, ლობის ტემპერატურის, მკაური და ფერმენტული ჰიდროლიზის, პოლიარომეტრული ანალიზისა და ქიმიური გარდაქმნის პროდუქტების შესწავლის საფუძველზე.

მიღებული მონაცემების მიხედვით გლიკოზიდები იდენტიფიცირებულია როგორც: კვერცეტინ-3 ( $\beta$ -D-გალაქტოპირანოზილ-6- $\beta$ -D-გლუკოფურანოზიდი), კვერცეტინ-3 ( $\beta$ -D-გალაქტოპირანოზილ-6- $\beta$ -D-ქსილოფურანოზიდი), კვერცეტინ-3 ( $\beta$ -D-გალაქტოპირანოზილ-6- $\beta$ -L-რამნოპირანოზიდი) ანუ ბიოკვერცეტინი და კვერცეტინ-3- $\beta$ -D-გალაქტოპირანოზიდი (ჰიპერინი).

GLYCOSIDES OF QUERCETINS IN LEAVES OF MEDICINAL  
 CHERRY-LAUREL

(Laurocerasus officinalis Roem)

## Summary

Four substances were isolated from leaves of medicinal cherry-laurel (*Laurocerasus officinalis* Roem) using column chromatography with polyamide sorbent. On the basis of acid and enzyme hydrolysis, oxidizing destruction by hydrogen peroxide, alkaline splitting, spectroscopy in the UV-and IR-regions, nuclear magnetic resonance, polarimetric analysis and studies of the products of chemical conversion the isolated substances were identified as quercetin-3- ( $\beta$ -D-galactopyranoside-6- $\beta$ -D-glucufuranoside), quercetin-3- ( $\beta$ -D-galactopyranoside-6- $\beta$ -D-xilofuranoside), quercetin-3- ( $\beta$ -D-galactopyranoside-6- $\beta$ -L-rhamnopyranoside) (bioquercetin) and quercetin-3- $\beta$ -D-galactopyranoside (hyparin).

## ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Циклаური Г. Ч., Шалашвили А. Г. Сообщения АН ГССР, 77, № 3, 721—724 (1975).
2. Циклаური Г. Ч. Известия АН ГССР, сер. биол., 4, № 2, 129—133 (1978)
3. Бейер У. В сб. Биофлавоноиды и проницаемость капилляров, И-л, М. (1957).
4. Sigelman H. W. J. Biol. Chem., 213, 2, 647 (1955).
5. Horhammer L., Gehrman H. J., Endres L. Arch. Pharmaz. 292, 113—125 (1959).
6. Ковалев И. П., Литвиненко В. И. Химия природных соединений, 4, 233—240 (1965)
7. Fox D. W., Sawage W. L. and Wender S. H. J. Am. Chem. Soc. Vol. 75, 2504—2505 (1953).
8. Chandler B. V., Harper K. A. Austr. J. Chem. 14, 587—593 (1961).
9. The Flavonoids. Ed. by J. B. Harborne., T. J. Mabry and H. Mabry. Champen and Hall. London, 426, (1975).
10. Максютин Н. П. Химия природных соединений, 4, 226—230 (1967).
11. Чумбалов Т. К., Мухамедьярова М. Химия природных соединений, 5, 629 (1970).
12. Быков В. И., Глызин В. И., Баньковский А. И. Химия природных соединений, 4, 557—558 (1973).
13. Лахман Я., Литвиненко В. И., Надежина Т. П., Драник Л. И. Химия природных соединений, 1, 136—137 (1978).

УДК 547.915

Л. А. ЦУЛУЛИДZE, В. А. ДЖМУХАДZE, И. В. ШВЕДОВ

### ФРАКЦИОННЫЙ СОСТАВ ФОСФАТИДОВ И НЕОМЫЛЯЕМЫХ ВЕЩЕСТВ МАСЛА ГЛЕДИЧИИ

Масло из семян Гледичии Обыкновенной — дерева семейства бобовых, произрастающего во всех странах умеренного пояса, имеет сложный и почти не изученный состав.

Для исследования были взяты семена гледичии, распространенной в г. Тбилиси Грузинской ССР.

В силу своего специфического состава масло гледичии может найти широкое практическое применение в ряде отраслей народного хозяйства, в частности, в пищевой промышленности, медицине и животноводстве.

Ранее нами изучался липидный и жирнокислотный состав этого масла [1, 2]. В настоящей работе проведено исследование фракционного состава фосфатидов и неомыляемых веществ, определены некоторые основные показатели масла гледичии. Масло для анализов получали экстрагированием диэтиловым эфиром. Основные показатели масла определяли общепринятыми в масложировой промышленности методами [3]. Как видно из данных, приведенных ниже, масло гледичии отличается большой цветностью, повышенным кислотным числом и, главное, высоким содержанием фосфатидов, что значительно превышает содержание фосфатидов во всех известных на сегодняшний день растительных маслах.

Таблица 1

Физико-химические показатели масла гледичии

Кислотное число, мг КОН	Влажность, %	Содержание фосфатидов в пересчете на стеаролеолецитин, %	Перекисное число, % J <sub>2</sub>	Число омыления, мг КОН
7,5	4,2	8	1,15	206,2

Как известно, фосфатиды имеют большое физиологическое значение, т. к. выявляют витаминные, эмульгирующие и антиокислительные свойства, способствуют полному использованию жиров и белков, повышают сопротивляемость организма к различным заболеваниям.

Для изучения фракционного состава фосфатидов выделяли методом диализа [4]. Разделение полученных фосфолипидов осуществляли хроматографией в тонком слое силикагеля (КСК, 150 меш) в системе из растворителей хлороформ-метанол-вода, 65:25:1. Полученные индивидуальные группы фосфатидов (рис. 1,1) идентифицировали по свидетелям и цветным реакциям на отдельные функциональные группы [3]. В составе фосфатидов масла гледичии идентифицировано и денситометрически определено:

инозитолсодержащих	14 %
фосфатидилхолинов	28 %

фосфатидилсеринов	23%
фосфатидилэтаноламинов	24%
не идентифицировано	11%

Как видно из приведенных данных, фракция фосфатидилхолина составляет наибольшее количество и идентична соответствующим фракциям фосфатидов других масел. Что касается процентного содержания фосфатидилсерина и фосфатидилэтаноламина (кефалина), то их количество намного превышает соответствующие фракции других растительных масел.

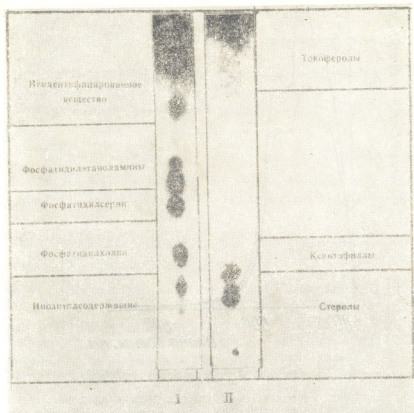


Рис. 1. Тонкослойная хроматография фосфолипидов (I) и неомыляемых (II) масла глицерина

Доказано, что холин является необходимым компонентом пищевого рациона, недостаток которого вызывает различные заболевания, такие как ожирение печени, нарушение пищевого обмена и др. [5].

Большое содержание фосфатидилсерина и фосфатидилэтаноламина дает основание для предположения о положительном влиянии этих фракций на качество исследуемых фосфатидов [6].

Гидратацию фосфатидов осуществляли в лабораторных условиях 3% воды по типовой методике [3]. Образовавшийся осадок ярко-оранжевого цвета отделяли центрифугированием и анализировали. Осадок имел высокое кислотное число — 38,9 мг КОН, содержал 38,4% фосфатидов (в пересчете на стеароолеолеитин). Глубина гидратации составила более 92%. Кислотное число масла после гидратации снизилось до 5,32 против 7,5 мг КОН, а цветность до 100 мг J<sub>2</sub> против 170. Это говорит о высоком содержании титруемых фос-



фатидов, интенсивной сорбции свободных жирных кислот и других веществ. Как видно из спектра, представленного на рис. 2, при гидратации каротиноиды в значительных количествах переходят в осадок. В масле содержится 2,3 мг/г каротиноидов (в пересчете на  $\beta$ -каротин), а в гидратационном осадке — 1,7 мг/г.

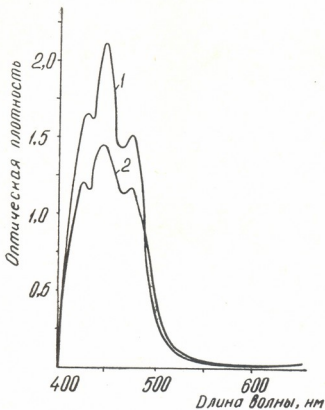


Рис. 2. Спектры поглощения масла (1) и гидратационного осадка (2)

Для изучения неомыляемых веществ масло гледичии обрабатывали в течение 45 минут пятикратным количеством 10%-ного спиртового раствора едкого кали в присутствии пирогаллола. После охлаждения экстрагировали диэтиловым эфиром, очищенным от перекисей. Растворитель отгоняли в токе углекислого газа. Неомыляемые вещества составили 6,4%. Полученную фракцию хроматографировали в тонком слое силикагеля в системе из растворителей: гексан-диэтиловый эфир-ледяная уксусная кислота (60—30:1). Для идентификации отдельных групп использовали свидетели и цветные реакции. Неомыляемые вещества масла гледичии представлены стеролами, ксантофиллами, токоферолами и восками (рис. 1, 2).

В масле количественно определены токоферолы, которые составляют 130 мг%, а также изучены стеролы, содержащиеся в масле в количестве 1,2% [7,8].

Таким образом, впервые изучен фракционный состав фосфатидов и неомыляемых веществ масла гледичии, а также определены основные показатели этого масла.

„გლედინიას“-ს ზეთის ფოსფატიდების და გაუსაპნავი ნაერთების  
ფრაქციული შედგენილობა

რეზიუმე

თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიის მეთოდით შესწავლილი მცენარე „გლედინიას“ თესლის ზეთის ფოსფატიდების და გაუსაპნავი ნაერთების ფრაქციული შედგენილობა და მათი ზოგიერთი ძირითადი მაჩვენებლები.

დადგენილია, რომ მცენარე „გლედინიას“ ზეთი ფოსფატიდების პროცენტული შემცველობით (8%) აღემატება დღემდე ცნობილ ყველა მცენარულ ზეთს. ეს გარემოება სახავს ამ ზეთის გამოყენების პერსპექტივას ფოსფატიდების მისაღებად.

საკვლევ ზეთში დადგენილია ტოკოფეროლების შემცველობა 130 მგ%-ის რაოდენობით, რაც მის დადებით თვისებად უნდა ჩაითვალოს. იგივე ითქმის კაროტინოიდების, სტეროლების, ქსანტოფილის და ცვილების შემცველობის შესახებაც.

L. A. TSULUK'DZE, V. A. JMUHADZE, I. V. SHVEDOV

FRACTIONAL COMPOSITION OF PHOSPHOTIDES AND  
UNSAAPONIFIABLES OF HONEY LOCUST (LEGUMINOSAE) OIL

Summary

Using thin-layer chromatography the fractional composition of phosphatides and unsaponifiabiles of honey locust seed oil and some main indices of this oil have been studied.

It was established that amount of phosphotides in honey locust seed oil exceeds that in all known until the present time plant oils (8%) and hence it can be used as a raw material for production phosphotides. The fraction of phosphotidilcholine is identical to other plant oils as to phosphotidilserine and phosphotidil ethanolamine their contents are much higher.

It was established that honey locust seeds gave oil containing tocopherols (vitamin E) in the amount of 130 mg% this fact increased the good quality of the oil. It was also established that it contained carotenoids, xanthophylls, styrols and waxes, their contents were determined.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Джмухадзе В. А., Цулукидзе Л. А. VI Республиканская научно-методическая конференция химиков высших учебных заведений Грузинской ССР.
2. Цулукидзе Л. А., Джибгашвили Г. М., Джмухадзе В. А. Труды Груз. политехн. ин-та, 1 (149), 76 (1972).
3. Руководство по методам исследования и технологическому контролю по учету производства в масло-жировой промышленности, т. I, кн. I, стр. 263, 264, т. 3, стр. 28, 1967.
4. Арутюнян Н. С., Аришева Е. А., Литвинова Е. Д., Воробьева Т. Н. МЖП, 12, 4—6, 1969.
5. Труфанов А. В. Биохимия витаминов и антивитаминов, М., 1972.
6. Кретович В. Л. Основы биохимии растений, М., 1971.
7. Деятели Л. А. Методы химического анализа в производстве витаминов, М., 1964.
8. Далакишвили Ц. М., Цулукидзе Л. А., Джмухадзе В. А., Хитаршвили М. Л. Известия АН ГССР, серия химическая, т. I, 3, 297 (1975).





УДК 547.853.7—547.496.3

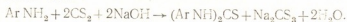
М. К. ГАДЖИЕВ, Ш. Ш. БАРАБАДЗЕ

## КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ АРИЛТИОМОЧЕВИНЫ

Прикладное значение арилтиомочевина установлено. Так, дифенилтиомочевина является полупродуктом при изготовлении дифенилгуанидина (ускоритель вулканизации каучука) [1], красителя индиго и изатина [2].

Дифенил- и ди-*p*-толилтиомочевина успешно использованы в качестве стабилизаторов изоцианатов и поливинилхлорида [3, 4] и ускорителей реакции получения акриловой кислоты [5].

Получение дифенилтиомочевина осуществлено в присутствии щелочи по схеме [6]:



В [7] дифенил-, ди-*o*-, ди-*m*- и ди-*p*-толилтиомочевина получены нагреванием смеси ариламинов с  $\text{NH}_4\text{SCN}$  при 150—160°.

Опубликованные в области синтеза дифенил- и ди-*p*-толилтиомочевина работы осуществлены в статической системе.

Ввиду большого значения гетерогенно-каталитического метода получения органических соединений серы, настоящая работа посвящена изучению реакции взаимодействия анилина, *o*-, *m*-, *p*-толуидинов с сероуглеродом динамическим методом в присутствии  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  с целью получения диарилтиомочевина.

Сероуглерод, анилин, *o*-, *m*-, *p*-толуидины, используемые в работе, были хроматографически чистыми.

Опыты по взаимодействию сероуглерода с анилином и толуидинами производили в среде азота на установке проточного типа при атмосферном давлении.

Катализатором служила промышленная окись алюминия марки « $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ », характеристика которой приведена в [8]. Количество катализатора в реакционной зоне составляло 15 мл. Последний до опытов сперва прогревался в токе сухого воздуха при 400°C, а затем продувался азотом с целью удаления выделяющейся влаги и вытеснения воздуха. Во всех опытах использовали свежие образцы катализатора.

Жидкие и кристаллические продукты собирались в приемник и ловушку с охлаждающей смесью (лед + поваренная соль), а газообразные направлялись в склянки Дрекселя с 10%-ным раствором хлористого кадмия, подкисленным соляной кислотой (для улавливания сероводорода).

Сероуглерод из катализата перегонялся при атмосферном давлении, а анилин и толуидины — при остаточном давлении (6 мм рт. ст.). Оставшийся в колбе кристаллический продукт перекристаллизовывался из этанола.

Для кристаллического продукта определяли температуру плав-

ления, молекулярный вес, производили элементный анализ и снимали ИК-спектр поглощения.

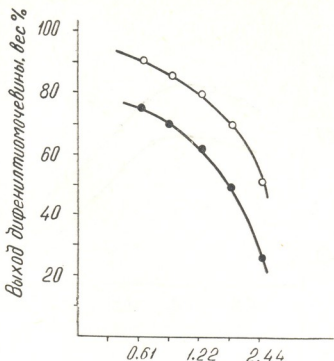


Рис. 1 Зависимость выхода дифенилтиомочевины (●) и конверсии анилина (○) от мольного соотношения последнего к сероуглероду

Опыты проводили в температурном интервале 250—310°C при мольном соотношении C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub> к CS<sub>2</sub>, равном 2,44—0,61, и объемной скорости по смеси (анилин — сероуглерод) — 0,6—2,0 час<sup>-1</sup>.

Таблица 1  
Результаты взаимодействия анилина с сероуглеродом при



Температура опыта, °C	Конверсия анилина, вес. %	Выход дифенилтиомочевины от теоретического, вес. %	Состав катализата, вес. %		
			Анилин	Дифенилтиомочевина	Неидентифицированное вещество
250	25,0	7,0 12,0	90,9	9,1	—
280	35,0	16,2	84,2	15,8	—
290	39,0	20,0	80,9	19,1	—
300	47,0	19,0	75,8	24,2	—
310	50,3		74,3	23,7	2,0

В начале была изучена зависимость выхода дифенилтиомочевины от температуры, мольного соотношения анилина к сероуглероду и объемной скорости.

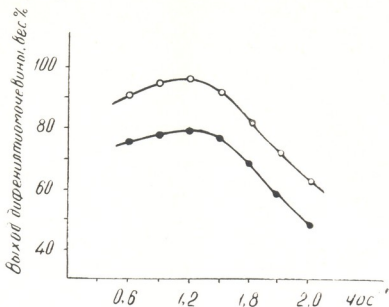


Рис. 2. Зависимость выхода дифенилтиомочевины (●) и конверсии анилина (○) от объемной скорости

В таблице 1 приведены данные реакции сероуглерода с анилином в зависимости от температуры 250—310°C при постоянной объемной скорости 0,6 час<sup>-1</sup> и мольном соотношении  $C_6H_5NH_2$  к  $CS_2$  равном 2,44.

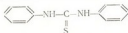
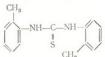
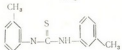
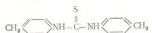
Таблица 2

Результаты взаимодействия о-, м-, п-толуидинов с сероуглеродом

Наименование вещества	Конверсия толуидинов, вес. %	Выход дитолуидтиомочевины, вес. %	Состав катализата, вес. %		
			Толуидин	Сероуглерод	Дитолуидтиомочевина
Ди-о-дитолуидтиомочевина	98,0	78,9	1,6	16,3	82,1
Ди-м-дитолуидтиомочевина	61,4	32,7	29,0	28,5	42,5
Ди-п-дитолуидтиомочевина	98,4	81,1	1,5	13,6	84,9

Как видно из таблицы 1, повышение температуры опыта до 300°C способствует увеличению выхода дифенилтиомочевины до 20,0 вес.%. Конверсия анилина при этом составила 47,0 вес.%.  
 На рис. 1 представлена зависимость выхода дифенилтиомочевины от изменения мольного соотношения анилина к сероуглероду в пре-

Характеристика дифенил- и диметилтиокарбамидов

ФОРМУЛА	Т. плавления, °C	Молекулярный вес		Элементный анализ							
		Найдено	Вычислено	Найдено, %				Вычислено, %			
				C	H	N	S	C	H	N	S
	148	228,190	228,308	68,36	5,28	12,29	14,00	68,38	5,30	12,27	14,05
	159— 160	256,110	256,360	70,09	6,35	10,87	12,45	70,27	6,30	10,93	12,50
	116	256,100	256,360	70,15	6,29	10,90	12,43	70,27	6,30	10,93	12,50
	181— 182	256,098	256,300	70,19	6,31	10,91	12,46	70,27	6,30	10,93	12,50



делах 2,44—0,61 при 300°C и объемной скорости 0,6 час<sup>-1</sup> наибольший выход (75 вес.%) дифенилтиомочевины достигается при мольном соотношении анилина к сероуглероду, равном 0,61. Конверсия анилина при этом равнялась 90,0 вес.%.  
Зависимость выхода дифенилтиомочевины от изменения объемной скорости от 0,6 до 2,0 час<sup>-1</sup> при 300°C и мольном соотношении анилина к сероуглероду, равном 0,61, показана на рис. 2. В этом случае объемная скорость 1,2 час<sup>-1</sup> способствовала повышению выхода целевого продукта до 80 вес.%. Конверсия анилина соответствовала 97,5 вес.%.  
В отсутствии катализатора при этих условиях конверсия анилина составила 10 вес.%, а выход дифенилтиомочевины — 4,83 вес.% от георетического.

При температуре 300°C, мольном соотношении CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>:CS<sub>2</sub>, равном 0,61, и объемной скорости 1,2 час<sup>-1</sup> (по смеси толуидина и сероуглерода) в присутствии указанного катализатора были проведены опыты с о-, м-, п-толуидинами и сероуглеродом. Результаты опытов представлены в табл. 2.  
В таблице 3 приводятся температуры плавления, молекулярные веса и результаты элементного анализа полученных соединений.  
Строение этих продуктов идентифицировалось также инфракрасными спектрами поглощения, снятыми на спектрометре UR-20 (таблетки с KBr).

Наличие арильного радикала устанавливали по полосам поглощения 1600 и 3000—3100 см<sup>-1</sup>, характерным для колебаний С-С и СН-групп соответственно, а положение заместителей — по поглощению в области 680—900 см<sup>-1</sup>, вызываемому внеплоскостным деформационными колебаниями СН-групп ароматического кольца (I—700, 770; II—760; III — 700, 790 и IV — 810 см<sup>-1</sup>) [9]. В спектрах дитолил-производных тиомочевины наблюдаются полосы поглощения, вызванные валентными и деформационными колебаниями метильных групп (1380, 2868 и 2962 см<sup>-1</sup>). Наличие тиоурейдной группы устанавливалось по

поглощению на частотах 486 и 1488 см<sup>-1</sup> колебания  $\delta$   и νNH-C=S соответственно [10].

Валентные колебания вторичной аминной группы γ (νH) — вызывают поглощения у данных соединений на различных частотах: I — 3200, II — 3165 и 3346, III — 3198 и 3377, IV — 3160 см<sup>-1</sup>.

Наличие у о- и м-дитоилтиомочевины двух полос поглощения (ν-NH-группы), по данным [11] указывает на то, что соединения II и III имеют асимметричное строение.

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

Поступило 23.V.1977

მ. ბაჯინიძე, შ. ბარაბაძე

აბილთიოზარდოვანას კატალიზური სინთეზი

რეზიუმე

შესწავლილია ანილინისა და ო-, მ- და პ-ტოლუიდინის ურთიერთქმედების რეაქცია გოგირდნახშირბადთან. ცდები ჩატარებულია ლაბორატორიულ გამტარ სისტემაში ატმოსფერული წნევის დროს აზოტის არეში.



კატალიზატორად გამოყენებული იქნა სამრეწველო ალუმინის  $\gamma$ - $Al_2O_3$ .

ანილინისა და გოგირდნახშირბადის რეაქციის მაგალითზე ჯერ ლილი იყო ტემპერატურის (250—310°), მოლური შეფარდების  $C_6H_5NH_2:CS_2$  (2,44—0,61) და მოცულობითი სიჩქარის გავლენა ნარევის დიფენილთიოზარდოვანას გამოსავლიანობაზე. მაქსიმალური გამოსავლიანობა 80,0 წონ. % გვაქვს 300° ტემპერატურაზე  $C_6H_5NH_2:CS_2$  0,61 მოლური შეფარდებისა და მოცულობითი სიჩქარის 1,2 სთ<sup>-1</sup> დროს.

ჩატარებულია აგრეთვე რეაქციები *o*-, *m*- და *p*-ტოლუიდიდებისა და გოგირდნახშირბადს შორის ალუმინის უანგის თანაობისა შემდეგ პირობებში: 300°, საწყისი ნივთიერებების მოლური შეფარდებით 0,61 და მოცულობითი სიჩქარით 1,2 სთ<sup>-1</sup>.

*o*-, *m*- და *p*-დიტოლილთიოზარდოვანას გამოსავლიანობა ამ რეაქციაში შეადგენდა შესაბამისად 78,9, 32,7 და 81,1 წონ. %.

არილთიოზარდოვანას აღნაგობა იდენტიფიცირებულია ლობის ტემპერატურით, მოლეკულური წონით, ელემენტური ანალიზით და აგრეთვე ინფრაწითელი სპექტრების გადაღებით.

M. K. GADZHIEV, SH. SH. BARABADZE

CATALYTIC SYNTHESIS OF ARYL THIOUREA

Summary

The reaction of interaction between aniline, *o*-, *m*- and *p*-toluidines with hydrogen sulphide was studied. The process took place in the unit of flow—through type at the atmospheric pressure in nitrogen medium.

Commercial aluminium oxide of the grade  $\gamma$ - $Al_2O_3$  was used as a catalyst.

Taking the reaction between aniline and hydrogen sulphide as an example, first influence of temperature (250—310°C), mole ratio  $C_6H_5NH_2/CS_2$  (2.44—0.61) and rate volume flow by the mixture (aniline+hydrogen sulphide) on diphenyl thiourea yield was studied. It was established that highest yield of diphenyl thiourea (80.0wt%) was observed at the temperature of 300°C, mole ratio  $C_6H_5NH_2/CS_2$  equal 0.61 and rate volume flow 1.2 hour<sup>-1</sup>.

Experiments with *o*-, *m*-, *p*-toluidines and hydrogen sulphide were carried out at 300°C, mole ratio  $CH_3C_6H_4NH_2/CS_2$  equal 0.61 and rate volume flow 1.2 hour<sup>-1</sup>. The yield of *o*-, *m*-, and *p*-ditoly! thiourea in this reaction was 78.9 32.7 and 81.1 wt%, respectively.

The structure of aryl thiourea was identified by temperature of melting, molecular weight, elemental analysis and also IR-absorption spectra.



1. Японский патент № 4673 (1956).
  2. Ворожцев Н. Н. Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей, М. 1955.
  3. Патент США № 2885420 (1959).
  4. G roebel Z. Lebensmittel-Untersuchung Forsch., 129, 1, 26 (1965).
  5. Патент ФРГ № 100806 (1957).
  6. Дроздов Н. С. ЖОХ, 6, 1368 (1936).
  7. Кошкин Н. В. Тр. Ленингр. технол. ин-та вищ. пром.-сти, 14, 209, (1958).
  8. Гаджиев М. К., Арещидзе Х. И. Известия АН ГССР, серия хим. 2, 3, 222 (1976).
  9. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул, ИЛ, М., 1963.
  10. Чибисов А. К., Пентин Н. А. ЖОХ, 31, 2, 359 (1961).
  11. Чибисов А. К., Пентин Н. А. ЖОХ, 31, 11, 11 (1961).
-



УДК 547.345+543.422

И. М. ГВЕРДЦИТЕЛИ, Т. П. ДОКСОПУЛО, Д. М. ТАБИДЗЕ,  
М. С. МЕЛУА, А. В. ВАННИКОВ

**СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КРЕМНИЙ- И ГЕРМАНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА БАЗЕ 4,4'-БИС-ДИМЕТИЛСИЛИЛБИФЕНИЛА**

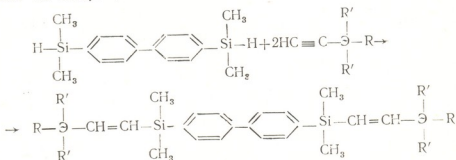
Ранее [1,2] нами были изучены соединения, в молекулах которых этиленовые остатки соединены с фенольными кольцами посредством атомов кремния и германия. Изучение электрических свойств этих соединений показало, что они являются органическими полупроводниками.

Представляло интерес синтезировать и исследовать аналогичные соединения с бифениленовыми ядрами.

С этой целью были проведены реакции присоединения 4,4'-бис-диметилсилилбифенила к моно- и диэтиленовым производным кремния и германия.

Реакцию дигидросилана с моноэтинилсиланами и германами проводили при соотношении реагентов дигидросилан : этинилсилан (герман) 1:2, в присутствии катализатора Спейера ( $H_2PtCl_6$  брали с расчетом  $10^{-4}$  г-моль на г-моль дигидросилана).

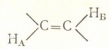
Изучение полученных продуктов показало, что реакция протекает по следующей схеме:



$\text{C} = \text{Si}$   $\text{R}' = \text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$  (III);  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$   $\text{R}' = \text{CH}_3$  (IV)  $\text{R} = \text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$  (V);  
 $\text{C} = \text{Ge}$   $\text{R} = \text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$  (VI);  $\text{R} = \text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$  (VII)

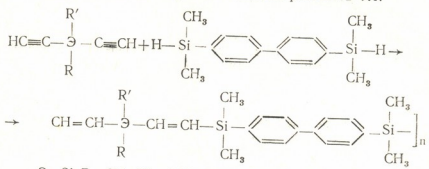
Строение полученных веществ было доказано ИК- и ПМР-спектрами. В ИК-спектрах всех соединений имеется сильная полоса при  $1250 \text{ см}^{-1}$ , свидетельствующая о наличии  $\text{Si}-\text{CH}_3$  групп. Во всех случаях также наблюдаются интенсивные полосы поглощения при  $1175 \text{ см}^{-1}$  и  $1017 \text{ см}^{-1}$ , соответствующие плоскостным  $[\text{CH}(\gamma)]$  и внеплоскостным  $[\text{CH}(\beta)]$  деформационным колебаниям двойной связи транс-дизамещенных олефинов. В ПМР-спектре в олефиновой области видны два дублета АБ-типа (δА 6,73 м. д., δВ 6,55 м. д.), кон-



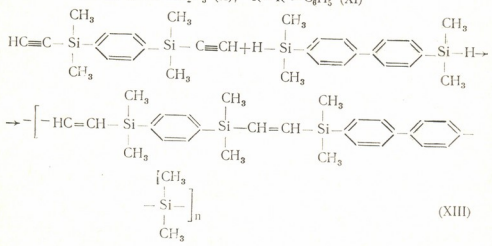


При исследовании реакции присоединения, обнаружено, что реакция легче протекает в случае моноэтинилсиланов, чем соответствующих моноэтинилгерманов. Кроме того, на ход реакции определенное влияние оказывает природа радикала в кремнийэтинилсиланах; реакция с триэтилэтинилсиланом начинается моментально, а в случае трифенилэтинилсиланом — через несколько минут, а в случае трифенилсилана требуется предварительное нагревание.

Реакцию дигидросилана с диэтинильными производными кремния и германия проводили при соотношении реагентов 1:1.



$\text{Э}=\text{Si}$   $\text{R}=\text{CH}_3$   $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$  (VIII);  $\text{R}=\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$  (IX);  
 $\text{Э}=\text{Ge}$   $\text{R}=\text{R}'=\text{C}_2\text{H}_5$  (X);  $\text{R}=\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$  (XI)



Исследование ИК- и ПМР-спектров показало, что и в этих соединениях этиленовые остатки имеют трансдальную конфигурацию. В результате реакции были получены не высокомолекулярные соединения, а олигомеры с низкой степенью полимеризации ( $n=3-6$ ). С целью удлинения цепи сопряжения опыты были проведены в различных условиях. На примере взаимодействия 4,4'-бис-метилсилил-бифенила с метилфенилдиэтинилсиланом было исследовано влияние температуры, количества катализатора и растворителя на ход реакции и молекулярный вес полученного олигомера.

Результаты элементного анализа соединений

Номер экземпляра	Вы- ход, % %	Т кр. Т пл. С°	M	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	MR <sub>D</sub>		Найдено, %			Вычислено, %			Формула		
						Най- дено	Вычи- слено	C	H	Si	C	H	Si			
I	2,5	120—122/1мм				1,5590	0,9735	70,32	69,79	79,52	7,80	13,42	79,24	7,55	13,20	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> Si
								79,48	7,88	13,53						
II	25	158—160/1мм				1,5735	0,9820	90,66	89,37	71,35	8,32	20,99	71,11	8,15	20,74	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> Si <sub>2</sub>
								71,42	8,44	21,08						
III	56	225—227/1мм				1,3513	0,9268	186,06	184,86	69,47	10,32	20,54	69,82	9,82	20,36	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> Si <sub>4</sub>
								69,58	10,26	20,62						
IV	58	Т пл. 112—113						73,22	8,42	19,14	72,97	8,11	18,91	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> Si <sub>4</sub>		
								73,32	8,35	19,25						
V	57	Т пл. 117—118						80,32	6,06	13,52	80,19	6,44	13,36	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> Si <sub>4</sub>		
								79,84	6,72	13,48						
VI	50	263—265/1мм				1,5482	1,0691	190,43	190,55	Si+Ge			Si+Ge			
								60,32	8,68	31,05	60,08	8,44	31,48	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> Si <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub>		
VII	48	Т пл. 130—131						60,22	8,78	31,18	60,08	8,44	31,48	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> Si <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub>		
								Si+Ge			Si+Ge					
VIII	55	Т пл. 61—63	1492					72,80	6,12	21,90	72,47	5,82	21,70	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> Si <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub>		
								72,68	6,24	20,06						
IX	52	Т пл. 87—90	2722					74,11	7,54	18,80	73,63	7,27	19,09	(C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> Si) <sub>2</sub>		
								74,02	7,68	19,32						
X	58	Т пл. 71—73	1531					76,88	7,02	16,40	76,49	6,77	16,73	(C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> Si) <sub>2</sub>		
								76,81	6,88	16,60						
XI	56	Т пл. 69—71	2249					64,42	8,06	28,22	63,91	7,54	28,53	(C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> GeSi) <sub>2</sub>		
								64,38	8,11	28,68						
XII	49	Т пл. 105—109	1441					70,58	6,48	23,64	70,25	6,22	23,53	(C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> Si <sub>2</sub> Ge) <sub>2</sub>		
								70,62	6,16	23,45						
								73,88	8,62	17,42	74,38	8,36	17,35	(C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> Si) <sub>2</sub>		
								74,02	8,58	17,51						
								Si+Ge			Si+Ge					

Оказалось, что при увеличении количества катализатора от  $1 \cdot 10^{-4}$  г-моля  $H_2PtCl_6$  до  $4 \cdot 10^{-4}$  г-моля увеличиваются скорость реакции (степень саморазогревания и молекулярный вес олигомера (от 1421 до 2749), но дальнейшее увеличение количества катализатора приводит к уменьшению молекулярного веса продукта реакции.

Оказалось, что нагревание также способствует увеличению молекулярного веса олигомера.

Для установления влияния растворителя на ход реакции синтеза провели в среде тетрагидрофурана (ТГФ), диоксана, бензола и гексана. Оказалось, что в средах ТГФ и диоксана реакция начинается моментально с сильным саморазогреванием (при добавлении катализатора), в случае бензола слабое саморазогревание наблюдалось через 15—20 минут, а в случае гексана для протекания реакции потребовалось предварительное нагревание. Олигомеры с наиболее высоким молекулярным весом (1894) образуются в бензоле, а с наименьшим — в гексане (1156).

Была измерена электропроводность и определены энергии активации синтезированных олигомеров. Получены следующие данные:

Образец:	$\sigma_{20}$ Ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup>	ΔE, эВ
VIII	$2,8 \times 10^{-11}$	0,97
IX	$2,3 \times 10^{-11}$	0,90
XII	$2,4 \times 10^{-11}$	0,961

Судя по этим данным, полученные вещества относятся к классу органических полупроводников.

**Синтез 4,4'-бис-диметилсилилбифенила.** В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещали 14 г магния, активировали кристалликом йода, при нагревании добавляли небольшое количество смеси п-дибромбифенила и диметилхлорсилана в ТГФ (наблюдалось бурное протекание реакции), после чего приливали 200 мл ТГФ и из капельной воронки добавляли смесь из 78 г п-дибромбифенила и 50 г диметилхлорсилана в ТГФ. Реакционную смесь нагревали в течение 10 часов при кипении растворителя, разлагали водным раствором хлорида аммония при охлаждении. Продукты экстрагировали эфиром, сушили над безводным  $Na_2SO_4$ . После отгонки растворителя и разгонкой в вакууме выделены вещества I и II.

Физические константы и результаты элементного анализа всех полученных соединений представлены в табл. 1.

**Взаимодействие 4,4'-бис-диметилсилилбифенила с триэтилэтинилсиланом.** В трехгорлую колбу с механической мешалкой и обратным холодильником помещали 2,7 г (0,01 г-моль) 4,4'-бис-диметилсилилбифенила, 2,8 г (0,02 г-моль) триэтилэтинилсилана и 0,01 мл 0,1 М раствора  $H_2PtCl_3$  в изопропиловом спирте. Реакция начиналась моментально и шла с сильным саморазогреванием ( $t \approx 100^\circ C$ ) реакционной смеси. Реакционную массу перегоняли в вакууме; выделено соединение III. Аналогично были получены соединения IV, V, VI и VII.

**Взаимодействие 4,4'-бис-диметилсилилбифенила с метилфенилдиэтинилсиланом. Опыт 1.** В трехгорлую колбу с механической мешалкой и обратным холодильником помещали 0,85 г метилфенилдиэтинилсилана (0,005 г-моль), 1,35 г 4,4'-бис-диметилсилилбифенила (0,005 г-моль) и 0,005 мл катализатора. Реакция пошла мгновенно с саморазогреванием, и через 2—3 минуты образовалась твердая масса. Реакционную массу нагревали дополнительно в течение 4—5 часов, после чего полученную массу растворяли в эфире и осаждали этиловым спиртом. Пересаживание проводили 3 раза, осадок сушили

в вакууме, получалось 1,2 г вещества (VIII), выход 55%, t пл. — 61—63°, M=1462.



Аналогично были получены вещества IX, X, XI и XII.

**Опыт 2.** Вышеописанный синтез проводился без дополнительного нагревания. t пл. 60—62°, M=1421.

**Опыт 3.** Тот же синтез проводился при добавлении 0,01 мл катализатора и без дополнительного нагревания, t пл. 61—63°, M=1758.

**Опыт 4.** Тот же синтез проводился при добавлении 0,15 мл катализатора. t пл. — 61—63°, M=2249.

**Опыт 5.** Тот же синтез проводился при добавлении 0,2 мл катализатора. t пл. — 61—63°, M=2749.

**Опыт 6.** В трехгорлую колбу помещали 0,85 г метилфенилдиэтилсилана (0,005 г-моль), 1,35 г 4,4'-бис-диметилсилилбифенила (0,005 г-моль), 5 мл бензола и 0,05 мл катализатора. Слабое разогревание наблюдалось через 15—20 минут после добавления катализатора. Реакционную массу нагревали дополнительно в течение 4—5 часов, после чего вещество было осаждено этиловым спиртом. t пл. — 62—64°, M=1894.

**Опыт 7.** Тот же синтез проводили в аналогичных условиях в среде ТГФ. Реакция пошла моментально с саморазогреванием. Дополнительно нагревали (t=65°) в течение 4—5 часов, вещество осаждали спиртом. t пл. 60—62°, M=1588.

**Опыт 8.** В аналогичных условиях проводили тот же синтез в среде диоксана. Реакция пошла моментально с саморазогреванием.

t пл. 59—61°, M=1410.

**Опыт 9.** Тот же синтез проводили в среде гексана. В течение 1 часа протекание реакции не наблюдалось. Реакционную смесь нагревали в течение 4—5 часов. После прекращения нагревания наблюдалось появление осадка. Вещество перекристаллизовывали трехкратно из эфироспиртовой системы.

t пл. 56—58°, M=1150.

Гбилиский государственный университет

Поступило 23.V.1977

ი. ზვარდნიშვილი, თ. დოქოსაშვილი, დ. ტაბიძე, მ. მელუა, ა. ჰანიკოვი

4,4'-ბის-დიმეთილსილილ — დიფენილის ბაზაზე ზოგადი სილიციზაცია და გარდასახვის ნაერთების სინთეზი და შესწავლა

რ ე ზ ი უ მ ე

შესწავლილია 4,4'-ბის-დიმეთილსილილდიფენილის მოქმედება მონო- და დიეთინილსილიანებსა და გერმანებთან.

დადგენილია, რომ ჰიდროსილირების რეაქციები მონოეთინილსილიანებთან უფრო ადვილად მიმდინარეობს, ვიდრე მონოეთინილგერმანებთან. გარდა ამისა, რეაქციის სიჩქარეზე გარკვეულ გავლენას ახდენს მონოეთინილსილიანებში და გერმანებში ელემენტთან მდგომი რადიკალები. დიეთინილსილიანებისა და გერმანების ჰიდროსილირებისას მიღებული იყო ოლიგომერები, n=3—6-მდე.

შეუღლებს ჯაქვის გავრდის მიზნით რეაქციები ჩატარდა სხვადასხვა პირობებში. აღმოჩნდა, რომ კატალიზატორის H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>-ის რაოდენობის გავრდი-

სას  $1 \cdot 10^{-4}$  გ-მოლიდან  $4 \cdot 10^{-4}$  გ-მოლამდე იზრდება რეაქციის სიჩქარე და მოლეკულური წონა, ხოლო კატალიზატორის რაოდენობის შემდგომი მატება დას მიყვება რეაქციის პროდუქტების მოლეკულური წონის შემცირება. გამსწნელის გავლენის შესწავლამ აჩვენა, რომ რეაქცია ყველაზე ადვილად მიმდინარეობს ტგვ და დიოქსანის არეში, ყველაზე ძნელად ბენზოლისა და ჰექსანის არეში. ყველაზე დიდი მოლეკულური წონის მქონე (1894) ოლიგომერები წარმოიქმნებიან ბენზოლში, ყველაზე ნაკლები მოლეკულური წონის მქონე (1156)-ჰექსანში. მაღალმოლეკულური პროდუქტის მიღება ვერ მოხერხდა.

სინთეზირებული ოლიგომერების ელექტროგამტარობისა და აქტივაციის ენერჯის განსაზღვრის შედეგად დადგინდა, რომ ისინი მიეკუთვნებიან ორგანული ნახევარგამტარების კლასს.

I. M. GVERDTSITELI, T. P. DOXOPULO, D. M. TABIDZE, M. S. MELUA,  
A. V. VANNIKOV

## SYNTHESIS AND STUDY OF SOME UNSATURATED SILICON AND GERMANIUM ORGANIC COMPOUNDS ON THE BASIS OF 4,4'-BIS-DIMETHYL-SILIL-BIPHENYL

### Summary

The addition reaction of 4,4'-bis-dimethyl-silil-biphenyl to mono- and diethyl derivatives of silicon and germanium was studied.

While studying the addition reaction it was found that the reaction proceeded easier in case of monoethyl silanes than in case of the corresponding monoethyl germanes. In addition a certain influence on the reaction pattern was rendered by the nature of the radical in monoethyl silanes and germanes. At hydrosilyng of diethyl derivatives of silicon and germanium oligomers were obtained.

To make the conjugation chain longer experiments were carried out under different conditions.

It turned out that at an increase of the catalyst amount from  $1 \cdot 10^{-4}$  g-mole of  $H_2PtCl_6$  to  $4 \cdot 10^{-4}$  g-mole the reaction rate and the oligomer molecular weight were also increased, however, the further increase of the catalyst amount caused a decrease of the molecular weight of the reaction product.

While studying the solvent effect on the reaction pattern it was established that the reaction proceeded the easiest in the medium of TGP and dioxane, more difficult in benzene and hexane. Oligomers with the highest molecular weight (1894) were formed in benzene and those with the lowest one in hexane (1156).

High molecular product could not be obtained.

The results of measurements of electric conductivity and determination of the activation energy of the synthesized oligomers showed that they belonged to the class of organic semiconductors.

### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Гвердцители И. М., Мелуа М. С., Доксупуло Т. П. Сообщения АН ГССР, 66, № 1, (1972).
2. Гвердцители И. М., Нгуен Данг Куанг, Доксупуло Т. П. Сообщения АН ГССР, 72, 2, (1973).



## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.183

М. А. ДЖИНЧАРАДZE, М. М. ДУБИНИН, А. А. ИСИРИКЯН

### ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ ТЕПЛОТЫ АДсорБЦИИ ДВУОКИСИ УГЛЕРОДА НА ПРИРОДНОМ КЛИНОПТИЛОЛИТЕ

Широкое применение клиноптилолитов в промышленности и технике сдерживается недостаточной изученностью его кристаллической структуры, адсорбционных, ионообменных и других физико-химических свойств. Некоторые вопросы строения и, особенно, кристаллохимии клиноптилолита все еще остаются неясными. Действительно, вряд ли установление изоструктурности гейландита и клиноптилолита [1] или ограничение силикатного модуля  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  для гейландита в пределах 5,5—6,5 и для клиноптилолита 8,5—10 [2,3] или, наконец, даже полную рентгенографическую расшифровку структуры предельно насыщенного влагой образца [4] можно рассматривать как исчерпывающие сведения о кристаллической структуре и кристаллохимии клиноптилолита. Для глубокого понимания и обоснованного описания сорбционных процессов на цеолитах необходимы сведения о геометрических параметрах адсорбирующих полостей, о расселении обменных катионов в структуре и о наличии координационно сильно ненасыщенных катионов.

Адсорбционно-энергетические характеристики весьма чувствительны к степени локализации или координационной ненасыщенности обменных катионов в цеолитах. При исследовании дифференциальных теплот адсорбции могут быть различены по силе взаимодействия с молекулами адсорбата даже однотипные катионы, размещенные в различных местах структуры цеолита. Очевидно, что исследование энергии адсорбции на клиноптилолите ряда молекул, различающихся по размерам и химической природе, позволит отчасти прояснить нерешенные еще вопросы геометрических параметров адсорбирующих полостей и характера расселения в них обменных катионов. Нами [5, 6] ранее исследовались энергии адсорбции молекул  $\text{NH}_3$  и  $\text{CH}_3\text{OH}$  на клиноптилолите. В структуре клиноптилолита были обнаружены координационно сильно ненасыщенные обменные катионы, с которыми молекулы аммиака и метанола образуют прочные адсорбционные комплексы одинаковой природы и одинакового количества.

Изотерма адсорбции  $\text{CO}_2$  на клиноптилолите исследовалась нами в [7]. Было показано, что в области малых относительных давлений  $\text{CO}_2$  значительно сильнее адсорбируется на клиноптилолите, чем на цеолите NaA или активных углях. Это обусловлено более высоким значением характеристической энергии адсорбции  $\text{CO}_2$  на клиноптилолите.

Целью данной работы является калориметрическое исследование природы активных центров, энергии взаимодействия катионов с квадратной молекулой  $\text{CO}_2$ . Выбор молекулы  $\text{CO}_2$  в качестве адсорба-

та обуславливается ее своеобразным строением. Значительная полярность связей  $C=O$  и участие свободных электронных пар атомов кислорода в образовании связей обеспечит относительно высокие энергии взаимодействия с координационно ненасыщенными катионами, а относительно большие размеры молекулы могут ограничить возможности благоприятной ориентации для оптимального взаимодействия.

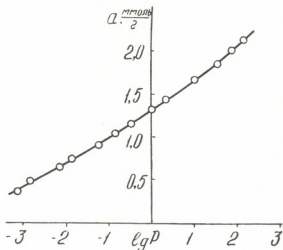


Рис. 1. Изотерма адсорбции двуокиси углерода на клиноптилолите из Хекордзула при 25°C; P — равновесное давление в торр.

В качестве адсорбента был выбран клиноптилолит из месторождения Хекордзула Грузинской ССР с содержанием собственно минерала  $\approx 85\%$ . Химический состав образца в весовых процентах составляет:  $SiO_2$  — 63,38,  $Al_2O_3$  — 14,86,  $Fe_2O_3$  — 0,09,  $CaO$  — 2,68,  $Na_2O$  — 2,39,  $K_2O$  — 1,12. Образец клиноптилолита перед адсорбци-

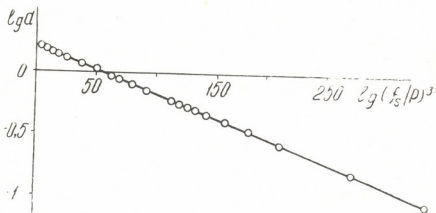


Рис. 2. Изотерма адсорбции двуокиси углерода на природном клиноптилолите из Хекордзула при 25°C в координатах уравнения теории объемного заполнения

онно-калориметрическими опытами подвергали вакуумно-термической обработке при 480°C в течение 10 часов. Хотя было известно [5, 6],

что при этой температуре образец частично разрушается, тем не менее она была выбрана уже не только ради убедительности полного освобождения от адсорбированной воды, но и для воспроизведения условий опытов при исследовании теплот адсорбции аммиака и метанола [5, 6].

Дифференциальные теплоты адсорбции измерялись при 25°C при помощи калориметра Тиана — Кальве производства фирмы «SETARAM» с рабочим интервалом 25—200°C. Основные измерительные константы приведены в [8]. Измерения теплот адсорбции проводились исключительно компенсационным методом при помощи эффектов Пельтье [9]. Время установления адсорбционного равновесия, которое определяли по термокинетической кривой тепловыделения [10], при малых заполнениях составляло 20 час, в области средних заполнений оно уменьшалось до 10 час, а в области больших заполнений оно вновь увеличивалось.

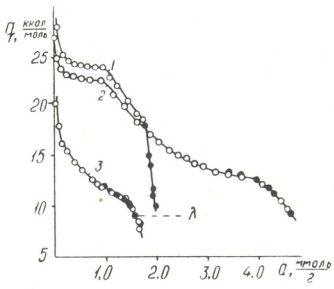


Рис. 3. Дифференциальные теплоты адсорбции двуокиси углерода на природном клиноптилолите из Хекордула при 25°C—3; то же для  $\text{CH}_3\text{OH}$ —1 и для  $\text{NH}_3$ —2. Черные точки—десорбция

Изотерма адсорбции двуокиси углерода на природном клиноптилолите имеет Г-образную форму. В полулогарифмических координатах она приведена на рис. 1. Из рисунка видно, что при малых равновесных давлениях происходит практически полное заполнение микропор клиноптилолита. Изотерма хорошо описывается уравнением теории объемного заполнения микропор ТОЗМ [11], причем в отличие от  $\text{NH}_3$  и  $\text{CH}_3\text{OH}$  изотерма для  $\text{CO}_2$  описывается одночленным уравнением ТОЗМ с рангом распределения  $n=3$ . На рис. 2 изотерма представлена в координатах уравнения ТОЗМ в линейной форме. Наблюдается удовлетворительное описание экспериментальной изотермы почти во всей области заполнения. Полученные из прямой параметры уравнения позволяют выразить изотерму адсорбции  $\text{CO}_2$  на клиноптилолите компактным выражением  $a=1,6/\exp(A/6,8)^3$ , где  $a$  — величина адсорбции в ммоль/г,  $A = RT \ln f_s/p$  (работа адсорбции в ккал/моль),  $f_s$  — летучесть насыщенного пара  $\text{CO}_2$  при 25°C, равная 34300 торр. Следует отметить, что приведенные в [5, 6] уравнения ТОЗМ для ад-





что при этой температуре образец частично разрушается, тем не менее она была выбрана уже не только ради убедительности полного освобождения от адсорбированной воды, но и для воспроизведения условий опыта при исследовании теплот адсорбции аммиака и метанола [5, 6].

Дифференциальные теплоты адсорбции измерялись при 25°C при помощи калориметра Тиана — Кальве производства фирмы «SETARAM» с рабочим интервалом 25—200°C. Основные измерительные константы приведены в [8]. Измерения теплот адсорбции проводились исключительно компенсационным методом при помощи эффектов Пельтье [9]. Время установления адсорбционного равновесия, которое определяли по термокинетической кривой тепловыделения [10], при малых заполнениях составляло 20 час, в области средних заполнений оно уменьшалось до 10 час, а в области больших заполнений оно вновь увеличивалось.

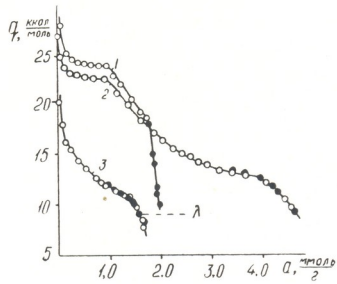


Рис. 3. Дифференциальные теплоты адсорбции двуокиси углерода на природном клиноптилолите из Хекордула при 25°C—3; то же для  $\text{CH}_3\text{OH}$ —1 и для  $\text{NH}_3$ —2. Черные точки—десорбция

Изотерма адсорбции двуокиси углерода на природном клиноптилолите имеет Г-образную форму. В полулогарифмических координатах она приведена на рис. 1. Из рисунка видно, что при малых равновесных давлениях происходит практически полное заполнение микропор клиноптилолита. Изотерма хорошо описывается уравнением теории объемного заполнения микропор ТОЗМ [11], причем в отличие от  $\text{NH}_3$  и  $\text{CH}_3\text{OH}$  изотерма для  $\text{CO}_2$  описывается одночленным уравнением ТОЗМ с рангом распределения  $n=3$ . На рис. 2 изотерма представлена в координатах уравнения ТОЗМ в линейной форме. Наблюдается удовлетворительное описание экспериментальной изотермы почти во всей области заполнения. Полученные из прямой параметры уравнения позволяют выразить изотерму адсорбции  $\text{CO}_2$  на клиноптилолите компактным выражением  $a=1,6/\exp(A/6,8)^3$ , где  $a$  — величина адсорбции в ммоль/г,  $A = RT \ln f_s/p$  (работа адсорбции в ккал/моль),  $f_s$  — летучесть насыщенного пара  $\text{CO}_2$  при 25°C, равная 34300 торр. Следует отметить, что приведенные в [5, 6] уравнения ТОЗМ для ад-



сорбции  $\text{NH}_3$  и  $\text{CH}_3\text{OH}$  на клиноптилолите по существу описывает почти всю область заполнения. Величина характеристической энергии адсорбции 6,8 ккал/моль близка к значениям, полученным ранее для аналогичной адсорбционной системы [7, 11].

На рис. 3 приведены дифференциальные теплоты адсорбции  $\text{CO}_2$  на клиноптилолите, которые сравниваются с соответствующими кривыми  $q(a)$  для паров  $\text{NH}_3$  и  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Характер кривой для  $\text{CO}_2$  резко отличается от кривых  $q(a)$  для  $\text{NH}_3$  и  $\text{CH}_3\text{OH}$ . В данном случае совершенно отсутствует плато в начальной части кривой. Почти во всей области заполнения от 0 до 1,5 ммоль/г  $q(a)$  экспоненциально падает от 20 до 10 ккал/моль. При малых заполнениях  $q(a)$  резко падает с ростом заполнения до 0,2 ммоль/г. Вероятно, как и в случае адсорбции  $\text{NH}_3$  и  $\text{CH}_3\text{OH}$  здесь имеет место взаимодействие с активными нестехиометрическими адсорбционными центрами (примесные поливалентные катионы, дефекты решетки и т. п.). Их роль в общей адсорбционной картине и в исследовании основных свойств несущественна.

Общее содержание катионов в клиноптилолите, которые доступны молекулам адсорбата, должно коррелировать с предельными величинами адсорбции с относительно высокими энергиями. Такие предельные величины адсорбции на клиноптилолите составляют: для  $\text{NH}_3$  — 4,3 ммоль/г и для  $\text{CO}_2$  — 1,7 ммоль/г, что соответствует примерно 0,13 и 0,1 см<sup>3</sup>/г. Относительно меньшие величины адсорбции  $\text{CO}_2$  с высокими значениями  $q$  обусловлены не только существенно большей величиной мольного объема  $\text{CO}_2$ , по сравнению с  $\text{NH}_3$ , но и стерическими и термодинамическими факторами.

Действительно, энергия взаимодействия молекулы  $\text{CO}_2$  с обменными катионами клиноптилолита была бы максимальной при образовании адсорбционного комплекса типа  $\text{Me}^+ \cdot \text{O}=\text{C}=\text{O} \cdot \text{Me}^+$ , где  $\text{Me}^+$  — лк бой активный катион, т. е. когда каждая молекула  $\text{CO}_2$  взаимодействует с двумя неподеленными или координационно ненасыщенными катионами. Однако отсутствие плато на кривой  $q(a)$  в области высоких энергий адсорбции исключает подобную модель адсорбции  $\text{CO}_2$ . По-видимому, линейные молекулы  $\text{CO}_2$  встречают значительные стерические препятствия в узких каналах клиноптилолита, вследствие чего они не могут приобретать наиболее благоприятные ориентации для оптимального взаимодействия со всеми энергетическими активными структурными элементами решетки цеолита.

Помимо стерического фактора, термодинамический фактор связан с близостью температуры опытов к критической для  $\text{CO}_2$  ( $t_{\text{кр}} = 31,1^\circ\text{C}$ ). Это обстоятельство должно способствовать делокализации молекул адсорбата по мере приближения к  $t_{\text{кр}}$  и снижению энергии взаимодействия  $\text{CO}_2$  с цеолитом. Характер кривой  $q(a)$  при этом будет трансформироваться из ступенеобразной в экспоненциально падающую.

Объемы микропор клиноптилолита, полученные из констант уравнений ТОЗМ и предельных величин адсорбции при экстраполяции кривых  $q(a)$  до теплоты конденсации  $\lambda$ , составляют для  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_3\text{OH}$  ~ 0,10 см<sup>3</sup>/г, а для  $\text{NH}_3$  ~ 0,13 см<sup>3</sup>/г. Вряд ли столь большая разница (0,03 см<sup>3</sup>/г) может быть вызвана лишь отмеченным выше стерическим фактором или рыхлой упаковкой относительно крупных молекул  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_3\text{OH}$ . По-видимому, молекулы  $\text{NH}_3$  в объеме 0,03 см<sup>3</sup>/г проникают в недоступные для  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_3\text{OH}$  места в полостях клиноптилолита. Сопоставление предельных величин адсорбции для  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_3\text{OH}$  с аналогичными для эвакуированного при 350°C клиноптилолита из Хекко-

რძულა [7] свидетельствует о спекании образца на 20% после терм-  
модвакуумной обработки при 480°. Какая часть структуры спекается  
какие при этом катионы выключаются из адсорбционного взаимодей-  
ствия — будет предметом дальнейших исследований.

Институт физической химии АН СССР

Поступило 8.VI.1977

მ. ჯინხარაძე, მ. დუბინინი, ა. ისირიკიანი

ნახშირორბანის ადსორბციის დიფერენციალური სითბოები  
ბუნებრივ კლინოპტილოლითზე

რ ე ზ ი უ მ ე

თან-კალვეს ტიპის მიკროკალორიმეტრით შესწავლილია ნახშირორბან-  
გის ადსორბციის დიფერენციალური სითბოები ბუნებრივ კლინოპტილოლითზე  
(ხეკორძულიდან) 25°C პირობებში. ადსორბციის იზოთერმი ხასიათდება Γ-მა-  
გვარი ფორმით, რომლიდანაც ნათლად ჩანს, რომ უკვე მცირე წნევების შემ-  
თხვევაში სწარმოებს კლინოპტილოლითის მიკროფორმების პრაქტიკულად  
მთლიანი შევსება. CO<sub>2</sub>-ის ადსორბციის იზოთერმი კლინოპტილოლითზე კარ-  
გად აღიწერება მიკროფორმების მოცულობითი შევსების მ. დუბინინის განტო-  
ლებით. გამოთვლილი მახასიათებელი ენერგია ტოლია 6,8 კკალ/მოლ-ის. მცირე  
წნევების შემთხვევაში მრული q(a) სწრაფად ეცემა 0,2 მმოლ-/გ-მდე, რაც  
აიხსნება პოლარული მოლეკულის ურთიერთქმედებით აქტიურ პოლივალენ-  
ტურ კატიონებთან. ამის შემდეგ მრული q(a)-ს თითქმის ადსორბციის სრულ  
შეესებაამდე a=1,5 მმოლ/გ აქვს ექსპონენციალური ხასიათი. მრუდის ასეთი  
ხასიათი დაკავშირებულია იმასთან, რომ ადსორბატის წრფივი მოლეკულები  
კლინოპტილოლითის ეიწრო ღარებში ხედება სტერიულ წინააღმდეგობას, რის  
გამოც ისინი ვერ იტენენ ოპტიმალურად სასურველ ორიენტაციას ყველა აქ-  
ტიურ ცენტრებთან ურთიერთქმედებისათვის.

M. A. DZHINCHARADZE, M. M. DUBININ, A. A. ISIRIKYAN

## DIFFERENTIAL HEAT OF CARBON DIOXIDE ADSORPTION ON NATURAL CLINOPTILOLITE

### Summary

Differential heat of CO<sub>2</sub> adsorption on the natural clinoptilolite from the deposit Khekordzula in Georgia was studied at 25°C using a microcalorimeter Tian-Calve of the firm "SETARAM". The adsorption isotherm has a Γ like shape indicating that already at small equilibrium pressures of CO<sub>2</sub> practically complete filling of clinoptilolite micropores occurs. The isotherm of CO<sub>2</sub> adsorption on clinoptilolite is well described by the theory of volume filling of pores by M. M. Dubinin with the rank of distribution n=3. At small fillings the curve q(a) sharply drops for CO<sub>2</sub> down to a=0.2 mmole/g, that is connected with interaction of the CO<sub>2</sub> polar molecule with active non stoichiometric adsorption centres.

Farther the curve  $q(a)$  drops approximately by the exponential law from 20 to 10 kcal/mole in the whole region of filling to  $a=1.5$ . Exponentially decreasing character of the curve  $q(a)$ , evidently, is caused by linear molecules of  $\text{CO}_2$  encountering steric hindrances in clinoptilolite narrow channels and hence they cannot take most favourable orientations for the optimum interaction with all energy active centres. The fact that the temperature of the experiments is close to the critical one also affects the character of the curve  $q(a)$ , transforming it as  $t_{cr}$  is approached, from step like to exponentially decreasing one.

ՀՈՅՈՅՆՆԵՐՆԵՐ — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Hey M. N., Bannister F. A. *Miner. Mag.* 23, 556 (1934).
2. Boles J. R. *Amer. Mineralogist* 57, 10 (1972).
3. Mumpston F. A. *Amer. Mineralogist* 45, 351 (1960).
4. Alberti A. *Tschermaks Min. Pet. Mitt.* 22, 25 (1975).
5. Дубинин М. М., Джинчарадзе М. А., Исирикян А. А. *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1977, 455.
6. Джинчарадзе М. А., Дубинин М. М., Исирикян А. А. *Сообщения АН ГССР, 1977, 377.*
7. Дубинин М. М., Ложкова Н. С., Онусайтис Б. А. *Изв. АН СССР Сер. хим.* 1976, 731.
8. Дубинин М. М., Джинчарадзе М. А., Ефимова Л. И., Исирикян А. А. *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1976, 1935.
9. Исирикян А. А., Сахаров А. И. *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1968, 1385.
10. Дубинин М. М., Исирикян А. А., Рахматкариев Г. У., Серпинский В. В. *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1972, 1269.
11. Уротадзе С. Л., Лукин В. Д., Астахов В. А. *ЖПХ, 49, 2680 (1975).*

УДК 661.183.6:544:543

Г. В. ЦИЦИШВИЛИ, Ш. Д. САБЕЛАШВИЛИ, Т. Г. АНДРОНИКАШВИЛИ,  
З. И. КОРИДЗЕ

### ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЛИНОПТИЛОЛИТСО- ДЕРЖАЩЕГО ТУФА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ЩЕЛОЧНОЙ ОБРАБОТКОЙ

В ранее проведенных исследованиях [1, 2] было изучено влияние обработки водными растворами нитрата калия и соляной кислоты клиноптилолитсодержащих туфов месторождения Дзегви ГССР (участок Хекордзула) на хроматографические свойства этих образцов. Найдено, что в зависимости от концентрации соляной кислоты и водного раствора нитрата калия в значительной мере меняется раздельная способность цеолита по отношению к модельной смеси ( $\text{Ag}-\text{O}_2-\text{N}_2-\text{CH}_4-\text{CO}$ ), а также последовательность элюирования отдельных компонентов смеси.

Цель настоящего исследования — изучение хроматографических свойств клиноптилолитсодержащих туфов, модифицированных растворами щелочи (KOH), по отношению к модельной смеси, состоящей из вышеуказанных компонентов. Клиноптилолитсодержащие туфы зернением 0,5—1 мм обрабатывались водными растворами KOH различной концентрации (0,1—2н). Операция обработки заключалась в следующем. Исходный образец в пропорции 1 г цеолита на 10 мл водного раствора KOH взбалтывался при комнатной температуре в течение одного часа. Следует отметить, что в результате такой «мягкой» обработки зерна клиноптилолита не претерпевают разрушения.

Окисный химический состав природных и модифицированных клиноптилолитов приведен в таблице 1. Как следует из данных, приведенных в табл. 1, обработка клиноптилолита щелочью (0,1 н раствором KOH) вызывает значительные изменения в составе цеолита, обогащая образец в основном катионами калия за счет замещения катионов натрия (содержание катионов кальция и магния в образце практически не изменяется). Кроме этого, в процессе обработки имеет место обеднение образца двуокисью кремния в результате которого молярное отношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  уменьшается от 9,2 до 7,8. Увеличение концентрации раствора KOH до 0,5 н не вызывает дальнейшего изменения химического состава клиноптилолитов, однако использование 2н раствора KOH приводит к уменьшению содержания окиси алюминия и особенно двуокиси кремния в образце ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=7,0$ ). Степень замещения исходных катионов на катионы калия в некоторой мере возрастает, по-видимому, за счет вытеснения катионов кальция и магния из образцов (табл. 1). Во всех исследованных образцах кристалличность цеолитов сохраняется. Снятие дебаеграмм показало, что интенсивность основных линий, характерная для цеолитов, сохраняется.

Образцы клиноптилолитсодержащих туфов, предварительно прогретые при 300° в течение четырех часов, загружались в хрома-



тографическую колонку, где нагревались в течение 1—1,5 часа. Эксперимент выполнялся на хроматографе Цвет-64, длина колонки — 1 м; внутренний диаметр 4 мм; детектор работал по принципу измерения теплопроводности.

Таблица 1

Окисный состав (вес. %) клиноптилолитсодержащих туфов, изменяющийся в процессе щелочной обработки

Концентрация КОН, н	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0,0	70,72	12,85	1,65	3,92	1,50	3,34	1,68	9,2
0,1	64,00	13,86	1,58	4,06	1,30	0,31	6,51	7,8
0,5	63,04	13,20	0,6	3,80	1,25	0,30	6,55	8,1
2,0	44,01	10,7	0,6	3,03	1,10	0,24	6,85	7,00

Вычисление удельных удерживаемых объемов Ar, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> и СО на исходном и модифицированных клиноптилолитах показало, что их абсолютные величины меняются в зависимости от режима обработки (табл. 2). Так, если концентрация используемого для обработки раствора КОН не превышает 0,5 н, величины удерживаемых объемов Ar, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> возрастают, а N<sub>2</sub> и особенно СО уменьшаются на этих образцах по сравнению с данными, полученными на исходном клиноптилолитсодержащем туфе. В тех случаях, когда образцы обрабатываются 2н щелочью, происходит снижение величин удерживаемых объемов всех исследованных соединений; это наиболее заметно для азота и окиси углерода.

Таблица 2

Удельные удерживаемые объемы (Vд) компонентов на исходном образце клиноптилолита из устья Хекордзула (ГССР) и на образцах, модифицированных КОН

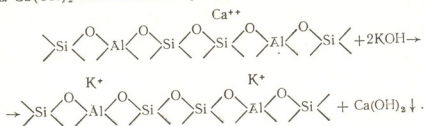
Концентрация КОН, н	Компоненты				
	Ar	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	СО
0,0	3,2	6,1	15,6	2,0	66,6
0,1	3,6	6,1	13,5	2,1	55,0
0,5	5,5	6,3	13,9	2,4	55,0
2,0	—	5,3	11,1	1,6	35,3

Интерпретировать полученные результаты, по всей вероятности, можно следующим образом. Как следует из данных таблицы 1, обработка клиноптилолита раствором КОН вызывает замещение катионов натрия на калий. Последнее способствует увеличению сил дисперсионных взаимодействий, что в свою очередь вызывает увеличение удерживаемых объемов аргона, кислорода и метана. С другой стороны, замещение Na<sup>+</sup> на K<sup>+</sup> в клиноптилолитах, наоборот, способствует ослаблению электростатических сил взаимодействия и, таким образом, уменьшению удерживаемых объемов СО и N<sub>2</sub>, молекулы которых способны входить в специфические взаимодействия с катионной поверхностью цеолита. Уменьшение удельных удерживаемых объемов всех исследованных соединений на образце, обработанном более концентрированным раствором КОН, можно объяснить, в основном, частичным изменением кристаллической решетки клиноптилолита. Хотя и не ли-

Коэффициенты разделения ( $\beta$ ) смеси  $O_2-N_2$  на клиноптилолитсодержащем туфе участка Хекордзула (ГССР) и на образцах, модифицированных КОН

Концентрация КОН, и	Скорость газа-носителя, $v$ , мл/мин	Температура колонки, °C		
		25	40	60
Коэффициенты разделения				
0,0	20	0,63	0,69	0,75
	50	0,22	0,24	0,29
	100	—	—	—
0,1	20	—	—	—
	50	0,48	0,52	0,42
0,5	20	0,95	0,80	—
	50	0,74	0,69	0,63
	100	0,40	0,38	0,34
2,0	50	0,72	0,64	0,57

шено смысла предположение, что может иметь место образование фазы  $Ca(OH)_2$  согласно ниже приведенной схеме:



Это, по-видимому, может вызвать блокировку каналов цеолита и таким образом, в свою очередь, способствовать уменьшению удерживаемых объемов вышеуказанных соединений.

На исходном образце, как и в ранее проведенных исследованиях [1, 2], происходит разделение смеси  $Ar-O_2-N_2$ . При этом разделение

Таблица 4

Коэффициенты разделения ( $\beta$ ) и ( $K_1$ ) смеси  $N_2-CO$  на клиноптилолитсодержащем туфе из участка Хекордзула (ГССР) и на образцах, модифицированных КОН

Концентрация КОН, и	Скорость газа-носителя, $v$ , мл/мин	Температура колонки, °C		
		25	40	60
Коэффициенты разделения				
0,0	50	—	—	—
	100	0,91	0,80	0,72
0,1	50	1,6	1,3	0,88
	100	1,0	0,91	0,81
0,5	50	—	1,7	0,97
	100	—	0,94	0,93
2,0	50	1,6	1,4	0,90
	100	—	—	—

$O_2-N_2$  очень слабо выражено, особенно при скоростях газа-носителя больше 50 мл/мин. Модифицирование клиноптилолита 0,1 и раствором КОН улучшает степень разделения  $O_2-N_2$ , однако бинарная смесь



Ag—O<sub>2</sub> уже не разделяется. Обработка клиноптилолита 0,5 в растворе КОН в еще большей степени улучшает разделение смеси O<sub>2</sub>—N<sub>2</sub>. Использование более концентрированной (2н) щелочи несколько ухудшает разделение вышеуказанной смеси. В таблицах 3 и 4 приведены величины коэффициентов разделения δ [3] бинарной смеси O<sub>2</sub>—N<sub>2</sub> и коэффициенты разделения δ и K<sub>1</sub> бинарной смеси N<sub>2</sub>—CO.

На исходном и модифицированных образцах клиноптилолитсодержащих туфов участка Хекордзула компоненты модельной смеси в процессе хроматографирования не претерпевают изменения порядка элюирования. Метан на всех образцах клиноптилолита в процессе хроматографирования элюируется ранее всех других компонентов модельной смеси. Это, по-видимому, является показателем того, что модифицирование клиноптилолитов раствором КОН при комнатной температуре, когда концентрация щелочи не превышает 2н, не вызывает увеличения размеров входных окон цеолита, и поэтому метан, имеющий критический диаметр 4Å диффундирует по внешней поверхности адсорбента.

В заключение следует отметить, что обработка клиноптилолитсодержащего туфа раствором КОН значительно улучшает степень разделения бинарной смеси O<sub>2</sub>—N<sub>2</sub>.

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

Поступило 7.VI.1977

ბ. ციციშვილი, შ. საბელაშვილი, თ. ანდრონიკაშვილი, ზ. შორიძე

**შედეგად მოდიფიცირებული კლინოპტილოლითშემცველი ტუფის ქრომატოგრაფიული თვისებები**

**რეზიუმე**

შესწავლილია ძეგვის (ხეკორძულას უბანი) საბადოს კლინოპტილოლით-შემცველი ტუფისა და მისი კალიუმის ტუტით მოდიფიცირებული ნიმუშების ქრომატოგრაფიული თვისებები შემდეგი მოდელური ნარევის მიმართ: Ag—O<sub>2</sub>—N<sub>2</sub>—CH<sub>4</sub>—CO.

ნაჩვენებია, რომ ქრომატოგრაფიული პროცესის დროს როგორც საწყის, ისე ტუტით მოდიფიცირებულ ნიმუშებზე ყველა დანარჩენ კომპონენტებზე აღრე ელუირდება მეთანი. ეს, როგორც ჩანს, იმის მაჩვენებელია, რომ კლინოპტილოლითის მოდიფიცირება კალიუმის ტუტის ხსნარით ოთახის ტემპერატურაზე, როცა ტუტის კონცენტრაცია არ აღემატება 2 ნ-ს, არ იწვევს ცეოლითის ღრუში შესასვლელი ფანჯრების გაფართოებას და ამიტომ მეთანი, რომლის კრიტიკული დიამეტრია 4 Å, დიფუნდირდება ადსორბენტის გარე ზედაპირზე.

დადგენილია, რომ კლინოპტილოლითშემცველი ტუფის დამუშავება KOH-ის ხსნარით მნიშვნელოვნად აუმჯობესებს O<sub>2</sub>—N<sub>2</sub> და N<sub>2</sub>—CO ბინარული ნარევის დაყოფის ხარისხს.



## CHROMATOGRAPHIC PROPERTIES OF TUFF CONTAINING CLINOPTILOLITE MODIFIED BY ALKALINE PROCESSING

### Summary

Chromatographic properties relative to the model mixture  $\text{Ar}-\text{O}_2-\text{N}_2-\text{CH}_4-\text{CO}$  of tuffs containing clinoptilolite from the deposit Dzegvi in the Georgian SSR (Khekordzula area) and also samples modified by an alkali (KOH) have been studied.

It was established that methane in the original and modified samples of tuffs containing clinoptilolite was eluted in the process of chromatographing earlier than all the other components of the above-mentioned mixture. Obviously it indicated that modification of clinoptilolites by KOH solution at room temperature when the alkali concentration was not higher than 2N did not cause any increase of the sizes of zeolite entrance windows and therefore methane having the critical diameter of 4A diffused along the outer surface of the adsorbent.

It was shown that processing of tuff containing clinoptilolite by KOH solution considerably improved the degree of separation for binary mixtures  $\text{O}_2-\text{N}_2$  and  $\text{N}_2-\text{CO}$ .

### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Сабелашвили Ш. Д., Андроникашвили Т. Г., Коридзе З. И. Сб. Клиноптилолит, Изд. «Мецნიერება», стр. 126, 1977.
  2. Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г., Сабелашвили Ш. Д., Коридзе З. И. Сообщения АН ГССР, 85, № 3, 613 (1977).
  3. Газовая хроматография. (Труды Первой Всесоюзной Конференции), Изд. АН СССР, М, 108, 237, 1960.
-

УДК 546 (631.641.654)

В. Д. ЭРИСТАВИ, Л. Л. КАШАКАШВИЛИ

### ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРА НА СОРБЦИЮ КАТИОНОВ СКАНДИЯ, ИТТРИЯ И ЛАНТАНА НА АНИОНИТАХ АВ-17, АВ-16 И ЭДЭ-10 В $\text{CO}_3$ -ФОРМЕ

Исследование влияния концентрации раствора на сорбцию катионов скандия, иттрия и лантана на анионитах АВ-17, АВ-16 и ЭДЭ-10 в  $\text{CO}_3$ -форме проводили в динамических условиях путем фильтрации растворов, содержащих изучаемые катионы через сорбционные колонки, заполненные соответствующим анионитом.

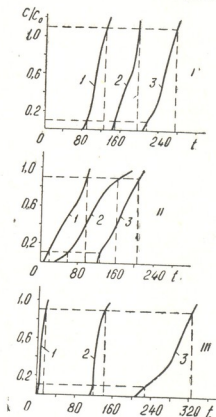


рис. 1. Выходные кривые сорбции  $\text{Sc}^{3+}$  на карбонатных формах анионитов АВ-17 (I), АВ-16 (II) и ЭДЭ-10 (III) при различных концентрациях раствора ( $C_0$ ). I— $C_0=0,5$  мг/мл; II— $C_0=0,2$  мг/мл; III— $C_0=0,1$  мг/мл

Условия опытов следующие: высота слоя сорбента 4,5 см; диаметр колонки 1,6 см; скорость фильтрации 5 мл/мин; pH раствора 2,5; концентрация исследуемого раствора 0,1; 0,2 и 0,5 мг/мл (по соответствующему катиону).



Строились выходные кривые сорбции путем отбора фракций раствора по 20 мл на выходе из колонки и анализа их на содержание изучаемого элемента (см. рис. 1—3).

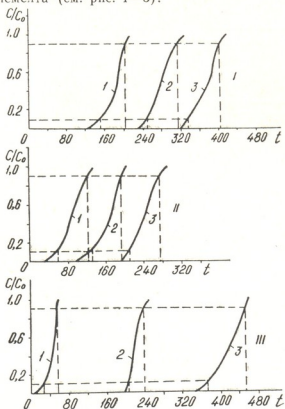


Рис. 2. Выходные кривые сорбции  $La^{3+}$  на карбонатных формах анионитов АВ-17 (I), АВ-16 (II) и ЭДЭ-10 (III) при различных концентрациях раствора  $C_0$ . I— $C_0=0,5$  мг/мл; II— $C_0=0,2$  мг/мл; III— $C_0=0,1$  мг/мл

Ранее [1] при изучении влияния высоты слоя сорбента на сорбцию скандия, иттрия и лантана на анионитах АВ-17, АВ-16 и ЭДЭ-10 в  $CO_3$ -форме, было показано, что стационарный фронт сорбируемого вещества не формируется во всем интервале концентраций, а лишь в области относительно малых  $C/C_0$ , (где  $C$  — концентрация сорбируемого металла во фракции фильтрата;  $C_0$  — концентрация подаваемого в колонку раствора). При  $C/C_0$ , близких к единице, фронты размываются.

Количественной характеристикой размывания служит длина фронта сорбированного вещества. Размывание фронта на выходной кривой можно характеризовать величиной:

$$\lambda_1 = T'' - T' \quad (1)$$

где  $T''$ ,  $T'$  — времена, соответствующие появлению на выходе колонки концентраций  $C_{min}$  и  $(C_0 - C_{min})$  соответственно,  $\lambda_1$  — длина фронта.

$C_{\min}$ —относительная минимальная проскоковая концентрация, определяемая данным методом анализа.

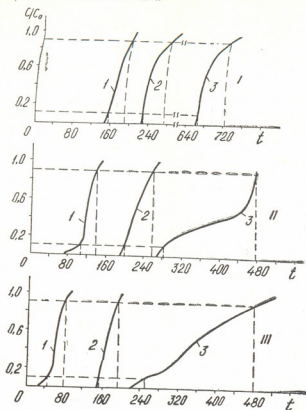


Рис. 3. Выходные кривые сорбции  $Y^{3+}$  на карбонатных формах анионитов АВ-17 (I), АВ-16 (II) и ЭДЭ-10 (III) при различных концентрациях раствора ( $C_0$ ). I— $C_0=0,5$  мг/мл; II— $C_0=0,2$  мг/мл; III— $C_0=0,1$  мг/мл

В таблице I приведены рассчитанные по выходным кривым величины  $\lambda_t$ , причем за величину  $C_{\min}$  условно взято значение  $\frac{C}{C_0} = 0,05$ .

Т а б л и ц а 1  
Размывание фронта выходных кривых сорбции катионов металлов ( $\lambda_t$ ) на карбонатных формах анионитов АВ-17, АВ-16 и ЭДЭ-10 в зависимости от концентрации раствора ( $C_0$ ).

Катиониты металлов	Аниониты								
	АВ-17			АВ-16			ЭДЭ-1		
	Значения $\lambda_t$ при различных концентрациях исследуемых растворов ( $C_0$ , мг/мл)								
	$C=0,1$	$C=0,2$	$C=0,5$	$C=0,1$	$C=0,2$	$C=0,5$	$C=0,1$	$C=0,2$	$C=0,5$
$Sc^{3+}$	60	50	36	100	30	80	84	20	12
$Y^{3+}$	54	40	26	200	40	34	220	40	30
$La^{3+}$	64	60	44	64	60	50	76	30	24



На основе приведенных в [2] данных по теории динамики осадочной сорбции, уравнение выходной кривой можно записать в виде

$$C(l, t) = C_0 e^{-\alpha(1-vt)}, \quad (2)$$

где  $l$  — длина колонки;  $v$  — скорость движения фронта сорбции, равная  $\frac{u}{1+q_0/C_0}$ ;  $\alpha = \frac{\gamma_1}{u} (1 + C_0/q_0)$ ;  $\gamma$  — кинетический коэффициент осадочной сорбции;  $q_0$  — емкость сорбента по сорбируемому металлу;

Записывая уравнение (2) для  $C_0 - C_{min}$  и  $C_{min}$  и поделив полученные выражения, после логарифмирования получаем:

$$\lambda_1 = T'' - T' = \frac{q_0}{\gamma C_0} \ln \left( \frac{C_0}{C_{min}} - 1 \right). \quad (3)$$

Таким образом, длина фронта выходной кривой в стационарном процессе обратно пропорциональна концентрации раствора.

Анализ данных таблицы 1 показывает, что с увеличением концентрации ( $C_0$ ) длина фронта выходной кривой обратно пропорциональна концентрации фильтруемого раствора.

Более сложная зависимость, чем предсказываемая теорией [2], связана с тем, что как было показано ранее [1], стационарный фронт для исследуемых систем не устанавливается во всем интервале концентрации.

### 3. მისიონი, ლ. საზაპაზვილი

ქრომატოგრაფიული ხსნარის კონცენტრაციის გავლენა სკანდინავიის, იტრიუმისა და ლანთანის სორბციის, ანიონების AB-17, AB-16 და ЭДЭ-10-ის კარბონატულ ფორმაზე

#### რეზიუმე

შესწავლილია ქრომატოგრაფიული ხსნარის კონცენტრაციის გავლენა სკანდინავიის, იტრიუმისა და ლანთანის სორბციის ხარისხზე ანიონების AB-17, AB-16 და ЭДЭ-10-ის კარბონატულ ფორმაზე.

კვლევა მიმდინარეობდა დინამიკურ პირობებში (ხსნარის ფილტრაციის სიჩქარე 5 მლ/წთ) ელემენტშემცველი ხსნარის ფილტრაციის საშუალებით სორბციულ სვეტებში, რომლებშიაც მოთავსებული იყო სათანადო ანიონი (სვეტის დიამეტრი 1,6 სმ, სორბენტის ფენის სიმაღლე — 4,5 სმ) და ისაზღვრებოდა სორბციული ელემენტის (C) შემცველობა. ქრომატოგრაფირებული ხსნარის ( $C_0$ ) კონცენტრაცია იცვლებოდა 0,1—0,5 მგ/მლ ზღვრებში.

სორბციის გამოსავალი მრუდების მიხედვით შეისწავლებოდა დამოკიდებულება სორბციის ფრონტის სიგრძესა ( $\lambda_1$ ) და ხსნარის კონცენტრაციას შორის ( $C_0$ ).

დადგენილია, რომ გამოსავალი მრუდის ფრონტის სიგრძე უკუპროპორციულია სახანაო ხსნარის კონცენტრაციისა, რაც ეთანხმება დაღეჭვითი სორბციის დინამიკის თეორიულ მონაცემებს.

ექსპერიმენტული მონაცემებით დავადგინეთ, რომ უფრო რთული დამოკიდებულებები მოცემულ პირობებში დაკავშირებულია იმასთან, რომ გამოკვლეულ სისტემებში სტაციონარული ფრონტი დგება არა კონცენტრაციის ყველა ინტერვალში, არამედ მაშინ, როდესაც  $C/C_0 \ll 1$ -ზე.

EFFECT OF SOLUTION CONCENTRATION ON SORPTION OF  
 SCANDIUM, YTTRIUM AND LANTHANUM ON THE ANIONITES  
 AB-17, AB-16 AND EDE-10 IN THE CO<sub>3</sub> FORM

Summary

Studies were carried out under dynamic conditions by filtering solutions containing the studied cations (the filtering rate was 5 ml/min), through sorption columns filled with the corresponding anionites (the column diameter was 1.6 cm; the height of the sorbent layer was 4.5 cm), the solution fractions were sampled when they left the column (by 10 ml) and analysed to determine the content of the sorbed element (C). The concentration of the filtered solution varied from 0.1 to 0.5 mg/ml.

The curves of sorption yields were constructed and used to analyse the dependence of the sorption front length ( $\lambda_s$ ) on the concentration of the studied solution ( $C_0$ ).

It was established that the length of the yield curve is inversely proportional to the concentration of the filtered solution that was in agreement with the theoretical ideas on dynamics of the sedimentary sorption.

More complicated dependences were related to the fact that for the studied systems, as it was found experimentally, the stationary front was formed not in the whole range of concentrations, but only when  $C/C_0 \ll 1$ .

საზოგადოებრივი — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Эристави В. Д., Кашакашвили Л. Л. Известия АН ГССР, 4, 4, 333 (1978).
2. Эристави В. Д., Голубев В. С., Ольшанова К. М., Мгалоблишвили М. Г., Кекелия Р. А. Труды ГПИ им. В. И. Ленина, № 3 (167), 34 (1974).



## ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 665.4:66.097.7:632.951

Р. Я. КИПИАНИ, Л. Д. МЕЛИКАДЗЕ, З. И. ГУРГЕНИДZE,  
И. Л. ЭДИЛАШВИЛИ, Э. И. СИХАРУЛИДZE.

### ИЗУЧЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРЕПАРАТА КЭИМ (КОНЦЕНТРАТ ЭМУЛЬСИИ ИНГИБИРОВАННОГО МАСЛА) ДЛЯ ЗАЩИТЫ ЦИТРУСОВЫХ НАСАЖДЕНИЙ ОТ ВРЕДИТЕЛЕЙ

Одним из основных средств защиты citrusовых насаждений от вредителей являются эмульсии нефтяных масел. Однако использование их в высоких концентрациях на вегетирующих растениях, для получения максимального эффекта ограничено из-за их фитотоксичности. Причиной фитотоксичности масляных эмульсий являются продукты их фотоокисления. Стойкость масла к фотоокислению зависит от природы составных углеводов и условий окисления. Ароматические и ненасыщенные углеводороды легко окисляются и действуют на растения отрицательно. Стойкими к фотоокислению и менее фитотоксичными являются парафины [1, 2].

При изучении фотохимических свойств масел нами был выявлен ряд веществ (ингибиторов), которые значительно повысили фотохимическую стабильность нефтяных масел. Из выявленных ингибиторов по торможению фотоокисления масел наилучшим оказался N, N, N', N' — тетраметил — 4,4'-диаминодифенилметан (ТМДДМ) [3]. Было изучено влияние этих ингибиторов на фитотоксичность масляных эмульсий. Предварительный отбор оптимальных антифитотоксических ингибиторов проводили на сеянцах помидоров и листьях инжира, окончательный — на citrusовых и яблоневых растениях. Оценка фитотоксичности проводилась по методике, рекомендованной в [4].

Установлено, что ТМДДМ является наиболее эффективным антифитотоксическим веществом, практически исключая фитотоксичность эмульсии при введении его в масло в количестве 1%. Использование указанного ингибитора позволяет повысить безвредную для citrusовых культур концентрацию эмульсий трансформаторного масла более чем в 2 раза.

Испытание показало, что ингибитор не влияет на инсектицидную активность масляных эмульсий.

В дальнейшем для всестороннего изучения препарата КЭИМ опыты проводились в полевых условиях в летнее время (июнь, июль, август) в опорном пункте Института защиты растений в Цвермагала (Махарадзевский район ГССР). Для испытаний концентрированная эмульсия ингибированного масла (КЭИМ) была изготовлена по следующему рецепту [5]:

трансформаторное масло	— 79,2%
ингибитор (ТМДДМ)	— 0,8%
концентрат сульфитно-спиртовой барды	— 2%

ОП-10 или ОП-7 — 0,5%  
 вода — 17,5%



Контролем при этом служил препарат такого же состава, без ингибитора, а эталоном — препарат № 30.

Опыты по выяснению фитотоксичности эмульсий разной концентрации проводились путем обработки как отдельных веток, так и целых мандариновых деревьев. Препараты испытывались самостоятельно и в комбинации с другими пестицидами, применяемыми на citrusовых насаждениях. Результаты испытания приведены в табл.

Таблица 1  
 Фитотоксичность препарат КЭИМ и его комбинированных смесей  
 (биоиндикатор—мандариновые деревья)

№№ шт	Наименование препарата	Концентрация эмульсии по маслу, %	Средний % ожогов поверх- ности листьев (4 повт. по 50 листьев)
1	Препарат КЭИМ	1	0
	"	2	0
	"	3	0
	"	4	0
	"	5	0
2	Препарат без ингибитора	1	0
	"	2	2
	"	3	12
	"	4	28
	"	5	41
3	Препарат № 30	1	0
	"	2	1
	"	3	5
	"	4	17
	"	5	26
4	Комбинированная смесь КЭИМ и фосфамида (0.2%)	1	0
	"	2	0
	"	3	0
	"	4	0
	"	5	0
5	Комбинированная смесь КЭИМ и цинеба (0.5%)	1	0
	"	2	0
	"	3	0
	"	4	3
	"	5	10
6	Комбинированная смесь КЭИМ, фосфамида (0.2%), цинеба (0.5%)	1	0
	"	2	0
	"	3	0
	"	4	2
	"	5	12
7	Комбинированная смесь препа- рата № 30, фосфамида (0.2%) и цинеба (0.5%)	1	0
	"	2	3
	"	3	15
	"	4	25
	"	5	40





цах 1 и 2. Из них видно, что ингибитор ТМДДМ практически исключает фитотоксическое действие трансформаторного масла даже при использовании 5%-ной эмульсии по маслу, тогда как эмульсия без ингибитора и эмульсия препарата № 30 в этой же концентрации вызывают значительные ожоги листьев.

Таблица 2  
Влияние ингибитора на инсектицидную активность препарата КЭИМ против вредителей citrusовых

Наименование препарата	Концентрация эмульсии по маслу, %	Смертность вредителей, %						
		желтая щитовка	коричневая щитовка	запятовидная щитовка	японская папочковидная щитовка	мягкая ложнощитовка	японская восковая ложнощитовка	цитрусовая белокрылка
Препарат КЭИМ	1	66	69	67	58	71	63	81
"	2	85	84	75	73	76	81	90
"	3	91	93	88	87	94	91	99
"	4	99	98	99	99	100	99	100
Препарат без ингибитора	1	60	62	68	60	70	60	82
"	2	83	85	88	74	78	79	91
"	3	94	92	90	89	93	92	98
Препарат №30	1	50	45	52	49	58	51	73
"	2	65	71	68	64	72	67	80
"	3	87	86	82	79	87	84	92
Естественная смертность		16	14	11	10	12	19	8

Совместное испытание препаратов показало, что добавление к эмульсии КЭИМ фосфамида не влияет на фитотоксичность эмульсий. Цинеп несколько усиливает фитотоксичность как ингибированных эмульсий, так и эмульсий без ингибитора и эмульсий препарата № 30. Несмотря на это, ингибитор дает возможность применять в летнее время 3%-ную эмульсию КЭИМ в комбинации с другими препаратами без ущерба для растения.

Опыты также подтвердили (табл. 2), что ингибитор не меняет инсектицидную активность эмульсии трансформаторного масла. А что касается инсектицидной активности эмульсии препарата № 30 в отношении различных вредителей citrusовых, то она несколько ниже, чем у эмульсии трансформаторного масла как с ингибитором, так и без него, что согласуется с данными других авторов [6].

Так как ингибитор ТМДДМ впервые использовался в системе химической защиты растений, необходимо было провести токсикологическое исследование этого препарата в отношении теплокровных животных. Это было сделано Институтом фармакохимии им. И. Г. Куталадзе АН ГССР в соответствии с Методическими указаниями по гигиенической оценке новых пестицидов [7]. В результате установлено, что ТМДДМ является малотоксичным соединением ( $СД_{50} > 3000$  мг/кг) со слабовыраженными кумулятивными свойствами ( $K_{кум} > 5$ ). Продукты же фотохимических превращений ингибитора оказались в 1,5 раза менее токсичными.

Учитывая вышеизложенное, ВНИГИНТОКС Министерства здравоохранения СССР дал разрешение на применение препарата КЭИМ в борьбе с вредителями citrusовых культур.

Препарат КЭИМ был испытан в производственных условиях в системе химической борьбы с вредителями и болезнями citrusовых насаждений. Испытания проводились в трех различных местах: в Ната-

небском экспериментальном цитрусовом хозяйстве (1971 г.), в Махинджаурском совхозе (1972 г.) и в цитрусовом совхозе им. Ильича Гульришского района (1972 г.). В каждом совхозе для опытов было выделено по два равноценных участка мандариновых насаждений площадью в 2 га каждый — один опытный, а другой — эталонный.

Схема лечения  
на опытных и эталонных участках

Лечение	Опытный вариант	Эталон
I	Эмульсия КЭИМ —3% цинеб —0,5% БИ—58 —0,2% или карбофос —0,3%	Эмульсия трансформаторного масла —2% или препарат № 30 —2% цинеб —0,5% БИ—58 —0,2% или карбофос —0,3%
II	Эмульсия КЭИМ —2,5% цинеб —0,5% БИ—58 —0,2% или карбофос —0,3%	цинеб —0,5% БИ—58 —0,2% или карбофос —0,3%
Последняя	Эмульсия КЭИМ —3% цинеб —0,5% БИ—58 —0,2% или карбофос —0,3%	Эмульсия трансформаторного масла —1% или препарат. № 30 —2% цинеб —0,5% БИ—58 —0,2% или карбофос —0,3%

На эталонных участках в течение вегетационного периода согласно инструкции проводились 4—5 обработок, из которых первая и послед-

Таблица 3  
Техническая эффективность системы химической борьбы с применением  
препарата КЭИМ (1972 г., Махинджаури)

Вариант	Смертность вредителей в % после каждого лечения														
	I лечение					II лечение					Последнее лечение				
	желтая ши- товка	коричневая щитовка	заячьиовид- ная щитовка	мягкая лож- нощитовка	белокрылка	желтая ши- товка	коричневая щитовка	заячьиовид- ная щитовка	мягкая лож- нощитовка	белокрылка	желтая ши- товка	коричневая щитовка	заячьиовид- ная щитовка	мягкая лож- нощитовка	белокрылка
Опытный с применением препарата КЭИМ	99	98	97	99	99	98	97	98	99	98	100	99	98	98	99
Эталонный по инструкции	89	85	82	85	86	83	87	85	90	78	90	87	87	90	83

няя проводилась смесями фунгицида и инсектицида в комбинации с эмульсиями трансформаторного масла или препарата № 30 (1—2%). На опытных участках при первой, второй и последней обработках в комбинированных смесях с фунгицидом и инсектицидом использовалась эмульсия препарата КЭИМ (2,5—3%). Остальные обработки эталонных и опытных участков проводились согласно Инструкции. Выше приводится схема лечений на опытных и эталонных участках.

На опытных и эталонных участках проводилось систематическое наблюдение за состоянием растений (цветение, рост побегов, ожоги,



Эффективность системы химической борьбы с вредителями и болезнями цитрусовых насаждений с применением препарата КЭММ

Место проведения опыта	Наименование вариантов	Урожай ц/га	Выход товарных сортов ц/га		Выход товарных сортов стандартные					Прироста урожаев, ц/га	Прироста урожаев, %
			стандартные	нестандартные	стандартные				нестандартные		
					I-II сорт	III сорт	IV сорт	V сорт			
Нацисское экспериментальное цитрусовое хозяйство (1971 г.)	эталонный	89,5	86,8	2,7	12	35	43	7	3	30,9	34,5
	опытный	120,4	119,2	1,2	25	50	22	2	1		
Мачицджурской цитрусовой совхоз Аджарской АССР (1972 г.)	эталонный	137	127,4	9,6	12	25	41	15	7	37	27
	опытный	174	170,6	3,4	21	36	34	7	2		
Цитрусовый совхоз им. Ильича Гулришского р-на Абхазской АССР (1972 г.)	эталонный	271	249,3	21,7	9	26	41	16	8	24	9
	опытный	295	199	5	19	42	28	9	2		
Средние показатели эффективности по районам	эталонный	165,8	154,5	11,3	11	28,7	41,7	12,7	6	30,7	23,5
	опытный	196,5	193,3	3,2	21,7	42,7	28	6	1,7		



опадение листьев и плодов), за проявлением болезней и за **смертью** вредителей.

На опытных и эталонных участках вегетация растений интенсивно, ожогов и повреждений листьев не наблюдалось. Не наблюдалось также разницы в опадении листьев и плодов на опытных и эталонных участках. Между опытными и эталонными участками существенной разницы в проявлении болезней не отмечалось. Заметной была разница между опытными и эталонными участками в пораженности чернью — на опытных незначительная пораженность, а на эталонных — сильная. Смертность же вредителей (таблица 3) на опытных участках составляла 97—100%, а на эталонных — 82—90%. С целью установления влияния препарата КЭИМ на количество и качество плодов с опытных и эталонных участков был собран урожай и проведена их сортировка. В среднем за 1971—1972 годы было собрано около 240 т мандариновых плодов. Плоды с опытных участков выделялись как величиной, так и чистотой. Кроме того, урожай на опытных участках оказался на 20—25% больше, чем на эталонных (табл. 4).

Таким образом, проведенная работа показала, что использование высокопроцентных эмульсий препарата КЭИМ в цитрусовых хозяйствах является весьма перспективным.

На основании вышеизложенного материала Государственная комиссия по химическим средствам борьбы с вредителями, болезнями растений и сорняками при МСХ СССР рекомендовала применение препарата КЭИМ для обработки цитрусовых культур [9].

В 1977 году препарат «КЭИМ» был внедрен в производство и применен на плантациях Махвилаурского цитрусового совхоза и колхоза Меджинискали Аджарской АССР.

Научно-исследовательский Институт защиты растений МСХ ГССР  
Институт физической и органической химии им. П. Г. Меликишвили АН ГССР

Получено 6.VI.1977

რ. შიშინანი, ლ. მელიქაძე, ზ. ბურბანიძე, ი. ედილაშვილი, ე. სიხარულიძე

პრეპარატი „კეიმ“-ის (ინჰიბირაბული ზეთის ემულსიის კონცენტრატი) ეფექტურობა ციტრუსოვანთა მავნებლების წინააღმდეგ ბრძოლის საქმეში

რ ე ზ ი უ მ ე

ციტრუსოვანთა მავნებლების წინააღმდეგ ბრძოლის საქმეში პრეპარატი „კეიმ“-ის გამოყენების პერსპექტიულობის გამორკვევასთან დაკავშირებით ჩატარებულა მისი დეტალური შესწავლა საველე და სამეურნეო პირობებში. დადგენილია, რომ პრეპარატის გამოყენება 5% ემულსიის სახით, როგორც დამოუკიდებლად, ასევე ფუნგიციდებთან და ინსექტიციდებთან კომბინირებულ ნარევეებში, არ იწვევს მცენარის ფიტოტოქსიკურ დაზიანებას.

პრეპარატი „კეიმ“-ი ხასიათდება მაღალი ინსექტიციდური და სამეურნეო ეფექტურობით. მისი გამოყენების შედეგად ძირითად მავნებელთა სიკვდილიანობამ საველე პირობებში მიაღწია 97—100%, შესამჩნევად გაუმჯობესდა ნაყოფის ხარისხი, მოსავლიანობა კი საშუალოდ ჰექტარზე გაიზარდა 20—25%-ით.

STUDIES OF THE EFFICIENCY OF THE PREPARATION CEIO  
(CONCENTRATE OF EMULSION OF INHIBITED OIL) TO PROTECT  
CITRUS PLANTS FROM PESTS

Summary

Because of potentialities of application of mineral-oil preparation CEIO to protect citrus plants from pests the preparation has been thoroughly studied in the field and economic conditions.

Tests have shown that the preparation CEIO does not cause any phytotoxic damage to citrus plants even when it is used in the form of 5% emulsions and in combined mixtures with fungicides and insecticides.

The preparation CEIO is characterized by high insecticide activity with respect to the main species of citrus plant pests. In the conditions of an economy when the above-mentioned preparation was applied, mortality of pests on the experimental areas reached 97—100% while on the standard areas (treated according to the „instruction“) it was 82—90%.

Economic efficiency of the preparation CEIO involved into the system of pest control and diseases of citrus plants was felt in the higher quality of tangerines and an increase of yield in an average by 30 centners per 1 ha (20—25%).

შეჯამება — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Tucker R. P. Ind. Eng. Chem., **28**, 458, (1936).
2. Крайтер А. Н. Вестник защиты растений, № 3, 54 (1940).
3. Меликадзе Л. Д., Эдилашвили И. Л., Гургенидзе З. И., Кипиани Р. Я. Сообщ. АН ГССР. **50**, 351 (1968).
4. Гар К. А. Методы испытания токсичности и эффективности инсектицидов. Изд. с/х литературы, М., 1963, стр. 288.
5. Кипиани Р. Я. Труды Института защиты растений Груз. ССР, **23**, 130 (1967).
6. Гегенава Г. В. Автореферат докт. диссертации, Тбилиси, 1966.
7. Методические указания по гигиенической оценке новых пестицидов, ВНИИГИНТОКС, Киев, 1969.
8. Инструкция по борьбе с вредителями и болезнями цитрусовых культур, Тбилиси, 1969.
9. Дополнения к «Списку химических и биологических средств борьбы с вредителями, болезнями растений и сорняками для применения в сельском хозяйстве на 1978 г.» Ж. Защита растений, 6, 1978.

УДК 66.048.3

В. А. КАМИНСКИЙ, Н. А. ГИОРГАДЗЕ

### ПОПЕРЕЧНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ В МОДЕЛИ НАСАДОЧНОЙ КОЛОННЫ

В предыдущей работе [1] нами было показано, что эффективность насадочной колонны и протекающие в ней физические процессы могут быть описаны при помощи цилиндрической модели с радиусом  $R$ , равным средней длине диффузионного пути в газовой фазе. В такую модель поступают потоки жидкости и газа, усредненные по всей колонне, а профили скоростей сохраняются такими же, как в реальном элементе насадки. При этом профиль скоростей газа имеет вид, характерный для начального участка каналов, т. е. подразделяется на кольцевую область, где распределение является пуазейлевским, и центральную, где скорость постоянна. Радиус центральной области  $r_0$  является функцией  $Re$ , определенного по отношению к средней скорости газа [2].

На основании этой модели представляется возможным рассмотреть весьма важный для понимания работы колонн вопрос о поперечном распределении концентраций в отдельном разделительном канале. Распределение концентраций разделяемых компонентов в модели описывается при помощи уравнений диффузии

$$r V_z \frac{\partial y}{\partial z} - D_r \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial y}{\partial r} \right) = 0 \quad (1)$$

$$L_z \frac{\partial x}{\partial z} - D_n \frac{\partial^2 x}{\partial n^2} = 0, \quad (2)$$

которые в случае безотборного режима так же, как и в работе Куна [3] можно свести к обыкновенным дифференциальным уравнениям, описывающим поперечное распределение концентраций. Для кольцевой области газового потока

$$\frac{d}{dr} \left( r \frac{dy}{dr} \right) - (c_1 r^3 + c_2 r) y = 0 \quad (3)$$

для центральной области

$$\frac{d}{dr} \left( r \frac{dy}{dr} \right) - c_3 r y = 0 \quad (4)$$

для жидкости

$$\frac{d^2 x}{dn^2} - (c_4 n^2 + c_5 n) x = 0. \quad (5)$$

Коэффициенты  $c_1 - c_5$ , отражающие гидродинамическую картину

и зависящие от поперечного распределения скоростей газа жидкости  $L_z(n)$ , имеют вид:

$$\begin{aligned} c_1 &= -\frac{\varepsilon}{hD_r} \frac{2q_k}{\pi(R^2-r_0^2)^2}; & c_2 &= -R^2c_1 \\ c_3 &= \frac{\varepsilon}{hD_r} V_{ц}; & c_4 &= \frac{\varepsilon}{hD_{ж}} \left( \frac{3\Gamma}{2m^2} + \frac{3}{4} \frac{\tau_0}{\mu_{ж}m} \right), \\ c_5 &= -\frac{\varepsilon}{hD_{ж}} \left( \frac{3\Gamma}{m^2} + \frac{1}{2} \frac{\tau_0}{m} \right) \end{aligned} \quad (6)$$

где  $\varepsilon$  — коэффициент обогащения,  $h$  — высота ступени (ВЭТТ),

$q_k$  — расход пара в кольцевой области канала,

$V_{ц}$  — скорость пара в центральной области,

$\Gamma$  — расход жидкости на единицу периметра,  $m$  — толщина пленки жидкости,  $\tau_0$  — напряжение трения на границе раздела фаз.

Решая эти уравнения с граничными условиями

$$\text{при } r=0 \quad y=y_c; \quad \frac{\partial y}{\partial r} = 0$$

$$\text{при } n=0 \quad x=x_c; \quad \frac{\partial x}{\partial n} = 0$$

и ограничиваясь вторым приближением, получим: для центральной области

$$y_{ц} = y_c \left( 1 + \frac{c_3}{4} r^2 \right) \quad (7)$$

для кольцевой области

$$\begin{aligned} y_k &= y_c \left[ 1 + \frac{c_3}{4} r_0^2 + \frac{c_3}{2} r_0^2 \ln \frac{r}{r_0} + \frac{c_1}{16} (r^4 - r_0^4) + \right. \\ &\left. + \frac{c_2}{4} (r^2 - r_0^2) - \left( \frac{c_1 r_0^4}{4} + \frac{c_2 r_0^2}{2} \right) \ln \frac{r}{r_0} \right] \end{aligned} \quad (8)$$

для жидкости

$$x = x_c \left( 1 + \frac{c_4}{12} n^4 + \frac{c_5}{6} n^2 \right). \quad (9)$$

Выражения (7) и (9) содержат неизвестные краевые концентрации  $x_c$  у стенки канала и  $y_c$  у его центра симметрии, связанные на границе раздела фаз при  $r=R$  и  $n=m$  соотношением

$$y_R = \alpha x_m \quad (\alpha = 1 + \varepsilon). \quad (10)$$

Кроме того, они содержат в качестве параметра величину  $h$ , входящую в коэффициент  $c_1 - c_5$ .

Построение профиля концентраций по формулам (7) — (9) возможно лишь после определения  $h$ , для чего кроме соотношения (10) используется еще материальный баланс, который в случае безотбор-

ного режима сводится к равенству средних концентраций в жидкости и газе.

$$\bar{x} = \bar{y}. \quad (11)$$

Следует отметить, что рассмотрение области малых концентраций, при которых справедливо соотношение (10) и безотборного режима работы, существенно упрощая вычисления, в то же время не влияет на получаемую величину  $h$ , поскольку ВЭТТ не зависит ни от концентрации, ни от величины отбора (при величинах отбора, не нарушающих гидродинамику процесса). Для величины  $h$ , используя уравнения (7) — (9) и условия (10) и (11), можно получить

$$h = \frac{1}{6} \frac{q_k}{\pi D_r} \left(1 - \frac{r_0^2}{R^2}\right) + \frac{1}{4} \frac{q_u}{\pi D_r} \left(1 - \frac{1}{2} \frac{r_0^2}{R^2}\right) + \frac{11}{40} \frac{\Gamma m}{D_j}. \quad (12)$$

Для вычисления профиля следует подставить величину  $h$  в выражения для коэффициентов  $c_1 - c_5$ , затем произвольно задать концентрацию  $y_c$  в центре разделительного канала, использовать в области  $0 \leq r \leq r_0$  выражение (7), а в области  $r_0 \leq r \leq R$  выражение (8). Далее, согласно соотношению (10), можно определить концентрацию жидкости на границе раздела фаз —  $x_m$  и  $x_c$  из выражения (9), записанного для полной толщины пленки жидкости

$$x_m = x_c \left(1 + \frac{c_4}{12} m^4 + \frac{c_5}{6} m^2\right). \quad (13)$$

После этого определение профиля концентрации в жидкой фазе возможно по уравнению (9).

На рисунке представлено поперечное распределение концентраций в жидкости и газе при малой и большой нагрузке в колонне. Вычисления сделаны для насадки из отрезков цилиндрической спирали размером  $3 \times 3$  мм. Из приведенного рисунка следует интересный вывод о том, что поперечный перепад концентраций в газе может существенно превосходить величину скачка концентраций на границе раздела фаз, что является необходимым условием соблюдения материального баланса в случае безотборного режима, при котором справедливы как условие (11), так и сами уравнения (3) — (5). Тем не менее, возможность существования такого вида профиля в литературе до сих пор не рассматривалась.

При наличии отбора, с его увеличением средняя концентрация в газовой фазе приближается к равновесной по отношению к средней концентрации в жидкости, что будет существенно влиять на вид профиля, уменьшая поперечный перепад концентраций в газовой фазе. Однако при наличии отбора уравнения (1) и (2) не приводятся к обыкновенным дифференциальным уравнениям, что исключает аналитическое рассмотрение задачи.

Следует отметить, что вид профиля оказывается практически нечувствительным к изменению коэффициента диффузии. Это связано с тем, что в выражении (12) преобладающими являются первые два члена (обусловленные процессами, протекающими в газовой фазе), а в коэффициенты  $c_1 - c_3$  величина  $D_r$  входит в виде произведения  $hD_r$ .

Из проведенного рассмотрения физической сущности процесса дистилляции следует вывод о том, что величина удельной поверхности контакта фаз не оказывает непосредственного влияния ни на вид



профиля концентраций, ни на эффективность колонны (величину ВЭТТ). Так, в отдельном разделительном канале за счет придания его контуру волнообразного вида можно существенно увеличить поверхность контакта, однако при этом параметры, определяющие эффективность и вид профиля (такие как средняя длина диффузионного пути и условия равновесия на границе раздела фаз), не изменяются.

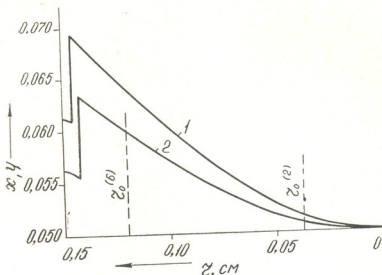


Рис. 1. 1—плотность орошения в колонне 2 мл/см<sup>2</sup>мин; 2—плотность орошения в колонне 6 мл/см<sup>2</sup>мин

Если же поверхность контакта менять за счет изменения размеров элемента насадки, то при равномерном заполнении объема колонны это приводит к изменению длины диффузионного пути в газовой фазе, что и является определяющим.

Вместе с тем известно, что при неравномерном заполнении колонны даже высокая удельная поверхность контакта не приводит к хорошей эффективности. Характерным является также пример безнасадочной цилиндрической колонки, эффективность которой с ростом диаметра ухудшается, несмотря на увеличение поверхности контакта.

Таким образом, мнение [4], что поверхность контакта определяет эффективность дистилляционной колонны, — является ошибочным, а основное назначение насадки заключается в создании не максимальной поверхности, а близости контакта между газом и жидкостью, понимая под этим достижение минимальной величины диффузионного пути как в газовой, так и в жидкой фазах.

Институт стабильных изотопов  
г. Тбилиси.

Получено 23.V.1977

З. კახიანი, Б. გომრამი

კონსტრუქციის განვიც განაწილება სოფლის მეურნეობის სფეროს მომსახურების მიზნით

რეზიუმე

განხილულია კონვექტიური დიფუზიის პროცესი სკობურიანი სვეტის ცილინდრულ მოდელში, რომლის რადიუსი გაზურ ფაზაში საშუალო დიფუზიური



გაზის სიგრძის ტოლია, სადაც აწველიან სითხისა და გაზის ნაკადებს, გავსებულია ბულებს სკობურის მთელი რაოდენობის მიხედვით.

მიღებულია თეთს-ის სიდიდის თხევად და გაზურ ფაზებში კონცენტრაციის განივი განაწილების ანალიზური გამოსახულებანი. ნაჩვენებია, რომ ამოურჩევად რეჟიმში კონცენტრაციის განივმა სხვაობამ გაზში შეიძლება საგრძნობლად გადააჭარბოს კონცენტრაციის ნახტომს ფაზათა გაყოფის საზღვარზე. კონცენტრაციის პროფილი არ იცვლება დიფუზიური კოეფიციენტის ვარიირებისას, იგი მეტად მგრძნობიარეა ნაკადის ცვლილების მიმართ და ძირითადად განისაზღვრება მატერიალური ბალანსით, ე. ი. გაზსა და სითხეში საშუალო კონცენტრაციების კავშირით.

ნაჩვენებია, რომ ფაზათა კონტაქტის ზედაპირი არ მოქმედებს არც სვეტის ეფექტურობაზე, არც პროფილის სახეზე, ხოლო სკობურის ძირითადი დანიშნულებაა არა მაქსიმალური ზედაპირის შექმნა, არამედ გაზსა და სითხეს შორის კონტაქტის სიახლოვე, ე. ი. გაზურ ფაზაში საშუალო დიფუზიური გაზის სიდიდის მინიმუმის მიღწევა.

V. A. KAMINSKI, N. A. GIORGADZE

TRANSVERSE DISTRIBUTION OF CONCENTRATIONS IN A MODEL OF PACKED COLUMN

Summary

The process of convective diffusion has been considered in a cylindrical model of a packed column with the radius equal to the mean length of the diffusion path in the gaseous phase into which flows of liquid and gas, averaged over the whole packing, come.

Analytical expressions for the transverse distribution of concentrations in liquid and gaseous phases and for the value of HETP were obtained. It is shown that in an unselected regime the transverse drop of concentrations can appreciably exceed the value of the jump of concentrations on the interphase. The concentration profile does not change at the diffusion coefficient variation, it is more sensitive to flow changes and is determined, in the main, by the material balance, i. e. by the ratio between average concentrations in gas and liquid.

It is shown that the surface of phase contact does not influence either the column efficiency or the profile shape and the main purpose of packing is not creation of the maximum surface, but creation of a close contact between gas and liquid, i. e. achieving of the minimum value of the mean diffusion path in the gaseous phase.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Каминский В. А., Гиоргадзе Н. А., Isotopenpraxis, 9, № 1, I, (1973).
2. Каминский В. А., Гиоргадзе Н. А., Вартапетян Р. Ш. Сооб. АН ГССР, 62, № 1, 85, (1971).
3. Kuhn W., Helv. Chim. Acta, 25, 252 (1942).
4. Плановский А. Н., Рамм В. М., Каган С. З. Процессы и аппараты химической технологии, изд. Химия, М., 1967.

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541

Г. В. МАПСУРАДЗЕ, В. Г. ГВАХАРИЯ, Е. В. КОБАЛАДЗЕ

### ПОЛУЧЕНИЕ ЦЕОЛИТА ТИПА А, МОДИФИЦИРОВАННОГО КАТИОНАМИ ЛАНТАНА

Известно, что общепринятый способ получения различных катионных форм цеолитов, заключающийся в действии раствора соответствующей соли на исходный образец, не позволяет получить ионообменные формы типа А с высокогидрофильными катионами [1]. Причиной этого, по-видимому, должна являться сильно развитая в водной среде гидратная оболочка, не позволяющая катионам проникать в узкие входные окна каркаса. В данном случае, для осуществления ионного обмена, очевидно, нужно применить источник энергии, разрушающий гидратные оболочки катионов и тем самым облегчающий их вхождение в узкие поры цеолита. По литературным данным применение энергии ультразвука содействует ионному обмену: например, по данным работы [2] ультразвук в 10 раз увеличивает скорость замещения различных катионов в цеолитах типа Х и У.

В настоящем сообщении описано получение лантановой формы цеолита типа А, основанное на использовании энергии ультразвука. Оказалось, что этот способ разрешает быстро и простым путем получить соответствующие формы. Для опытов использовались исходный цеолит — NaA (II-988) Горьковского опытного завода ВНИИНП и раствор азотнокислого лантана. Смесь исходного цеолита и раствора была подвергнута воздействию ультразвука различной частоты (23 и 800 кгц). Обработка проводилась при комнатной температуре в течение 10 минут. Затем смесь фильтровалась и промывалась, как обычно, до исчезновения в фильтрате ионов использованной соли. Химический анализ показал наличие  $La^{+3}$  в полученных образцах, что свидетельствует о произошедшем ионном обмене. Для контроля состояния кристаллической структуры были сняты диффрактограммы и ИК-спектры цеолитов с обменными катионами. Как и ожидалось, после ионного обмена кристаллическая структура цеолита осталась в полной сохранности. В таблице приведены данные анализа образцов, полученных в результате од-

Таблица 1

Зависимость степени ионного обмена в цеолитах от частоты ультразвука

Условия ионного обмена	Содержание в образцах $Me_2O_3$ , %	Степень замещения ионов Na на ионы Me
Ультразвук, 10мин, 23кгц	1,2	4,9
Ультразвук, 10мин, 800кгц	1,7	6,0

нократного обмена при воздействии ультразвука двух различных частот.

К сожалению, из-за отсутствия возможности варьировать частоту

ультразвука, мы не смогли установить корреляцию между степенью ионного обмена и энергией воздействующего на раствор ультразвука.

Интересно отметить тот факт, что для осуществления ионного обмена достаточно подвергнуть воздействию ультразвука только лишь раствор соли с ионообменным катионом и после обработать цеолит.

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

Поступило 27.XII.1977

ბ. მაისურაძე, ვ. გვახარია, ე. კობალაძე

ლანთანის ფორმის A ტიპის ცეოლითების მიღება

რეზიუმე

მიღებულია A ტიპის ცეოლითის ლანთანჩანაცვლებული ფორმები სხვადასხვა სიხშირის (23 და 800 კგკ) ულტრაბგერის მოქმედებით ნარევეზე — ცეოლითი, მარილის ხსნარი. იონმიმოცვლა არ ცვლის ცეოლითების კრისტალურ სტრუქტურას. ანალიზმა გვიჩვენა, რომ ჩანაცვლების ხარისხის ზრდა დამოკიდებულია ულტრაბგერის სიხშირეზე.

აღმოჩნდა, რომ იონმიმოცვლისათვის საკმარისია მხოლოდ მარილის ხსნარზე ვიმოქმედოთ ულტრაბგერით.

G. V. MAISURADZE, V. G. GVAKHARIA, E. V. KOBALADZE

## METHOD FOR OBTAINING OF TYPE A ZEOLITES WITH LANTANS CATIONS

### Summary

Lantan forms of Type A zeolite were obtained with the use of supersonic energy. A mixture of the original zeolite and solution was subjected to the action of supersonic of different frequency (23 and 800 kc). After ion exchange the crystal structure of the zeolite remained the same and analysis of the obtained samples showed that the degree of ions substituted for Me ions increased with an increase of supersonic frequency.

It is of interest to note that to have ion exchange it suffices to subject only salt solution with ion exchange cation to the action of supersonic.

### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Hersh C. K. Molecular sieves, 117, Reinhold Publ. Corp., 1961.
2. Егизаров Ю. Г., Устиловская Э. Я. и др. Изв. АН ГССР, сер. хим. № 1, 10, 1975.



УДК 661.719:549.67:541.128

Х. И. АРЕШИДЗЕ, М. К. ГАДЖИЕВ, Н. М. НЕБНЕРИДЗЕ

### НАХОЖДЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ Н-ПРОПАНТИОЛА ИЗ ДИ-Н-ПРОПИЛСУЛЬФИДА В ПРИСУТСТВИИ ЦЕОЛИТОВ $\text{CuNaY}$ и $\text{MgNaY}$

О возможности целенаправленного получения н-пропантиола из ди-н-пропилсульфида в присутствии цеолитов и их модифицированных форм отмечалось нами в работах [1, 2].

На основе экспериментальных данных [1, 2] установлено, что наиболее перспективными катализаторами являются цеолиты  $\text{CuNaY}$  и  $\text{MgNaY}$ , полученные ионообменным методом однократной обработкой цеолита  $\text{NaY}$  0,2н. раствором соответствующих солей. В данной работе изучены влияния кратности обработки цеолита  $\text{NaY}$ , объемной скорости пропускания исходного сырья и температуры реакции на выход н-пропантиола из ди-н-пропилсульфида.

Условия проведения экспериментов и методы анализа катализатора описаны в предыдущих работах [1, 2].

Таблица 1

Результаты превращения ди-н-пропилсульфида на модифицированных формах цеолита  $\text{NaY}$  при постоянной объемной скорости  $0.3 \text{ час}^{-1}$  подачи исходного вещества

%	Катализаторы	Степень замещения, %	Температура опыта, °C	Конверсия т-н-э упр. вес. %	Количество катализатора, г	Содержание, вес %		Выход меркаптана вес. % от теор.	Выход газа, без $\text{H}_2\text{S}$ , мл	Выход $\text{H}_2\text{S}$ , г	Остаток на кат-ре и поте-ри, г
						R-SH	R-S-R				
1	$\text{MgNaY-(2)}$	21,55	200	36,61	6,52	18,54	81,46	22,21	210	—	1,46
2			250	52,92	5,96	33,81	66,19	35,74	480	0,21	1,31
3			300	81,54	4,28	61,92	38,08	49,25	920	0,52	1,85
1	$\text{MgNaY-(3)}$	25,44	200	40,63	6,03	17,52	82,48	19,64	320	—	1,75
2			250	55,33	5,36	30,18	69,82	30,03	550	0,35	1,64
3			300	76,06	4,03	50,25	49,75	37,63	990	0,68	1,81
1	$\text{CuNaY-(2)}$	22,81	200	40,95	6,40	22,70	77,30	26,85	320	—	1,34
2			250	79,47	3,40	49,41	50,59	31,11	940	0,46	2,75
3			300	95,79	0,80	55,82	44,18	8,33	1800	1,30	2,90

В таблице приведены результаты опытов в присутствии катализаторов  $\text{CuNaY-(2)}$ ,  $\text{MgNaY-(2)}$  и  $\text{MgNaY-(3)}$  (2,3-кратность об-

обработки цеолита NaY соответствующими солями) в интервале температур 200—300°C и постоянной объемной скорости подачи исходного вещества 0,3 час<sup>-1</sup>.

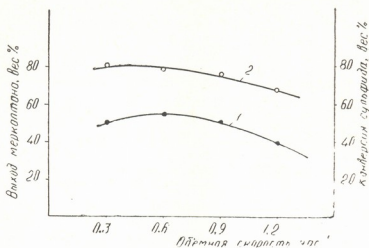


Рис. 1. Зависимость выхода меркаптана 1 и конверсии сульфида 2 от объемной скорости подачи исходного вещества

Согласно табличным данным, увеличение степени замещения NaY катионами  $\text{Cu}^{++}$  до 22,81% при двукратной и  $\text{Mg}^{++}$  до 25,44% при

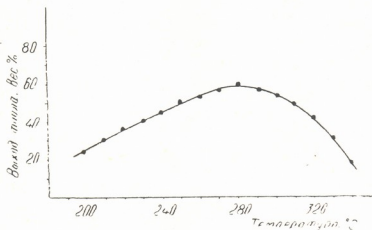



Рис. 2. Зависимость выхода тиола от температуры опыта

трехкратной обработке не дали заметного увеличения выхода пропан-тиола по сравнению с  $\text{CuNaY}$  и  $\text{MgNaY}$ -(2). С участием последнего при указанных в таблице условиях получен наибольший выход целевого продукта — 49,25%, конверсия сульфида составила при этом 80,54 вес. %.

Поэтому дальнейшие опыты для изучения влияния объемной скорости и температуры на выход н-пропан-тиола были проведены в присутствии катализатора  $\text{MgNaY}$ -(2).

На рис. 1 показана зависимость выхода целевого продукта и кон-

версии сульфида от объемной скорости в интервале 0,3—1,2 час<sup>-1</sup> при постоянной температуре 300°C. Как показывает кривая, наиболее приемлемой объемной скоростью при вышеуказанных условиях является 0,6 час<sup>-1</sup>. Выход меркаптана при этом составил 54,42 вес.%, от теоретического, конверсия сульфида — 77,68 вес.%.  


При постоянной объемной скорости 0,6 час<sup>-1</sup> на катализаторе MgNaY-(2) было исследовано влияние температуры в промежутке 200—340°C на выход целевого продукта.

Максимальный выход n-пропантиола — 58,5 вес.% получен при температуре 280°C (рис. 2). Результаты опытов показали, что соизмеримо высокие выходы n-пропантиола наблюдаются при температурах 250—300°C и объемной скорости 0,6 час<sup>-1</sup>.

Однако, при повышении температуры в этом интервале происходит увеличение выхода сероводорода от 0,1 до 0,5 г, что указывает на ход реакции исходного тиоэфира в нежелательном направлении. За оптимальную температуру реакции нами приняты 250°C. При этой температуре и объемной скорости 0,6 час<sup>-1</sup> осуществлена рециркуляция непрореагировавшего сульфида, и суммарный выход тиола составил 70 вес.% от теоретического.

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

Поступило 30.XII.1977

პრ. არაშვიძე, მ. გაჯიევი, ნ. ნებერიძე

დი-ნ-პროპილსულფიდის ნ-პროპანთიოლში გარდაქმნის ოპტიმალური პირობების დადგენა CuNaY და MgNaY ცეოლითების თანაობისას

რ ე ზ ი მ ე

ნ-პროპანთიოლის გამოსავლიანობის გაზრდის მიზნით შესწავლილია დი-ნ-პროპილსულფიდის გარდაქმნა CuNaY-(2), MgNaY-(2) და MgNaY-(3) ცეოლითების მონაწილეობით გამტარ სისტემაში.

დადგენილია რეაქციის ოპტიმალური პირობები: ტემპერატურა 250°, მოცულობითი სიჩქარე — 0,6 სთ<sup>-1</sup>, ცეოლითის დამუშავების ჯერადობა.

ამ პირობებში MgNaY-(2) ცეოლითის მონაწილეობით მიღებულია სა-მიზნო პროდუქტის 70 წონ. %.

KH. I. ARESHIDZE, M. K. GADZHIEV, N. M. NEBERIDZE

## DETERMINATION OF OPTIMUM CONDITIONS FOR n-PROPANTHIOL FROM di-n-PROPYL SULPHIDE IN THE PRESENCE OF ZEOLITES CuNaY AND MgNaY

### Summary

Catalytic splitting of di-n-propyl sulphide on zeolites CuNaY-(2), MgNaY-(2) and MgNaY-(3) was carried out.

The dependence of the yield of n-propanthiol on temperature, rate of the original raw material supply and multiplicity of zeolite NaY processing by the corresponding salt were studied.

At the temperature of 250°C and the rate of volume flow 0.6 hour<sup>-1</sup> on the zeolite MgNaY-(2) the total yield of thiol was 70wt% of the theoretical one.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Арешидзе Х. И., Гаджиев М. К., Небиеридзе Н. М. Нефтехимия, **16**, № 3, 476, (1976)
  2. Арешидзе Х. И., Гаджиев М. К., Небиеридзе Н. М. Сообщ. АН СССР, **84**, № 3, 605, (1976).
-





УДК 621.357.7

Р. И. АГЛАДЗЕ, И. Г. ШАВОШВИЛИ, М. И. КУРАШВИЛИ

## О ВЛИЯНИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МАРГАНЦА

В связи с появлением новых областей применения марганцевых гальванопокрытий повысились требования к качеству марганцевых покрытий. С целью улучшения качества покрытий в гальванотехнике широко изучаются проблемы электроосаждения металлов в присутствии органических добавок. Применение органических добавок в процессе марганцевания имеет сравнительно небольшую историю. В работе [1] показано, что органические вещества гелиантин, алюминон, сульфаниламид, сульфадимезин и др. эффективно влияют на процесс марганцевания, повышая выход по току марганца и способствуя получению блестящих и ровных марганцевых отложений. Проведенные далее работы в направлении расширения ассортимента положительно влияющих органических веществ, показали, что к числу добавок, эффективно влияющих на марганцевание, относятся органические вещества, содержащие азо- и сульфамидную группу [2]. В этой работе сделана первая попытка объяснения положительного влияния органических добавок указанных классов на процесс марганцевания.

Целью настоящей работы является исследование последствий применения органических добавок при электроосаждении марганца, в частности, их влияния на содержание селена в марганцевых гальванопокрытиях, а также дальнейшее изучение механизма действия органических добавок, содержащих азо- и сульфамидную группу, на катодный процесс выделения металла.

Определение количества селена, включенного в катодный осадок, производилось колориметрическим методом [3] с помощью колориметра ФЭК-56М, после растворения осадка в концентрированной азотной кислоте. Осаждение металла производилось из электролита, приготовленного на основе реактивных солей марки «ч», без специальной очистки. В качестве электролита применялся стандартный раствор, содержащий (в г/л):  $Mn^{++}$ —35;  $(NH_4)_2SO_4$ —150 и  $(NH_4)_2SeO_4$ —0,15 (по селену).

Поляризационные кривые снимались на потенциостате марки П 5848 в потенциостатическом режиме, в стандартной ячейке, прилагаемой к потенциостату. Электролит готовился из перекристаллизованных солей. В качестве катода применялась платина, покрытая слоем марганца, осажденного из раствора марганцевания, содержащего изучаемое органическое вещество.

Поляризационные исследования катодного процесса марганцевания в отсутствие и в присутствии органических добавок в электролите показали, что в последнем случае характерный изгиб на катодной поляризационной кривой исчезает (рис. 1). Аналогичные результаты были зафиксированы и в работе [4], с тем отличием, что поляризационные кривые снимались в растворе марганцевания, содержащем боль-

шее количество селената аммония — 2=5 г/л (по селену). При этом получались блестящие марганцевые гальванопокрытия, содержащие большее количество включенного селена, с выходом по току 90-93% [5].

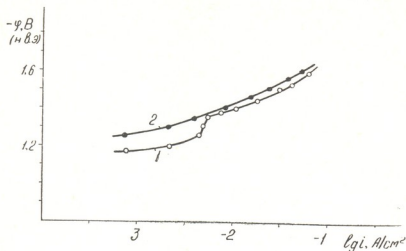


Рис. 1. Катодные поляризационные кривые марганца в электролите состава (г/л): 1.  $Mn^{++}$ —35;  $(NH_4)SO_4$ —150;  $(NH_4)_2SeO_4$ —0,15 2. То же с добавкой органического вещества—2

По данным [4, 5], создается впечатление, что добавление органических веществ с азо- или сульфамидными группами к растворам марганцевания, содержащим 0,15 г/л  $(NH_4)_2SeO_4$ , оказывает такое же действие, как повышение концентрации селената аммония (2—5 г/л). Однако, как показали эксперименты, в присутствии органических веществ не происходит увеличение содержания со включенного селена в покрытиях марганца, как это имеет место при увеличении объемной концентрации селената в растворе.

Изучение влияния катодной плотности тока на содержание селена в гальванопокрытиях марганца, осажденных из стандартных растворов марганцевания, в присутствии и в отсутствии органических добавок, показало, что в интервалах плотностей тока 2—10 А/дм<sup>2</sup> наблюдается уменьшение содержания селена при увеличении плотности тока (рис. 2,а). Присутствие органических добавок в растворах марганцевания вызывает уменьшение содержания селена в металле, что более ярко выражено при низких плотностях тока (до 6 А/дм<sup>2</sup>). Уменьшение содержания селена в марганцевых гальванопокрытиях можно объяснить тем, что органические вещества, являясь адсорбатами, занимая часть поверхности электрода, повышают реальную плотность тока, а повышение плотности тока вызывает уменьшение содержания селена в марганцевых гальванопокрытиях [6]. При высоких плотностях тока кривые зависимости содержания селена в осадке от плотности тока в отсутствии и в присутствии органических добавок сливаются, что можно объяснить десорбцией органических добавок.

Изучение зависимости содержания со включенного селена в гальванопокрытиях марганца от концентрации добавок органических веществ, в пределах 0,5—2 г/л, показало, что количество селена в осадке не меняется с ростом концентрации добавок (рис. 2,б).

Изучение зависимости содержания селена в металле от pH электролита показало, что в электролитах, содержащих органические

добавки, с ростом pH содержание селена в металле уменьшается (рис. 2,в) и что в области нормальной для ведения электролиза плотности (при pH 6—7,5) содержание селена в осадке, по сравнению с электролитом без добавок органических веществ, меньше.

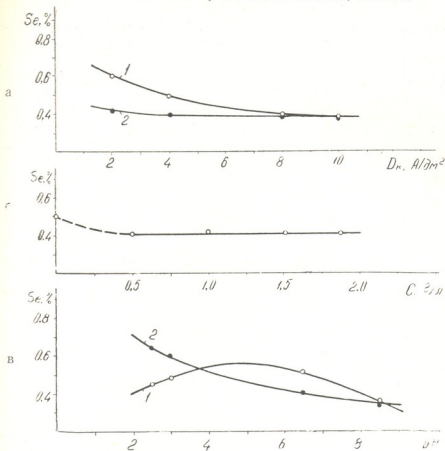


Рис. 2. Влияние а—плотности тока, б—концентрации добавок органических веществ, в—pH электролита на содержание селена в марганцевых гальванопокрытиях: 1. Электролит состава (г/л):  $Mn^{++}$ —35;  $(NH_4)_2SO_4$ —150;  $(NH_4)_2SeO_4$ —0,15. 2. То же с добавкой органического веществ—2; а—pH—6—7; б— $D_k=4A/dm^2$ ; в— $D_k=4A/dm^2$

Таким образом, основываясь на результатах проведенного исследования и данных литературы, можно заключить, что повышение выхода по току марганца не является следствием увеличения содержания селена в осадках, а вызвано усугублением влияния ионов селена на электросождение марганца. По-видимому, низковалентные формы селена (продукты восстановления  $SeO_4^{2-}$ ), которые наиболее эффективно влияют на увеличение выхода по току марганца, связываются с органическими веществами, содержащими азо- и сульфамидную группы [7], которые, адсорбируясь на катоде, увеличивают их поверхностную концентрацию, однако благодаря реализации высокой истинной плотности тока и наличия связи с органическими веществами, они меньше склонны к со включению в металл.

Грузинский политехнический институт  
им. В. И. Ленина

Поступило 2.I.1978



დადგენილია, რომ ორგანული ნივთიერებები, რომლებიც შეიცავენ აზო-ან სულფამიდურ ჯგუფებს ეფექტურად მოქმედებენ მანგანუმის ელექტროდოქონებაზე.

შესწავლილია ელექტროლიზის პარამეტრების გავლენა სელენის შემცველობაზე მანგანუმის ვალვანურ დანაფარებში. დადგენილია, რომ ორგანული ნივთიერებების თანაობისას სელენის შემცველობა მანგანუმის ვალვანურ დანაფარებში მცირდება. მიღებული მონაცემების განზოგადოების საფუძველზე გაკეთებულია დასკვნა, რომ ორგანული ნივთიერების თანაობისას მანგანუმის დენით გამოსავალის ზრდა გამოწვეულია არა დანაფარში სელენის შემცველობის ზრდით, არამედ არის შედეგი ორგანულ ნივთიერებათა მიერ სელენის აღდგენის პროდუქტების შებოჭვისა, რომელიც ამ უკანასკნელის კათოდზე აღსორბციის შედეგად, ბლოკირებას უკეთებს სელენის იონებს ელექტროდულ არეში.

R. I. AGLADZE I. G. SHAVOSHVILI, M. I. KURASHVILI

## ON THE EFFECT OF ORGANIC ADDITIONS ON MANGANESE ELECTRODEPOSITION

### Summary

To improve the quality of manganese electroplating the effect of some organic additions on manganese electrodeposition was studied. It was established that organic substances containing azo-or sulphamide group efficiently influence manganese electrodeposition.

The influence of electrolysis parameters on selenium content in manganese electroplatings was studied. It was found that selenium content in deposits is decreased in the presence of the above-mentioned organic compounds. A conclusion is made that an increase of manganese yield with current efficiency in the presence of organic additions is not a consequence of an increase of selenium content in manganese electroplatings.

A favourable influence of organic additions is explained by the consequence of the latter adsorption, by their binding low valent forms of selenium and their blocking in the near electrode layer.

### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Шавошвили И. Г., Курашвили М. И. Тезисы докладов I республиканской конференции по электрохимии, Тбилиси, 1977.
2. Курашвили М. И., Агладзе Р. И., Шавошвили И. Г. Известия АН ГССР, 1, 5, 72 (1979).
3. Блюм И. А. Методические материалы для лабораторий геологических управлений и экспедиций. Бюллетень 8(184), ВИМС, 1958.
4. Абуладзе Ю. В. Автореферат. канд. дисс. Тбилиси, 1976.
5. Ключевичюте Д. Н. Автореферат канд. дисс. Каунас, 1967.
6. Яницкий И. В., Стульвинас В. В. ЖПХ, 31, 255 (1958).
7. Назаренко И., Ермаков А. Н. Аналитическая химия селена и теллура, изд. «Наука», 1971.



УДК 66.065.5:548.527

Я. Н. ТАВАРКИЛАДЗЕ, Н. М. КОРДЗАХИЯ, М. К. ЭРИСТАВИ

## МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГРАНИЧНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ В РАСТВОРАХ

Разработка методов определения граничных концентраций в растворах является актуальной задачей химической технологии [1].

Величина концентрации в растворах является сложной функцией, зависящей от температуры и физико-химических свойств растворенного вещества.

Для установления указанной функциональной зависимости в большинстве случаев прибегают к обработке экспериментального материала с получением эмпирических формул. Полученные по этому методу формулы применимы только для конкретных исследуемых систем [2, 3].

Наиболее эффективным решением данной проблемы является получение общей математической модели и создание на ее основе автоматической системы измерения и управления.

С целью математического описания состояния жидкой фазы и расчета граничных концентраций как функции температуры и свойств растворенного вещества использованы уравнение Клаузиуса-Клайперона

$$\frac{dP}{dT} = \frac{r}{T(v_2 - v_1)} \quad (1)$$

и уравнение состояния, записанное в следующем виде:

$$P = K_{\phi} \frac{C}{M} RT, \quad (2)$$

где

$T$  — абсолютная температура,

$P$  — давление,

$C$  — объемная концентрация,

$M$  — молекулярный вес растворенного вещества,

$r$  — скрытая теплота растворения вещества,

$R$  — газовая постоянная,

$K_{\phi}$  — коэффициент, характеризующий агрегатное состояние вещества,

$v_1$ ;  $v_2$  — удельные объемы растворенного вещества и чистого растворителя соответственно.

Совместное решение вышеуказанных уравнений может раскрыть функциональную закономерность для качественной и количественной оценки граничных концентраций в растворах.

Продифференцируем уравнение состояния (2) и решим его относительно изменения давления от температуры

$$dP = K_{\Phi} \frac{R}{M} (TdC + CdT),$$

$$\frac{dP}{dT} = K_{\Phi} \frac{R}{M} \left( T \frac{dC}{dT} + C \right). \quad (4)$$

Подставив значение  $\frac{dP}{dT}$  из (4) в (1) и заменив удельные объемы через концентрацию  $C$  и плотность растворенного вещества  $\rho$ , получим:

$$\frac{dC}{dT} = - \frac{\left[ M \cdot r + CK_{\Phi} RT \left( \frac{1}{C} - \frac{1}{\rho} \right) \right]}{K_{\Phi} RT^2 \left( \frac{1}{C} - \frac{1}{\rho} \right)}. \quad (5)$$

При условии нахождения системы в равновесии на основе уравнения (5) получаем расчетную формулу для определения равновесной концентрации  $C_p$

$$C_p = \rho \left( 1 - \frac{M \cdot r}{K_{\Phi} RT} \right). \quad (6)$$

Значения коэффициентов  $K_{\Phi}$  могут быть легко установлены по уравнению (6), если предварительно экспериментально исследованы конкретные системы и определены значения равновесных концентраций, как функции температуры.

Таблица 1  
Значение коэффициента агрегатного состояния  $K_{\Phi}$  для различных веществ

Наименование вещества	Величина $K_{\Phi}$					
	20—30°	30—40°	40—50°	50—60°	60—70°	70—80°
ВКК	10,460	10,632	10,831	11,236	11,591	12,143
Сахароза	12,770	12,934	12,238	13,681	14,279	15,017
Хлорид натрия	2,329	2,257	2,189	2,124	2,064	2,010
Хлорид калия	8,339	8,174	8,011	7,857	7,712	7,573
Нитрат натрия	11,981	11,884	11,827	11,806	11,821	11,845
Сульфат аммония	5,745	5,621	5,541	5,416	5,317	5,261

В таблице 1 сгруппированы значения коэффициента  $K_{\Phi}$  для различных систем, рассчитанные по экспериментальным данным [3—5]. Значения коэффициента  $K_{\Phi}$  можно принять постоянными в диапазоне указанных температур.

На рис. 1 представлены теоретические и экспериментальные изменения равновесной концентрации для различных веществ, рассчитанных по уравнению (6). Полученные удовлетворительные результаты дают основание по выведенным формулам (5) и (6) рассчитывать значения концентрации насыщения и уровень пересыщения.

Эти формулы могут быть использованы в качестве математических моделей для расчета предельных концентраций и построения систем

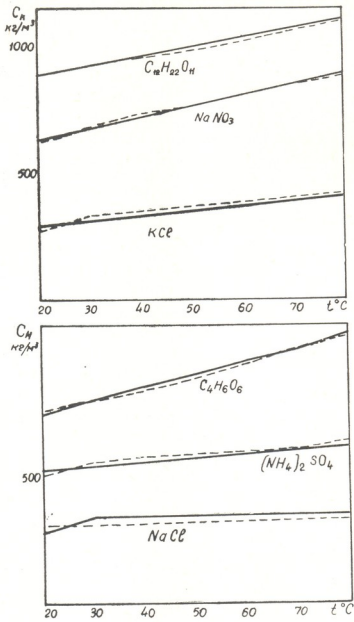


Рис. 1. Теоретические (сплошная линия) и экспериментальные (пунктирная линия) данные изменения равновесных концентраций

автоматического измерения и управления в процессах выпаривания, охлаждения и кристаллизации.

Грузинский политехнический институт им. В. И. Ленина

Поступило 12.1.1978

სითხეებში ზღვრული კონცენტრაციების მათემატიკური მოდელირება

რეზიუმე

კლაუსის-კლაიპერონის და მდგომარეობის განტოლების ერთობლივი ამოხსნის შედეგად მიღებულია სამუშაო ფორმულები გადაჭრებული და წონასწორული კონცენტრაციების მნიშვნელობების გაანგარიშებისათვის ხსნარებში.

მდგომარეობის განტოლების გამოყენების მიზნით რეალური ხსნარებისათვის შემოტანილია ე. წ. აგრეგატული მდგომარეობის დამახასიათებელი კოეფიციენტი. აღნიშნული კოეფიციენტის მნიშვნელობები განსაზღვრულია გამოყვანილი წონასწორული კონცენტრაციის ფორმულის მიხედვით სხვადასხვა ხსნარებისათვის. ნაჩვენებია, რომ აგრეგატული მდგომარეობის დამახასიათებელი კოეფიციენტი არის მუდმივი სიდიდე ტემპერატურის ფართე საზღვრებში კონკრეტული სისტემებისათვის.

მიღებული ფორმულების ადეკვატურობა ექსპერიმენტურად შემოწმებულია სხვადასხვა ხსნარებისათვის.

Ya. N. TAVARTKILADZE, N. M. KORZAKHIA, M. K. ERISTAVI.

MATHEMATICAL MODEL OF LIMITING CONCENTRATION IN SOLUTIONS

S y m m a r y

According to the joint solution of the Klausis—Klaiperon equation and the equation of state the working formulas for the calculation of the equation of the surfeit and the balance concentration in solutions are obtained.

With the purpose of using the equation of state for real solutions the coefficient considering the aggregative state of system was used.

Numerical meaning of this coefficient is settled according to the derived formula of the balance concentration in different solutions.

It is shown, that in wide temperature range the coefficient for concrete systems is constant.

Adequacy of the conclude formulas is confirmed experimentally for different solutions.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Рост кристаллов, том. XII, Ереван, 1977.
2. Иванов К. А., Гоцадзе Г. А., Таварткиладзе Я. Н., Кордзახия Н. М., Эрстави М. К. Труды ГПИ, вып. 5, 1970.
3. Новотельнова Н. Я., Гайдей Л. А., Юрченко Р. А. Виноделие и виноградарство СССР, 8, 1971.
4. Журавский Г. И., Новоселова Л. В. и др. Производство пищевых кислот, Пищепромиздат, М., 1953.
5. Перри Д. Г. Справочник инженера-химика, т. 1, Ленинград, 1969.
6. Силин П. М. Технология сахара, М., 1974





УДК 666.942.2

Т. Г. ГАБАДАДЗЕ, Ю. И. СТОМАТЕЛИ, И. Ш. СУЛАДЗЕ

## НАПРЯГАЮЩИЕ ЦЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ СУЛЬФОАЛЮМИНАТНОГО КЛИНКЕРА

В некоторых странах (США, Япония и др.) находят широкое применение напрягающие цементы, содержащие в качестве расширяющей добавки сульфоалюминатный клинкер (СК) [1, 2], состоящий из безводного сульфоалюмината кальция  $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$  ( $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ ) и других минералов.

СК изготавливается на основе известняка, гипса и боксита путем обжига их смеси при  $1300\text{--}1350^\circ\text{C}$ . Однако боксит — дорогой и дефицитный материал и поэтому напрягающие цементы на его основе не находят широкого применения.

В настоящем сообщении изложены результаты изучения свойств СК, полученного с использованием вместо боксита низкокачественных огнеупорных глин, например, глины Шрошинского месторождения ГССР следующего химического состава, %:  $\text{SiO}_2\text{—}50,80$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—}29,90$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—}6,40$ ;  $\text{CaO—}0,80$ ;  $\text{SO}_3\text{—}2,10$ ;  $\text{R}_2\text{O—}1,30$ ; ппп— $8,20$ . Такие глины характеризуются большим распространением и доступностью.

После подбора состава смеси готовили по методике [3]. Температура обжига смесей составляла  $1350^\circ\text{C}$ .

Фазовый состав СК определялся с помощью рентгенографического анализа, показавшего, что он содержит безводный  $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$  с ( $d=3,75$ ;  $2,86$ ;  $2,65$ ;  $2,16 \text{ \AA}$ ), сульфосиликат кальция 2 ( $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ )  $\cdot \text{CaSO}_4$  с ( $d=4,62$ ;  $3,93 \text{ \AA}$  и др.), ангидрит ( $d=3,49$ ;  $2,85$ ;  $1,64 \text{ \AA}$ ), а также алит, белит и различные алюминаты кальция.

При затворении водой молотые СК быстро схватывались (начало  $3\text{--}5$ , конец  $5\text{--}10$  минут) с выделением большого количества тепла. Их прочность на сжатие при твердении на воздухе составила через:  $2 \text{ ч—}120\text{--}198$ ,  $1 \text{ сут.—}220\text{--}275$ ,  $28 \text{ сут.—}430\text{--}520 \text{ кг/см}^2$ , а расширение —  $0,05\text{--}0,25\%$ . Образцы СК водного хранения потрескались, а прочность снизилась. При этом расширение увеличилось до  $0,4\text{--}0,8\%$ .

С целью увеличения расширения в воздушных условиях СК были размолоты вместе с гипсом ( $5$  и  $10\%$  от веса СК). Испытание этих смесей показало, что схватывание замедлилось (начало  $35\text{--}50$ , конец  $90\text{--}110$  минут). После 1 суток твердения при добавке гипса в количестве  $5\%$  расширение составило  $0,8\text{--}1,65\%$ , а при добавке  $10\%$  гипса —  $4,60\text{--}5,85\%$ . Прочность через 1 сутки твердения в зависимости от величины расширения составила  $80\text{--}275 \text{ кг/см}^2$  (чем меньше расширение, тем больше прочность).

Погружение образцов в воду через 1 сутки привело к их очень сильному расширению ( $8\text{--}12\%$  и более) и, вследствие этого, к разрушению.

Рентгенографические исследования гидратированных образцов СК и их смесей с гипсом подтвердили наличие в них высокосульфатной



формы гидросульфоалюмината кальция, т. е. этtringита ( $d=9,8 \cdot 10^{-8}$  м; 8,3; 5,66; 4,9; 4,82 А и др.), вызывающего эффект расширения.

В связи с тем, что как СК, так и их смеси с гипсом при твердении в воде сильно расширяются и снижают прочность, их использование в качестве самостоятельных вяжущих нецелесообразно.

В дальнейшем смеси СК с гипсом нами были использованы в качестве расширяющей добавки к товарным цементам в количестве 10—20% (от веса цемента). Величину расширения цементов можно регулировать количеством этой добавки. В наших опытах в зависимости от состава и количества добавки вышеуказанной смеси расширение заводского портландцемента при твердении на воздухе составило 1—2%. Дальнейшее водное хранение увеличило расширение до 1,5—3%. По прочности цементы с этой добавкой в первые сроки твердения превосходят исходный портландцемент (табл. 1), однако в связи с боль-

Таблица 1  
Физико-механические показатели цементов с добавкой смеси сульфоалюминатного клинкера с гипсом и без нее

Количество добавки смеси СК с гипсом к заводскому цементу, %	Расширение, %				Предел прочности на сжатие, кгс/см <sup>2</sup>				Самонапряжение, кгс/см <sup>2</sup> , через 28 суток.	
	1 с	3 с	7 с	28 с	6 час.	1 с	3 с	7 с		28 с
0	нет	нет	нет	нет	нет	308	410	640	925	нет
10	1,25	1,38	1,48	1,50	60	365	475	651	910	31,5
20	2,05	2,74	2,90	2,96	82	340	362	486	761	50,2

шим расширением при твердении в воде прочность цемента с расширяющей добавкой через 28 суток меньше исходного портландцемента. Указанные цементы в стесненных условиях получили самонапряжение 31—52 кгс/см<sup>2</sup>.

Таким образом, на основе местных и недефицитных материалов (известняк, глина, гипс) получен сульфоалюминатный клинкер, который в смеси с гипсом может быть применен как расширяющая добавка с целью получения расширяющихся и напрягающихся цементов.

Грузинский политехнический институт им. В. И. Ленина

Поступило 7.XII.1977

მ. ზაზაშვიდი, ი. სტოპაძე, ი. სულაძე

დაამუშავა ციმენტები სულფოალუმინატური კლინკერის საფუძველზე

რეზიუმე

ცემენტებისათვის თვითდაძაბვის უნარის მინიჭების ერთ-ერთი საშუალებაა მათზე ე. წ. სულფოალუმინატური კლინკერის დამატება. ნაშრომში ნაჩვენებია სულფოალუმინატური კლინკერის ძირითადი კომპონენტის — ძვირადღირებული და დეფიციტური ბოქსიტის შეცვლის შესაძლებლობა ადგილობრივი თიხებით. რენტგენოგრაფიული მეთოდებით შესწავლილია მიღებული კლინკერისა და მისი ჰიდრატაციის პროდუქტების ფაზური შედგენილობა. ნაჩვენებია, რომ მიღებული სულფოალუმინატური კლინკერისა და თაბაშირის ნარევის დამატებით საქარხნო ცემენტებზე ამ უკანასკნელებს შეიძლება მივანიჭოთ თვითდაძაბვის უნარი 30—52 კგ/სმ<sup>2</sup> ფარგლებში.

## STRAINED CEMENTS ON THE BASIS OF SULPHOALUMINATE CLINKER

## Summary

One of the ways to make cements with the property of self straining is addition of special sulphoaluminate clinker to them.

This clinker is obtained on the basis of expensive and deficient bauxite. In this paper a possibility of bauxite replacement by local clays is shown. The phase composition of the obtained sulphoaluminate clinker and products of its hydration has been studied by roentgenographic method. It is shown that an addition of the above-mentioned clinker to commercial cements gives them the property of self straining of the order of 30–52 kg/cm<sup>2</sup>.

## ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Михайлов В. В., Литвер С. Л. Расширяющийся и напрягающий цементы и самоупражные железобетонные конструкции. Стройиздат, М., 1974.
  2. М е т а П. К., Поливка М. Расширяющиеся цементы. VI международный конгресс по химии цемента, М., 1974.
  3. Г а б а д а д з е Т. Г., Суладзе И. Ш. Труды ГПИ им. В. И. Ленина, Химическая технология, № 4 (186), 1976.
-

УДК 661.183.6.543.544

Э. И. КАЧИБАЯ, А. Д. РАКЧЕЕВ, Л. Н. ДЖАПАРИДЗЕ, В. Н. ПАШИН

### ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАЗЛИЧНЫХ МОДИФИКАЦИЙ $MnO_2$

Физико-химические свойства как искусственных, так и природных двуокисей марганца полностью еще не выяснены. Это вызвано тем, что двуокись марганца может существовать в нескольких видах со множеством переходных форм, трудно поддающихся определению. Кроме того, большинство видов двуокисей марганца имеют нестехиометрический состав и плохо кристаллизованную структуру. Все это затрудняет изучение структуры и идентификацию модификаций двуокисей марганца. В литературе имеются сведения об использовании различных методов исследования двуокисей марганца.

В данной статье приводятся результаты исследований оптических свойств природных и синтезированных модификаций  $MnO_2$ . Изучение таких оптических параметров, как главный азимут —  $2\bar{\psi}$ , главный угол падения —  $\bar{\varphi}$ , показатель преломления —  $n$ , показатель поглощения —  $\kappa$  и отражательная способность —  $R$ , %, которые могут служить характеристиками любого поглощающего кристалла, производилось на микроэллипсомере специальной конструкции [1] в аншлифах, изготовленных из порошков  $MnO_2$ . Ошибка при измерении угловых величин не превышала 10 дуговых минут, что давало возможность определять  $n$  и  $\kappa$  с ошибкой  $\pm 0,03$ .

Были изучены такие образцы  $MnO_2$ , как пиролюзит Чиатурского месторождения ( $\beta$ - $MnO_2$ ), электролитическая двуокись марганца ( $\gamma$ - $MnO_2$ ), полученная в лабораторных условиях при среднем составе электролита — 125 г/л  $MnSO_4 + 20$  г/л  $H_2SO_4$ , плотности анодного тока 1,0

Таблица 1  
 Оптические показатели различных модификаций  $MnO_2$  при  $\lambda = 579$  нм

Образец	$\bar{\varphi}$	$2\bar{\psi}$	$n$	$\kappa$	$R$ , %
$\beta$ - $MnO_2$	73°15'	14°36'	3,22	0,24	30,1
$\alpha$ - $MnO_2$	55°15'	14°00'	1,39	0,17	3,6
$\gamma$ - $MnO_2$	70°00'	18°30'	2,68	0,30	21,7
$\eta'$ - $MnO_2$	68°32'	15°00'	2,46	0,23	19,8
$\delta$ - $MnO_2$	60°45'	9°00'	1,76	0,13	11,0

А/дм<sup>2</sup> и температуре электролиза 90—93°C, а также  $\alpha$ ,  $\eta'$  и  $\delta$  — модификации  $MnO_2$ . Для получения  $\eta'$ - $MnO_2$  100 г перманганата ка-

Таблица 2

Дисперсия оптических констант  $\gamma$ ,  $\delta$  и  $\alpha$  —  $MnO_2$

$\lambda, \mu M$	$\gamma - MnO_2$						$\delta - MnO_2$						$\alpha - MnO_2$					
	$\varphi$	$2\bar{\varphi}$	n	$\alpha$	k	R. %	$\bar{\varphi}$	$2\bar{\varphi}$	n	$\alpha$	k	R. %	$\bar{\varphi}$	$2\bar{\varphi}$	n	$\alpha$	k	R. %
450							58°30'	16°00'	1,56	0,21	0,33	6,2	56°00'	8°00'	1,46	0,29	0,42	6,2
470	69°45'	27°00'	2,41	0,44	1,06	24,5	58°30'	11°25'	1,60	0,14	0,23	6,0	55°30'	13°00'	1,42	0,16	0,13	3,4
496	69°15'	24°00'	2,41	0,39	0,94	23,0	59°30'	11°30'	1,57	0,15	0,23	5,8	54°00'	15°00'	1,35	0,18	0,24	5,0
527	69°00'	23°00'	2,40	0,37	0,89	22,0	59°45'	11°00'	1,67	0,14	0,23	6,1	55°10'	14°00'	1,39	0,17	0,24	3,6
546	70°15'	20°30'	2,61	0,33	0,86	24,1	60°30'	10°00'	1,73	0,13	0,22	7,7	55°15'	14°00'	1,39	0,17	0,24	3,6
579	70°00'	18°30'	2,68	0,30	0,80	21,7	60°45'	9°00'	1,76	0,13	0,23	11,0	55°35'	13°20'	1,42	0,16	0,26	3,9
608	70°25'	17°40'	2,77	0,28	0,77	25,1	60°00'	8°30'	1,78	0,11	0,20	8,1	56°15'	13°00'	1,45	0,14	0,20	4,1
640	70°45'	17°00'	2,74	0,27	0,74	24,6	59°45'	8°48'	1,68	0,11	0,19	6,8	56°30'	12°00'	1,48	0,15	0,22	4,3
670	70°25'	16°00'	2,70	0,24	0,65	23,5	59°00'	8°30'	1,63	0,11	0,18	9,7						
691	69°00'	12°30'	2,53	0,19	0,48	29,2												



лия добавлялись к 2 л концентрированной азотной кислоты, охлажденной до  $-10^{\circ}\text{C}$ . Отмытый от ионов  $\text{NO}_3^-$  осадок двуокиси марганца в течение 20 часов кипятили в дистиллированной воде.  $\delta\text{-MnO}_2$  была получена при восстановлении перманганата калия щавелевой кислотой.  $\alpha\text{-MnO}_2$  с кристаллической структурой, аналогичной криптамелану, была получена кипячением  $\delta\text{-MnO}_2$  в 3 н азотной кислоте в течение 6 часов. Фазовый состав всех синтезированных двуокисей марганца был подтвержден рентгенографическим и термическим анализами. В таблице 1 приведены результаты эллипсометрических исследований образцов различных модификаций  $\text{MnO}_2$  в порядке уменьшения кристалличности ( $\beta$ ,  $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\eta''$ ,  $\delta$ ).

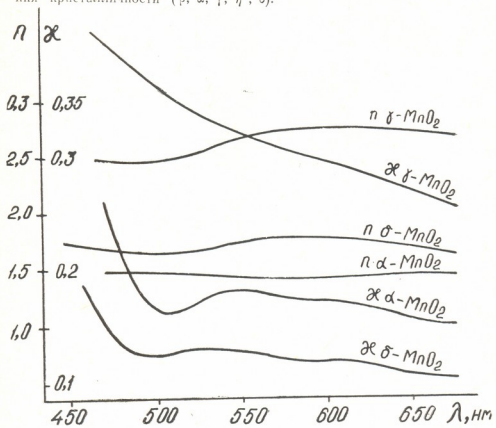


Рис. 1. Дисперсия показателей преломления (n) и показателей поглощения (x)  $\gamma$ ,  $\delta$  и  $\alpha\text{-MnO}_2$

Для всех модификаций (кроме  $\alpha\text{-MnO}_2$ ) с увеличением кристалличности увеличиваются и оптические показатели.  $\alpha\text{-MnO}_2$ , самая кристалличная после  $\beta\text{-MnO}_2$ , обладает более низкими значениями  $\bar{n}$  и n и более высокими  $2\bar{n}$  и x по сравнению с рентгеноаморфной  $\delta\text{-MnO}_2$ . В таблице 2 приведена дисперсия оптических констант  $\gamma$ - $\delta$ - и  $\alpha\text{-MnO}_2$ .

Все три модификации заметно отличаются друг от друга как по величине, так и по характеру дисперсии n и x.  $\gamma\text{-MnO}_2$  имеет наиболее высокие значения n и x. Показатель поглощения  $\gamma\text{-MnO}_2$  в пределах всего видимого спектра имеет нормальную и сравнительно плавную дисперсию, что связано с наличием максимума поглощения в ближней ультрафиолетовой области. Характер поглощения у  $\alpha$  и  $\delta\text{-MnO}_2$  несколько иной. У обеих модификаций в сред-

ней и длинноволновой областях видимого спектра наблюдается слабо выраженная нормальная дисперсия, а в коротковолновой области (особенно у  $\alpha$ - $MnO_2$ ) — слабый минимум, а затем резкий подъем кривых  $\chi$  (рис. 1) в сторону ультрафиолетовой области.  $\alpha$ - $MnO_2$  и  $\delta$ - $MnO_2$  по характеру поглощения отличаются тем, что начало упомянутого подъема спектральной кривой  $\chi$  у  $\alpha$ - $MnO_2$  наблюдается в несколько более длинноволновой области (500 нМ), чем у  $\delta$ - $MnO_2$  (470 нМ). Показатель поглощения у  $\alpha$ - $MnO_2$  выше, чем у  $\delta$ - $MnO_2$ . Как известно, главный азимут —  $2\bar{\phi}$  является мерой как светопоглощения, так и электропроводности кристалла. По значениям  $2\bar{\phi}$  и  $\chi$  можно судить о большей электропроводности  $\alpha$ - $MnO_2$  по сравнению с  $\delta$ - $MnO_2$ . При измерениях удельного сопротивления  $\alpha$ - $MnO_2$  и  $\delta$ - $MnO_2$  на переменном токе это предположение подтвердилось. Удельная электропроводность образцов  $\alpha$ - $MnO_2$  на несколько порядков больше электропроводности образцов  $\delta$ - $MnO_2$ .

По характеру светопреломления все три модификации  $MnO_2$  отличаются по значениям  $n$ . Все рассматриваемые образцы  $MnO_2$  обладают слабо выраженной дисперсией в большей части видимого света. На спектральных кривых  $n$  у  $\gamma$ - и  $\delta$ - $MnO_2$  наблюдаются пологие размытые максимумы, у  $\gamma$ - $MnO_2$  этот максимум расположен в оранжево-красной части спектра, а у  $\delta$ - $MnO_2$  в желто-оранжевой. Кривая  $n$  у  $\gamma$ - $MnO_2$  как бы сдвинута в более коротковолновую область спектра. Низкий показатель преломления  $\delta$ - $MnO_2$  по сравнению с  $\gamma$ - $MnO_2$  объясняется низкой кристаллическостью  $\delta$ - $MnO_2$ .

В результате проведенных исследований можно сделать заключение о существовании определенной зависимости между степенью кристаллическости и оптическими свойствами различных модификаций  $MnO_2$ .

Резкое отличие оптических показателей  $\alpha$ - $MnO_2$  от показателей других модификаций можно объяснить тем, что  $\alpha$ - $MnO_2$  получена в присутствии ионов калия и содержит их в своем составе в количестве 1,7%. В литературе есть сведения [2], что криптомелан, идентичный с  $\alpha$ - $MnO_2$ , не является модификацией  $MnO_2$ , а представляет окисел, содержащий помимо низших окислов марганца окись калия. Если считать, что с химической точки зрения криптомелан представляет гораздо более сложное соединение, чем  $MnO_2$ , то естественно,  $\alpha$ - $MnO_2$  с кристаллической структурой, аналогичной криптомелану, будет характеризоваться оптическими параметрами, отличающимися от параметров других модификаций  $MnO_2$ .

Институт неорганической химии  
и электрохимии АН ГССР

Поступило 10.1.1978

ბ. ჯაჩიბაია, ბ. რამიშვილი, ლ. ჯაფარიძე, მ. პაუნიცი

სხვადასხვა მოდიფიკაციის  $MnO_2$ -ის ოპტიკური თვისებები

რეზიუმე

გამოკვლეულია  $MnO_2$ -ის სხვადასხვა მოდიფიკაციების ოპტიკური თვისებები. შესწავლილია ისეთი ოპტიკური კონსტანტების დისპერსია, როგორცაა მთავარი აზიმუტი  $2\bar{\phi}$ , დაცემის მთავარი კუთხე  $\chi$ , გარდატეხის მაჩვენებელი  $n$ . შთანთქმის მაჩვენებელი  $\chi$  და არეკვლითი უნარი  $R$ , %.

გამოვლინდა დამოკიდებულება  $MnO_2$ -ის სხვადასხვა მოდიფიკაციის დაკრისტალების ხარისხსა და ოპტიკურ თვისებებს შორის.

## S u m m a r y

This paper deals with the result investigation of  $\beta$ ,  $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\eta$  and  $\delta$  of  $MnO_2$  modifications obtained from the studies of their optical properties.

Dispersion of such optical constants as the main azimuth,  $2\bar{\varphi}$ , the principle angle of incidence,  $\bar{\varphi}$ , the refractive index,  $n$ , the absorption coefficient,  $\kappa$ , and reflectivity,  $R, \%$  was studied. The dependence between the degree of crystallization and optical properties of different  $MnO_2$  modifications was found. It was obtained for all modifications (except  $\alpha$ - $MnO_2$ ) that with an increasing crystallization the optical indices also increase. A sharp difference of optical indices for  $\alpha$ - $MnO_2$  from those for other modifications may be explained by  $\alpha$ - $MnO_2$ , being obtained in the presense of potassium ions, it contains them in the amount 1.7% and it is a more complex compound.

## ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Ракчев А. Д., Румянцев Г. С. Геология рудных месторождений. Том 4, 1969.
  2. Роде Е. Я. Кислородные соединения марганца. Изд. АН СССР, Москва, 1952.
-





УДК 547.94

Д. М. ЦАКАДЗЕ, Х. А. КАДЫРОВ, Т. Н. КИПАРЕНКО,  
 А. АБДУСАМАТОВ

## НОВЫЙ АЛКАЛОИД ИЗ GALANTHUS CAUCASICUS

Интенсивное исследование алкалоидсодержащих растений, изучение строения выделенных оснований способствует выявлению новых алкалоидов, которые могут послужить лекарственными препаратами.

Б поисках нового алкалоида нами было продолжено исследование оставшегося маточного раствора *G. caucasicus* после выделения алкалоидов ликорина, галантамина, тацеттина, галантина, деметилгомоликорина и галантусина [1—4].

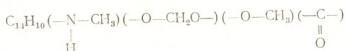
Методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) в сумме оснований обнаружили присутствие еще двух пятен с  $R_f$ —0,58;  $R_f$ —0,61. ТСХ на силикагеле в системе бензол:метанол (4:1). Для разделения маточник хроматографировали на колонке с силикагелем, алкалоиды элюировали смесью бензол-метанол (95:5). В результате выделено основание с т. пл. 140—141° (ацетон)  $R_f$ —0,58, состава  $C_{13}H_{19}NO_4$ ,  $M+313$  (масспектроскопически). Оно хорошо растворяется в хлороформе, метаноле, этаноле; плохо — в ацетоне, бензоле. Алкалоид этот новый и назван нами галантусидином.

В УФ-спектре данного основания имеются три максимума при  $\lambda_{max}^{ext}$  206, 240, 295 нм  $\log \epsilon$  2,31; 2,38; 2,47.

В ИК-спектре присутствуют полосы поглощения при 3380—3300  $cm^{-1}$  (—NH—), 1720 ( $>C=O$ ), 1610, 1500, 1485  $cm^{-1}$  (ароматическое кольцо).

В ЯМР-спектре основания (в  $CDCl_3$  на приборе JNM-ЧН-100-М, внутренний стандарт ТМС,  $\tau$  — шкала) кроме ароматических протонов отчетливо проявляются сигналы от протонов —O—CH<sub>2</sub>O— группы при 4,06 м. д. — OCH<sub>3</sub> — при 6,62 м. д. и  $>N$ —CH<sub>3</sub> — при 7,27 м. д.

На основании вышесказанного для галантусидина предложена следующая развернутая формула:





რეზიუმე

ჩვენს მიერ კავკასიური თეთრყვავილადან აღრე გამოყოფილია ალკალოიდები გალანტამინი, ლიკორინი, ტაცეტინი, დემეთილჰომოლიკორინი, გალანტინი და ახალი ალკალოიდი გალანტუსინი. განვადრდეთ რა ჯამური პრეპარატის კვლევა, გამოყოფილია კიდევ ერთი ახალი ალკალოიდი  $C_{18}H_{19}NO_4$ , რომელსაც გალანტუსიდი ეწოდა.

D. M. TSAKADZE, KH. A. KAD ROV, T. N. KIPARENKO, A. ABDUSAMATOV

A NEW ALKALOID FROM GALANTHUS CAUCASICUS

Summary

We extracted earlier the alkaloids: galantin, licorin, tacetin, galantamin demethylhomolicorin and a new alkaloid galantusin.

From the remaining bog angelica we extracted one more alkaloid  $C_{18}H_{19}NO_4$  named galantusidin.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Цакадзе Д. М., Кипаренко Т. Н., Цицишвили Н. С., Абдусаматов А., Юнусов С. Ю. Сообщения АН ГССР, 2, 305 (1969).
2. Цакадзе Д. М., Абдусаматов А., Юнусов С. Ю. Химия природных соединений, 4, 331 (1969).
3. Цакадзе Д. М., Абдусаматов А., Разаков А., Юнусов С. Ю. Химия природных соединений, 6, 773 (1970).
4. Юнусов С. Ю., Кипаренко Т. Н., Разаков Р., Абдусаматов А., Цакадзе Д. М., Сообщения АН ГССР, 2, 333 (1972).

Цена 70 коп.

4/108



ՀԱՅԿԵՍՏԱՆԻ  
ՆԱԽԱՐԱՐՈՒԹՅԱՆ

76 203