

4-3/2  
3

ISSN—0132—6077  
საქართველოს  
აкадеმიის  
მაცნე

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

ქიმიკა  
სერია  
ХИМИЧЕСКАЯ

1983 N2

თბილისი - ტოპი  
- ТБИЛИСИ - ТОМ  
TBILISI VOL.

9



საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე  
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИНСКОЙ ССР



# ქიმიის სერია СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ტომი 9, № 2  
Том

ჟურნალი დაარსდა 1975 წელს  
Журнал основан в 1975 году

გამომცემლობა „მეცნიერება“ თბილისი  
ИЗДАТЕЛЬСТВО «МЕЦНИЕРЕБА» ТБИЛИСИ 1983

რედაქციის მისამართი:

380060, თბილისი-60, კუტუზოვის ქ. 19, ოთახი 16.  
ტელ. 37-93-82

Адрес редакции:

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

Корректор К. Кантария

Сдано в набор 26.04.83; подписано к печати 10.06.1983; УЭ 05324; формат  
бумаги 70×108<sup>1</sup>/<sub>16</sub>; бумага № 1; высокая печать; усл. печ. л. 7,0; уч.-изд. л. 5,7;  
тираж 1050; заказ 1455; цена 90 коп.

---

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

---

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

სარედაქციო კოლეგია

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

პასუხისმგებელი მდივანი ვ. შუბლაძე

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

Ответственный секретарь В. В. Шубладзе

EDITORIAL BOARD

R. I. Agladze, A. Sh. Avaliani, T. G. Andronikashvili (Associate Editor), F. I. Brouchek (Scientific Secretary), K. G. Japaridze (Associate Editor), E. P. Kemertelidze, 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

ქურონალი გამოდის 3 თვეში ერთხელ  
Журнал выходит раз в 3 месяца

ქ. შარქისის სახ. საქ. სსრ  
სახელმწიფო ბიბლიოთეკა  
ბიბლიოთეკა № 1

## შინაარსი

### არარობანული და ანალიზური ძივისი

მზარეულიშვილი ნ., დავითაშვილი ე., ნათიძე ვ. თულიუმის იონების ურთიერთქმედების შესწავლა ამონიუმის და ტუტე ლითონების კარბონატებთან	94
ცქიტიშვილი მ., მიქაძე ი., ქრელაშვილი მ. ზოგიერთ სულფანლა-მილთან თუთიისა და კადმიუმის კომპლექსნაერთების ხსნადობის ნამრავლი	98
ოსტროუმოვი ე., კულუშბეგაშვილი ვ. ჭინაღღინის მკვება, როგორც რეაგენტი სპილენძის გალიუმთან და ინდიუმთან დასაცილებლად	105

### ობრბანული ძივისი

ბენაშვილი ე., ჩარკვიანი თ., უჩანეიშვილი თ., ჯორბენაძე გ. კლინობტილოლითმეცველი ტუფების მკვებური მოდიფიცირების გავლენა მათ აღსორბციულ თვისებებზე ნავთობის გოგირდორგანული ნაერთების მიმართ	113
ქემოკლიძე ზ. ტრიტერპენული გლიკოზიდების შემცველობის დინამიკა FATSIA JAPONICA-ში	118
სურმაგვა გ., წულუქიძე ლ., მოსიაშვილი გ. ზოგიერთი ხილ-კენკროვანი წვეწების ვიტამინური შედგენილობის შესწავლა	121
გოგუაძე მ., მელუა ნ., შიშნიაშვილი მ. უმაღლესი ალდონის მკვებების ოქსი-ანალოგის 1-0-კარბოქსიეთილგულიტის სინთეზი და მისი კომპლექს-წარმოქმნის უნარის შეფასება	127

### ფიზიკური ძივისი

თავაძე ფ., მიქაძე ო., როდონია ა., კეშელავა ნ., ფირცხალა-ვა თ. დღენილი ლანთანის გავლენა მცირედლევგირბული ქრომის მხურვალმე-დეგობაზე	132
ქაჩიბაია ე. მანგანუმის ორჯანგის კუთრი ზედაპირის შესწავლა აზოტის აღსორ-ბციის მეთოდით დაბალ ტემპერატურაზე	136

### ბქმნოლოგია

ჯოჯუა ლ., ნიკოლეიშვილი უ., კეკუასელი დ., შიმკოვი მ., თავა-ძე ლ., ოქროსცვარიძე ზ. ზოგიერთი უქანგავი ფოლადის ვაკუუმური თვისებების შესწავლა	141
მარშანიანი ი., ერქვანია გ. მინერალური სასუქებისა და ბუნებრივი ცეოლი-თის გავლენა გერანის ფოთლებში ეთერზეთის შემცველობაზე	145
ქარდავა მ., ალადაშვილი მ., ციციშვილი გ., ანდრონიკაშვი-ლი თ., მაისურაძე ვ., განჩილაძე მ. კლინობტილოლითის შემცველი ტუფისა და ფრინველის ახალი ნაკელის ნარევის გავლენა თეთრთავიან კომპოს-ტოს მოსავლიანობაზე	151
სარუხანიშვილი ა. მრავალმანგანუმიანი სილიკატური ინვერტული მინების აღ-ნაგობის თავისებურებანი	156

### მოკლმ წერილები

კოდანაშვილი მ., დოლიძე ა., არეშიძე ქრ. 1,2-დიმეთილციკლოპენტანის და 1,2-დიმეთილციკლოპექსანის ქანგვითი დეჰიდრირება ბუნებრივ ცეოლი-თებზე	159
---	-----

## СОДЕРЖАНИЕ

К. Маркс — гениальный мыслитель и основоположник научного коммунизма	87
<b>НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ</b>	
Мзареулишвили Н. В., Давиташвили Е. Г., Натидзе В. П. Изучение взаимодействия ионов тулия с карбонатами щелочных металлов и аммония	91
Цкитишвили М. Г., Микадзе И. И., Чрелашвили М. В. Производство растворимости комплексных соединений цинка и кадмия с некоторыми сульфаниламидами	95
Остроумов Э. А., Кулумбегашвили В. А. Хинальдиновая кислота как реагент для отделения меди от галлия и индия	101
<b>ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ</b>	
Бенашвили Е. М., Чарквиани Т. Н., Учачеишвили Т. Г., Джорбенадзе Г. Ш. Влияние кислотного модифицирования клиноптилолит-содержащих туфов на их адсорбционные свойства в отношении сераорганических соединений нефти	107
Кемоклидзе З. С. Динамика содержания тритерпеновых гликозидов в <i>Fatsia japonica</i>	115
Сурмава Г. И., Цулукидзе Л. А., Моснашвили Г. И. Изучение витаминного состава некоторых фруктово-ягодных соков	119
Гогоуадзе М. И., Мелуа Н. С., Шишнияшвили М. Е. Синтез 1-0-карбоксиметилгулита-окса-аналога высших альдоновых кислот и испытание его в качестве лиганда поливалентных металлов	124
<b>ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ</b>	
Тавадзе Ф. Н., Микадзе О. И., Родоная А. А., Кешелава Н. П., Пирцхалава Т. Ш. Влияние осажденного лантана на жаростойкость малолегированного хрома	129
Качибая Э. И. Изучение удельной поверхности двуокиси марганца методом адсорбции азота при низких температурах	133
<b>ТЕХНОЛОГИЯ</b>	
Джоджуа Л. В., Николейшвили У. Д., Чкуасели Д. В., Шимков М. П., Тавадзе Л. Ф., Окросцваридзе З. Ш. Исследование вакуумных свойств некоторых нержавеющей сталей	138
Маршания И. И., Эрквания Г. Н. Влияние минеральных удобрений и природного цеолита на содержание эфирного масла в листьях герани	142
Кардава М. А., Аладашвили Н. Г., Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г., Майсурадзе Г. В., Гачечиладзе М. И. Влияние смеси клиноптилолитсодержащего туфа и свежего птичьего помета на урожайность белокочанной капусты	147
Саруханишвили А. В. Особенности строения многомарганцевых силикатных инвертных стекол	153
<b>КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ</b>	
Коданашвили М. В., Долидзе А. В., Арешидзе Х. И. Окислительное дегидрирование 1,2-диметилциклопентана и 1,2-диметилциклогексана на природных цеолитах	158

## CONTENTS

### INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

Mzareulishvili N. V., Davitashvili E. G., Natidze V. P. The study of interaction of thulium ions with carbonates of sodium and ammonium . . . . .	94
Tskitishvili M. G., Mikadze I. I., Chrelashvili M. V. Solubility products of zinc and cadmium complex compounds with some sulfanilamides . . . . .	99
Ostroumov E. A., Kulumbegashvili V. A. Quinaldic acid as a reagent for copper isolation from gallium and indium . . . . .	106

### ORGANIC CHEMISTRY

Benashvili E. M., Charkviani T. N., Uchaneishvili T. G., Dzorbenadze G. Sh. The effect of acidic modification of tufts containing clinoptilolite on their adsorption properties for sulfur organic compounds of oil . . . . .	113
Kemoklidze Z. S. The dynamic of triterpin glycosides content in <i>Fatsia japonica</i> . . . . .	118
Surmava G. I., Tsulukidze L. A., Mosiashvili G. I. The study of vitamin composition of some fruit berry juices . . . . .	122
Gogvadze M. T., Melua N. S., Shishniashvili M. E. Synthesis and the initial appraisal of complexforming ability of 1-0-carboxymethylgulitoxanalogue of high aldon acids . . . . .	127

### PHYSICAL CHEMISTRY

Tavadze F. N., Mikadze O. I., Rodonaia A. A., Keshelava N. P., Pirtskhalava T. Sh. The effect of precipitated lanthanum on heat-resistance of low-alloyed chromium . . . . .	132
Kachibaya E. I. Studies of the specific surface of manganese dioxide by method of nitrogen adsorption at low temperatures . . . . .	136

### TECHNOLOGY

Jojua L. V., Nikoleishvili U. D., Chkuaseli D. V., Shimkov M. P., Tavadze L. F., Ocrostsvaridze Z. Sh. Investigation of vacuum properties of some stainless steels . . . . .	141
Marshania I. I., Erkvania G. N. An influence of mineral fertilizers and natural zeolites on the content of essential oil in the leaves of geranium . . . . .	146
Kardava M. A., Aladashvili N. G., Tsitsishvili G. V., Andronikashvili T. G., Maisuradze G. V., Gachechiladze M. I. Effect of mixture of tuft containing clinoptilolite with bird's fresh dung on the crop of cabbages . . . . .	151
Sarukhanishvili A. V. Some features of the structure of multimanganese invert glasses . . . . .	157

### SHORT COMMUNICATIONS

Kodanashvili M. V., Dolidze A. V., Areshidze Kh. I. Oxidizing dehydration of 1,2-dimethylcyclopentane and 1,2-dimethylcyclohexane on natural zeolites . . . . .	160
---	-----



## КАРЛ МАРКС — ГЕНИАЛЬНЫЙ МЫСЛИТЕЛЬ И ОСНОВОПОЛОЖНИК НАУЧНОГО КОММУНИЗМА

В этом году все прогрессивное человечество отмечает знаменательную дату — 165-летие со дня рождения и 100-летие со дня смерти основоположника научного коммунизма, величайшего ученого, революционера, политика, яркого публициста и гениального мыслителя Карла Маркса.

Заслуги Карла Маркса перед человечеством неопределимы.

В течение столетий человечество страдало от эксплуатации, национального и расового угнетения, от истребительных и разрушительных войн. Маркс впервые вскрыл социальные истоки этих бедствий, выявив материальные основы и объективные возможности избавления от них. Бессмертная его заслуга состоит в том, что он открыл объективные законы развития общества, создал науку о том, как бороться и одержать победу над капитализмом, как созидать новый социалистический строй.

— Маркс дал материалистическое объяснение развития всемирной истории, разработал учение о развитии и смене социально-экономических формаций.

— Он обосновал историческую миссию рабочего класса, призванного ликвидировать последний эксплуататорский строй и возглавить строительство социализма.

— Маркс создал единственно научную политическую экономию, открыл источник обогащения буржуазии — прибавочную стоимость, обнажив тем самым тайну эксплуатации при капитализме и доказав неизбежность его революционного ниспровержения.

К. Маркс и Ф. Энгельс выработали строго научный, диалектико-материалистический метод исследования природы и общества. Благодаря этим эпохальным открытиям социализм был превращен из утопии в науку.

В своем известном труде «Нищета философии» К. Маркс обосновал теорию и тактику революционного пролетарского социализма или коммунизма (марксизма). В знаменитом Манифесте Коммунистической Партии (1848 г.) К. Маркс и Ф. Энгельс с гениальной прозорливостью обосновали новое мировоззрение, последовательный материализм, диалектику, как наиболее всестороннее и глубокое учение о развитии, теорию классовых борьбы и всемирно-исторической революционной роли пролетариата.

В 1864 г. в Лондоне был основан I Интернационал, «Международное товарищество рабочих». К. Маркс был душой этого общества.

После падения Парижской Коммуны (1871 г.), которую так глубоко, метко, революционно оценил К. Маркс, генеральный совет Интернационала был перенесен в Нью-Йорк. I Интернационал сыграл свою важную историческую роль.

К. Маркс был не только гениальным ученым. Вся жизнь он отдал тому, чтобы созданная им наука средством освобождения рабочего класса. «Маркс был прежде всего революционер» — сказал Энгельс о своем великом друге. На науку он смотрел, как на могущественный рычаг истории, как на революционную силу.

Величайшая заслуга К. Маркса в развитии научной мысли заключается в том, что он «достроил материализм доверху», т. е. распространил его на познание общества, благодаря чему материалистическое мировоззрение впервые стало всесторонним, до конца последовательным и действенным.

К. Маркс предпринял грандиозное исследование такой сложной общественно-экономической формации, как капиталистическая. В своем фундаментальном труде «Капитал» он показал эту общественно-экономическую формацию в ее возникновении, движении, развитии: «Как Дарвин положил конец воззрению на виды животных и растений, как на ничем не связанные, случайные, «богом созданные» и неизменяемые, и впервые поставил биологию на вполне научную почву, — так «Маркс положил конец воззрению на общество, как на механический агрегат индивидов, допускающий всякие изменения по воле начальства, возникающий и изменяющийся случайно, а впервые поставил социологию на научную почву, установив понятие общественно-экономической формации как совокупности данных производственных отношений, установив, что развитие таких формаций есть естественно-исторический процесс» (Ленин, Собр. соч., т. I, стр. 130).

К. Маркс и Ф. Энгельс покончили с противопоставлением философии практической деятельности людей. Философия, доказывали они, не существует в абстрактной стихии чистого мышления, равно как не существует и этого «чистого» независимого от действительности мышления; путь философии к жизни отныне пролегает через революционную практику пролетариата, всех трудящихся масс. В свете этого принципиально нового взгляда на задачи философии становится понятным знаменитое положение К. Маркса «Философы лишь различным образом объяснили мир, но дело заключается в том, чтобы изменить его» (К. Маркс и Ф. Энгельс. Соч. I, с. 379).

О взаимодействии человека, общества и природы К. Маркс писал: «Окружающая человека природа носит на себе печать его производственной деятельности». Если воздействие природы на общество носит целиком стихийный характер, то воздействие общества на природу есть всегда результат сознательной борьбы, которую люди ведут за свое существование. Однако, наряду с целенаправленным изменением природы, деятельность людей имеет и непредвидимые ими последствия, которые во многих случаях в дальнейшем наносят огромный урон. К. Маркс отмечал, что «культура, если она развивается стихийно, а не направляется сознательно, оставляет после себя пустыню» (К. Маркс и Ф. Энгельс, Соч., т. 32, с. 45).

Известно, с каким вниманием относился К. Маркс к насущным проблемам науки и техники. Наряду с экономической наукой он изучал литературу по истории техники, химии и т. д. К. Маркс всегда зорко следил за развитием науки и критически усваивал все новые достижения человеческой мысли, вскрывая особенности технического производства той или иной стадии капитализма. Учение о технике, развитие К. Марксом, Ф. Энгельсом и В. И. Лениным, составило один из важных элементов социалистического преобразования общества и материалистического понимания истории.

В своем фундаментальном произведении «Капитал» и в других работах К. Маркс часто рассматривает химию во взаимосвязи с различными аспектами материального производства. Раскрывая хищническую сущность капиталистического строя К. Маркс указывал: «Наука вообще «ничего» не стоит капиталисту, что несколько не препятствует ему эксплуатировать ее. Капитал присваивает чужую науку, как он присваивает чужой труд. Но капиталистическое присвоение и «личное» присвоение науки или материального богатства — это совершенно разные вещи. Сам д-р Юм жаловался на поразительное незнакомство

дорогих ему фабрикантов, эксплуатирующих машины, с механикой, а Либих рассказывает об ужасающем невежестве английских фабрикантов из химической промышленности в вопросах химии» (К. Маркс, Капитал, т. I, с. 398).

При анализе производства товаров К. Маркс указывает, что в сокращении рабочего времени, наряду с развитием разделения труда, машин и других факторов, важную роль играют химические процессы.

Высоко оценивая возможности химии, К. Маркс указывает, что «Всякий прогресс в области химии не только умножает число полезных веществ и число полезных применений уже известных веществ, расширяя таким образом, по мере роста капитала сферы его приложения. Прогресс химии научает также вводить отходы процесса производства и потребления обратно в кругооборот процесса воспроизводства и создает, таким образом, материю нового капитала без предварительной затраты капитала» («Капитал», т. I, с. 619).

Рассматривая вопросы экономии в производстве, К. Маркс в качестве наглядного примера указывает на применение отходов в химической промышленности. К. Маркс подчеркивает специфичность химической промышленности, которая потребляет не только свои собственные отходы, находя для них новое применение, но также отходы самых разнообразных других отраслей. Последнее обстоятельство позволило превратить в ценные продукты пропадавший без пользы ряд отходов. Исходя из этого К. Маркс указывает на существование двух видов экономии на отходах производства: 1. Вторичную утилизацию сырых материалов и 2. Сведение к минимуму отходов производства.

К. Маркс раскрыл роль новейших достижений химии и техники для сельского хозяйства в связи с анализом проблем земельной ренты. Развитие земледелия во многом зависит от успехов агрохимии. Различие в естественном плодородии помимо климатических и других факторов обусловлено различием в химическом составе почвы. Но даже одинаковый химический состав почв двух земледельческих участков не может иметь одинакового естественного плодородия, т. к. существующие в них питательные вещества могут содержаться в различных лучше или хуже усваиваемых формах. Это обстоятельство налагает важные задачи на химию. Как отмечает К. Маркс «Отчасти от развития агрохимии, отчасти от развития механизации земледелия зависит, в какой степени на земельных участках одинакового естественного плодородия последнее может быть действительно использовано. Поэтому, хотя плодородие и является объективным свойством почвы, экономически оно все же постоянно подразумевает известное отношение — отношение к данному уровню развития химических и механических средств агрокультуры, а потому и изменяется вместе с этим уровнем развития. Как при помощи химических средств (например, применением жидких удобрений на плотной глинистой почве или же посредством известкования тяжелой глинистой почвы), так и при помощи механических средств (например, особых плугов для обработки тяжелых почв) могут быть устранены препятствия, делавшие одинаково плодородные почвы фактически менее плодородными» (Капитал, т. III, ч. 2, с. 708).

В истории человечества никакое другое учение не получало такого подтверждения на практике, как учение, созданное К. Марксом. Развитое в новых исторических условиях В. И. Лениным и его учениками и последователями, оно воплотилось в победоносных социалистических революциях в ряде стран и ныне является научной основой деятельности партий пролетариата и всего международного коммунистического и рабочего движения. И поэтому сегодня особый смысл приобретают слова генерального секретаря ЦК КПСС товарища Ю. В. Андропова из статьи «Учение К. Маркса и некоторые вопросы социалистического

строительства в СССР»: «Мы советские коммунисты, гордимся своей принадлежностью к самому влиятельному идейному течению во всей истории мировой цивилизации — марксизму-ленинизму. Открытый всему лучшему, передовому, что есть в современной науке и культуре, он находится сегодня в центре духовной жизни мира, владеет умами миллионов и миллионов людей. Это идейное кредо восходящего класса, освобождающего все человечество. Это философия социального оптимизма, философия настоящего и будущего» (Коммунист, № 3, 1983, с. 23).



## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.667.264

Н. В. МЗАРЕУЛИШВИЛИ, Е. Г. ДАВИТАШВИЛИ, В. П. НАТИДЗЕ

### ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИОНОВ ТУЛИЯ С КАРБОНАТАМИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ И АММОНИЯ

В настоящей работе методом остаточных концентраций и измерения рН изучено взаимодействие нитрата тулия с карбонатами щелочных металлов и аммония при 25°C; найдены условия выделения среднего и двух типов комплексных карбонатов тулия с натрием, калием, цезием и аммонием.

Исследования подобных систем с другими редкоземельными элементами позволили получить целый ряд новых соединений и регулировать процесс выделения основных и комплексных карбонатов РЗЭ заданного состава и свойств [1—3].

Несмотря на большое сходство редкоземельных элементов, в результате исследования систем типа  $\text{LnX}-\text{M}_2\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln}-\text{PЗЭ}$ ;  $\text{M}-\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ;  $\text{X}-\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) оказалось возможным выявить некоторые различия в свойствах выделенных соединений.

С практической стороны наиболее существенным является различие в растворимости карбонатов РЗЭ в избытке осадителя, что дало возможность наметить новые пути их использования, как для группового разделения РЗЭ, так и для отделения их от некоторых переходных металлов.

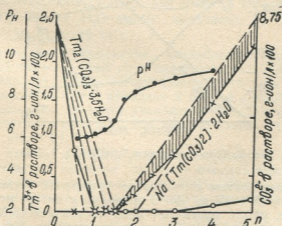


Рис. 1. Остаточные концентрации  $\text{Tm}^{3+}$  (o),  $\text{CO}_3^{2-}$  (x) и величины рН в системе  $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$

В работе приведены результаты исследования систем при различных молярных соотношениях реагирующих веществ в исходной смеси  $p = \text{M}_2\text{CO}_3 : \text{Tm}(\text{NO}_3)_3$ . Равновесие в системах устанавливалось в течение 24 часов при 25°C. В качестве исходных веществ применялись  $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{M}_2\text{CO}_3$  квалификации «х. ч».

Выделенные в системах соединения исследовали методами рентгенографии, ИК-спектроскопии, термографии.

На основании данных анализа жидкой фазы рассчитывали мольное отношение  $n_1 = \text{CO}_3^{2-} : \text{Tm}^{3+}$  в твердой фазе. В характерных точках состав соединений устанавливали также химическим анализом тщательно отжатых под прессом воздушно-сухих осадков.

Так как результаты исследования реакции взаимодействия азотнокислого тулия с карбонатами натрия, калия, цезия и аммония в основном идентичны, на рис. 1 в качестве примера приведена кривая осаждения ионов тулия в системе  $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  при исходной концентрации  $\text{Tm}^{3+} = 0,025$  г-ион/л.

Кривая остаточных концентраций состоит из двух ветвей: первая ( $n < 2,50$ ) отвечает осаждению тулия, а вторая ( $n \geq 2,5$ ) — растворению осадка в избытке карбоната натрия вследствие комплексообразования. Химическая реакция в системе протекает в несколько стадий. С увеличением  $n$  в исходной смеси последовательно образуются три разные по составу основные соли ( $n < 1,5$ ), средняя соль ( $n = 1,5 - 1,75$ ) и две комплексные соли ( $n \geq 3,0$ ). Основные нерастворимые карбонаты тулия, образующиеся в области разбавленных по карбонату натрия растворах, отвечают формулам:

$\text{Tm}(\text{OH})_{1,5}(\text{CO}_3)_{0,75} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Tm}(\text{OH})\text{CO}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Tm}(\text{OH})_{0,5}(\text{CO}_3)_{1,25} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Ниже представлены результаты химического анализа моногидрокарбоната тулия, выделенного при  $n=1$ , отвечающего формуле  $\text{Tm}(\text{OH})\text{CO}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ , для которого найдено, %:  $\text{Tm} - 57,94$ ;  $\text{OH}^- - 5,90$ ;  $\text{CO}_3^{2-} - 21,08$ ;  $\text{H}_2\text{O} - 15,08$ ; вычислено, %:  $\text{Tm} - 58,15$ ;  $\text{OH}^- - 5,85$ ;  $\text{CO}_3^{2-} - 20,65$ ;  $\text{H}_2\text{O} - 15,35$ .

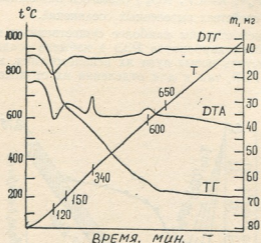


Рис. 2. Термогравиметрическая диаграмма  $\text{Tm}(\text{OH})\text{CO}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$

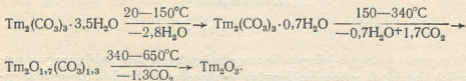
Согласно результатам термогравиметрического исследования (рис. 2), нагревание этой соли до  $150^\circ\text{C}$  приводит к потере всей кристаллизационной воды, убыль массы при этом составляет 15,09%, (теоретически вычислено 15,08%). В интервале температур  $150 - 340^\circ\text{C}$  происходит удаление 0,5 молекулы воды, образующейся в процессе перехода основной соли в оксикарбонат тулия, а также частичная декарбонизация. Полное разложение соли с образованием оксида тулия происходит при температуре  $640^\circ\text{C}$ . Убыль массы при этом составляет 34,44% (теоретически рассчитано 33,95%).

Образование в системе  $\text{Tm}(\text{OH})\text{CO}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  подтверждается также данными инфракрасной спектроскопии. ИК-спектр соли, предварительно обезвоженной при  $250^\circ\text{C}$ , снятый на UR-20, характеризуется

полосой поглощения в области  $3400 \text{ см}^{-1}$ , отвечающей валентным колебаниям ОН-группы основной соли.

В системе  $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  процесс осаждения ионов тулия фактически заканчивается задолго до эквивалентной точки ( $n=1$ ). При дальнейшем добавлении осадителя химическое взаимодействие протекает в твердой фазе. Ионы  $\text{OH}^-$  основной соли постепенно замещаются ионами  $\text{CO}_3^{2-}$  и происходит образование другой основной соли состава  $\text{Tm}(\text{OH})_{0,5}(\text{CO}_3)_{1,25} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $n=1,25$ ), а затем среднего карбоната тулия  $\text{Tm}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$  ( $n=1,5-1,75$ ).

Результаты измерения величины рН в равновесных растворах подтверждают образование в системе нормального карбоната тулия. Приводим данные химического анализа  $\text{Tm}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ , для которого найдено, %: Тм—58,08;  $\text{CO}_3^{2-}$ —31,44;  $\text{H}_2\text{O}$ —10,48; вычислено, %: Тм—58,10;  $\text{CO}_3^{2-}$ —30,90;  $\text{H}_2\text{O}$ —10,84. Ниже представлены результаты термического разложения карбоната тулия в виде схемы:



В интервале  $150-340^\circ\text{C}$  наблюдается полное обезвоживание и начало кристаллизации соли, в связи с чем на термограмме появляется ясно выраженный экзоэффект. Рентгенограмма предварительно прокаленной до  $350^\circ\text{C}$  соли характеризуется линиями слабой интенсивности. Нормальный карбонат тулия не меняет своего состава только в строго определенном интервале значений  $n$  — от 1,5 до 1,75. Начиная с точки  $n = 2,0$ , карбонат тулия постепенно вступает в реакцию с осадителем и образует нерастворимый комплексный карбонат  $\text{Na}[\text{Tm}(\text{CO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , устойчивый при  $n=3-5$ . Приводим результаты химического анализа  $\text{Na}[\text{Tm}(\text{CO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , для которого найдено, %: Na—6,40; Тм—49,20;  $\text{CO}_3^{2-}$ —34,30;  $\text{H}_2\text{O}$ —10,10; вычислено, %: Na—6,60; Тм—48,52;  $\text{CO}_3^{2-}$ —34,50;  $\text{H}_2\text{O}$ —10,38.

При термическом разложении дикарбонатотулиата натрия до  $170^\circ\text{C}$  происходит потеря всей кристаллизационной воды, убыль массы при этом составляет 10,06% (теоретически вычислено 10,10%). Дальнейшее нагревание до  $640^\circ\text{C}$  приводит к полной декарбонизации с образованием конечного продукта разложения  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Tm}_2\text{O}_3$ . Убыль массы при этом составляет 35,84%, что хорошо совпадает с теоретически рассчитанной (35,64%).

Согласно данным рентгенографического анализа, конечным продуктом прокаливания является не смесь оксидов тулия и натрия, а индивидуальное соединение состава  $\text{NaTmO}_2$ . Штрихдиаграммы смеси оксидов тулия и натрия, а также продукта термического разложения дикарбонатотулиата натрия не идентичны.

Комплексный карбонат тулия  $\text{Na}[\text{Tm}(\text{CO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  легко входит во взаимодействие с новой порцией добавляемого карбоната натрия и при  $n > 10$  образует растворимый комплекс  $\text{Na}_3[\text{Tm}(\text{CO}_3)_3]$ . Указанный процесс вторичного комплексообразования связан с постепенным растворением твердой фазы и при завершении реакции система становится гомогенной.

Таким образом, взаимодействие азотнокислого тулия с карбонатом натрия протекает сложно, с образованием пяти различных по составу и свойствам соединений.

При сопоставлении полученных данных установлено, что тенденция к образованию растворимых комплексов и количественного перехода ионов тулия в раствор возрастает в ряду  $\text{NH}_4^+ - \text{Na}^+ (\text{Cs}^+) - \text{K}^+$ .

Растворимые карбонатные комплексы нестойки, они со временем разлагаются на дикарбонат тулия и карбонат щелочного металла.

Исследование процесса осаждения тулия показало, что состав и свойства образующихся в системах соединений меняются в зависимости от молярных отношений реагирующих компонентов и от катиона, входящего в состав осадителя.

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

Поступило 28.04.1982

ბ. მზარეულიშვილი, ე. დავითაშვილი, ვ. ნათიძე

თულიუმის იონების ურთიერთქმედების შესწავლა ამონიუმის და ტუბა ლითონების კარბონატებთან

რეზიუმე

კვლევის ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდების გამოყენებით შესწავლილია თულიუმის ნიტრატის ურთიერთქმედების რეაქციები ნატრიუმის, კალიუმის, ცეზიუმისა და ამონიუმის კარბონატებთან.

დადგენილია, რომ თულიუმის კარბონატის წარმოქმნის პროცესი მიმდინარეობს საფეხურებად ფუძე, ნორმალური და კომპლექსური მარილების წარმოქმნით.

მიღებული ნერთების ინდივიდუალობა დადასტურებულია თერმული და ინფრაწითელი სპექტრული ანალიზის მეთოდებით.

N. V. MZAREULISHVILI, E. G. DAVITASHVILI, V. P. NATIDZE

## THE STUDY OF INTERACTION OF THULIUM IONS WITH CARBONATES OF SODIUM AND AMMONIUM

### Summary

The interaction of thulium nitrate with carbonates of sodium, potassium, cesium and ammonium has been studied by the methods of physico-chemical analysis.

It is shown that the reaction of thulium carbonate precipitation proceeds in several stages with formation of consequently basic, normal and complex salts.

The individual character of compounds isolated in systems is confirmed by chemical, thermogravimetric and IR-spectroscopic methods of the analysis.

### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Мзареулишвили Н. В., Натидзе В. П., Зеделашвили Е. Н. Сообщения АН ГССР, 72, 346 (1973).
2. Мзареулишвили Н. В., Давиташвили Е. Г., Натидзе В. П. Сообщения АН ГССР, 75, 602 (1974).
3. Мзареулишвили Н. В., Натидзе В. П. Сообщения АН ГССР, 2, 14, (1976).





УДК 541.49:546.7:547.551.525.211.1:541.3

М. Г. ЦКИТИШВИЛИ, И. И. МИКАДЗЕ, М. В. ЧРЕЛАШВИЛИ

**ПРОИЗВЕДЕНИЯ РАСТВОРИМОСТИ КОМПЛЕКСНЫХ  
 СОЕДИНЕНИЙ ЦИНКА И КАДМИЯ С НЕКОТОРЫМИ  
 СУЛЬФАНИЛАМИДАМИ**

Настоящая работа является продолжением исследований в области изучения растворимости внутрикомплексных соединений переходных металлов с сульфаниламидами [1, 2]. Мы задались целью определить произведения растворимости (ПР) не растворимых в воде соединений цинка и кадмия с сульфадимезином (SH), сульфадиметоксином (FH), норсульфазолом (LH) и сульфациридазином (RH) с общей формулой  $MA_2 \cdot nH_2O$ , где А — депротонированная молекула сульфаниламида [3, 4].

Для определения ПР при использовании растворов: 0,1 М  $M(CH_3COO)_2 \cdot nH_2O$  (M — Zn, Cd); 0,1 М NaA — натриевой соли сульфаниамидов;  $2,5 \cdot 10^{-2}$ – $2,5 \cdot 10^{-5}$  М HCl нами был применен метод, указанный в работе [5]. pH растворов измеряли на pH-метре типа pH-673. Опыты проводились при 25°C.

Значения ПР для сульфаниламидных соединений цинка и кадмия приведены в таблице 1.

Таблица 1  
 ПР сульфаниламидных соединений цинка и кадмия

Сульфаниламиды	ПР	
	Cd <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>
Сульфациридазин (RH)	$2,49 \cdot 10^{-11}$	$6,97 \cdot 10^{-11}$
Сульфадимезин (SH)	$2,28 \cdot 10^{-10}$	$3,50 \cdot 10^{-10}$
Сульфадиметоксин (FH)	$2,45 \cdot 10^{-9}$	$4,08 \cdot 10^{-9}$
Норсульфазол (LH)	$3,28 \cdot 10^{-7}$	$7,18 \cdot 10^{-7}$

Из таблицы 1 видно, что соединения кадмия менее растворимы, чем соединения цинка, хотя значения ПР сульфаниламидатов этих металлов одного порядка соответственно.

При сравнении ПР сульфаниламидных соединений двухвалентных металлов: Co [1,2], Cu [1], Ni [6], Mn [6], Mg [6], Zn и Cd получается следующая последовательность  $Cu < Co < Ni < Cd < Zn < Mn < Mg$ , а по сульфаниламидам —  $RH < SH < FH < LH$ .

Изучена также растворимость сульфаниламидатов цинка и кадмия в диапазоне температур 25°–85°C с интервалом в 20°C.

Установлено, что равновесное состояние системы достигается через 3–4 ч термостатирования. В отобранных пробах определяли содержание металлов трилометрическим методом [7].

Результаты исследования растворимости сульфаниламидатов кадмия и цинка в воде в диапазоне 25°-85°С приведены в таблице 2 и на рис. 1.

306735 02-10  
302-1101033

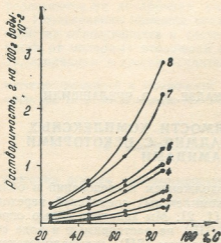


Рис. 1. Политермы растворимости сульфаниламидатов цинка и кадмия. 1 и 4—политермы сульфалиридазинатов; 2 и 5—сульфадимезинатов; 3 и 6—сульфадиметоксинатов; 7 и 8—норсульфазолатов кадмия и цинка соответственно

Из таблицы 2 видно, что растворимость с повышением температуры увеличивается. Это указывает на эндотермический характер растворения. Политермы растворимости (рис. 1) располагаются в соответствии с порядковыми номерами элементами, т. е. политермы Cd расположены ниже политерм цинка. Плавное возрастание политерм является доказательством неизменности состава сульфаниламидатов Zn и Cd. Анализ проб, отобранных при 25, 45, 65 и 85°С, подтвердил, что состав соединений остается неизменным при этих температурах.

Таблица 2

Растворимость в воде сульфаниламидатов Zn и Cd в интервале 25-85°С

t°, C	Растворимость, г на 100 г воды*							
	CdR <sub>2</sub>	CdS <sub>2</sub>	CdF <sub>2</sub>	CdL <sub>2</sub>	ZnR <sub>2</sub>	ZnS <sub>2</sub>	ZnF <sub>2</sub>	ZnL <sub>2</sub>
25	3,14 · 10 <sup>-4</sup>	7,29 · 10 <sup>-4</sup>	8,12 · 10 <sup>-4</sup>	2,49 · 10 <sup>-3</sup>	1,13 · 10 <sup>-3</sup>	1,57 · 10 <sup>-3</sup>	2,57 · 10 <sup>-3</sup>	3,20 · 10 <sup>-3</sup>
45	6,16 · 10 <sup>-4</sup>	9,24 · 10 <sup>-4</sup>	1,21 · 10 <sup>-3</sup>	6,42 · 10 <sup>-3</sup>	2,46 · 10 <sup>-3</sup>	3,32 · 10 <sup>-3</sup>	4,21 · 10 <sup>-3</sup>	7,19 · 10 <sup>-3</sup>
65	1,81 · 10 <sup>-3</sup>	2,22 · 10 <sup>-3</sup>	3,00 · 10 <sup>-3</sup>	1,16 · 10 <sup>-2</sup>	5,88 · 10 <sup>-3</sup>	6,72 · 10 <sup>-3</sup>	7,17 · 10 <sup>-3</sup>	1,44 · 10 <sup>-2</sup>
85	3,23 · 10 <sup>-3</sup>	3,53 · 10 <sup>-3</sup>	5,62 · 10 <sup>-3</sup>	2,25 · 10 <sup>-2</sup>	9,40 · 10 <sup>-3</sup>	1,01 · 10 <sup>-2</sup>	1,31 · 10 <sup>-2</sup>	2,82 · 10 <sup>-2</sup>

\* Приведены средние значения из четырех определений

При сравнении результатов растворимости сульфаниламидатов цинка и кадмия в воде видно, что их растворимость с повышением температуры увеличивается в ряду: PH < SH < FH < LH, т. е. в той же последовательности, что и PR этих же соединений.

Увеличение растворимости с увеличением температуры, возможно, связано с тем, что при гидратации соединений происходит присоединение молекул воды за счет отщеснения связанных с металлом депротонированных молекул сульфаниламидов [8]. Поэтому, чем прочнее связан катион (M<sup>2+</sup>) с анионом (A<sup>-</sup>), тем меньше растворимость MA<sub>2</sub>. Известно, что анионы, прочно связывающие протон, будут также прочно связаны с ионом металла [9, 10]. На такую прочность указывают и константы диссоциации лигандов. Чем выше их рK<sub>a</sub>, тем прочнее связь между анионом и металлом и тем менее их растворимость в воде. Если с этой точки зрения рассмотреть константы диссо-

циации вышеупомянутых сульфаниламидов, видно, что их отрицательные логарифмы ( $pK_a$  увеличиваются в следующей последовательности:  $LH < FH < SH < RH$  ( $pK_a$  7,12; 7,23; 7,37 и 7,85 соответственно). В этой же последовательности упрочняется связь протона, а также металлов (Zn и Cd) с анионами сульфаниламидов. Исходя из этого, можно заключить, что сульфациридазин имеет более высокую  $pK_a$ , чем другие изучаемые сульфаниламиды и поэтому с цинком и кадмием образует более прочные соединения, сравнительно мало растворимые в воде. Вероятно, этому способствует строение гетероцикла, связанное с  $NH_2C_6H_4-SO_2-NH$ -группой, а также наличие в нем двух электронодонорных заместителей ( $-N-$ ) и одной объемистой метоксильной группы.

Изучение влияния избытка общих ионов на растворимость осадка имеет большое значение, так как избыток общих ионов в растворе создается или при осаждении из стехиометрических соотношений исходных веществ или добавлением осадителя, способствующего полному осаждению осадка. Последнее часто применяется в анализе.

С этой точки зрения мы изучили влияние общих ионов: металла ( $M - Zn$  или  $Cd$ ) и сульфаниламида ( $A^- - S^-, L^-, F^-, R^-$ ) на растворимость соединений типа  $MA_2 \cdot nH_2O$  методом изолярных серий.

Полученные результаты для сульфадимезината кадмия приведены на диаграмме (рис. 2). Аналогичный вид имеют кривые растворимости соединений цинка и кадмия и с другими сульфаниламидами.

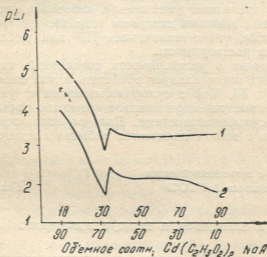


Рис. 2. Влияние общих ионов на растворимость сульфадимезината кадмия.  
1—растворимость, вычисленная теоретически; 2—растворимость, вычисленная по кадмию

Из диаграмм (рис. 2) видно, что по теоретическим и экспериментальным расчетам при увеличении концентрации лиганда растворимость уменьшается; при увеличении концентрации металла растворимость по теоретическим расчетам сначала уменьшается, затем становится постоянной или незначительно увеличивается, а по экспериментальным данным растворимость сначала уменьшается, затем незначительно увеличивается, что можно объяснить усилением диссоциации комплекса по схеме  $MA_2 + M^{2+} \rightleftharpoons 2MA^+$ , так как усилить диссоциацию комплексного соединения можно уменьшением концентрации ионов или молекул, окружающих центральный ион.

При изучении влияния общих ионов на растворимость осадка учитывается коэффициент активности ( $f$ ), который зависит не только от

концентрации ионов данного электролита, но и от концентрации всех посторонних ионов, присутствующих в растворе, т. е. от ионной силы раствора ( $\mu$ ). Поэтому для аналитических вычислений пользуются обеими величинами.

Нами проведены количественные расчеты влияния общих ионов ( $4 \cdot 10^{-3}$  моль/л  $M^{2+}$  и  $A^-$ ) на растворимость  $MA_2 \cdot nH_2O$  ( $M—Zn^{2+}$  и  $Cd^{2+}$ ;  $A^-—S^-, L^-, F^-, R^-$ ) с учетом коэффициентов активности.

Например, для  $ZnR_2$  при избытке натриевой соли сульфациридазина ( $NaR$ )  $\mu=0,0012$  моль/л. Исходя из таблиц приближенных значений  $f$  при разной  $\mu$  растворов [11], находим, что  $f_{zn^{2+}}=0,8614$ , а  $f_{R^-}=0,9615$ . Подставляя эти значения в формулу  $PP=[Zn^{2+}][R^-]^2 \cdot f_{zn^{2+}} \cdot f_{R^-}$  ( $PP=6,97 \cdot 10^{-11}$ , а растворимость в чистой воде равна  $2,591 \cdot 10^{-4}$ ), получаем, что молярная растворимость  $ZnR_2$  в  $NaR$  равна  $5,488 \cdot 10^{-6}$ . Сопоставляя молярную растворимость сульфациридазина цинка в воде ( $2,591 \cdot 10^{-4}$ ) и в  $0,004$  моль/л растворе  $NaR$  с учетом  $f$  ( $5,488 \cdot 10^{-6}$ ), находим, что растворимость  $ZnR_2$  в  $NaR$  в 47 раз меньше, чем в чистой воде. Аналогично вычисленная растворимость  $ZnR_2$  в  $4 \cdot 10^{-3}$  моль/л растворе  $Zn(CH_3COO)_2$  равна  $8,7 \cdot 10^{-5}$ , что в 3 раза меньше растворимости  $ZnR_2$  в воде.

Таким образом, полученные значения растворимости всех изучаемых сульфаниламидатов  $Zn$  и  $Cd$  с учетом  $f$  и  $\mu$  уменьшаются: в  $NaA$  в пределах 20–80 раз, а в  $M(CH_3COO)_2$  ( $M—Zn, Cd$ ) — 2–5 раз. Отсюда видно, что уменьшение растворимости, вызванное избытком лиганда  $\sim$  в 15 раз превышает уменьшение, вызванное металлом, что находится в согласии с данными диаграмм (рис. 2).

Показано также, что с увеличением  $PP$  при добавлении общих ионов понижается растворимость.

Наше заключение о растворимости соединений типа  $MA_2 \cdot nH_2O$  при избытке общих ионов следует обобщить и для соединений других металлов ( $Cu, Co, Ni, Mn$ ) с сульфаниламидами и указать, что их применение в гравиметрическом анализе возможно только при определении металлов сульфаниламидами. Для полного осаждения  $MA_2 \cdot nH_2O$  достаточно в малом количестве избытка осадителя — сульфаниламида.

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

Поступило 25.06.1981

ა. ციტიშვილი, ი. მიქაბა, ა. შარვაშიანი

ზოგიერთ სულფანილაშიდთან თუთიისა და კადმიუმის კომპლექსნაერთების

ხსნადობის ნამრავლი

რეზიუმე

ხსნადობის მეთოდით განსაზღვრულია ხსნადობის ნამრავლი თუთიისა და კადმიუმის სულფანილაშიდური კომპლექსებისა ფორმულით —  $MA_2 \cdot nH_2O$ , სადაც  $M—Zn, Cd$ ;  $A$  — სულფაპირიდაზინის ( $RH$ ), სულფადიმეზინის ( $SH$ ), ნორსულფაზოლის ( $LH$ ) და სულფადიმეტოქსინის ( $FH$ ) დეპროტონირებული მოლეკულებია.

ნაჩვენებია, რომ კადმიუმის ნერთები ნაკლებხსნადებია, ვიდრე თუთიისა, თუმცა ამ მეტალთა სულფანილაშიდატების ხსნადობის ნამრავლის მნიშვნელობა ერთი რიგისაა ( $RH$ -თვის  $10^{-11}$ ;  $SH$ -თვის  $10^{-10}$ ;  $FH$ -თვის  $10^{-9}$  და  $LH$ -თვის  $10^{-7}$ ). ამ მახასიათებლის გაზრდის შესაბამისად შეიძლება დაიწეროს სულფანილაშიდა შემდეგი თანმიმდევრობა:  $RH < SH < FH < LH$ .

დადგენილია თუთიისა და კადმიუმის სულფანილამიდატების ხსნადობის ენდოთერმული ხასიათი 25-85°C-ის ინტერვალში.

ხსნარების იზომოლარული სერიების მეთოდით შესწავლილია მეტალისა და სულფანილამიდების სიჭარბის გავლენა  $MA_2 \cdot nH_2O$  ტიპის ( $M—Zn, Cd; A—SH, LH, FH, RH$ ) ნაერთების ხსნადობაზე.

დადგენილია, რომ სულფანილამიდის კონცენტრაციის გაზრდა ამცირებს, ხოლო მეტალის კონცენტრაციის გაზრდა მცირედ ზრდის ნალექის ხსნადობას, რაც კომპლექსის დისოციაციის ზრდით შეიძლება აიხსნას.

M. G. TSKITISHVILI, I. I. MIKADZE, M. V. CHRELASHVILI

## SOLUBILITY PRODUCTS OF ZINC AND CADMIUM COMPLEX COMPOUNDS WITH SOME SULFANILAMIDES

### Summary

The method of solubility is used for determination solubility product (SP) of insoluble in water sulfanilamide complex compounds of zinc and cadmium with the following formula  $MA_2 \cdot nH_2O$ . where M is Zn, Cd; A—deprotonated molecules of sulfadimesine (SH), sulfadimethoxin (FH), norsulfazol (LH) and sulfapyridazine (RH). It is shown that cadmium compounds are less soluble than those of zinc though the values of SP for sulfanilamides are of the same order ( $10^{-11}$  for RH;  $10^{-10}$  for SH;  $10^{-9}$  for FH and  $10^{-7}$  for LH) for both metals. When SP values increase, the following sequence with respect to sulfanilamides is obtained:  $RH < SH < FH < LH$ .

The endothermal character of dissolving is found while studying solubilities of sulfanilamides of Zn and Cd in the temperature range from 25 to 85°C with the interval of 20°C.

The effects of an excess of metal and sulfanilamide on solubility of compounds of the type  $MA_2 \cdot nH_2O$  ( $M—Zn, Cd; A—SH, LH, FH, RH$ ) have been studied by the method of isomolar series. It is found that an increase in sulfanilamide concentration causes a decrease in the solubility of the precipitate while an increase in metal concentration causes a slight increase of the precipitate solubility, that can be explained by an increase in complex dissociation.

### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Цкитишвили М. Г., Микадзе И. И. Сообщения АН ГССР, 89, 3, 589 (1978).
2. Гогоришвили П. В., Цкитишвили М. Г., Чрелашвили М. В. Известия АН ГССР, серия химическая, 5, 3, 199 (1979).
3. Гогоришвили П. В., Цкитишвили М. Г. Сб. Исследования в области химии комплексных и простых соединений некоторых переходных и редких металлов, вып. 2, 17, 152 (1974); вып. 3, 5 (1978).
4. Цкитишвили М. Г., Гогоришвили П. В., Чрелашвили М. В., Швелашвили А. Е. Известия АН ГССР, серия химическая, 5, 1, 13 (1979).
5. Жаровский Ф. Г. Тр. комиссии по анал. химии, 3, 101 (1951).

6. Цкитишвили М. Г., Швелашвили А. Е., Микадзе И. И., Жоржоблиани Н. Б., Чрелашвили М. В. Известия АН ГССР, серия химическая, 7, 4, 300 (1981).
  7. Пршибил Р. Комплексоны в химическом анализе, М., изд. ИЛ., 1955.
  8. Алексеенко Л. А., Серебренников В. В. Тр. Томск. гос. ун-та, 154, 99 (1962).
  9. Химия координационных соединений (под ред. Дж. Бейлара), М., изд. ИЛ., 113, 1960.
  10. Крешков А. П. Основы аналитической химии, М., изд. «Химия», I, 102, 1965.
  11. Логинов Н. Я., Воскресенский А. Г., Солодкин И. С. Аналитическая химия, М., изд. «Просвещение», 56, 1975.
-



УДК 543.21

Э. А. ОСТРОУМОВ, В. А. КУЛУМБЕГАШВИЛИ

## ХИНАЛЬДИНОВАЯ КИСЛОТА КАК РЕАГЕНТ ДЛЯ ОТДЕЛЕНИЯ МЕДИ ОТ ГАЛЛИЯ И ИНДИЯ

Хинальдиновая (хинолин-2-карбоновая) кислота была впервые предложена [1] для определения меди, цинка, кадмия и урана, отделения меди от кадмия, свинца, марганца, никеля, кобальта, фосфорной, мышьяковой, мышьяковистой кислот; отделения цинка от марганца, кальция, стронция, бария, магния и фосфорной кислоты; колориметрического определения железа (II). Согласно исследованиям указанных авторов, хинальдиновая кислота с ионами двухвалентных металлов меди, кадмия, цинка, железа образует внутрикомплексные соединения, в которых водород карбоксильной группы замещен металлом с одновременным образованием координационной связи металла с азотом.

Благодаря ценным свойствам хинальдиновой кислоты как реагента, в дальнейшем рядом автором были проведены исследования по определению меди. Разработан метод микроопределения меди и отделения ее от кадмия, свинца, марганца, никеля, кобальта, фосфорной, мышьяковой и мышьяковистой кислот [2]. Описан [3] метод определения меди в стали после связывания железа в виннокислый комплекс. Исследованием отделения меди и кадмия хинальдиновой кислотой занималось несколько авторов, и вопрос этот в свое время вызвал полемику [4—6]. После исследования этого метода [7, 8] его правильность была доказана. Метод был проверен [10], доказана возможность отделения меди от цинка и кадмия с последующим их определением. Было изучено осаждение хинальдинатов меди, цинка и кадмия в чистых растворах и приведены крайние величины рН, при которых осаждение не происходит и происходит полностью [9]. Хинальдиновая кислота была также предложена для осаждения тория, циркония, индия, ртути, скандия; осаждения из гомогенных растворов меди, цинка, кадмия. Работы эти цитированы в нашем предыдущем сообщении [11].

Отделение меди от галлия и индия при помощи хинальдиновой кислоты ранее никем не изучено, однако этот вопрос является важным, так как хинальдиновая кислота, как видно из цитированных работ, дает возможность разделения и определения многих элементов и дальнейшее расширение области ее применения представляет интерес, тем более, что в настоящее время галлий и индий входят в состав ряда новых материалов (полупроводников, сплавов, катализаторов).

Предлагаемая работа поставлена с целью изучить возможность отделения и определения меди в виде хинальдината в присутствии галлия и индия.

Для проведения опытов были приготовлены растворы сульфата меди и хлоридов галлия и индия. Для этой цели точную навеску металлической меди (чистота 99,997%) растворяли в  $H_2SO_4$  с прибавле-

нием  $\text{HNO}_3$ , раствор упаривали до влажных солей и по охлаждении доводили водой до определенного объема. Для получения растворов хлоридов галлия и индия точные навески химически чистых металлов растворяли в перегнанной  $\text{HCl}$ , удаляли избыток кислоты на водяной бане и растворяли в воде, подкисленной  $\text{HCl}$ . Раствор хинаяльдиновокислого натрия (2% по хинаяльдиновой кислоте) готовили следующим образом: 10 г хинаяльдиновой кислоты  $\text{C}_9\text{H}_6\text{NCOOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , очищенной перекристаллизацией из воды (т. пл. безводного препарата  $165^\circ$ ), помещали в коническую колбу с пришлифованной пробкой, емкостью 750—800 мл, имеющую отметку объема 500 мл, прибавляли ~ 100 мл воды и тщательно перемешивали. К полученной суспензии прибавляли понемногу при постоянном перемешивании раствор 1,91 г  $\text{NaOH}$  в 50 мл воды. После растворения хинаяльдиновой кислоты к смеси прибавляли воду до общего объема 460—480 мл и перемешивали. Раствор должен иметь слабокислую реакцию ( $\text{pH} \sim 6$ ), в противном случае кислотность регулируют прибавлением (в зависимости от необходимости) хинаяльдиновой кислоты или  $\text{NaOH}$ . Окончательный объем смеси доводят до 500 мл.

Авторы, изучавшие осаждение меди хинаяльдиновой кислотой, отмечают, что реагент необходимо применять в небольшом избытке, так как большой избыток может привести к сорбции хинаяльдиновой кислоты осадком хинаяльдината меди, что при использовании  $\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в качестве весовой формы приводит к завышенным результатам. Однако малые количества меди осаждаются весьма медленно и скорость количественного осаждения зависит от концентрации реагента в растворе.

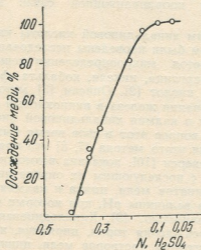


Рис. 1. Количественное осаждение меди в виде хинаяльдината в зависимости от концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Предварительные исследования показали, что для осаждения ~ 10 мг  $\text{CuO}$  необходимо примерно двойное против теоретического количества реагента. Растворы объемом ~ 100 мл, содержащие 11,3 мг  $\text{CuO}$  и различное количество  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , нагревали до  $\sim 80^\circ$  и проводили осаждение 10 мл реагента. После выдерживания на водяной бане в течение 1 ч растворы охлаждали 2 часа и затем осадки отфильтровывали на стеклянном фильтрующем тигле, промывали горячей водой, высушивали при  $125^\circ$  и взвешивали. Результаты опытов приведены на рис. 1. Как видно, при кислотности раствора от 0,1 и ниже осаждение меди происходит количественно. В опытах, где осаждение меди по весовому определению было количественным, для контроля фильтраты проверялись на содержание меди фотометрически с диэтилдитиофосфатом никеля [12]. Было обнаружено  $< 0,001$  мг  $\text{CuO}$ .

Хотя в литературе рекомендуется вести осаждение меди из сернокислых растворов, оно может быть также проведено и в среде  $\text{HCl}$ .



Заниженные результаты, полученные некоторыми авторами, зависят по-видимому, от того, что условия работы с серноокислыми растворами были ими перенесены механически на солянокислые растворы. Нам установлено, что солянокислые растворы нельзя фильтровать горячими (как это рекомендуется для серноокислых растворов) — необходимо дать им хорошо охладиться. Возможно это зависит от того, что медь в среде HCl частично связана в хлоридные комплексы [13], что замедляет выделение хинаяльдината меди из нагретого раствора.

Таблица 1  
Отделение меди от галлия и индия в кислом растворе с помощью хинаяльдиновой кислоты

Взято, мг		Найдено CuO, мг	Ошибка, мг	Найдено в осадке, мг
CuO	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
28,3	1,0	28,3	0,0	0,036
28,3	5,0	28,3	0,0	0,030
11,3	10,0	11,4	+ 0,1	0,064
11,3*	10,0	11,4	+ 0,1	0,110
5,7	50,0	6,5	+ 0,8	0,8
0,6	100,0	10,6	+10,0	10,0
	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
28,3	1,0	28,3	0,0	0,040
28,3	5,0	28,3	0,0	0,060
11,3	10,0	11,3	0,0	0,010
11,3*	10,0	11,3	0,0	0,008
5,7*	50,0	5,8	+ 0,1	0,120
5,7	50,0	5,7	0,0	0,060
0,6	100,0	0,6	0,0	0,020

\* Опыты в солянокислой среде

Предварительные опыты показали, что при pH ~ 1,0—1,4 галлий и индий хинаяльдиновой кислотой не осаждаются. Необходимо было выяснить возможность отделения меди от галлия и индия путем регулирования кислотности раствора. Для этой цели растворы, содержащие медь и галлий или индий, подкисляли H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (в отдельных опытах HCl), доводили до объема ~ 100 мл и из нагретого раствора проводили осаждение меди, как это было указано выше, применяя 10 мл реагента. Величину pH фильтратов контролировали pH-метром (она была в пределах 1,2—1,4). Для определения количества галлия и индия, сорбированных хинаяльдинатом меди, его растворяли в горячей HNO<sub>3</sub>, раствор упаривали в кварцевой чашке досуха, прокальвали до окиси меди. Для определения галлия полученную окись меди растворяли в 6 н HCl и определяли галлий фотометрически с родамином С [14]. Для определения индия окись меди растворяли в HBr и определяли индий фотометрически с бриллиантовым зеленым [11]. Результаты опытов приведены в таблице 1. Как видно из полученных результатов, медь отделяется от галлия в серноокислом растворе достаточно удовлетворительно только при соотношении медь ≥ галлий; в солянокислом растворе — медь > галлий. Что касается отделения меди от индия, то в серноокислых растворах отделение происходит удовлетворительно при различном соотношении (содержание индия в осадке не выходит за пределы 0,06 мг). В солянокислом растворе отделение возможно только тогда, когда количество индия равно или менее количества меди и не превышает 10 мг на 100 мл раствора. На основании полученных данных попытались отделить медь от галлия и индия, исключая влияние различного количественного соотношения их друг к

другу, влияния HCl и улучшить степень отделения меди, добиваясь минимального соосаждения галлия и индия. Для этой цели мы решили связать галлий и индий в лимоннокислые комплексы, состав которых приведен ранее [11]. Применение винной кислоты было не целесообразно, так как виннокислый комплекс индия разлагается хинаядиновой кислотой [11, 15]. Медь также образует растворимые цитратные

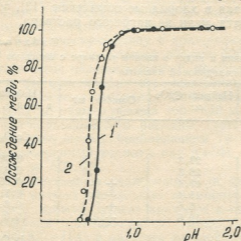


Рис. 2 Количественное осаждение меди в виде хинаядината из сульфатов и хлоридов в присутствии цитрата натрия в зависимости от величины pH: 1—из сульфатов, 2—из хлоридов

комплексы [16—18], но они, как показали наши опыты, разлагаются хинаядиновой кислотой с образованием нормального хинаядината меди. Для изучения влияния цитратов на осаждение меди хинаядиновой кислотой, были поставлены опыты в растворах сульфатов и хлоридов. Лимоннокислый натрий вводили в количестве ~ 2 г в виде

Таблица 2  
Отделение меди от галлия и индия с помощью хинаядиновой кислоты в присутствии лимоннокислого натрия

Взято, мг		Найдено CuO, мг	Ошибка, мг	Найдено в осадке, мг
CuO	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
28,3	1,0	28,2	-0,1	0,002
28,3	5,0	28,3	0,0	0,005
11,3	10,0	11,3	0,0	0,001
11,3*	10,0	11,3	0,0	0,001
5,7	50,0	5,7	0,0	0,003
0,6	50,0	0,6	0,0	0,003
0,6	100,0	0,6	0,0	0,005
	Jn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			Jn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
28,3	1,0	28,3	0,0	0,050
28,3	5,0	28,2	-0,1	0,040
11,3	10,0	11,3	0,0	0,004
11,3*	10,0	11,3	0,0	0,006
5,7*	50,0	5,6	-0,1	0,060
5,7	50,0	5,7	0,0	0,010
0,6	100,0	0,6	0,0	0,006

\* Опыты в солянокислой среде

раствора, содержащего 476 г продажного препарата квалификации «х. ч.» в 1 л воды. Опыты были поставлены в описанных выше условиях. Результаты опытов приведены на рис. 2. Как видно, кривые осаждения меди из растворов сульфатов и хлоридов практически од-

нотипны. Осаждение начинается при  $\text{pH} \sim 0,4 - 0,5$ . Количественное выделение меди происходит при  $\text{pH} = 1,0 - 6,5$ .

Присутствие в растворе цитрата натрия несколько задерживает выделение хинолината меди, поэтому время отстаивания было более длительным. При осаждении более 20,0 мг меди количество реагента увеличивали. Избыток реагента (даже тройной и более) в цитратных растворах не вредит, так как в этих условиях, по нашим данным, сорбция хинолиновой кислоты хинолином меди ничтожна и практически не имеет значения. Отделение меди от галлия и индия следует вести при  $\text{pH} 4,8 - 5,5$ , при этом лимоннокислые комплексы галлия и индия достаточно устойчивы. Опыты были поставлены в описанных ранее условиях с прибавлением 2 г цитрата натрия. Результаты опытов приведены в табл. 2. Как видно из таблицы, при связывании галлия и индия в цитратные комплексы сорбция их хинолином меди значительно снижается, присутствие хлоридов практически влияния не оказывает.

**Выполнение определения.** Сернистый или сернокислый раствор, содержащий не более  $\sim 30$  мг  $\text{CuO}$ , галлий и индий по 100 мг, имеющий объем  $\sim 40$  мл, нейтрализуют раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  до помутнения (не исчезающего при помешивании), которое устраняют 2—3 каплями 2 н кислоты. Затем прибавляют 0,6 мл 2 н кислоты ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  или  $\text{HCl}$ ), хорошо перемешивают. Проявляют  $\sim 2$  г лимоннокислого натрия в виде раствора. Жидкость разбавляют до объема  $\sim 90$  мл, нагревают до  $70 - 80^\circ$  и проводят осаждение меди при тщательном перемешивании, медленно прибавляя по каплям 10 мл реагента. Этого количества достаточно для осаждения  $\sim 30$  мг  $\text{CuO}$ . При меньшем содержании меди количество реагента не уменьшают. После окончания прибавления реагента стакан помещают на водяную баню на 1,5 часа, время от времени перемешивая осадок палочкой. Затем снимают с бани и оставляют на 3—4 часа, время от времени перемешивая. Осадок отфильтровывают на стеклянном фильтрующем тигле, промывают горячей водой, высушивают при  $125^\circ$  и по охлаждению взвешивают. Коэффициент пересчета  $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NCOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  на  $\text{CuO} = 0,18677$ ; на  $\text{Cu} = 0,1492$ . Оставление осадка с раствором для фильтрации на следующий день на величину сорбции галлия и индия практически не влияет.

Разработанный метод был проверен при анализе технических материалов. В  $\text{Cu}-\text{Ga}$  лигатуре определено 81,25 и 81,20%  $\text{Cu}$  (электролизом 81,27%); в  $\text{Cu}-\text{In}$  лигатуре — 80,65 и 80,68%  $\text{Cu}$  (электролизом 80,66%); в катализаторе, состоящем из смеси  $\text{CuO}$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , определено 5,16 и 5,18%  $\text{CuO}$  (полярографически 5,15%); в катализаторе, состоящем из смеси  $\text{CuO}$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  — 3,33 и 3,35%  $\text{CuO}$  (полярографически — 3,34%). Как видно из полученных данных, определение меди хинолиновой кислотой в присутствии галлия и индия дает вполне надежные результаты.

Тбилисский государственный университет  
Институт океанологии им. П. П. Ширшова  
АН СССР

Поступило 15.03.1982

0. ოსტროუმოვი, ვ. კულუმბაშვილი

ქინალდინის მთავარი კომპონენტი რაოდენობის სპილენძის ვალუებისა და ინდიუმისაგან დასაცმილებლად

რეზიუმე

შესწავლილია სპილენძის რაოდენობრივი დალექვა ქინალდინატის სახით გოგირდმეცვას, სულფატებისა და ქლორიდების ხსნარებში ნატრიუმის ციტ-

რატის თანაობისას. დადგენილია ხსნარის pH-ის სიდიდესა და სხვა ფაქტორების გავლენა დალექვის სისრულეზე, შეტყეულია დალექვის ოპტიმალური პირობები. დამუშავებულია სპილენძის განსაზღვრისა და მისი დაცილების მეთოდი, გალიუმისა და ინდიუმისაგან, რომლებიც ციტრატული კომპლექსების სახით იზოქებიან.

E. A. OSTROUMOV, V. A. KULUMBEGASHVILI

## QUINALDIC ACID AS A REAGENT FOR COPPER ISOLATION FROM GALLIUM AND INDIUM

### Summary

Copper precipitation in the form of quinaldinate has been studied depending on pH value in solutions of sulfates and chlorides in the presence of sodium citrate. The optimum conditions of quantitative precipitation are found. The method of copper isolation from gallium and indium, binding them in citrate complexes, has been developed.

Sulfuric acid or hydrochloric solution containing not more than 30mg of CuO, gallium and indium to 100mg with the volume ~40ml is neutralized. Then 0,6 ml of 2N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> or HCl are added and 2g of sodium citrate in the form of a solution. The liquid is diluted to the volume ~90ml, heated to ~70—80° and copper is precipitated by addition of drops of 10 ml sodium quinaldinate solution 2% with respect to quinaldic acid while stirring. The glass is placed on water bath for 1.5 hour then it is cooled and the contents settled during 3—4 hours. The precipitate is filtered with a glass filtering crucible, washed with hot water, dried at 125° and weighed. The conversion factor for Cu (C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>NCOO)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O to CuO is 0.18677; and to Cu is 0.1492. The method was checked at the analysis of specific alloys and catalysts.

### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Rây P. Bose M. K. Z. analyt. Chem., **95**, 11—12, 400 (1933).
2. Ray P., Gupta J, Mikrochemie, **17**, 1, 14 (1935).
3. Занько А. М., Бутенко Г. А. Заводск. лаборатория **6**, 5, 545 (1937).
4. Shennan, R. J. Analyst., **64**, 754, 14 (1939).
5. Majumdar A. K. Analyst., **64**, 765, 874 (1939).
6. Lindsey A. J., Shennan R. J. Analyst., **65**, 777, 636 (1940).
7. Majumdar A. K. Analyst., **68**, 809, 242 (1943).
8. Pritchard C. F., Chirnside R. C. Analyst., **68**, 809, 244 (1943).
9. Flagg J. F. Organik reagents used in gravimetric and volumetric analysis, New York—London, 246, 1948.
10. Мухина З. С., Заводск. лаборатория, **12**, 11—12, 982 (1946).
11. Остроумов Э. А., Кулумбегашвили В. А. Ж. аналит. хим., **31**, 7, 1338 (1976).
12. Бусев А. И., Иванютин М. И. Вестн. Моск. унив., 2, 177 (1958).
13. Bjerrum J., Skibsted L. H. Acta chem. scand., A **31**, 8, 673 (1977).
14. Салтыкова В. С., Фабрикова Е. А. Ж. аналит. химии **13**, 1, 63 (1963).
15. Остроумов Э. А., Волков И. И. Ж. аналит. химии, **18**, 1, 52 (1963).
16. Petit-Ramel, M. Khalil J. Bull. Soc. chim. France, 7—8, 1255. (1974).
17. Field T. B., McCourt J. L., McBryde W. A. E. Can. J. Chem. **52**, 17, 311 (1974).
18. Bottari E. Ann. chim (Ital), **65**, 7—8, 375 (1975).



## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.183.549.67

Е. М. БЕНАШВИЛИ, Т. Н. ЧАРКВИАНИ, Т. Г. УЧАНЕИШВИЛИ,  
Г. Ш. ДЖОРБЕНАДЗЕ

### ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ КЛИНОПТИЛОЛИТСОДЕРЖАЩИХ ТУФОВ НА ИХ АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА В ОТНОШЕНИИ СЕРАОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НЕФТИ

Исследование природных адсорбентов в процессах разделения жидких смесей углеводородов с гетероорганическими соединениями, в частности нефтяных дистиллятов, представляет значительный теоретический и практический интерес.

В этом отношении недостаточно изучены разделительные свойства таких природных адсорбентов, как клиноптилолит- и морденитсодержащие туфы, анальцимовые песчаники и другие горные породы, в состав которых в значительных количествах входят кристаллические алюмосиликаты в виде цеолитной фазы.

Высококремнистые цеолиты ввиду их высокой термической стабильности и кислотоустойчивости находят все более широкое применение для разделения кислых сред, глубокой осушки и тонкой очистки газовых смесей и в некоторых других технологических процессах.

Ранее в работах [1—5] нами исследованы процессы адсорбционно-го выделения гетероорганических соединений из промышленных топливных дистиллятов, керосиновой фракции высокосернистой арланской нефти и дистиллята трансформаторного масла при помощи высококремнистых природных и модифицированных цеолитсодержащих туфов. В работе [6] показано, что никелевые и никель-декатиионированные формы клиноптилолита являются эффективными адсорбентами для обессеривания сырого коксохимического бензола.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния кислотного модифицирования клиноптилолитсодержащих туфов на их адсорбционные свойства в отношении сераорганических соединений нефти.

Объектами исследования являлись природные клиноптилолиты месторождений Хекордзула и Тедзами (Груз. ССР), которые подверглись обработке соляной кислотой в различных условиях с целью получения декатиионированных и деалюминированных форм. В случае 2 н соляной кислоты, обработка клиноптилолитов производилась при комнатной температуре в течение 3-х часов, а с 5 н соляной кислотой кипячением на водяной бане в течение 6 часов. Соотношение твердой и жидкой фаз составляло — 1 : 10. После промывки от ионов хлора адсорбенты сушились до 100—110° в термостате, а далее прокачивались в адсорбционной установке до 350° с целью дегидратации в течение 3—4 часов под вакуумом перед началом адсорбционного разделения.

Результаты химического анализа этих адсорбентов представлены в табл. 1. Из табл. 1 видно, что природные клиноптилолиты из Хекордзула и Тедзами имеют очень близкий химический состав. Оба представляют собой формы, обогащенные натрием и кальцием, несущественно отличаются они и по кремнеземному модулю — 8,9—10,0. При модифицировании этих клиноптилолитов 5 н соляной кислотой происходит резкое деалюминирование до кремнеземного модуля 42,4 и 54,1.

а декатионирование по основным катионам натрия до 80 и 66,7% и кальция до 50 и 47,5% для КлХ и КлТ соответственно. Таким образом, в одинаковых условиях кислотной обработки dealюминирование КлТ происходит глубже, а декатионирование — в меньшей степени, чем в случае КлХ.

Таблица 1

Результаты химического анализа природных и модифицированных клиноптилолитов

Образцы	Оксиды, масс. %							
	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	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$
Природный клиноптилолит Хексрдула (КлХ)	72,89	13,92	1,39	3,22	1,94	5,36	1,20	8,9
КлХ, обработанный 2 н соляной кислотой	80,75	12,02	1,16	2,37	1,23	1,39	1,04	11,4
КлХ, обработанный 5 н соляной кислотой	90,92	3,65	0,48	2,14	1,16	1,05	0,6	42,4
Природный клиноптилолит Тедзми (КлТ)	74,90	12,70	1,40	3,02	1,38	5,40	1,20	10,0
КлТ, обработанный 2 н соляной кислотой	82,72	10,8	1,17	2,17	0,67	1,43	1,04	13,0
КлТ, обработанный 5 н соляной кислотой	90,85	2,87	1,08	2,15	0,62	1,80	0,63	54,1

Анализ рентгенодифрактограмм показал (см. табл. 2), что изменение интенсивности рефлексов отражений после обработки клиноптилолитов 2 н соляной кислотой вызвано декатионированием образцов с частичным dealюминированием. Дальнейшее повышение концентрации кислоты до 5 н вызывает разрушение кристаллической решетки клиноптилолита. Данные были получены\* на рентгеновском дифрактометре общего назначения ДРОН-2,0 (Cu K $\alpha$  — излучение, режим работы 30 кВ, 20 мА).

Из рентгенографических данных следует заключить, что исходные образцы содержат кристаллическую фазу клиноптилолита до 92—95% (КлХ) и 80—85% (КлТ), обработанных 2 н соляной кислотой КлХ до ~78%. Дальнейшее повышение концентрации кислоты до 5 н вызывает глубокое разрушение кристаллической решетки до 20—27%.

В табл. 3 представлены результаты обессеривания высокосернистой керосиновой фракции арланской нефти на вышеуказанных адсорбентах. Физико-химические свойства исходной керосиновой фракции арланской нефти приводим ниже: темп. кип. 158—294°;  $n_D^{20}$  — 1,4510;  $d_4^{20}$  — 0,8091; S — 1,55%, кислотное число 21 мг КОН/100 мл, фактические смолы 120 мг/100 мл топлива. Эта фракция была получена из Уфимского НПЗ и при хранении в течение 3 лет сильно осмолилась. Так, содержание фактических смол повысилось от 18,4 до 120 мг/100 мл, а кислотное число от 1,46 до 21 мг КОН/100 мл.

Выделение сераорганических соединений проводили в проточной атмосферной установке (см. рис. 1) при температурах 200 и 260°, объемной скорости 0,2—0,4 час<sup>-1</sup>, а соотношение адсорбента к сырью изменялось от 1:0,2 до 1:2,8 в случае полного насыщения адсорбента сераорганическими соединениями. Десорбцию сераорганических соединений проводили этиловым спиртом и водяным паром при повышении температуры до 350°. Регенерацию адсорбента осуществляли путем

\* Рентгенодифрактограммы сняты в лаборатории физической химии ИФОХ АН СССР Г. И. Стурца.

выжигания кокса при 500—550° в потоке воздуха в течение 3—5 часов. В табл. 3 представлен баланс процесса обессеривания керосиновой фракции при температуре 260° и объемной скорости 0,2 час<sup>-1</sup>, показано количественное распределение общей серы в I и II рафинадах и в адсорбированной фракции, выходы продуктов разделения и величины адсорбции при различных соотношениях адсорбента к сырью.

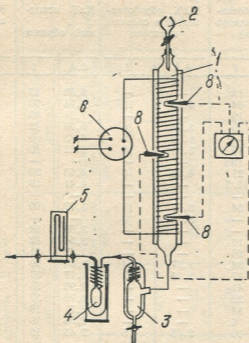


Рис. 1. Схема установки адсорбционного разделения: 1—адсорбер, 2—капельная воронка, 3—приемник, 4—ловушка, 5—манометр, 6—автотрансформатор латр, 7—потенциометр, 8—термопара

Из этих данных видно, что в аналогичных условиях опытов с деалюминированием клиноптилолитов величина адсорбции растет от 0,24 до 0,37 г/100 г в случае КлХ и от 0,28 до 0,37 для КлТ. Вместе с этим растет выход адсорбированных фракций от 13,5 до 20,2%, в которых концентрируется до 88% общей серы по отношению к содержанию в исходной фракции.

Для установления предельной величины адсорбции в условиях полного насыщения адсорбента были поставлены соответствующие опыты в динамических условиях. Данные, полученные в результате проведенных экспериментов, представлены в табл. 4 и на рис. 2.

Как видно из табл. 4, при полном насыщении адсорбентов величина адсорбции изменяется от 0,73 до 1,11 г/100 г для природных клиноптилолитов Хекордула и Тедзами. В случае глубокодеалюминированных клиноптилолитов адсорбция растет до 1,56 и 1,67 г/100 г и соответственно выше соотношение рафинада к адсорбенту (2,7—2,8).

Рафинады, полученные на глубоко деалюминированных клиноптилолитах (КлХ и КлТ), были объединены и в них определено содержание фактических смол и нафтеновых кислот.

Установлено, что после адсорбционной очистки содержание фактических смол и нафтеновых кислот значительно уменьшается, но полученные величины не являются показателями предельного насыщения адсорбентов. Так, при полном насыщении указанных деалюминированных клиноптилолитов сераорганическими соединениями количест-

во фактических смол уменьшается до 35 мг/100 мл топлива, т. е. на 70,8%, а нафтеновых кислот — до 3 мг/100 мл топлива, т. е. на 85,8%.

Таблица 2-11  
ЭКОНОМИКА

Рентгенографические данные природных и модифицированных клиноптилолитов

КлХ, исходный образец		КлХ, обработанный 2 н соляной кислотой		КлХ, обработанный 5 н соляной кислотой		КлТ исходный образец		КлТ, обработанный 5 н соляной кислотой	
d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I
10,53	8	9,83	13	—	—	9,83	13	9,83	5
8,62	73	8,67	64	8,83	10	8,76	70	8,85	19
7,97	25	7,93	19	—	—	7,91	19	—	—
6,78	15	6,81	10	6,75	6	6,76	12	6,78	9
—	—	—	—	6,32	5	6,33	6	6,33	6
5,21	15	5,22	15	5,21	16	5,21	19	5,22	11
5,14	19	5,14	19	—	—	—	—	—	—
4,66	21	4,62	21	4,66	8	4,63	20	4,67	8
4,41	18	4,42	12,5	—	—	4,41	19	4,44	12
—	—	—	—	—	—	—	—	4,23	13
3,97	100	3,97	84	3,97	15	3,77	100	3,97	25
—	—	—	—	3,70	8	—	—	3,71	6
3,67	14	—	—	—	—	3,68	14	—	—
3,54	8	3,55	10	—	—	3,54	12	3,56	6
3,41	30	3,42	25	—	—	3,42	31	3,43	8
3,38	40	3,39	38	3,37	44	3,30	19	3,30	14
3,17	37	3,18	37	3,19	23	3,17	37	3,19	31
2,97	37	2,95	41	—	—	2,98	53	2,98	18
2,79	29	2,79	22	—	—	2,79	37	2,80	12
2,71	14	2,71	14	—	—	2,71	19	2,71	7
2,56	12	2,55	6	—	—	2,56	19	2,56	8
2,42	14	2,43	10	2,43	6	2,43	19	2,42	8

На основании этих данных были вычислены величины адсорбции этих соединений для средней пробы рафинада, полученного при адсор-

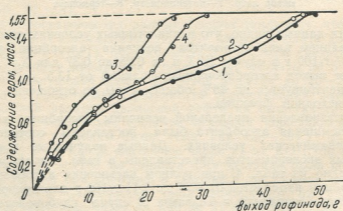


Рис. 2. Адсорбционное обессеривание керосиновой фракции арланской нефти на природных и модифицированных клиноптилолитах: 1. ● — Клин­оптилолит Тедзми, модифицированный соляной кислотой 5 н 2. ○ — Клин­оптилолит Хекордзула, модифицированный 5 н соляной кислотой 3. ⊕ — Природный клиноптилолит Хекордзула 4. ⊙ — Природный клиноптилолит Тедзми

бционной очистке при помощи глубоко деалюминированных (5 н соляной кислотой) клиноптилолитов, которые равны для фактических смол 0,3 г/100 г, а для нафтеновых кислот — 0,063 г/100 г адсорбента. Та-



Результаты адсорбционного выделания сероорганических соединений из керосиновой фракции арланской нефти на природном и модифицированных клиноталлитах;  
t—260°, объемная скорость 0,2 час<sup>-1</sup>

Продукты разделения	Неадсорбированная фракция— рафинад I			Неадсорбированная фракция— рафинад II			Адсорбированная фракция		Соотно- шение ад- сорбент: сырье	Адсорбция серооргани- ч. соеди- нен., г/100 г адсорбента
	Выход, масс. %	Содержание общей серы, масс. %	Степень обессернива- ния, %	Выход, масс. %	Содержание общей серы, масс. %	Степень обессернива- ния, %	Выход и потери, масс. %	Остаток серы от содержания исходи. фр., масс. %		
Природный клиноталлит—Хекардула, КлХ	58,8	0,16	89,7	27,7	0,79	49,0	13,5	79,8	1:0,2	0,24
КлХ, обработанный 2н соляной кислотой	63,5	0,18	88,4	18,6	0,74	52,3	17,9	83,8	1:0,2	0,28
КлХ, обработанный 5н соляной кислотой	59,1	0,13	91,6	21,7	0,89	42,6	19,2	82,6	1:0,2	0,37
КлХ, обработанный 5н соляной кислотой	70,5	0,15	90,3	15,0	0,53	65,8	14,5	88,1	1:0,4	0,50
Природный клиноталлит Теджам—КлТ	65,1	0,20	87,1	17,5	0,69	61,3	17,4	84,5	1:0,2	0,28
КлТ, обработанный 5н соляной кислотой	60,2	0,13	91,6	19,6	0,51	67,1	20,2	88,5	1:0,2	0,37

ким образом, приближенно можно считать суммарную величину адсорбции гетероорганических соединений из арланской высокосернистой керосиновой фракции для глубоко деалюминированных клиноптилолитов равной 1,92—2,03 г/100 г адсорбента, что не является предельной величиной.

Таблица 4

Результаты обессеривания керосиновой фракции арланской нефти при полном насыщении адсорбентов

Адсорбенты	Количество адсорбента, г*	Соотношение сырья: адсорбент	Количество рафинада, г	Содержание общей серы в рафинаде, масс. %	Степень обессеривания, %	Адсорбция сераорганических соединений, г/100 г
Природный КЛХ	20,5	1,3	26	0,98	36,8	0,73
КЛХ, обработанный 5н соляной кислотой	17,3	2,8	48	0,98	36,8	1,56
Природный КЛТ	19,2	1,7	32	0,88	43,2	1,11
КЛТ, обработанный 5н соляной кислотой	18,4	2,7	50	0,94	39,4	1,67

\* Взято по 25 мл адсорбента, прокаленного до 350°, 4—5 часов

В результате проведенной работы можно сделать следующее заключение. Исследованы обессеривающие свойства клиноптилолитосодержащих туфов и их кислотномодифицированных форм, имеющих соотношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  от 8,9 до 54,1.

Показано, что с повышением концентрации кислоты и с глубоким деалюминированием клиноптилолитов растет величина адсорбции сераорганических соединений и вместе с ним — адсорбция нафтеновых кислот и смолистых веществ. Адсорбция указанных гетероорганических соединений керосиновой фракции арланской нефти происходит, в основном, на вторичной пористой поверхности клиноптилолитов. В результате обработки соляной кислотой происходит развитие вторичной пористости и увеличение радиусов входных окон и объемов микро- и переходных пор. В работе [7] показано, что у природных КЛХ и КЛТ вторичная пористость с радиусами пор  $> 62 \text{ \AA}$  равна 0,359 и 0,442  $\text{см}^3/\text{см}^3$ . При модифицировании, например КЛХ, резко увеличиваются эквивалентные радиусы макро- и переходных пор и объем этих пор в основном сосредоточен для радиусов от 128 до 10000  $\text{ \AA}$ . В связи с этим, по-видимому, исчезают стереопрепятствия для адсорбции крупных гетероорганических молекул — смол, сераорганических соединений, нафтеновых кислот, содержащихся в высокосернистой и смолистой керосиновой фракции арланской нефти, и значительно увеличивается адсорбционная способность модифицированных кислотой клиноптилолитосодержащих туфов.

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

Поступило 15.10.1981



კლინოპტილოლითხმცხველი ტუფების მჟავური მოდიფიცირების გავლენა  
მათ ადსორბციულ თვისებაზე ნავთობის გოგირდორგანული ნაერთების მიმართ

რეზიუმე

შესწავლილია ბუნებრივი კლინოპტილოლიტების (თერძამის, ხეკორძულას საბადოები, საქ. სსრ) და მათი სხვადასხვა კონცენტრაციის მარილმკვავათი მოდიფიცირებული ფორმების ადსორბციული თვისებები ჰეტეროორგანული ნაერთებისა და კერძოდ გოგირდორგანული ნაერთების მიმართ არლანის მაღალ-გოგირდიანი (S—1,55%) ნავთობის ფრაქციის მაგალითზე.

ნაჩვენებია, რომ კლინოპტილოლიტების დეალუმინირების ხარისხის ზრდასთან ერთად, როდესაც  $SiO_2/Al_2O_3$  ფარდობა იზრდება 8,9—54,1, გოგირდორგანული ნაერთების ადსორბცია სრული გაჭერების პირობებში მატულობს 0,73-დან 1,67 გ-მდე 100 გ ადსორბენტზე.

დადგენილია, რომ ღრმად დეალუმინირებული კლინოპტილოლიტები წარმოადგენენ ნავთობის გოგირდორგანული ნაერთების, ფისების და ნაფტენური მკვავების ეფექტურ ადსორბენტებს.

200°-ზე და 0,2 სთ<sup>-1</sup> მოცულობითი სიჩქარის პირობებში ადსორბენტის ფრაქციასთან სხვადასხვა თანაფარდობისას მიღწეულია გამოსავალი ნავთის ფრაქციის გაუგოგირდება 77—86%, ჯამური რაფინალების მაღალი გამოსავლიანობის (80—86%) პირობებში.

E. M. BENASHVILI, T. N. CHARKVIANI, T. G. UCHANEISHVILI,  
G. SH. DZHORBENADZE

THE EFFECT OF ACIDIC MODIFICATION OF TUFFS CONTAINING CLINOPTILOLITE ON THEIR ADSORPTION PROPERTIES FOR SULFUR ORGANIC COMPOUNDS OF OIL

Summary

Adsorption properties of natural and modified with hydrochloric acid of different concentration tuffs containing clinoptilolite from the deposits of Khokordzula and Tedzami have been studied with respect to heteroorganic compounds and, in particular, sulfur organic compounds of the kerosene fraction of high-sulfur arlan oil (S=1.55%).

The siliceous modulus of tuffs containing clinoptilolite was varied from 8.9 to 54.1. Experiments were carried out under dynamic conditions in a stationary layer of adsorbents at the temperature of 200 and 260°, the bulk speed 0.2—0.4h<sup>-1</sup>; the ratio of adsorbent to the raw material was varied from 1:0.2 to 1: 2.8 in case of complete saturation of adsorbents. It has been shown that deeply dealuminized clinoptilolites are effective adsorbents for sulfur organic compounds, gums and naphthenic acids. The adsorption values of these compounds at complete saturation of adsorbents have been calculated. Under different conditions of experiments the degrees of desulfurization of the original kerosene to 77—86% were obtained with the yields of total rafinides to 80—86%.



1. Бенашвили Е. М. Тезисы XII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, изд. «Наука», 4, 15, 1981.
2. Бенашвили Е. М., Чарквиани Т. Н. Сообщения АН ГССР, 88, 617 (1977).
3. Бенашвили Е. М., Чарквиани Т. Н., Джорбенадзе Г. Ш. Сообщения АН ГССР, 90, 381 (1978).
4. Бенашвили Е. М., Баидошвили О. С., Чарквиани Т. Н., Коридзе З. И. Природные цеолиты, изд. «Мецნიერება», Тбилиси, 247, 1979.
5. Бенашвили Е. М., Гвенцадзе Э. В., Учანიшвили Т. Г., Беридзе Г. Ю. Способ получения трансформаторного масла. Авторское свидетельство № 910731. Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки, № 9, 1982.
6. Бенашвили Е. М., Чарквиани Т. Н., Баидошвили О. С. Изв. АН ГССР, сер. хим., 6, 4, 342 (1980).
7. Цицишвили Г. В., Гогодзе Н. И., Барнабишвили Д. Н. Сообщения АН ГССР, 103, 2, 337, (1981).



УДК 633.83

3. С. КЕМОКЛИДZE

## ДИНАМИКА СОДЕРЖАНИЯ ТРИТЕРПЕНОВЫХ ГЛИКОЗИДОВ В *FATSIA JAPONICA*

Культивируемое на Черноморском побережье Грузии вечнозеленое растение *Fatsia japonica* Desne et Planch—фатсия Японская (сем. *Araliaceae*) 1 в ежегодно воспроизводимых органах — листьях, черешках, плодах и стеблях содержит тритерпеновые гликозиды. Наибольшим содержанием указанных соединений отличаются листья. В воздушно-сухих листьях тонкослойным хроматографированием (ТСХ) на пластинках силикагеля марки КСК в системах с различными значениями pH обнаруживаются до 10 гликозидов, производных олеаноловой кислоты и хедерагенина, которые по увеличению степени полярности названы нами фатсиазидами А—Г [2]. Выделенный из них фатсиазид Г [3, 4] оказался леонтозидом D [5].

Качественный состав тритерпеновых сапонинов всех частей фатсии Японской примерно одинаков. Более высоким содержанием сапонинов отличаются листья. Листья округлые, глубоко пальчато-лопастные, 15—20 см длины на прямом или изогнутом толстом черешке 15—30 см длины, плодоносит весной и зимой. Размножаются семенами и черенками в августе [1]. Соотношение листевой пластинки и черешков 82 : 18 по сухому весу.

При ежегодной формовке культивируемого в качестве декоративного растения фатсии Японской, как отходы остается большая масса крупных листьев растения с черешками, которые могут быть использованы для промышленного получения физиологически активных тритерпеновых гликозидов. Исходя из этого, представляет интерес изучение динамики накопления суммы сапонинов по месяцам в листьях и черешках фатсии Японской, чему и посвящена настоящая работа.

Ввиду того, что до настоящего времени не существует аналитического способа определения суммы сапонинов в сырье, определение этих соединений мы проводили весовым методом.

Образцы для исследования были нам предоставлены из Махинджаурского (Аджарская АССР) питомника декоративного садоводства черноморского совхоза им. Моссовета, кандидатом биологических наук А. Х. Накаидзе. Анализировали сырье, собранное с 1—5 числа каждого месяца. Исследовали в отдельности листовую пластинку и черешки растения.

По 10 г воздушно-сухих измельченных листьев помещали в аппарат Сокслета, экстрагировали сначала хлороформом для удаления балластных липофильных веществ в течение 24 часов, высушивали на воздухе и затем сапонины экстрагировали в том же аппарате метанолом в продолжение 24 часов. Из метанольного экстракта спирт отгоняли полностью, полученный остаток (около 3-х грамм) растворяли в 15 мл системы хлороформ-метанол-вода (26 : 14 : 3) и пропускали через колонку с окисью алюминия 1 : 10 (h — 250 мм, d — 35 мм). Колонку промывали той же системой. Собирали по 150 мл элюата, содержащего чистую сумму сапонинов. Из элюатов растворитель отго-

няли в вакуум-ротационном аппарате, сгущенную массу переносили в предварительно взвешенную фарфоровую чашку и сушили под вакуумом над фосфорным ангидридом при температуре 60° до постоянного веса [6]. Выход очищенной суммы сапонинов пересчитывали на абсолютно сухой вес сырья. На каждый образец листьев параллельно

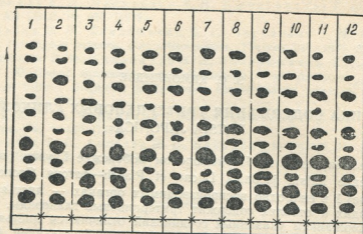


Рис. 1. ТСХ на силикагель. Качественный состав тритерпеновых гликозидов в фатсии Японской (по месяцам)

проводили по 3 анализа. Аналогично проводили анализ и черешков. Анализировали по одному образцу черешков. Наряду с изучением количественного содержания, изучали и качественный состав сапонинов,

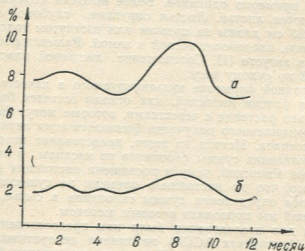


Рис. 2. Изменение содержания суммы тритерпеновых гликозидов в листьях (а) и корешках (б) фатсии Японской

на ТСХ силикагеля в системе хлороформ-метанол-вода (82:32:6), проявляли реактивом — 25% раствором фосфорно-вольфрамовой кислоты. Результаты приведены на рисунках 1 и 2 и в таблице 1.

Как видно из рисунка 1, качественный состав суммы гликозидов сырья, собранного в разных месяцах, практически одинаков. Количественное содержание сапонинов значительно меняется в зависимости от фазы развития растения. Наименьшее их накопление отмечено в зимний период. Содержание гликозидов увеличивается с мая месяца и достигает своего максимума в августе-сентябре (до 10% в листовой пластинке, до 3% — в черешках), а затем вновь снижается.

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что максимальное содержание в сырье тритерпеновых гликозидов совпадает с черенкованием и формовкой полукустарников, что дает возможность ежегодно собирать большое количество сырья с высоким содержанием действующих веществ.

Таблица 1

Динамика накопления суммы тритерпеновых гликозидов в листьях и черешках *Fatsia japonica*

Дата сбора	Содержание суммы тритерпеновых гликозидов в %-ах от абсолютного сухого сырья	
	листовая пластинка	черешки
5.01.81	7,61	1,92
	7,61	
	7,83	
4.02.81	7,58	2,34
	7,92	
	8,03	
2.03.80	7,66	1,82
	7,23	
	7,02	
2.04.80	6,70	1,92
	6,60	
	7,13	
2.05.80	6,88	1,73
	6,24	
	6,45	
3.06.80	7,74	2,15
	7,74	
	8,39	
2.07.80	9,03	2,59
	9,24	
	9,51	
4.08.80	10,05	3,26
	9,73	
	9,60	
1.09.80	9,55	3,29
	9,66	
	10,01	
3.10.80	8,29	3,05
	7,96	
	7,85	
3.11.80	6,62	1,99
	6,84	
	7,19	
4.12.80	7,08	1,46
	7,30	
	7,41	

Листовая пластинка содержит в 3 раза больше сапонинов, чем черешки, но имеет одинаковый качественный состав, поэтому их можно использовать совместно для получения сапонинов.

## FATSIA JAPONICA-ზე

რეზიუმე

გამოკვლეულია შავი ზღვის სანაპიროზე (აჭარის ასსრ) კულტივირებული იაპონური ფაციას ფოთლებში და ყუნწებში ტრიტერპენული გლიკოზიდების ჯამური შემცველობა თვეების მიხედვით. საპონინების სუფთა ჯამის მიღება ხდებოდა ჩვენს მიერ შემუშავებული მეთოდით.

ნაჩვენებია, რომ ტრიტერპენული გლიკოზიდების თვისობრივი შემადგენლობა თვეების მიხედვით არ იცვლება, მაგრამ მკვეთრად მერყეობს მათი რაოდენობრივი შემცველობა. გლიკოზიდების მინიმალური დაგროვება აღინიშნება ზამთრის პერიოდში, მაისიდან კი მათი რაოდენობა მატუბოლს და მაქსიმუმს აღწევს აგვისტო-სექტემბერში (ფოთლებში 10%, ყუნწებში 3%). ამ პერიოდში ხდება მცენარის ყოველწლიური გასხვლა, რაც გლიკოზიდების მაღალშემცველი ნედლეულის შეგროვების შესაძლებლობას სახავს.

KEMOKLIDZE Z. S.

## THE DINAMIC OF TRITHERPIN GLYCOSIDES CONTENT IN FATSIA JAPONICA

## Summary

The quantitative test of tritherpin glycosides sums was carried out monthly in leaf plates and in cuttings of *Fatsia japonica*. The greatest content of saponins sums is marked in August and September (up to 10% in leaves and up to 3% in cuttings).

## ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Академия наук ГССР. Труды Сухумского ботанического сада, XI, IV, 1958.
2. Габаდაдзе Т. В., Деканосидзе Г. Е., Кемертелидзе Э. П. ХПС, 5, 658, 1975.
3. Габаდაдзе Т. В., Деканосидзе Г. Е., Кемертелидзе Э. П. Известия АН ГССР, серия хим., 3, 3, 243, (1977).
4. Кемоклидзе З. С., Деканосидзе Г. Е., Кемертелидзе Э. П. ХПС, 4, 574, (1980).
5. Мжельская Л. Г., Абубакиров И. К. ХПС, 153, 1968.
6. Государственная фармакопея СССР, 10-е изд., М., 1968.





УДК 577 16 — (619 : 616.391)

Г. И. СУРМАВА, Л. А. ЦУЛУКИДЗЕ, Г. И. МОСИАШВИЛИ

## ИЗУЧЕНИЕ ВИТАМИННОГО СОСТАВА НЕКОТОРЫХ ФРУКТОВОЯГОДНЫХ СОКОВ

Среди природных физиологически активных веществ особое место занимают витамины. Содержание витаминов является одним из важнейших показателей качества продуктов питания. Из 15-ти витаминов, необходимых для человека, 10 находятся в различных культурах плодов и ягод.

Для подбора объектов исследования, основываясь на литературных данных [3, 6, 7], мы выбрали фруктовые соки, наиболее богатые витаминами.

Приведенные работы по консервированию плодовоягодных соков посвящены вопросам разработки режима технологического процесса с целью максимального сохранения витаминного состава [2, 9, 10, 11], но эти работы не являются исчерпывающими.

Целью нашей работы была разработка такого режима консервирования фруктовоягодных соков, который вместе с продолжительным сроком хранения обеспечил бы максимальное сохранение биологически активных веществ и органолептических показателей. Для достижения поставленной цели вместе с понижением температуры в качестве консерванта применяли сорбиновую кислоту (0,01%, 0,015%, 0,025%).

Для опытов были выбраны фруктовые соки яблок, слив и винограда. Опыты проводились при следующих условиях:

1. Натуральные соки яблок, слив и винограда.
2. Соки яблок, слив и винограда, обработанные при 100°C.
3. Соки яблок, слив и винограда, обработанные при 80°C.
4. Соки яблок, слив и винограда, обработанные при 80°C + 100 мг/л сорбиновой кислоты.
5. Соки яблок, слив и винограда, обработанные при 70°C + 150 мг/л сорбиновой кислоты.
6. Соки яблок, слив и винограда, обработанные при 70°C + 250 мг/л сорбиновой кислоты.

Для сравнения в качестве стандарта обычно берется натуральный сок, но поскольку целью работы было сравнение наших вариантов с режимом консервирования, принятым в настоящее время в производстве, в качестве контрольной пробы брали фруктовые соки, стерилизованные при 100°C.

В означенных пробах исследовали витамины В группы. Витамины В<sub>1</sub> и В<sub>2</sub> определяли флуориметрическим методом [4], а витамины В<sub>3</sub>, В<sub>6</sub>, РР и Н — микробиологическим методом [7], модифицированным ВНИИ витаминов. Для определения никотиновой кислоты в качестве тесткультуры применяли *Jugosacharomycetes marxianus*, а для определения пиридоксина, пантотеновой кислоты и биотина — *Saccharomycodes Ludwigii*.

При определении витаминов микробиологическим методом интенсивность развития индикаторных культур устанавливали на ФЭКН-56.

Полученные результаты приведены в таблице 1.

Во всех случаях (яблоки, сливы, виноград) натуральные соки богаче витаминами, чем все остальные пробы. Обработка фруктовых соков при 100°C отрицательно влияет на витаминный состав. Как видно по данным таблицы, почти во всех случаях наблюдается уменьшение количества витаминов. В контрольной пробе яблочного сока количество тиамина составляет 6,0 мкг/мл, тогда как при условиях 70°C и 80°C с добавлением соответственно 0,015% и 0,01% сорбиновой кислоты составляет 8,5—10 мкг/мл. Количество рибофлавина в контрольной пробе значительно ниже, чем во всех изученных пробах. Аналогичная картина в отношении пантотеновой и никотиновой кислот, пиридоксина и биотина.

Таблица 1

Изменение витаминного состава соков при разных технологических условиях

Наименование объектов	№№ проб	Технологический режим	Содержание витаминов, мкг/мл					
			В <sub>1</sub> (тиамин)	В <sub>2</sub> (рибофлавин)	G (пантотеновая кислота)	В <sub>6</sub> (пиридоксин)	PP (никотиновая кислота)	H (биотин)
Яблочный сок	1	Натуральный сок	12,0	8,0	10,0	12,0	15,0	2,0
	2	100°C (контрольный)	6,0	5,5	6,0	8,0	12,0	0,2
	3	80°C	8,5	6,5	7,0	8,5	10,0	0,2
	4	80°C + 100 мг/л сорб. к-та	10,0	6,5	7,0	9,0	10,0	0,3
	5	70°C + 150 мг/л сорб. к-та	8,5	6,0	7,0	9,0	10,0	0,3
	6	70°C + 250 мг/л сорб. к-та	8,5	6,0	7,0	9,0	10,0	0,3
Сливовый сок	7	Натуральный сок	7,2	4,8	5,0	4,8	6,0	0,2
	8	100°C (контрольный)	5,8	3,8	3,0	2,5	4,0	0,1
	9	80°C	6,0	3,6	3,0	3,0	4,3	0,2
	10	80°C + 100 мг/л сорб. к-та	6,3	4,0	4,5	3,5	5,0	0,2
	12	70°C + 150 мг/л сорб. к-та	6,0	3,8	4,0	3,5	5,0	0,2
	12	70°C + 250 мг/л сорб. к-та	6,0	3,8	4,0	3,5	5,0	0,2
Виноградный сок	13	Натуральный сок	30,0	22,0	12,0	15,0	20,0	10,0
	14	100°C (контрольный)	20,0	14,0	5,6	7,0	15,0	6,0
	15	80°C	22,0	12,0	6,5	7,0	18,0	7,7
	16	80°C + 100 мг/л сорб. к-та	25,0	20,0	6,5	8,5	19,0	8,0
	17	70°C + 150 мг/л сорб. к-та	25,0	18,0	6,5	7,0	19,0	8,0
	18	70°C + 250 мг/л сорб. к-та	25,0	18,0	6,5	7,0	19,0	8,0

Наилучшие результаты получены при обработке фруктовых соков в условиях 70°C и 80°C с добавлением соответственно 0,015%, 0,025% и 0,01% сорбиновой кислоты. Результаты, полученные при добавлении 0,025% сорбиновой кислоты, идентичны с результатами с применением 0,015%; поэтому целесообразно добавлять минимальное количество сорбиновой кислоты, так как увеличение количества этой кислоты нецелесообразно как с экономической точки зрения, так и вкусовым качеством.

Такая же закономерность, с весьма незначительными отклонениями, наблюдается и в случае соков слив и винограда. В виноградном соке, обработанном при 100°C, количество тиамина составляет 20 мкг/мл, тогда как в изученных нами образцах, в вышеуказанных условиях, — колеблется в пределах 22—25 мкг/мл. В отношении количества рибофлавина выгодно отличается проба № 16. В пробах №№ 15, 16, 17 количество пантотеновой кислоты достигает 6,5 мкг/мл, что значительно превышает ее содержание в контрольной пробе. В сливовом соке содержание пиридоксина, биотина, пантотеновой и никотиновой кислот в пробах №№ 10, 11 значительно больше, чем в контрольной пробе. В большинстве случаев только понижение температуры до 80°C не дает результатов.

Необходимо отметить, что без добавления сорбиновой кислоты при 80°C, количество витаминов такое же, но срок хранения значительно сокращается. Добавление сорбиновой кислоты в количестве 0,01% дает значительный эффект.

Все опыты были проведены через 4 года. Как витаминный состав, так и органолептические показатели не изменились (таблица 2).

Таблица 2

Наименование объектов	Технологический режим	Содержание витаминов, мкг/мл					
		B <sub>1</sub> (тиамин)	B <sub>2</sub> (рибофлавин)	G (пантотеновая к-та)	B <sub>6</sub> (пиридоксин)	PP (никотиновая к-та)	H (биотин)
Яблочный сок	80°C + 100 мг/л сорб. к-та	10,0	6,5	7,0	9,0	10,0	0,3
Сливовый сок	80°C + 100 мг/л сорб. к-та	6,3	4,0	4,5	3,5	5,0	0,2
Виноградный сок	80°C + 100 мг/л сорб. к-та	25,0	20,0	6,5	8,5	19,0	8,0

На основании вышеизложенного можно сделать заключение, что сорбиновая кислота препятствует распаду витаминов, тем самым сокращается различие в витаминном составе натуральных фруктовых соков и полученных по разработанным нами условиям стерилизации.

Таким образом, сорбиновая кислота, способствуя консервированию фруктовых соков, по-видимому, одновременно является определенным ингибитором витаминного распада.

Грузинский политехнический институт им. В. И. Ленина

Поступило 21.04.1980

ბ. სურგაძე, ლ. წულუკიძე, ბ. მონიავილი

საგარეოთი ხილ-კანკროვანი წვენების ვიტამინური შედგენილობის შესწავლა

რ ე ზ ე მ ე

ცნობილია რომ მაღალი (100°C) ტემპერატურა უარყოფით გავლენას ახდენს ხილის წვენების ვიტამინურ შედგენილობაზე.

ისეთი ტექნოლოგიური პირობების შემუშავების მიზნით, რომელიც უზრუნველყოფდა ხილის წვენების შენახვის გახანგრძლივებას და ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთებისა და ორგანოლეპტური მაჩვენებლების მაქსიმალურად შენარჩუნებას. ჩვენს მიერ კონსერვანტად გამოცდილია სორბინმჟავას მინიმალური რაოდენობა (0,01%, 0,015%, 0,025%).

შესწავლის ობიექტად შერჩეული იყო ვაშლის, ქლიავისა და ყურძნის წვენები.

უკეთესი შედეგებია მიღებული 70°—80°C ტემპერატურაზე, 0,015%, 0,025% და 0,01% სორბინმჟავას დამატებით. ამ პირობებში დამუშავებული წვენები გამოირჩევა ვიტამინების (B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, B<sub>6</sub>, G, PP და H) და ორგანოლეპტიკური მაჩვენებლების სტაბილურობით 4 წლის შემდეგაც. ამიტომ ხილის წვენების დაკონსერვების ოპტიმალურ პირობად მივიღეთ სტერილიზაციის ტემპერატურა 70°—80°C, შესაბამისად 0,015% და 0,01% სორბინმჟავა, რად-

გან 0,025% სორბინეას დამატება 70°C-ზე იძლევა იგივე შედეგს, რასაც 0,015%, ხოლო უკანასკნელის რაოდენობის გაზრდა მიზანშეწონილი არ არის როგორც ეკონომიური თვალსაზრისით, ისე ორგანოლექტიკური მანქანებლების თვალსაზრისით.

ჩატარებულ კვლევათა საფუძველზე დადგენილია, რომ სორბინეა ხელს უწყობს ხილის წვენების დაკონსერვებას, უზრუნველყოფს შენახვის ხანგრძლივობას და არის ვიტამინების დაშლის გარკვეული ინჰიბიტორი.

G. I. SURMAVA, L. A. TSULUKIDZE, G. I. MOSIASHVILI

## THE STUDY OF VITAMIN COMPOSITION OF SOME FRUIT BERRY JUICES

### Summary

At present the thermal treatment (100°C) is used for preservation of fruit juices. It provides storage and transparency, but affects the vitamin composition, in particular causes a decrease in the amount of the group B vitamins.

To solve our problem we used sorbic acid in a minimum amount (0.01%, 0.015%, 0.025%) and that gave a possibility to carry out the sterilization process at a lower temperature (80°C, 70°C).

We have selected fruit juices of apples, plums and grapes for studies.

The best results are obtained at sterilization of juices at 70°C and 80°C with the respective addition of 0.015%, 0.025% and 0.01% of sorbic acid.

Fruit juices treated under these conditions are characterized by the stability of vitamin composition and of organoleptic indices.

The following optimum conditions have been found: sterilization temperature 70°C and 80°C and addition of 0.015% and 0.01% of sorbic acid, respectively, since 0.025% of sorbic acid give the same results as 0.015%, while an increase in the sorbic acid amount is not expedient both from the economical and organoleptic standpoints.

We can conclude that sorbic acid promoting preservation of fruit juices is at the same time a certain inhibitor of vitamin decomposition.

### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Герасимов М. А., Кулишова Е. С. Витамины в виноградных винах. КИНТИПИЩЕПРОМ. М., 1965.
2. Герасимов М. А., Кулишова Е. С. Виноделие и виноградарство СССР. сб. 8, 4 (1965).
3. Вигров Л. И. Труды второго всесоюзного семинара по биологически активным веществам плодов и ягод, Свердловск, 1964.
4. Десятин В. А. Методы химического анализа в производстве витаминов, изд. «Медицина», М., 1964.
5. Кретович В. Л. Основы биохимии растений, изд. «Ганатлеба», Тб., 167, 1971.
6. Овчаров К. Е. Витамины в жизни растений, изд. АН СССР, М., 1955.
7. Помощникова Е. А. Витаминные ресурсы и их использование, сб. 3, 145, (1955).



8. Труфанов А. В. Биохимия витаминов и антивитаминов, М., 26, 233, 264, (1972).

9. Бурьян Н. И., Тюрина И. В., Водорез Г. Л. Труды ВНИИВ, т. 15, 84, 83 (1967).

10. Бурьян Н. И., Катарьян Т. П. Содержание рибофлавина в винах после обработки их бентонитом, Труды ВНИИВ, Пищепромиздат, т. 15, 90, 1967.

11. Намура Е. Е., Никитин Г. А., Проченко Т. Н. Реф. сб. «Винодельческая промышленность», вып. 6, М., 1972.

12. Morgan A. F., Marseh C. J., Wineler A. J., Nobyls H. Z., Wiess A. Food Res., 4, 217, 1938

13. Paunaud E., Lafourcade S. Acad. Sci. vib., 241, 1, 127 (1955),





УДК 547.455.627.542.953.1 : 541.49

М. И. ГОГУАДЗЕ, Н. С. МЕЛУА, М. Е. ШИШНИАШВИЛИ

## СИНТЕЗ 1-О-КАРБОКСИМЕТИЛГУЛИТА-ОКСА-АНАЛОГА ВЫСШИХ АЛЬДОНОВЫХ КИСЛОТ И ИСПЫТАНИЕ ЕГО В КАЧЕСТВЕ ЛИГАНДА ПОЛИВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

В настоящей работе приводится метод синтеза 1-0-карбоксиметилгулита карбометоксиметилированием  $\alpha$ -D-галактозы и дана первичная характеристика его способности образовывать комплексные соединения с ионами: железа, марганца, кобальта, никеля, меди, цинка и алюминия.

Карбометоксиметилирование  $\alpha$ -D-галактозы проводили по шестому углеродному атому, для чего избрали изопропилиденовую защиту 2, 3, 4, 5-гидроксилы [1].

Карбометоксиметилирование осуществлялось по нижеприведенной схеме.

Действием гидрида лития на 2, 3, 4, 5-диизопропилиденгалактопиранозу (I) в среде абсолютного диоксана получали ее литиевое производное, к полученному литиевому производному (I) добавляли метиловый эфир монохлоруксусной кислоты и получали продукт карбометоксиметилирования диизопропилиденгалактопиранозы (II). Последний подвергали гидролизу 50%-ной уксусной кислотой при нагревании в токе азота во избежание окисления глюкозидного гидроксильного [2].

Полнота гидролиза контролировалась бумажной и тонкослойной хроматографией на силикагеле. Наличие 6-0-карбометоксиметилгалактозы (III) подтверждено тем, что гидроксамовая проба показала отрицательную реакцию с хлорным железом.

Продукт карбометоксиметилирования  $\alpha$ -D-галактозы восстанавливали боргидридом натрия до 1-0-карбоксиметилгулита (IV), который выделяли в виде натриевой соли. Деионизацией натриевой соли 1-0-карбоксиметилгулита на катионите в (H-форме) получали свободную 2-дезоксигулоновую кислоту (V), находящуюся в равновесии с ее 1,5 лактоном. Для полноты лактонизации нагревали кислоту (V) с минеральной кислотой и получали лактон (VI).

Чистота лактона подтверждалась хроматографически в тонком слое силикагеля и на бумаге. Проявленное на бумажной хроматограмме одно пятно давало положительную для лактонов гидроксамовую пробу с хлорным железом. ИК-спектр лактона (в вазелиновом масле) давал интенсивную полосу поглощения в области  $1750 \text{ см}^{-1}$ , характерную для лактонов.

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_7$ : Найдено, % — С — 43,03; Н — 6,6; О — 50,37.

Вычислено, % — С — 43,24; Н — 6,3; О — 50,45.

Определение способности связывать металл в комплексное соединение проведено по методу [3]. Метод позволяет с приближением определить минимальную концентрацию лиганда, способную маскировать данный ион. По этой концентрации судили о том, какой из изученных ионов легче связывается в комплексное соединение натриевой солью 1-0-карбоксиметилгулита.

Для этого на хроматографическую бумагу наносили серию пятен лиганда с концентрацией от  $50 \cdot 10^{-5}$  до  $2,5 \cdot 10^{-5}$  ммоль.

Приведенные в таблице данные указывают, что активнее связывается ион  $Fe^{3+}$ , а также ионы  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ , а ионы  $Al^{3+}$  и  $Zn^{2+}$  связываются менее активно.

Таблица 1

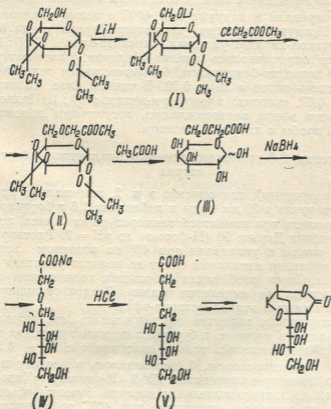
Данные минимальных концентраций Na-соли 1-0-карбоксиметилгуллата (ммоль  $10^{-5}$ ), дающих комплексное соединение с ионами металлов;  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$

Лиганд	Минимальная концентрация (ммоль $\cdot 10^{-5}$ ) лиганда для ионов						
	$Fe^{3+}$	$Co^{2+}$	$Ni^{2+}$	$Mn^{2+}$	$Cu^{2+}$	$Al^{3+}$	$Zn^{2+}$
Натриевая соль 1-0- карбоксиметилгуллата	2,5	5,0	5,0	5,0	5,0	25,0	не маскирует ион при конц. $50 \cdot 10^{-5}$ ммоль

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Карбометоксиметилирование 1, 2, 3, 4-ди-О-изопропилиден- $\alpha$ -Д-галактозы.

10 г (0,04 моля) 1, 2, 3, 4-ди-О-изопропилиден-Д-галактозы растворяли в 100 мл горячего сухого диоксана. Раствор помещали в двухгорловую круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником



и механической мешалкой, и к раствору добавляли 0,1 г тонко-измельченного гидроксида лития. Смесь нагревали на водяной бане при переме-

шивании в течение одного часа. Спустя час, температуру понижали до 60° и к смеси добавляли по каплям 4,0 г (3,6 моля) метилового эфира монохлоруксусной кислоты. Смесь перемешивали при 60° в течение часа, после чего еще добавляли 0,4 г тонкоизмельченного гидрида лития и продолжали перемешивание при 60° в течение 24 часов. При этом отмечалось выделение белых кристаллов.

По истечении времени перемешивания к смеси добавляли 20 мл воды со льдом, что вызывало обильное выделение осадка. Осадок отфильтровывали, прозрачный раствор упаривали при 40° на роторном испарителе. Сироп разбавляли 20 мл охлажденной воды и экстрагировали хлороформом (5 раз по 10 мл); хлороформенный экстракт отбрасывали. Водный слой подкисляли 6N HCl до слабокислой реакции и упаривали при 40° на роторном испарителе. Сироп растворяли в 25 мл воды, обесцвечивали углем марки «Norit» и снова упаривали. Полученный сироп хорошо растворялся в воде и метаноле, хуже — в ацетоне и не растворялся в хлороформе, этилацетате и бензоле.

Проведением хроматографирования на пластинке в тонком слое силикагеля (система: хлороформ — метанол 40:1) и опрыскиванием концентрированной серной кислотой было проявлено пятно с  $R_f = 0,81$ , которое в параллельной хроматограмме давало положительную гидроксамовую пробу с хлорным железом. Без очистки вещество использовалось в дальнейших превращениях.

## 2. Снятие изопропилиденовой защиты и омыление эфира.

В колбу, снабженную обратным холодильником и барботером, помещали 3,0 г сиропообразной 1,2,3,4-ди-0-изопропилиден-6-0-карбометоксиметилгалактопиранозы и 100 мл 50%-ной уксусной кислоты. Смесь нагревали на водяной бане в токе азота в течение 3-х часов.

Раствор упаривали в вакууме при 40°C с целью удаления уксусной кислоты. Продукт гидролиза хроматографировали на бумаге в системе: н-бутанол-пиридин-уксусная кислота-вода (9:6:1,3:7,2). Хроматограммы опрыскивались анилин-фталатом, азотнокислым серебром, калий-периодат-бензидином, бромкрезоловым зеленым, на которых проявлялось пятно с  $R_f = 0,12$ . В тонком слое силикагеля — пятно с  $R_f = 0,87$ , система: хлороформ-метанол 40:1. Полнота омыления метилового эфира подтверждалась отсутствием положительной гидроксамовой пробы с хлорным железом.

## 3. Восстановление 3-0-карбометоксиметил-Д-галактозы боргидридом натрия

Продукт, полученный как описано в п. 2, помещали к круглодонную колбу растворяли в 50 мл воды и добавляли 1,6 г боргидрида натрия. Смесь оставляли при комнатной температуре на 3 часа, после чего добавляли катионит Дауэкс 50 (H-форма) до pH = 7. Раствор отфильтровывали от смолы и упаривали при 40° на роторном испарителе, периодически добавляя метиловый спирт до полного удаления избытка борной кислоты. Сироп разбавляли небольшим количеством метанола и добавляли этанол до выделения осадка. Осадок отфильтровывали и переосаждали смесью этанол-метанол-эфир.

Чистота полученного вещества подтверждалась тем, что на бумажной хроматограмме в системе: н-бутанол: пиридин: уксусная кислота: вода 9:6:1,3:7,2 проявлялось только одно пятно с  $R_f = 0,2$ .

Вещество, выделенное по п. 3, переводилось в кислоту пропусканием его через колонку с катионитом КУ-2 (H-форма). Колонка промывалась водой до полного выделения кислоты. Элюаты объединялись и упаривались на роторном испарителе при 40°C до получения сиропа. На бумажной хроматограмме (система: н-бутанол-пиридин-уксусная кислота-вода — 9:6:1,3:7,2) при опрыскивании азотнокислым серебром и периодат-бензидином проявлялись два пятна с  $R_f = 0,13$



и  $R_f = 0,38$ . Гидроксамовую пробу давало только пятно с  $R_f = 0,38$ .  
Для полноты лактонизации сироп нагревали с HCl в течение 3-х часов при  $50^\circ\text{C}$ , после удаления HCl сироп высушивался в вакуум-эксикаторе над  $\text{P}_2\text{O}_5$ . На бумажных хроматограммах в вышеуказанной системе при опрыскивании периодат-бензидином и гидроксиламин-хлорным железом проявлялось одно пятно с  $R_f = 0,39$ .

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

Поступило 13.04.1982

მ. გოგუაძე, ნ. მელუა, მ. შიშნიაშვილი

შხალღისი ალდონის მჟავების ოქსა-ანალოგის 1-0-კარბოქსიმეთილგულიტის სინთეზი და მისი კომპლექსფორმირების უნარის შეფასება

რეზიუმე

მოწოდებულია  $\alpha$ -D გალაქტოზიდან 1-0-კარბოქსიმეთილგულიტის სინთეზი კარბომეტოქსიმეთილირების მეთოდით.

ნახულია, რომ აღნიშნული მეთოდით 2, 3, 4, 5-დიპროპილენიდენ  $\alpha$ -D გალაქტოზის ლითიუმის წარმოებული აბსოლუტური დიოქსანის არეში განიცდის კარბომეტოქსიმეთილირებას მონოქლორმარმეცავას მეთილის ეთერით.

დადგენილია, რომ  $\text{NaBH}_4$ -ით აღდგენის შემდეგ კარბომეტოქსიმეთილირების პროდუქტი — 1-0-კარბოქსიმეთილგულიტი მიიღება ნატრიუმის მარილის სახით.

შესწავლილია 1-0-კარბოქსიმეთილგულიტის ნატრიუმის მარილის კომპლექსფორმირების უნარი პოლივალენტურ მეტალებთან: რკინასთან, მანგანუმთან, კობალტთან, ნიკელთან, სპილენძთან, თუთიასთან.

ნაჩვენებია, რომ 1-0-კარბოქსიმეთილგულიტი ამჟღავნებს შერჩევით აქტივობას შესწავლილი მეტალების მიმართ.

M. I. GOGUAZE, N. S. MELUA, M. E. SHISHNIASHVILI

## SYNTHESIS AND THE INITIAL APPRAISAL OF COMPLEXFORMING ABILITY OF 1-0-CARBOXYMETHYLGLUITOXA-ANALOG OF HIGH ALDON ACIDS

### Summary

The synthesis of 1-0-carboxymethylgulit from  $\alpha$ -D galactose is given. The method is to [the effect that, lithium derivative of 2, 3, 4, 5 diazopropylidene galactopiranosе in the medium of absolute dioxan is carbomethoxymethylated with methyl ether of monochloroacetic acid. After the reduction with sodium boron hydride, the product of carbomethoxymethylation 1-0-carboxymethylgulit was isolated in the form of sodium salt.

The ability of sodium salt of 1-0-carboxymethylgulit to make complexes with ferrum, manganese, cobalt, nickel, copper, aluminium and zinc was studied. The last is shown to display a selective activity to the studied metals.

1. Жданов Ю. А., Дорофеев Г. Н., Корольченко Г. А., Богданова Г. В. Практикум по химии углеводов, Роствуиздат, 10204963
  2. Кочетков Н. Н., Бочков А. Ф., Дмитриев Б. А., Усов А. О. С., Шибанов В. Н. Химия углеводов, М., изд. «Химия», 205, 1967.
  3. Шишнин М. Е., Гогоадзе М. И., Хорлин А. Я. Сб. Хелаты металлов природных соединений и их применение, Тбилиси, изд. «Мецნიერბა», 26, 1974.
-

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.18 : 669.26.854.856

Ф. Н. ТАВАДЗЕ, О. И. МИКАДЗЕ, А. А. РОДОНАЯ, Н. П. КЕШЕЛАВА  
 Т. Ш. ПИРЦХАЛАВА

ВЛИЯНИЕ ОСАЖДЕННОГО ЛАНТАНА НА ЖАРСТОЙКОСТЬ  
 МАЛОЛЕГИРОВАННОГО ХРОМА

Качественное улучшение жаростойкости хрома, наблюдаемое при его легировании лантаном, как известно, обусловлено формированием двухфазного барьерного слоя, состоящего из кристаллитов окиси хрома и хромита лантана [1]. Причем основным составляющим окисной пленки является  $Cr_2O_3$ , а поверхностная доля  $LaCrO_3$  не превышает 10% [2]. Тем не менее, изменение защитных свойств окисной пленки с появлением хромита лантана совершенно очевидно. На нелегированном хrome образуется очень хрупкая пленка, которая легко отслаивается при охлаждении. Кроме того, в структуре окисленного металла появляется нитридная прослойка толщиной до 500 мкм [3]. На сплавах же хрома с лантаном формируется плотная адгертная пленка, а нитридная прослойка вообще отсутствует.

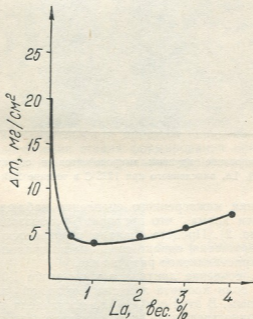


Рис. 1. Влияние концентрации лантана на жаростойкость хрома, окисленного при 1225°C в течение 100 часов

Благоприятное влияние лантана на жаростойкость хрома бесспорно, однако скорость окисления хрома не является монотонной функцией содержания легирующего элемента. На кривой концентрационной зависимости параметра окисления имеются экстремальные точки (рис. 1), что, по-видимому, связано с изменением фазового состава сплава с ростом содержания лантана.

Ранее было установлено, что при содержании редкоземельных металлов до 0,5% в структуре хрома обнаруживаются их окисные и нитридные фазы типа  $R_2O_3$  и  $RN$  [4]. Дальнейший рост концентраций РЗЭ ведет к появлению сравнительно легкоплавких фаз в виде эвтектик РЗЭ — Cr, крупные пограничные скопления которых, при содержаниях редких земель выше 1,0%, способствуют зарождению и распространению в сплавах кристаллизационных трещин. Окисление такого сплава приводит к его коррозионному растрескиванию. В отдельных местах образца, изготовленного из сплава с высоким содержанием РЗЭ (1,5 — 2,0%), после высокотемпературного окисления ( $t \geq 1200^\circ C$ ) появляется спекшаяся масса желтоватого цвета, прилипшая к поверхности. Это окислы и нитриды РЗЭ по трещинам выходят на поверхность. Шлиф, изготовленный после окисления сплава Cr + 4,0% La, в атмосфере воздуха покрывается белым порошком. По всей вероятности, происходит гидратация  $La_2O_3$  и  $LaN$ .

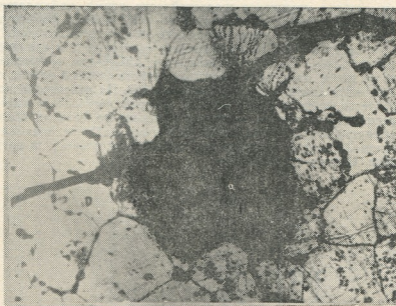


Рис. 2. Образование крупных макродефектов в структуре сплава Cr+4,0% La, окисленного при  $1225^\circ C$  в течение 200 часов

Из-за ослабления межзеренного сцепления наблюдается выпадение отдельных зерен хрома, что приводит к образованию крупных макродефектов (рис. 2). Процесс сначала развивается за счет интеркристаллитного разрушения, однако трещины по границам зерен затем инициируют транскристаллитное разрушение.

Следовательно, введение лантана в хром выше 1,0% с целью повышения удельной доли хромита лантана в окисной пленке не представляется возможным. В этой связи была поставлена задача исследовать влияние поверхностного обогащения сплава лантаном извне на формирование защитных свойств окисной пленки.

Для получения лантанового покрытия на подложке из малолегированного хрома, содержащего лантан до 0,5%, применялся метод электроннолучевого испарения осаждаемого материала. В рабочей камере установки УВМ-2М-1 создавалось разрежение порядка  $10^{-6}$  —  $10^{-5}$  мм рт. ст. Эмитируемый катодом электронный луч фокусировался на образец из металлического лантана, который после испарения осаждался на нагретую до  $300^\circ C$  подложку. Ток эмиссии составлял 120 — 150 тА, ускоряющее напряжение поля 5—6 кВ. Продолжитель-

ность процесса не превышала 6 мин, что, по-видимому, связано с образованием тугоплавкой окисной пленки на поверхности испаряемого металла. Толщина полученного таким способом покрытия составляет примерно 100 Å.

Цилиндрические образцы диаметром 10 и высотой 4 мм окисляли на воздухе при температурах 1200°C и 1260°C. Кинетику окисления изучали методом непрерывного взвешивания на термовесах В-70 фирмы «Setaram». Фазовый состав покрытия исследовали на электронном микроскопе УЭМВ-100 К, работающем в электронографическом режиме. Электронограммы получены методом отражения при ускоряющем напряжении 75 кВ.

Математический и графический анализ кинетических кривых (рис. 3) показывает, что процесс окисления исследуемых образцов имеет сложный характер и если при 1200°C его еще можно приблизительно описать параболическим законом, то при 1260°C процесс явно не подчиняется простой параболической зависимости. Согласно представлениям, развиваемым в работе [5], высокотемпературное окисление сплавов, протекающее с формированием окалины из окиси хрома, по крайней мере, включает в себя два процесса: окисление по параболической кинетике и испарение по линейной кинетике.

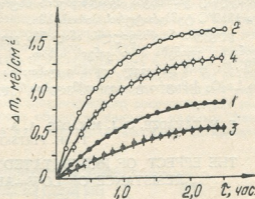


Рис. 3. Кинетика окисления сплавов.  
1 — Сплав без покрытия при 1200°C;  
2 — Сплав с покрытием при 1200°C;  
3 — Сплав без покрытия при 1260°C  
4 — Сплав с покрытием при 1260°C;

При 1200°C, после первоначальной стадии образования окалины наблюдается ее параболическое утолщение, что свидетельствует об отсутствии или незначительности процесса испарения. При 1260°C сокращается первоначальная стадия формирования окалины, а ее дальнейший рост, вследствие интенсификации процесса испарения, следует параболическому закону.



Рис. 4. Дифракционная картина поверхности сплава после осаждения лантана

Сравнение результатов окисления сплавов показывает, что образцы с лантановым покрытием выделяются более высокой жаростойкостью, нежели без покрытия. Электронографический анализ показал, что при электроннолучевом испарении лантана на поверхности подложки осаждается его окись —  $\text{La}_2\text{O}_3$  (рис. 4), а не сам лантан. По всей вероятности, в рабочей камере установки происходит взаимодействие остаточного кислорода с испаренным лантаном, и на подложке

осаждается продукт этой реакции. Тем не менее, прирост в жаростойкости сплава ощутим.

На основании полученных данных можно предположить, что формирование хромита лантана в окисной пленке, следствием которого является повышение жаростойкости сплава, происходит в результате химического взаимодействия окиси хрома с окисью лантана в высокотемпературном поле.

Институт металлургии им. 50-летия СССР АН ГССР

Поступило 01.04.1982

ფ. თავაძე, ო. მიკაძე, ა. როდონაია, ნ. კეშელავა, თ. ფირცხალავა

დაფინილი ლანთანის გავლენა მცირეაღმედიანობის ქრომის მხურვალეშედეგობაზე

რეზიუმე

ლანთანის ელექტრონულ-სხივური აორთქლების შედეგად მცირეაღმედიანობის ქრომის ზედაპირზე მიღებულია დაახლოებით 100 Å სისქის დანაფარი, რომელმაც გამოიწვია შენადნობების მხურვალეშედეგობის გაუმჯობესება 1200° და 1260°C ტემპერატურის პირობებში.

ელექტრონოგრაფიულმა ანალიზმა გვიჩვენა, რომ შენადნობის ზედაპირზე ლანთანი ეფინება მისი ჟანგის სახით. ამ ფაქტის საფუძველზე გაკეთებულია დასკვნა, რომ დამცველ ფურჩში ლანთანის ქრომიტის ფორმირება ხდება  $Cr_2O_3$  და  $La_2O_3$  ქიმიური ურთიერთქმედების შედეგად.

F. N. TAVADZE, O. I. MIKADZE, A. A. RODONAI, N. P. KESHELAVA,  
T. SH. PIRTSKHALAVA

## THE EFFECT OF PRECIPITATED LANTHANUM ON HEAT— RESISTANCE OF LOW—ALLOYED CHROMIUM

### Summary

The kinetics of oxidation of low—alloyed chromium with a cover has been investigated. The cover with thickness about 100 Å was formed by electronray evaporation of lanthanum.

The electronographic analysis showed that lanthanum is precipitated as oxide. But still, the improvement of alloy heat—resistance at temperature 1200°C and 1260°C, is quite evident.

On this basis is made the suggestion that the formation of lanthanum chromite in the oxide film is the result of chemical interaction between  $Cr_2O_3$  and  $La_2O_3$  and the effect of which is the improvement of alloy heat—resistance.

### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Тавадзе Ф. Н., Кутелия Э. Р., Микадзе О. И., Ракицкий А. Н., Булия Б. П., Кешелавა Н. П. Сообщения АН ГССР, 98, 3, (1980).
2. Тавадзе Ф. Н., Микадзе О. И., Булия Б. П., Гильдерман В. К., Земцов В. И., Неуймин А. Д., Пальчьев С. Ф. Сообщения АН ГССР, 103, 3 (1981).
3. Тавадзе, Ф. Н., Микадзе О. И. Известия АН ГССР, серия химич., I, 1 (1975).
4. Ракицкий А. Н., Трефилов В. И. Известия АН СССР, Металлы, 2 (1974).



УДК 541.12.03

Э. И. КАЧИБАЯ

## ИЗУЧЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ДВУОКСИ МАРГАНЦА МЕТОДОМ АДСОРБЦИИ АЗОТА ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Известно, что механизм разряда первичных марганцево-цинковых элементов зависит от природы двуокиси марганца, используемой в качестве активного вещества. Физические и физико-химические свойства образцов  $MnO_2$  в значительной степени зависят от методов их получения. Даже малейшие изменения условий синтеза могут привести к изменениям в физическом состоянии образцов, а также неполной химической тождественности из-за различного содержания воды или посторонних примесей, захваченных при синтезе и не удаленных во время промывания. Обзор литературы по физико-химическим свойствам двуокиси марганца и процессам ее электрохимического восстановления показывает, что площадь поверхности образцов является важным фактором, оказывающим влияние на их электрохимическую активность [1—3].

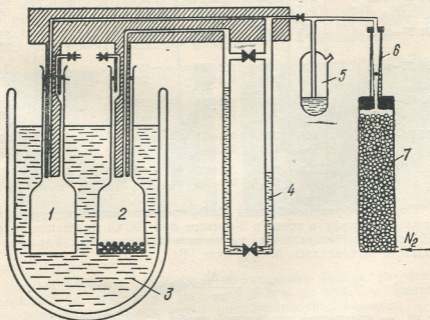


Рис. 1. Схема прибора для определения удельной поверхности. 1—Стакан сравнения. 2—Адсорбционный стакан. 3—Охладительная ванна. 4—Дифференциальный манометр. 5—Клапан сверхдавления. 6—Расходомер. 7—Эксихатор.

Среди методов по определению удельной поверхности особую роль играет метод адсорбции азота при низких температурах (БЭТ-метод). Удельная поверхность образцов  $MnO_2$  была определена с помощью прибора, основанного на принципах БЭТ-метода, но значительно упрощенного. Основные особенности прибора заключаются в простоте и

быстроте оперирования, хорошей воспроизводимости и широких пределах измерений. Принцип работы заключается в следующем (рис. 1). Стакан адсорбционный (2) с пробой и стакан сравнения (1) заполняются газом ( $N_2$ ) при комнатной температуре и атмосферном давлении и затем охлаждаются до температуры жидкого азота. Адсорбция азота пробой вызывает разность давлений между стаканом с пробой и стаканом сравнения. Измеряя с помощью дифференциального масляного манометра (6) разность между давлением в стаканах и давлением, при котором заполняются стаканы (в данном случае — атмосферным); можно вычислить количество адсорбированного азота. Равновесное давление в адсорбционном стакане устанавливается самостоятельно в зависимости от охлаждения и может быть определено без дополнительных измерений давления. Удельная поверхность может быть вычислена из уравнения БЭТ на основании одного измерения при знании величины равновесного давления и количества адсорбированного азота.

Таблица 1

Удельная поверхность образцов двуокиси марганца

Образец	m, г	$\Delta h$ , мм	A	Температура дегазации, °C	Время дегазации, ч	$S, m^2/g$
Пирролюзит	0,5	92	0,14290	120	4	26,3
	0,3	58	0,14223	250	4	27,5
ГАП (активированный пирролюзит)	0,3	124	0,14210	250	4	51,3
	0,1	33	0,14100	120	4	46,6
ЭДМ Ti—анод	0,3	132	0,14220	120	20	62,6
	6,3	145	0,14238	250	20	68,8
ЭДМ Ti—анод	0,3	67	0,14140	150	4	31,6
	0,3	77	0,14258	250	4	36,6
ЭДМ Ti—анод	0,3	93	0,14260	150	4	44,2
	0,3	108	0,14280	250	4	51,4
ЭДМ Pb—анод	0,3	114	0,14200	150	4	53,96
	0,3	118	0,14290	250	4	56,24
ЭДМ Pt—анод	0,3	167	0,14355	150	4	79,9
	0,3	170	0,14355	250	4	81,3
ХДМ	0,3	220	0,14420	70	4	105,7
	0,3	169	0,14358	250	4	80,9

Порошкообразные образцы  $MnO_2$  предварительно подогревались в сушильном шкафу в течение 3-х часов при  $105^\circ C$ . Дегазация образцов проводилась в специальном термостате в потоке  $N_2$ . Удельная поверхность вычислялась по формуле [4]:

$$S = \frac{A \cdot \Delta h}{m} [m^2/g],$$

где m — количество отобранной пробы [г],

$\Delta h$  — разность давлений [мм масляного столба],

A — коэффициент, значение которого находится из графика зависимости  $\Delta h$  от атмосферного давления.

Для измерений были выбраны образцы электролитической двуокиси марганца (ЭДМ) из разных технологических партий, полученные на титановых, свинцовых и платиновых анодах, природные образцы, химическая двуокись марганца (ХДМ). Наибольшей удельной поверхностью характеризуется ХДМ, ЭДМ, полученная на платиновом аноде,



а также ЭДМ, полученная на титановом аноде и подвергшаяся длительной дегазации (20 часов) (табл. 1). Изменение удельной поверхности с увеличением температуры дегазации от 120 до 250°C, за исключением ХДМ, незначительно.

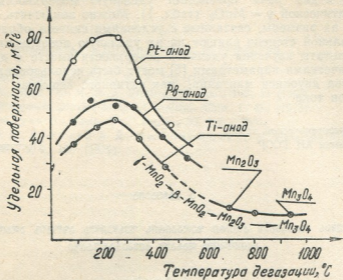


Рис. 2. Зависимость удельной поверхности образцов ЭДМ, полученных на различных анодах, от температуры дегазации. Время дегазации—4 часа. Измерения проводились через каждые 50°C

На рис. 2 приведены графики зависимости удельной поверхности образцов ЭДМ ( $\gamma$ - $MnO_2$ ), полученных на титановых, свинцовых и платиновых анодах, от температуры дегазации. Выше 250°C начинается спад кривых, удельная поверхность ( $S$ ) уменьшается.



Рис. 3. Микрофото ЭДМ. Увеличение 120

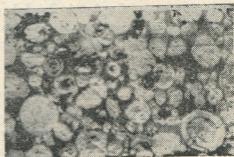
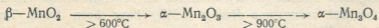
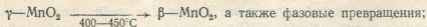


Рис. 4. Микрофото ХДМ. Увеличение 140

Для образцов, полученных на титановых анодах, изучена зависимость  $S$  от температуры дегазации вплоть до 1000°C. Рентгенографическим методом зафиксирован модификационный переход:



Различия между частицами ХДМ и ЭДМ хорошо видны при сравнении их микрофотографий, заснятых под оптическим микроскопом при одном поляризаторе (рис. 3 и 4). Обращают внимание острые

края и углы, а также неправильная форма частиц ЭДМ по сравнению с частицами ХДМ. ХДМ имеет более мелкую и однородную структуру. Частицы ХДМ — средней яркости, глобулярной формы, концентрической зональности. Удельная поверхность химически полученной  $\gamma = \text{MnO}_2$  в два раза превышает удельную поверхность образцов электролитической  $\gamma = \text{MnO}_2$  (табл. 1). Можно заключить, что форма частиц и их размеры, связанные с условиями синтеза образцов  $\text{MnO}_2$ , в значительной степени влияют на их удельную поверхность.

Результаты изучения удельной поверхности вместе с другими физико-химическими параметрами [5] могут быть использованы при оценке качества двуокиси марганца, как активного вещества химических источников тока.

Институт неорганической химии  
и электрохимии АН СССР

Поступило 16.11.1981

მ. კახიბაია

მანგანუმის ორჯანის კუთრი ზედაპირის შესწავლა აზოტის აღსორბების  
მეთოდით დაბალ ტემპერატურაზე

რეზიუმე

შესწავლილია მანგანუმის ორჯანის კუთრი ზედაპირის სიდიდის დამოკიდებულება ნიმუშების დეგაზაციის ტემპერატურისა და დროისაგან. დადგენილია, რომ ნაწილაკთა ზომა და მათი მორფოლოგიური სხვაობა, რომლებიც თავის მხრივ დამოკიდებულია ნიმუშების სინთეზის პირობებზე, მნიშვნელოვან გავლენას ახდენენ მათი კუთრი ზედაპირის სიდიდეზე.

კუთრი ზედაპირის შესახებ მიღებული შედეგებისა და ნაწილაკების ზომების, მორფოლოგიური სხვაობის, ოპტიკურ კონსტანტებისა და სხვა ფიზიკურ-ქიმიური პარამეტრების შესახებ ინფორმაციის ერთობლიობა შესაძლებლობას იძლევა შევადაროთ ერთმანეთს პირველადი ელემენტების წარმოებისათვის განკუთვნილი მანგანუმის ორჯანის ნიმუშები.

E. I. KACHIBAYA

## STUDIES OF THE SPECIFIC SURFACE OF MANGANESE DIOXIDE BY METHOD OF NITROGEN ADSORPTION AT LOW TEMPERATURES

Summary

The specific surface (S) of different specimens of manganese dioxide has been studied using the instrument based on the principles of the BET-method. The values of S are determined from the BET equation on the basis of one measurement when the values of the equilibrium pressure and the amount of the adsorbed nitrogen are known. For studies the specimens of electrolyte manganese dioxide (EMD), obtained on different anodes, natural specimens, chemical manganese dioxide (CMD) have been taken. The dependence of the specific surface on temperature and degassing time is studied. It is found that the larger specific surfaces are characteristic of CMD, EMD, obtained on titanium anode and subjected to a long degassing

(20 hours). Manganese dioxide specimens have been studied with an optical microscope. It is found that differences in particle shape and size connected with the conditions of the synthesis of specimens affect their specific surface to a significant degree.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Ega A, I. Electrochem. Soc, Japan, 36, 3, 133 (1968).
2. Sahnou N. C., Korver M. P. J. Electrochem. Soc., 109, 11 (1962),
3. Kozawa A. Manganese Dioxide Simp., Cleveland, Ohio, 1, 470 (1975).
4. Haul R, Dümbgen G., Chem. Ing. Techn., 35, 586 (1963).
5. Качибая Э. И., Ракчеев А. Д., Джапаридзе Л. Н. Известия АН ГССР, серия химич., 5, 2, 186 (1979).

## ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 669.14.018.8

Л. В. ДЖОДЖУА, У. Д. НИКОЛЕЙШВИЛИ, Д. В. ЧКУАСЕЛИ, М. П. ШИМКОВ,  
Л. Ф. ТАВАДЗЕ, З. Ш. ОКРОСЦВАРИДЗЕ

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВАКУУМНЫХ СВОЙСТВ НЕКОТОРЫХ НЕРЖАВЕЮЩИХ СТАЛЕЙ

Материалы, которые могут быть применены для постройки вакуумных камер термоядерных реакторов и для использования в современных установках экспериментальной физики, должны обладать как термической стойкостью, так и высокой стойкостью при бомбардировке их поверхности пучками ускоренных заряженных и нейтральных атомных частиц. Поскольку вторичные частицы, принадлежащие материалам стенки вакуумных камер, легко конденсируются и не могут быть зарегистрированы обычными манометрическими приборами, нами была разработана специальная методика для проведения исследований вакуумных свойств различных материалов.

Для исследования была использована существующая установка СП-26А, представляющая собой двойной масс-спектрометр. Первый масс-спектрометр служил для получения монохроматического по энергиям и массам ионного пучка, бомбардирующего исследуемые образцы, а второй — для измерения относительной интенсивности вторичных частиц. Вторичные частицы получались двумя путями — посредством нагрева образца до высоких температур и распылением его ионным пучком. Ионизация вторичных частиц производилась пучком электронов в ионном источнике типа Нира, являющегося датчиком для второго масс-спектрометра.

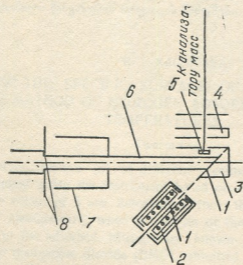


Рис. 1. Принципиальная схема двойного масс-спектрометра: 1—образец; 2—печь; 3—камера ионизации и первый электрод ионного источника; 4—оптика ионного источника; 5—электронный пучок; 6—пучок ускоренных частиц; 7—цилиндр Фарадея с откидным дном; 8—репера

Для нагрева образца была изготовлена специальная печь, снабженная тепловыми экранами из тантала. Печь с исследуемым образцом располагалась в непосредственной близости к камере ионизации под

углом 45° (рис. 1). В этом случае, при перемещении образца в камере ионизации и попадании его под бомбардирующий пучок, основная часть распыленных вторичных частиц направлена в сторону электронного пучка, обеспечивая максимум токового сигнала для масс-спектрометра.

Перемещение образца из печи в камере ионизации производилось извне без нарушения работы системы. Методика исследования позволяла проводить анализ масс ( $M = 2 \div 70$ ) вторичных частиц, получаемых как при нагреве образца до высоких температур, так и при распылении его ионной бомбардировкой. Величина тока бомбардирующих ионов измерялась цилиндром Фарадея с откидным дном. Поперечные размеры пучка ионов, бомбардирующего мишень, были меньше размеров образца и составляли  $8 \times 14$  мм, чем исключалась возможность попадания частиц инородного происхождения в число анализируемых.

При проведении анализа относительной интенсивности вторичных частиц температура печи поддерживалась постоянной, а для исключения фона измерения проводились как с образцом, так и без образца. Температура печи контролировалась платина-платиноиридиевой термомпарой и менялась в пределах 500—1100°C.

Для расшифровки масс элементов в качестве репера был выбран Ag ( $M = 40$ ), поскольку бомбардировка образцов производилась ионами аргона, и он присутствовал в большом количестве в системе при  $P = 10^{-6}$  мм рт. ст., при котором производилось исследование образцов.

Исследования показали, что пики масс легких элементов, таких как C ( $M = 12$ ), CH ( $M = 13$ ), N ( $M = 14$ ),  $CH_3$  ( $M = 15$ ), O ( $M = 16$ ), быстро исчезают при повышении температуры образца и с увеличением экспозиции ионной бомбардировки. Это говорит о том, что указанные элементы адсорбированы на поверхности образца и лишь незначительное количество растворено в нем.

Таблица 1

Химический состав исследуемых сталей

Марка стали	Содержание элементов, вес. %											
	C	Cr	Ni	Si	Mo	Cu	Nb	Al	Mn	S	P	N
X18H20	0,04	18,34	20,21	0,21	—	—	—	0,50	0,30	0,006	0,015	—
X18H20Ю	0,04	18,16	20,34	0,34	—	—	—	0,95	0,37	0,006	0,016	—
X18H20Ю2	0,04	18,19	20,22	0,30	—	—	—	1,88	0,29	0,005	0,015	—
ЭП 667	0,03	17,43	19,04	2,64	2,58	2,25	0,37	—	0,55	0,004	0,007	—
ЧС 36	0,03	13,00	0,8	0,3	—	—	—	—	19,5	0,028	0,030	0,16

Для исследования вакуумных свойств были выбраны различные аустенитные нержавеющие стали как промышленной выплавки — X13AГ19 (ЧС—36), X18H10T, X18H20СЗМЗДЗБ (ЭП 667), так и полученные в лабораторных условиях — сталь X18H20 с добавками алюминия (X18H20Ю и X18H20Ю2).

Лабораторные плавки были проведены в высокочастотной индукционной печи типа МГП-52. Металл разливали в подогретые до 200°C стальные изложницы. Зачищенные слитки проковывали на прутки, затем подвергали термообработке. Основным режимом термической обработки была закалка в воде с 1100°C.

В таблице 1 приведены результаты химического анализа экспериментальных сталей, а на рисунке 2 в полулогарифмическом масштабе представлены кривые относительной интенсивности вторичных частиц исследуемых образцов, массы которых лежат в пределах 54—56. На

рисунке приведена также кривая для армо-железа, с целью выделения частиц с массой 54 (Fe) и 56 (Fe) от массы 55 (Mn), поскольку разрешающая способность масс-спектрометра была недостаточной для четкого разделения этих пиков.

Как видно из кривых, относительная интенсивность вторичных частиц возрастает с увеличением температуры нагрева образца. На кривой, характеризующей интенсивность пиков, полученных из образца стали ЧС 36, не приведена точка, соответствующая температуре 1100°C. В связи с тем, что указанная кривая лежит выше кривой, характеризующей армо-железо, представляется возможным сделать заключение, что рост интенсивности вторичных частиц обусловлен наличием в стали ЧС 36 марганца.

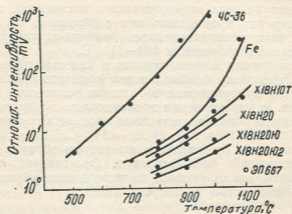


Рис. 2. Относительная интенсивность вторичных частиц исследуемых сталей в зависимости от температуры

Характер кривых для сталей X18H10T, X18H20, X18H20Ю и X18H20Ю2 показывает, что легирование алюминием улучшает вакуумные свойства хромоникелевой стали X18H20.

Для стали ЭП 667 удалось зафиксировать испарение лишь при температуре 1100°C, что указывает на ее высокие качества как вакуумного материала.

Относительные интенсивности вторичных частиц, измерение в процессе бомбардировки исследуемых образцов первичным пучком, имеют такой же характер, как и при их нагреве. Величина же их интенсивности зависит от тока и энергии бомбардирующих частиц.

Проведенное исследование дало возможность установить, что наилучшими вакуумными свойствами в условиях, приближенных к реальным условиям вакуумных камер термоядерных реакторов, обладает кислотостойкая сталь X18H20C3M3ДЗБ (ЭП 667); достаточно хорошими вакуумными свойствами характеризуется сталь X18H20, легированная 0,95 и 1,8% алюминия; наименее устойчивой в условиях термической нагрузки и ионной бомбардировки является хромомарганцевая нержавеющая сталь X13AГ19 (ЧС 36).

რეზიუმე

შესწავლილია აუსტენიტური კლასის ზოგიერთი უქანგავი ფოლადის — X18H10T, X13AF19 (4C36), X18H20C3M3D3B (ЭП667), X18H20, X18H20Ю და X18H20Ю2 — ვაკუუმური თვისებები, რისთვისაც შემუშავებულია სპეციალური მეთოდიკა.

დადგენილია, რომ თერმობირთვული რეაქტორების ვაკუუმური კამერების მუშაობის რეალურ პირობებთან მიახლოებისას საუკეთესო ვაკუუმური თვისებებით ხასიათდება აუსტენიტური მკვამედეგი ფოლადი ЭП 667; ალუმინით ლეგირება აუმჯობესებს ქრომონიკელიანი ფოლადის X18H20 ვაკუუმურ თვისებებს. საკმაოდ მაღალი ვაკუუმური თვისებები ახასიათებს 1,8% ალუმინით ლეგირებულ ფოლადს X18H20Ю2.

თერმული დატვირთვისა და იონური ბომბარდირების პირობებში ყველაზე არამდგრადი აღმოჩნდა ქრომომანგანუმისანი ფოლადი 4C36.

L. V. JOJUA, U. D. NIKOLEISHVILI, D. V. CHKUASELI, M. P. SHIMKOV,  
L. F. TAVADZE, Z. SH. OCROSTSVARIDZE

INVESTIGATION OF VACUUM PROPERTIES OF SOME  
STAINLESS STEELS

Summary

Vacuum properties of austenitic stainless steels X18H10T, X13AF19 (4C36), X18H20C3M3D3B (ЭП667), X18H20, X18H20Ю and X18H20Ю2 were investigated for which a special method was developed.

It was established that austenitic acid resistant steel ЭП667 has the best vacuum properties under the conditions approximate to those of vacuum chambers of thermonuclear reactors. Alloyage of the steel X18H20 with 1,8% aluminium substantially improved its vacuum properties. The steel 4C36 was the most unstable to thermal loading and ion bombardment.

УДК 649.67+633.85

И. И. МАРШАНИЯ, Г. Н. ЭРКВАНИЯ

## ВЛИЯНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ И ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА НА СОДЕРЖАНИЕ ЭФИРНОГО МАСЛА В ЛИСТЬЯХ ГЕРАНИ

Герань возделывают для получения гераниевого эфирного масла, обладающего приятным запахом, напоминающим аромат розы. Годовая потребность народного хозяйства в этом ценном продукте составляет 100 тонн, а производство не превышает 40—50 тонн [1].

Важнейшим звеном в увеличении производства сырья герани является система удобрения. Здесь ведущая роль принадлежит азотным удобрениям, которые определяют получение высоких и устойчивых урожаев. Поэтому их применяют ежегодно и в довольно высоких дозах. Однако коэффициент использования азота удобрений невысок, что в условиях влажного субтропического климата Грузии тесно связано с почвенно-климатическими условиями.

Одной из актуальных задач современной технологии возделывания эфирномасличных культур является увеличение коэффициента использования азота из вносимых удобрений, уменьшения его потерь и, тем самым, предотвращение загрязнения окружающей среды. В последнее время для решения вышеуказанной задачи изучается возможность использования природных адсорбентов, в том числе и природных цеолитов [2—4]. В настоящей работе приведены результаты исследований, выполненных на Сухумской опытной станции эфирномасличных культур в 1977—1980 гг., по изучению влияния природного цеолита (клиноптилолитсодержащего туфа) на содержание эфирного масла в листьях герани гибрида № 7 и на его качественные показатели. Для определения содержания масла в листьях, которое проводилось методом паровой отгонки, по общепринятой методике отбирались растительные образцы [5].

Из физических характеристик эфирного масла определялся удельный вес — пикнометрически и показатель преломления — рефрактометрически. Из химических характеристик — определяли кислотное число — титрованием 0,5 н спиртовым раствором КОН, эфирного числа — омылением 0,5н КОН. Для определения свободных спиртов (цитронеллола и гераниола) использовали метод холодного ацетилирования в пиридине (ГОСТ 146180—78, ГОСТ 14618.12—78). Определение отдельных компонентов эфирного масла проводилось методом газожидкостной хроматографии на хроматографе «УХ-2».

Анатомические исследования листьев выполнялись по общепринятой методике [6], в которой использовался фиксатор Карнау, а красителем — ацетокармин [7]. Препараты просматривались на микроскопе МБИ-3. При увеличении  $7 \times 10$  площадь просмотра составила 1 мм<sup>2</sup>. Содержание в листьях азота определялось по Кьельдалю фосфор — фотоколориметрически, а калий — на пламенном фотометре [8].

Содержание масла в листьях герани является основным сортовым показателем, оно меняется в зависимости от многих факторов. Исследованиями установлено уменьшение содержания масла в листьях герани под влиянием азотных удобрений [9], что и подтвердилось в наших опытах (табл. 1).



Из таблицы 1 следует, что по содержанию эфирного масла растения с контрольного участка и участка куда вносились только цеолиты находятся на одном уровне. Внесение NPK без цеолита существенно понижает содержание эфирного масла в листьях герани по сравнению с 1 и 2 вариантами.

Таблица 1

Влияние доз природного цеолита и минеральных удобрений на содержание эфирного масла в листьях герани гибрида № 7 (% на абс. сухое вещество)

№№ пп	10-вариантная схема проведения эксперимента	Содержание эфирного масла в листьях, %			
		1977 г.	1978 г.	1980 г.	Среднее
1	Контроль (без удобрений)	1,218	0,980	1,600	1,226
2	Цеолит 400 кг/га	1,379	0,897	1,550	1,275
3	$N_{120}P_{120}K_{120}$	1,115	0,803	1,328	1,082
4	$N_{240}P_{120}K_{120}$ (по агроправилам)	1,242	0,774	1,358	1,125
5	Цеолит 400 кг/га + $N_{120}P_{120}K_{120}$	1,151	0,786	1,619	1,185
6	Цеолит 400 кг/га + $N_{240}P_{120}K_{120}$	1,367	0,906	1,450	1,241
7	Цеолит 800 кг/га + $N_{120}P_{120}K_{120}$	1,381	0,783	1,405	1,190
8	Цеолит 800 кг/га + $N_{240}P_{120}K_{120}$	1,141	0,882	1,432	1,152
9	Цеолит 1600 кг/га + $N_{120}P_{120}K_{120}$	1,393	0,773	1,687	1,284
10	Цеолит 1600 кг/га + $N_{240}P_{120}K_{120}$	1,332	0,814	1,423	1,190

Совместное применение цеолита и NPK во всех вариантах опыта повысило содержание эфирного масла, при этом наиболее эффективным оказалось использование различных доз цеолита на фоне половинной дозы азота ( $N_{120}P_{120}K_{120}$ ). Самым высоким содержанием эфирного масла (1,284%) характеризуются растения, выращенные с помощью  $N_{120}P_{120}K_{120}$  на фоне 1600 кг/га цеолита, которые превышают 0,18% показатели, полученные на контрольных участках в среднем за три года.

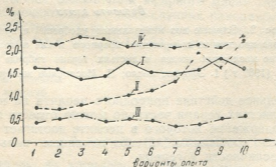


Рис. 1. Влияние доз минеральных удобрений и природного цеолита на содержание эфирного масла, азота, фосфора, калия в листьях герани гибрида № 7 (1980 г.) I. Эфирное масло; II. N; III.  $P_2O_5$ ; IV.  $K_2O$

За период ведения опыта содержание эфирного масла в листьях герани по годам неодинаково, причиной чего являются погодные условия вегетационного периода. Так, например, конец вегетационного периода 1978 года характеризовался резким понижением температуры, а также более обильным количеством осадков, чем в другие годы.

Объяснение положительного влияния природного цеолита на содержание масла можно искать в том, что при использовании природно-

го цеолита меняется форма азота, усваиваемая растением герани, и питание проходит преимущественно в катионной ( $\text{NH}_4^+$ ) форме, а при питании растений в аммиачной форме повышается восстановительная способность растительной клетки, из углеводов образуются восстановленные органические соединения и эфирные масла [10—12]. Положительное влияние аммиачного питания на накопление масла у герани отмечено рядом исследователей [13, 14]. Правильность суждений подтверждается результатами химического анализа листьев герани (рис. 1), в частности, содержанием калия. Известно, что калий снижает поступление  $\text{NH}_4^+$  и благоприятствует поглощению  $\text{NO}_3^-$  [15]. Следовательно, изменение содержания калия в листьях является показателем формы усвоения растением азота. Кривые рисунка 1 подтверждают корреляцию между содержанием калия и эфирного масла в листьях герани. В частности, листья герани с высоким содержанием калия характеризуются более низким содержанием эфирного масла и, наоборот, чем меньше калия, тем выше показатель масличности. Из кривых также следует (рис. 1), что содержание эфирного масла мало зависит от фосфора и не коррелирует с общим содержанием азота в листьях. В целом по опыту можно констатировать, что чем меньше содержание калия, тем больше эфирного масла содержится в листьях герани. Повышение содержания эфирного масла в листьях герани, которое наблюдается при использовании природного цеолита совместно с NPK, является следствием того, что питание растений азотом проходит преимущественно в аммиачной форме, что и подтверждается результатами химического анализа листьев.

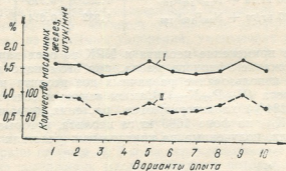


Рис. 2. Влияние доз минеральных удобрений и природного цеолита на содержание эфирного масла и количество масличных желез в листьях герани гибрида № 7 (1980 г.) I. Эфирное масло; II. Масличные железы

Положительное действие природного цеолита на накопление эфирного масла в листьях герани частично можно отнести за счет обменного кальция, содержание которого в цеолите достигает 6—7% [16—17], так как согласно сообщению [13] под влиянием кальция отмечалось повышение масличности у герани.

С целью уточнения взаимосвязи между содержанием эфирного масла в листьях герани и применением минеральных удобрений, а также природного цеолита (рис. 2), были проведены анатомические исследования листьев. Они подтвердили отрицательное действие минеральных удобрений на содержание эфирного масла, что проявилось в виде уменьшения количества масличных желез на единицу площади листа (рис. 2). Аналогичные результаты были получены и другими исследователями [10]. Из кривых рисунка 2 следует, что на фоне цеолита наблюдается увеличение количества масличных желез по сравнению с результатами, полученными на участках, в которых использовались только минеральные удобрения.

Изучение действия минеральных удобрений и доз цеолита на качественные показатели эфирного масла герани существенных различий

между отдельными схемами эксперимента не выявило. То же самое имеет место, как для физико-химических показателей (табл. 2), так и для компонентного состава масла (табл. 3). Некоторое повышение цитронеллола и уменьшение гераниола в масле (табл. 3) отмечено у растений, выращенных на участках с высокими дозами цеолита, что,

Таблица 3

Влияние доз природного цеолита и минеральных удобрений на содержание основных компонентов в эфирном масле герани гибрида № 7 (усредненные величины за 1977—1980 гг.)

№№ пп	10-вариантная схема проведения эксперимента	Сумма свободных спиртов (в расчете на цитронеллол и гераниол), %	Цитронеллол, %	Гераниол, %	Ментон, %
1	Контроль (без удобрений)	78,23	54,03	24,20	3,71
2	Цеолит 400 кг/га	80,33	57,58	22,75	3,95
3	$N_{120}P_{120}K_{120}$	81,76	58,48	23,28	2,87
4	$N_{240}P_{120}K_{120}$ (по агроправилам)	79,46	56,33	23,13	2,90
5	Цеолит 400 кг/га + $N_{120}P_{120}K_{120}$	80,84	57,27	23,57	2,99
6	Цеолит 400 кг/га + $N_{240}P_{120}K_{120}$	80,15	55,84	24,31	3,02
7	Цеолит 800 кг/га + $N_{120}P_{120}K_{120}$	78,88	54,68	24,20	2,24
8	Цеолит 800 кг/га + $N_{240}P_{120}K_{120}$	81,89	62,05	19,84	1,97
9	Цеолит 1600 кг/га + $N_{120}P_{120}K_{120}$	82,53	63,75	18,78	2,19
10	Цеолит 1600 кг/га + $N_{240}P_{120}N_{120}$	38,80	64,51	19,59	2,46

по-видимому, не является следствием применения последнего, так как подобные изменения в соотношении между этими компонентами характерны в целом для герани гибрида № 7 [17, 18]. Таким образом можно резюмировать, что применение минеральных удобрений и природного цеолита увеличивает содержание эфирного масла, что касается же качественных показателей эфирного масла герани, то они существенно не изменяются и во всех случаях находятся в пределах характеристик, свойственных маслу данного гибрида герани [18—20], а при сопоставлении их с ОСТ-18-160-74 отвечают требованиям первого сорта по стандарту.

Сухумская опытная станция  
эфирномасличных культур  
МПП СССР

Поступило 09.02.1982

О. მარშანი, ზ. ბრძანია

მინერალური სასუქებისა და ბუნებრივი ცეოლითის გავლენა გერანის ფოთლეფარში ეთერზეთის შემცველობაზე

რეზიუმე

შესწავლილია მინერალური სასუქებისა და ბუნებრივი ცეოლითის დოზების გავლენა ეთერზეთოვანი გერანის ფოთლებში ეთერზეთის შემცველობასა და მის ხარისხობრივ მაჩვენებლებზე. ნაჩვენებია, რომ მინერალური სასუქების გამოყენება საგრძნობლად ამცირებს ეთერზეთის შემცველობას ფოთლებში, ხოლო ბუნებრივი ცეოლითის გამოყენება მინერალურ სასუქებთან ერთად არსებითად აღიწევს მას, ამასთან ერთად ეთერზეთის ხარისხობრივი მაჩვენებლების არსებითი ცვლილება არ აღნიშნულა.

## AN INFLUENCE OF MINERAL FERTILIZERS AND NATURAL ZEOLITES ON THE CONTENT OF ESSENTIAL OIL IN THE LEAVES OF GERANIUM

## Summary

An influence of doses both mineral fertilizer's and natural zeolites on the content of essential oil in leaves of geranium hybrid № 7 and its quality have been studied.

It was established that mineral fertilizers considerably reduce the content of essential oil in geranium while the application of natural zeolites in common with NPK increase it.

It was noted that qualitative indices of the oil don't change because of mineral fertilizers and natural zeolites use.

## ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Эфирномасличные растения в Грузии, изд. «Сабчота Сакартвело», Тбилиси, 3, 1977.
2. Torri K. Natural zeolites, Occurrence, Properties, Use. Oxford, New-York, Pergamon Press, 1978.
3. Minato H., Utada M. Molecular Sieve Zeolites, Washington, 1971.
4. Маршания И. И., Эрквания Г. Н. Применение цеолитов в сельском хозяйстве, изд. «Мецნიერება», Тбилиси, 125, 1980.
5. Методика полевых опытов по агротехнике эфирномасличных культур, Симферополь, 1972.
6. Цхакая К. Е., Мирианашвили Е. И. Анатомия растений, изд. ТГУ, 1957.
7. Навашии М. С. Методика цитологического исследования для селекционных целей, изд. «Сельхозгиз», М., 1936.
8. Радов А. С., Пустовой И. В. Корольков А. В. Практикум по агрохимии, изд. «Колос», М., 1978.
9. Джгаркава Д. Д., Иванова Л. Н., Чиковани Н. Д. Полный отчет НИР отдела земледелия Сухумской опытной станции ЭМК за 1977 год, 129.
10. Клечковский В. М., Петербургский А. В. Агрохимия, изд. «Колос», М., 187, 1967.
11. Паников В. Д., Минеев В. Г. Почва, климат, удобрение и урожай, изд. «Колос», М., 48, 1977.
12. Мосолов И. В. Физиологические основы применения минеральных удобрений, изд. «Колос», М., 36, 1979.
13. Голетиани Г. И., Джгаркава Д. В. Труды Сухумской опытной станции эфирномасличных культур, Вып. 8, Сухуми, 57, 1969.
14. Демянов Н. Я., Нилов В. И., Вильямс В. В. Эфирные масла, их состав и анализ, М., 28, 1930.
15. Пянишников Д. Н. Избранные труды, Изд. «Наука», М., 126, 1976.
16. Коридзе З. И., Крупеникова А. Ю., Андроникашвили Т. Г. Сб. Кляноптилолит, изд. «Мецნიერება», Тбилиси, 96, 1977.
17. Гогия В. Т. Биохимия субтропических культур, изд. «Ганатлеба», Тбилиси, 160, 1979.
18. Иванова Л. Н. Сборник статей по эфирномасличным культурам и эфирным маслам, изд. «Алашара», Сухуми, 136, 1978.
19. Котлярова В. М. Труды Сухумской опытной станции эфирномасличных культур, изд. «Алашара», Сухуми, 137, 1969.
20. Джашиашвили М. Ш. Сборник статей по эфирномасличным культурам и эфирным маслам, изд. «Алашара», Сухуми, 117, 1978.



УДК 631.861.87 : 549.67

М. А. КАРДАВА, Н. Г. АЛАДАШВИЛИ, Г. В. ЦИЦИШВИЛИ,  
Т. Г. АНДРОНИКАШВИЛИ, Г. В. МАЙСУРАДЗЕ, М. И. ГАЧЕЧИЛАДЗЕ**ВЛИЯНИЕ СМЕСИ КЛИНОПТИЛОЛИТСОДЕРЖАЩЕГО ТУФА И  
СВЕЖЕГО ПТИЧЬЕГО ПОМЕТА НА УРОЖАЙНОСТЬ  
БЕЛОКАЧАННОЙ КАПУСТЫ**

В последние годы природные цеолиты, в основном клиноптилолит-содержащие туфы, находят применение в сельском хозяйстве [1—3]. Главным образом развиваются два направления: использование природных цеолитов в качестве добавок к комбикормам, предназначенным для кормления с/х животных и птиц, и использование цеолитов в качестве добавок к почве. Первое направление хорошо представлено советскими и зарубежными работами, из которых следует, что добавление природных цеолитов к комбикормам способствует увеличению живого веса с/х животных и птиц, сохранности их поголовья и значительной экономии зерновых культур [1—4]. Сравнительно меньше работ по второму направлению, хотя оно весьма перспективно, так как способствует кондиционированию почвы, повышает урожайность с/х культур с одновременной экономией минеральных удобрений [3—5]. Следует отметить, что в развитие этого направления существенный вклад внесли советские ученые [4—5]. Показано, что внесение клиноптилолита в почву из расчета 0,5—2 т на 4 га при сохранении агротехнических правил приводит к повышению урожайности моркови на 63%, баклажан — на 55%, пшеницы — 15%, яблوك — на 28% [3]. Установлено, что внесение клиноптилолитсодержащего туфа месторождения Дзегви (ГССР) вместе с удобрениями (минеральными) в аллювиальную супесчаную почву влажных субтропиков Абхазии обеспечивает получение высокоурожая зеленой массы и сбор эфирного масла герани гибрида № 7 на фоне половинной дозы азота [4]. Птичий помет фактически является органическим удобрением, вернее резервным, так как в большом количестве накапливается на птицефабриках. Так, от одной курицы получают 5—6 кг помета в год, от утки — 8—9, гуся — 10—12 кг [6]. Птичий помет — высококонцентрированное, быстродействующее удобрение, но пока используется сравнительно мало в практике сельского хозяйства. Это вызвано тем, что в свежем виде он угнетает растение. Обязательным условием применения птичьего помета является долгое его хранение (2—3 года) в навозохранилище с целью его распада.

Сырой птичий помет используется в жидком состоянии в виде водного раствора для полива различных с/х культур. Однако это связано с рядом технических трудностей, поэтому в настоящее время предпочтение отдается сухому внесению. Для удаления влаги из птичьего помета применяют специальные подстилки из разных материалов, таких как торф, опилки, солома.

В последнее время на птицефабриках в качестве подстилок начали применять природные цеолиты, размельченный клиноптилолитовый туф для дезодорации помещений, так как цеолит хорошо поглощает не только влагу, но и аммиак и некоторые другие плохо пахнущие вещества. Кроме того, цеолит поглощает ионы аммония, калия и другие катионы минеральных удобрений, а затем медленно выделяет их в поч-

венный раствор. Таким образом, присутствие природного цеолита в почвах пролонгирует действие минеральных удобрений [4].

Смесь клиноптилолитсодержащего туфа с птичьим пометом представляет собой рыхлую, гранулообразную массу, что позволяет использовать ее в качестве удобрения пролонгирующего действия и легко вносить на поверхность почвы специальным разбрасывателем с одновременной заделкой и притом без предварительной выдержки в навозохранилищах в течение 2—3 лет.

Исходя из вышеизложенного, представляло определенный интерес использовать возможность применения этой смеси как удобрения нового типа в овощеводстве на открытом грунте. В качестве объекта исследования была выбрана наиболее распространенная овощная культура — капуста. Капуста занимает более 30% общей площади овощных культур. В нашей стране в основном возделывается белокачанная капуста, так как она относится к наиболее высокоурожайным культурам. Средняя урожайность этой капусты в мировом масштабе составляет 179 ц/га [7], наиболее высока она в Болгарии — 527 ц/га. Средняя урожайность белокачанной капусты в нашей стране составляет 200—250 ц/га, а ранних сортов значительно ниже — 150—180 ц/га.

Эксперименты проводились на базе Гардабанской опытной станции овощеводства НИИ Земледелия по 18-вариантной схеме (таблица 1). Опыты проводились в 4-х повторностях, площадь каждой делянки 42 кв. м., а площадь питания растений 70 × 25 см. Объект исследования: капуста белокачанная, сорт «Дербентская местная (ранняя)». Все агротехнические работы проводили согласно агроправилам. Под опыт в целом был внесен гербицид «трефлан» 8 кг/га. Количество внесенной цеолитовой фракции — клиноптилолитсодержащего туфа месторождения Дзегви (ГССР) менялось в диапазоне 10—80 тонн/га (таблица 1).

Таблица 1

18-вариантная схема эксперимента

Вариант	Количество добавленного Кл, т/га	Вариант	Количество добавленного Кл + ПП, т/га
1	A	11	A + 10 т/га
2	B	12	A + 20 "
3	A + 10 т/га	13	A + 40 "
4	A + 20 "	14	A + 80 "
5	A + 40 "	15	B + 10 т/га
6	A + 80 "	16	B + 20 "
7	B + 10 "	17	B + 40 "
8	B + 20 "	18	B + 80 "
9	B + 40 "		
10	B + 80 "		

Обозначения: A — абсолютный контроль (чистая почва без удобрений),

B — почва с минеральными удобрениями  $N_{180} P_{150} K_{150}$ .

Кл — клиноптилолит, Кл + ПП — смесь клиноптилолита с птичьим пометом (50% помета и 50% клиноптилолита).

Был изучен механический состав почвы Гардабанской опытной станции, так он является одной из важнейших характеристик почвы (таблица 2).

Почва Гардабанского опытного участка — каштановая, среднее содержание гумуса от 3,0 до 4,0%, характеризуется высокой набухаемостью, которая меняется в диапазоне от 7,0 до 9,0%. Эта почва по классификации Качинского [8] может быть отнесена к глинам средним. Так как фракция песка в них представлена слабо — 3,88 — 4,41%,

то они являются средневодопроницаемыми. Для них характерна слабо выраженная щелочность и рН вытяжки составляет 7,4.

Был изучен также фракционный состав клиноптилолитсодержащего туфа месторождения Дзегви, используемого в качестве подстилочного удобрения (таблица 3).

Таблица 2  
Механический состав исследуемой почвы Гардабанской опытной станции

Глубина взятия образца, см	Содержание фракций, % (разм. частиц, мм)						Содержан. част. ци <0,01мм, %	Содержан. част. ци >0,01мм, %
	1,0— —0,25	0,25— —0,05	0,05— —0,01	0,01— —0,005	0,005— —0,001	<0,001		
0—20	4,41	0,68	16,79	26,38	12,38	39,56	78,32	21,88
20—40	3,86	14,13	16,09	12,26	16,24	37,42	65,92	34,08

Таким образом, размельченный клиноптилолитовый туф можно условно по классификации Качинского отнести к суглинкам, поэтому его присутствие в почве должно способствовать улучшению ее структуры, снижению набухаемости почвы и, следовательно, положительно влиять на ее водопроницаемость.

Таблица 3  
Фракционный состав размоленного клиноптилолитсодержащего туфа

Содержание фракции, % (разм. частиц, мм)						Содержан. част. <0,01мм, %	Содержан. >астиц 0,01мм, %
1,0— —0,25	0,25— —0,05	0,05— —0,01	0,01— —0,005	0,005— —0,001	<0,001		
39,7	13,74	17,59	4,39	11,5	13,08	28,97	71,03

Фенологические наблюдения на растениях по повторностям показали, что растения во всех исследуемых вариантах фенофазы проходили практически в идентичные периоды времени.

Таблица 4  
Влияние клиноптилолита и смеси клиноптилолита с птичьим помётом на урожайность белокачанной капусты (сорт „Дербентская ранняя“) в ц/га за 1981 год

Варианты	Средняя урожайн., ц/га	Отклонение от контроля		Варианты	Средняя урожайн., ц/га	Отклонение от контроля	
		А	В			А	В
1	236,4	—	— 15,8	11	406,7	+170,3	+154,5
2	252,2	+ 15,8	—	12	343,3	+106,9	+ 91,1
3	278,5	+ 42,1	+ 26,3	13	366,9	+130,25	+114,7
4	231,8	— 4,6	— 20,4	14	325,8	+ 89,4	+ 73,6
5	215,8	— 20,6	— 36,4	15	423,5	+187,1	+171,3
6	255,6	+ 19,2	+ 3,4	16	381,8	+145,4	+129,6
7	337,1	+100,7	+ 84,9	17	402,8	+166,4	+150,6
8	274,6	+ 38,2	+ 22,4	18	391,1	+154,7	+138,0
9	328,3	+ 91,9	+ 76,1				
10	398,8	+162,4	+146				

$\sigma$  = 40,8 ц/га

$3\sigma$  = 122,4 ц/га

P = 12,5 %

За 1981 и 1982 гг. была замерена урожайность капусты во всех восемнадцати вариантах, результаты которых внесены в таблицы 4 и 5. Особенно высокие урожаи получены за 1981 г. Хотя в вариантах 14, 15, 16, 17, 18 они идентично высоки как для 1981, так и 1982 гг. почти в полтора-два раза превышают урожай, полученные как на контрольных участках, так и среднюю урожайность в мировом масштабе [7]. Математическая обработка полученных данных [9] показала, что прибавка урожая во многих случаях превышает значение  $3\sigma$  ( $\sigma$ —основное отклонение), а показатель относительной точности исследования Р, выраженный в процентах, также подтверждает достоверность наблюдений [9].

Таблица 5

Влияние клиноптилолита и смеси клиноптилолита с птичьим пометом на урожайность белокачанной капусты (сорт „Дербетская ранняя“) в ц/га за 1982 год

Варианты	Соединя урожайн., ц/га	Отклонение от контроля		Варианты	Средняя урожайн., ц/га	Отклонение от контроля	
		А	В			А	В
1	163	—	—103,9	11	113,1	— 49,9	—153,8
2	266,9	+103,9	—	12	185,9	+ 22,9	— 81,0
3	135,7	— 27,3	—131,2	13	242,2	+ 70,2	— 24,7
4	203,3	+ 40,3	— 63,6	14	306,4	+143,4	+ 39,5
5	140,3	— 22,7	—126,6	15	295,5	+132,5	+ 28,5
6	173,5	+ 10,5	— 93,4	16	374,3	+211,3	+107,4
7	229,7	+ 66,7	— 37,2	17	375,5	+212,5	+108,6
8	306,4	+143,4	+ 39,5	18	358,5	+195,5	+ 96,8
9	288,1	+125,1	+ 21,2				
10	348,7	+185,7	+ 81,8				

$\sigma = 6,3$  ц/га

$3\sigma = 18,9$  ц/га

Р = 2,48 %

Таким образом, из табличных данных следует, что добавка цеолитов к почве без минеральных удобрений хотя и улучшает структурные показатели почвы, но не приводит к прибавке урожая. На фоне минеральных удобрений имеет место достоверная прибавка урожая капусты.

Внесение смеси птичьего помета с клиноптилолитом в почву без минеральных удобрений также дает значительную прибавку урожая в среднем в 1981 г. на 114,7 ц/га, а в 1982 г. — на 70,2 ц/га.

Особо высокая урожайность достигается при использовании смеси птичьего помета и клиноптилолита, т. е. отработанных подстилок из клиноптилолита с птицеферм на фоне минеральных удобрений из расчета  $N_{180}P_{150}K_{150}$  кг/га. Так, прибавка урожая в 16 и 17 вариантах по годам составляет: 1981 г. — 129—150 ц/га и 1982 г. — 107,4—108,6 ц/га. Это соответственно в процентах составляет прибавку урожая по сравнению с фоновым экспериментом (В) за 1981 г — 50—60%, за 1982 г. — 40%, а по сравнению с средней урожайностью в мировом масштабе: за 1981 г — 70—80%, а за 1982 г — 60%.

В итоге, двухлетние испытания показали, что создано пролонгирующего действия органическое удобрение, которое позволяет вносить в почву птичий помет в свежем виде, без нанесения вреда растению. Такое удобрение не имеет дурного запаха, отличается рыхлостью и может механически вноситься в почву. Большой эффект его действия на фоне минеральных удобрений вызван тем, что оно в течение 6—8 меся-



ცევივს სოხრანსეი სოდვისნიე ფორმს აზოტს დი სოდნო სოდდს  
იხ რასენიუ დ, ტაკიმ სოხრან, ისკლუდს ნეობხოდინოსე ნესკოლნიე  
დოდინილნიე სოდკორმოს.

საქართველოს  
საბუნებისმეტყველო  
მეცნიერებათა  
აქადემია

ინსტიტუტ ფიზიკოსეი დ სორგანიკოსეი  
ხიმი იმ. პ. გ. მელიკიშვილი ან გსსრ

გარდაბანსკია სპიტიანია სთანიე სოვოსე-  
დოსტვს ნიი ზემლედელი მინისტრესტვს  
სელსკოსეი ხოზიანოსეი გსსრ

დოსტუპილო 12.04.1982

ა. კარდავა, ა. ალადაშვილი, გ. ციციშვილი, თ. ანდრონიკაშვილი,  
გ. მაისურაძე, მ. გაჩეჩილაძე

კლინოპტილოლიტის შამისველი ტუფისა და ფრინველის ახალი ნაკელის  
ნარევის გავლენა თეთრთავიან კომპოსტოს მოსავლიანობაზე

რეზიუმე

შრომში ნაჩვენებია კლინოპტილოლიტის შემცველი ტუფისა და ქათმის  
ახალი ნაკელის 1:1 შეფარდებით ნარევის, როგორც ხანგრძლივი მოქმედების  
სასუქის გამოყენებით თეთრთავიანი საადრეო კომპოსტოს «დერბენტსკაია  
რანაიას» მოსავლიანობის გაზრდის შესაძლებლობა.

ცდები ტარდებოდა მიწათმოქმედების საკავშირო ინსტიტუტის გარდაბნის  
მებოსტნეობის საცდელი სადგურის ბაზაზე 18-ვარიანტიანი სქემით, ოთხ გან-  
მეორებაში. კლინოპტილოლიტისა და ფრინველის ახალი ნაკელის ნარევი შე-  
გვექონდა რაოდენობით 10—80 ტონა ჰექტარზე. მინერალური სასუქების გარეშე  
კლინოპტილოლიტისა და ფრინველის ახალი ნაკელის ნარევის შეტანა ნიადაგში,  
ორი წლის მონაცემებით, იძლევა მოსავლის მატებას საშუალოდ 70,2—114,7  
ცენტნერს ჰექტარზე.

განსაკუთრებით მაღალი მოსავლიანობა მიიღწევა მაშინ, როცა გამოი-  
ყენება ქათმის ახალი ნაკელისა და კლინოპტილოლიტის ნარევი, მიღებული  
კლინოპტილოლიტის მექათმეობის ფერმებში ქვეშაფენად გამოყენების დროს,  
მინერალურ სასუქებთან ერთად  $N_{180}$ ,  $P_{150}$ ,  $K_{150}$  კგ. ჰა-ზე. ასეთი ნარევის  
20—40 ტონის ჰექტარზე შეტანის დროს მოსავლის მატებამ 1981 წელს შეად-  
გინა 199—150 ც. ჰა-ზე, ხოლო 1982 წელს 107,4—108,6 ც. ჰა-ზე, რაც სა-  
შუალო მოსავლიანობის მსოფლიო მაჩვენებელთან შედარებით მეტია 1981  
წელს 70—80%-ით, ხოლო 1982 წელს — 60%-ით.

ამგვარად ორწლიანმა გამოცდამ დაგვანახვა, რომ შექმნილია ხანგრძლი-  
ვი მოქმედების ორგანული სასუქი, რომელიც იძლევა საშუალებას ფრინველის  
ახალი ნაკელი გამოიყენებოთ მცენარის დაზიანების გარეშე, ამასთან სასუქს არა  
აქვს სპეციფიკური ცუდი სუნის, ფხვიერია და მისი ნიადაგში შეტანა შეიძლება  
სასოფლო-სამეურნეო მანქანების გამოყენებით.

M. A. KARDAVA, N. G. ALADASHVILI, G. V. TSITSISHVILI,  
T. G. ANDRONIKASHVILI, G. V. MAISURADZE, M. I. GACHECHILADZE

EFFECT OF MIXTURE OF TUFF CONTAINING CLINOPTILOLITE  
WITH BIRD'S FRESH DUNG ON THE CROP OF CABBAGES

Summary

This paper shows a possibility of the use of a mixture of bird's fresh  
dung with tuff containing clinoptilolite, with the ratio 1 : 1, as a fertili-

zer of a prolonged action to increase the crop of the sort „Derbent local“ (early sort). Experiments were carried out on the basis of the Gardabani experimental vegetable—growing station of the Scientific Research Institute of Agriculture using 18 version scheme with 4 fold repetition. The amount of used mixture of birds's dung with clinoptilolite was about 10—80 tons per hectare. The introduction of a mixture of bird's dung with clinoptilolite into the soil without mineral fertilizers during two years has given a significant increase of the crop in the average 70.2 to—114.7 centners per hectare.

Especially good crop capacity has been obtained when using a mixture of birds' dung with clinoptilolite that is clinoptilolite litters from chicken-farms against the background of mineral fertilizers  $N_{180}P_{180}K_{180}$  kg/hectare. For instance, when using this mixture 20—40t/hectare the crop capacity 1981 was increased by 129—150 centner/hectare and in 1982 by 107.4—108.6 centner/hectare. If to compare it with the average crop in the world's scale, it is 70—80% in 1981 and 60% in 1982.

As result the two years tests have shown that an organic fertilizer of prolonged action has been produced permitting to fertilize the soil with fresh birds' dung being harmless for vegetables. This fertilizer has no bad smell, it is loose and the soil can be fertilized by means of a special spreader.

#### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г. Природные цеолиты и возможности их использования в народном хозяйстве. Изд. ГКНТ СМ ГССР, Тбилиси, 1978.
2. Mumpton F. A., Fishman P. H. S. Anim. Science, 45, №5, 1188 (1977).
3. Torii Natural Zeolites, Occurrence, Properties, Use. Oxford, New-york, Pergamon Press 441, 1978.
4. Сб. «Природные цеолиты в сельском хозяйстве», изд. «Мецниереба», Тбилиси, 1980.
5. Челищев И. Ф., Челищева Р. В. Вестн. с/х наук, № 2, 126 (1978).
6. Косинский В. С., Рубанов А. М., Ткачев В. В., Сучилина А. А. Основы земледелия и растениеводства, М., изд. «Колос», 126, 1980.
7. Кузлякина В. М. Сельское хоз. за рубежом, 4, 14, 1978.
8. Качинский Н. А. Механический и микроагрегатный состав почвы, методы его изучения, изд. АН СССР, М., 191, 1958.
9. Агрохимические методы исследования почвы (Руководство для полевых и лабораторных исследований), изд. АН СССР, М., 476, 1954.



УДК 666.11.01

А. В. САРУХАНИШВИЛИ

## ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ МНОГОМАРГАНЦЕВЫХ СИЛИКАТНЫХ ИНВЕРТНЫХ СТЕКОЛ

В настоящее время существует множество стекол, в которых образование вязаных структур с помощью кремнекислородного каркаса практически невозможно. В них  $f_{Si}$  — степень связности кремнекислородного каркаса меньше 0,333, т. е. содержание  $SiO_2$  в них меньше 50 мол.%, что исключает создание протяжных структур. К таким стеклам относятся стекла, содержащие значительные количества оксидов двух- и более валентных элементов [1—3]. Предполагается, что эти стекла построены из изолированных друг от друга  $[SiO_4]$  — тетраэдров. К ним не применимы общие законы изменения свойств обыкновенных стекол, а кривые зависимостей ряда свойств от состава проходят через максимумы или минимумы. Предполагается также, и это находит подтверждение в практике, что свойства этих стекол определяются прежде всего ионами металлов, а  $Si^{4+}$  отводится второстепенная роль. Такие стекла, характеризующиеся определенным комплексом свойств, названы инвертными.

Объект нашего исследования — многокомпонентные сложные силикатные стекла по значениям  $f_{Si}$  (табл. 1), можно отнести к инвертным стеклам, тем более, что кривые зависимостей ряда свойств от состава имеют аномальный ход (рис. 1). Однако некоторые обстоятельства не позволяют объяснить экстремумы на зависимостях только с точки зрения строения инвертных стекол.

Было обнаружено, что стекла, синтезированные на основе сочетания бедной содержанием марганца карбонатной руды и карбоната марганца (далее именуются нормальными), отличаются по характеру зависимостей от стекол, полученных сочетанием той же руды с пиролюзитом (окисленные). Аномальным изменением свойств характеризуются, как правило, окисленные стекла (рис. 1).

На своеобразное строение многомарганцевых стекол и зависимость его от качественного состава шихты указывает факт невозможности получения стекол с содержанием  $MnO > 47$  мол.% из нормальных шихт, тогда как окисленные дают стекло, содержащее  $> 60$  мол.%  $MnO$ .

Изучение стеклообразования в системах руда — карбонат марганца —  $R_2O$  и руда — пиролюзит —  $R_2O$  показало большую «усваиваемость» окисленными стеклами оксидов щелочных элементов, чем нормальными.

Рентгенофазовый анализ и ИК-спектроскопия продуктов кристаллизации стекол позволили обнаружить вхождение ионов марганца в анионную часть силикатов, причем с увеличением содержания марганца в окисленных стеклах в большей мере, чем в нормальных, увеличивается склонность стекол к выделению соединений типа манганитов при термической обработке. Последнее может быть свидетельством наличия в исходных стеклах ионов  $Mn^{2+}$  и  $Mn^{4+}$ ; о возможности существования которых и о зависимости их соотношения от условий синтеза многомарганцевых стекол бинарных и тройных боратных систем обсуждалось в [4, 5].

В интервале температур 700 — 1350°C, наряду с иными процессами в нормальных шихтах, диссоциация карбоната идет обособленно и завершается образованием  $Mn_3O_4$ . При температурах, близких к полному плавлению системы, полученное соединение может образовывать сиботаксические группы  $[Mn^{2+}Mn^{4+}O_4^{2-}]$ .

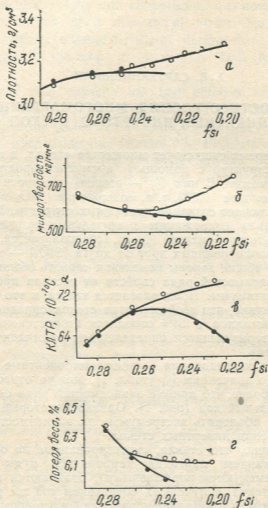
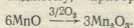


Рис. 1. Зависимость плотности (а), микротвердости (б), КЛТР (в) и химической устойчивости стекол по отношению к 20% HCl (г) от  $f_{Si}$ . (● — нормальные, ○ — окисленные)

Введение в шихту пиролюзита должно приводить к иному, чем в нормальных шихтах, к соотношению  $Mn^{2+}$  и  $Mn^{4+}$ , т. к. выделяющийся в реакциях диссоциации  $MnO_2$  кислород повышает внутреннее давление его в расплаве, препятствуя образованию  $Mn_3O_4$ . В этом случае, по-видимому, приобретает решающее значение реакция окисления



Допустив, что в окисленных стеклах все вносимое пиролюзитом количество марганца находится в виде  $MnMnO_3$  ( $[Mn^{2+}O^{-3/2}Mn^{4+}O_{3/2}]$ ), а в нормальных весь марганец представлен в виде  $Mn_2MnO_4$  ( $[Mn^{2+}Mn^{4+}O_4^{2-}]$ ), можно рассчитать концентрацию ионов  $Mn^{2+}$  и  $Mn^{4+}$ . Расчет концентраций этих ионов произведен нами на стеклах упрощенного состава (табл. 2).

В каждой стеклообразующей системе одним из критериев возможности получения стекол является вполне определенное отношение количества стеклообразователей (Р) к модификаторам (К). Как правило, для всех систем существует вполне определенное значение этого соотношения, характеризующее предел стеклообразования. Помимо  $Al^{3+}$  и  $Si^{4+}$  [1] к стеклообразователям следует отнести и  $Mn^{4+}$  [6] и

Таблица 1

Химический состав и  $t_{SI}$  стекол

Индекс стекла	$t_{SI}$	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	CaO	MgO	$SO_3$	MnO	$R_2O$
1	0,286	47,7	5,2	1,3	11,9	4,1	3,1	25,0	1,7
2	0,281	45,0	5,2	1,0	10,7	5,2	1,3	30,0	1,6
3	0,264	42,1	4,7	1,2	10,6	3,5	2,7	33,7	1,5
4	0,250	38,9	4,4	1,3	9,8	3,4	2,5	38,4	1,3
5	0,244	37,2	4,0	1,3	9,4	3,2	2,4	41,2	1,3
6	0,235	35,3	3,9	1,3	8,9	2,8	2,3	44,2	1,2
7	0,227	33,6	3,8	1,3	8,5	2,8	2,1	46,7	1,2
8	0,220	32,0	3,6	1,2	8,1	2,7	2,0	49,3	1,2
9	0,213	30,6	3,5	1,1	7,6	2,5	2,0	51,6	1,1
10	0,202	28,6	3,4	1,1	7,1	2,5	1,9	54,3	1,1

тогда можно убедиться, что вне зависимости от качественного состава шихты предел стеклообразования в исследуемых системах наблюдается при одном и том же значении  $P/K = 1,4$ , хотя окисленные стекла содержат большее количество оксидов марганца. Это указывает на то обстоятельство, что наличие в стеклах  $Mn^{4+}$  расширяет область стеклообразования в многокомпонентной системе, увеличивая количество ионов, участвующих в образовании основного структурного мотива. На основании этих соображений вполне логичным является следующее предположение.

Таблица 2

Концентрация ионов в стеклах

Индекс стекла*	Концентрация ионов · 10 <sup>3</sup> , моль/см <sup>3</sup>					$Ca^{2+} + Mn^{2+} =$ $= K \cdot 10^3,$ моль/см <sup>3</sup>	$Al^{3+} + Mn^{4+} =$ $+^{4+} = P \cdot 10^3,$ моль/см <sup>3</sup>	P/K
	Ca <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Mn <sup>4+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Si <sup>4+</sup>			
1К	5,52	7,74	3,87	4,84	22,07	13,26	30,78	2,3
3КК	4,98	10,52	5,27	4,37	19,70	15,50	29,34	1,9
3КП	5,00	10,24	5,51	4,38	19,75	15,24	29,65	1,0
5КК	4,41	12,91	6,95	3,91	17,51	17,32	28,37	1,6
5КП	4,44	11,69	7,34	3,94	17,62	16,13	28,90	1,8
7КК	3,96	14,57	7,28	3,55	15,77	18,53	26,60	1,4
7КП	4,03	13,05	8,67	3,61	16,01	16,01	28,29	1,5
9КК	3,63	14,87	9,62	3,41	14,70	18,50	27,73	1,5
11КП	3,32	16,41	11,4	3,21	13,26	19,73	27,87	1,4

\* 1К — стекло из моношихты (бедная содержанием марганца карбонатная руда)

КК — стекла на основе сочетания руды и карбната марганца.

КП — стекла на основе руды и пиролюзита.

Увеличение количества марганца в нормальных стеклах приводит к значительному взаимодействию  $Mn^{2+}$  с кремнекислородной составляющей. Хотя  $Mn_2MnO_4$  вносит и  $Mn^{4+}$ , увеличивающий возможность увязывания  $Ca^{2+}$  и  $Mn^{2+}$ , его содержание мало ( $Mn^{2+}/Mn^{4+} = 2$ ).

Введение марганца пиролюзитом дает в стекле структурную группировку манганита в мета-форме ( $Mn^{3+}/Mn^{4+}=1$ ). На первых порах концентрация  $Mn^{4+}$  незначительна и она не должна оказывать существенного влияния на структуру, а следовательно и свойства стекол. Однако наступает момент, когда количественное накопление приводит к качественному скачку, что, несомненно, отразится на структуре стекол. Этим, по-видимому, объясняется расхождение кривых зависимостей нормальных и окисленных стекол от состава при достижении определенного значения концентрации марганца.

Подтверждением наличия  $Mn^{4+}$  в стеклах являются данные химической устойчивости исследуемых стекол. Из нормальных стекол выщелачивается до 70% от всего количества марганца, тогда как в окисленных — до 60%, что соответствует наблюдаемому в химии марганца факту — для полного растворения соединений  $MnMnO_3$  и  $Mn_2MnO_4$  необходимо вести реакцию в присутствии восстановителя для разрушения анионной группы.

Считать, что обсуждаемые стекла состоят из разнородных химических соединений определенного состава, нет оснований. Изучаемые нами стекла могут быть описаны системой  $MnO - SiO_2$  [7]. В системе существует одна эвтектика (родонит-тефroit-жидкость) и две перитектики (тефroit и родонит), которые плавятся инконгруэнтно при 1340 и 1470°C. Согласно гипотезе определенных химических соединений, аномальные изменения на кривых свойства-состав должны отвечать либо составу определенного химического соединения, либо эвтектическим точкам [8]. Однако найти такую связь изменения свойств с диаграммой состояния не удалось.

Предпочтительнее рассматривать структуру исследуемых стекол, как состоящую из неопределенных химических соединений, имеющих очень дефектную ориентировку ввиду возможности образования изолированных друг от друга группировок с  $[SiO_4]$  — и  $[Mn^{4+}O_4]$  — тетраэдрами. Насколько это соответствует действительности, сложно судить, однако о наличии фазового разделения преимущественно в окисленных стеклах говорит факт аномального изменения удлинения стекол в области температур стеклования, а также склонность изучаемых стекол к электронному переносу электричества.

Грузинский политехнический институт  
им. В. И. Ленина

Поступило 15.04.1982

#### ა. სარუხანიშვილი

მრავალმანგანუმიანი სილიკატური ინვარტული მინების აღნაგობის თავისებურებანი

#### რ ე ზ ი მ ე

ინვარტული მინების აღნაგობის პოზიციებიდან ძნელია აიხსნას მრავალმანგანუმიანი მინების თვისებების დამოკიდებულება კაზმის ხარისხობრივ შედგენილობაზე.

გამოთქმულია მოსაზრება, რომ კაზმში პიროლიუზიტის შეყვანიტ მინაში შედის  $Mn^{4+}$ -იონის მეტი რაოდენობა, ვიდრე მანგანუმის კარბონატის შეყვანისას, რაც იწვევს სტრუქტურის მეტ ცვლილებას.

შესწავლილი მინების აღნაგობა შეიძლება წარმოვიდგინოთ როგორც არაგარკვეული ქიმიური ნაერთებიდან შემდგარი, რომელსაც გააჩნია მეტად დეფექტური ორიენტაცია  $[SiO_4]$  და  $[Mn^{4+}O_4]$  ტეტრაედრების მიერ ერთიმეორესაგან იზოლირებული დაჯგუფებების წარმოქმნის გამო.

SOME FEATURES OF THE STRUCTURE OF MULTIMANGANESE  
INVERT GLASSES

## Summary

Some features of changes in properties of multimanganese silicate glasses characterized by the value of  $f_{Si} < 0.333$  can-not be explained from the point of view of only invert glasses.

The difference in the behavior of property — composition curves, the same as in thresholds of glass formation obtained on the basis of qualitatively different compositions, is a consequence of a change in the glass structure.

An assumption is made that the structure of multimanganese silicate glasses should be considered as consisting of not determined chemical compounds with defective orientation due to possible formation of isolated one from another groups with  $[SiO_4]$ —and  $[Mn^{4+}O_4]$ —tetrahedrons.

## ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Аппен А. А. Химия стекла, изд. «Химия», Л., 1970.
2. Роусон Г. Неорганические стеклообразующие системы, изд. «Мир», М., 1970.
3. Трапп Н., Stevels J. *Glastech. Ber.*, 32 К 32 (1959).
4. Саруханишвили А. В. *Физика и химия стекла*, 5, 5, 530 (1979).
5. Саруханишвили А. В. *Изв. АН ГССР, сер. химическая*, 7, 4, 339 (1981).
6. Volf M. B., *Silicaty*, 11, 4, 325 (1967).
7. Эйтель В. *Физическая химия силикатов*, изд. Л.-М., 1962.
8. Демкина Л. И. *Исследование зависимости стекол от их состава*, изд. Оборонгиз, М., 1958.

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.592.2

М. В. КОДАНАШВИЛИ, А. В. ДОЛИДЗЕ, Х. И. АРЕШИДЗЕ

### ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ 1,2-ДИМЕТИЛЦИКЛОПЕНТАНА И 1,2-ДИМЕТИЛЦИКЛОГЕКСАНА НА ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТАХ

Реакция окислительного дегидрирования 1,2-диметилпроизводных циклопентана и циклогексана ранее не изучалась, хотя исследование поведения циклических углеводородов с 1,2-расположенными метильными группами могло бы дать интересные сведения для выяснения закономерностей протекания окислительного дегидрирования в ряде гомологов циклопентана и циклогексана.

Таблица 1

Окислительное дегидрирование 1,2-диметилциклопентана  
 (углеводород :  $O_2 = 1 : 2$ , объемная скорость  $2 \text{ ч}^{-1}$ )

Катализатор	Температура, °C	Состав катализата, %				$CO_2$ , %	Селективность по диметилциклопентанам, %
		транс — 1,2-диметилциклопентан	цис—1,2-диметилциклопентан	1,2-диметилциклопентены	разрыв C—C		
$K_2Fe^{3+}$	420	72,1	7,3	20,6	0	2,1	90,7
$K_2Fe^{3+}$	450	70,8	7,1	21,0	1,1	2,3	86,0

1,2-диметилциклопентан был получен гидрированием смеси 1,2-диметилциклопентенов, приготовленных нами ранее методами многоступенчатого синтеза [1, 2]. Исходный 1,2-диметилциклопентан состоял

Таблица 2

Окислительное дегидрирование 1,2-диметилциклогексана  
 ( $450^\circ C$ , углеводород :  $O_2 = 1 : 2$ , объемная скорость  $2 \text{ ч}^{-1}$ )

Катализаторы	Состав катализата, %				$CO_2$ , %	Селективность по диметилциклогексанам, %
	1,2-диметилциклогексен — 1	1,2-диметилциклогексен — 2	разрыв C—C	ксилолы		
Клиноптилолит (Кл)	6,1	12,0	8,7	0	4,3	58,2
$K_2Fe^{3+}$	6,9	12,7	8,1	0	4,1	61,6
Морденит (М)	11,2	7,7	4,3	1,3	4,0	66,3
$MFe^{3+}$	11,2	9,4	7,4	2,6	5,0	59,0

из 10% цис- и 90% транс-форм. Препарат 1,2-диметилциклогексана производства фирмы «Fluka» был смесью 18,5% транс- и 81,5% цис-форм.



Изучение реакции проводилось по ранее описанной методике [3]. В качестве катализаторов использовались клиноптилолит- и морденит-содержащие породы и их модифицированные формы с ионами Е<sup>+</sup>.

Следует отметить, что исходное соотношение транс-1,2-диметилциклопентана к цис-форме равняется 9:1, а после реакции — 7:1. По-видимому, образование диметилциклопентенов происходит в основном за счет транс-1,2-диметилциклопентана.

В катализате среди 1,2-диметилциклопентенов содержание изомера с двойной связью в положении — 1 в четыре раза превышает количество изомера с двойной связью в положении — 2, что обусловлено протеканием миграции двойной связи в малой степени в изученных условиях.

В исходном 1,2-диметилциклогексане, наоборот, содержание транс-формы гораздо меньше. Соотношение транс- к цис-1,2-диметилциклогексану = 1:4, а после реакции — 1:3. По-видимому, в этом случае расходуется в большей степени цис-изомер.

Интересно отметить, что в катализате в случае клиноптилолита 1,2-диметилциклогексена-1 больше, а в случае морденита меньше, чем 1,2-диметилциклогексена-2.

На основании сравнения данных табл. 1 и 2 можно высказать предположение о том, что при окислительном дегидрировании протекают и реакции изомеризации-миграции двойной связи в цикле, в большей степени на клиноптилолите, чем на мордените.

Выход соответствующих циклоолефинов и селективность реакции в изученных условиях выше для алкилциклопентанов, чем алкилциклогексанов.

Полученные результаты позволяют рекомендовать метод каталитического синтеза алкилциклопентенов из соответствующих алкилциклопентанов при помощи реакции окислительного дегидрирования на модифицированных природных цеолитах для применения в лабораторной практике.

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

Поступило 12.03.1982

მ. კოდანაშვილი, ა. დოლიძე, ჯრ. არაშიძე

1,2-დიმეთილციკლოპენტანის და 1,2-დიმეთილციკლოგექსანის მანკვითი  
დემიდრირება აუნებრივ ცეოლითებაზე

რ ე ზ ი მ ე

შესწავლილია 1,2-დიმეთილციკლოპენტანის და 1,2-დიმეთილციკლოპექსანის ქანვეითი დეჰიდრირების რეაქცია 400—500° ტემპერატურულ ინტერვალში ბუნებრივ ცეოლითებზე და მათ მოდიფიცირებულ ფორმებზე.

ოპტიმალურ პირობებში 1,2-დიმეთილციკლოპენტენების გამოსავალი აღწევს 21%, სელექციურობით 86%, ხოლო 1,2-დიმეთილციკლოპექსანების გამოსავალია 20%, სელექციურობით 66%.

გამოთქმულია მოსაზრება 1,2-დიმეთილციკლოოლენების მიღების შესაძლო გზების შესახებ შესაბამისი ცის- და ტრანს-დიმეთილციკლოპარაფინული ნახშირწყალბადებიდან.



OXIDIZING DEHYDRATION OF 1,2-DIMETHYLCYCLOPENTANE  
AND 1,2-DIMETHYLCYCLOHEXANE ON NATURAL ZEOLITES

Summary

The reaction of oxidizing dehydration of 1,2-dimethylcyclopentane and 1,2-dimethylcyclohexane on natural zeolites and on their modified forms has been studied over the temperature range 400 to 500°.

Under optimum conditions the yield of 1,2-dimethylcyclopentanes reaches 21%, at the selectivity of 86% and the yield of 1,2-dimethylcyclohexanes ~20%, at the selectivity of 66%.

An assumption is made on possible ways of formation of 1,2-dimethylcycloolefins with different positions of a double bond of corresponding cis- and trans-dimethylcycloparafin hydrocarbons.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Синтезы органических препаратов, сб. 1, 518, (1949).
2. Плате А. Ф., Мельников А. А. ЖОХ, 30, 3, 935, (1960).
3. Дolidze А. В., Коданашвили М. В., Арешидзе Х. И. Изв. АН ГССР, сер. хим., т. 8, 3, 186, (1982).

## К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Цитируемая литература приводится в следующем порядке:

а) для журнальных статей: фамилии и инициалы всех авторов, название журнала, том (подчеркнуть номер выпуска), страница, год (в скобках).

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

Ссылки на неопубликованные работы (кроме диссертаций) не допускаются. Используемая литература должна быть расположена не в алфавитном порядке, а в последовательности цитирования.

9. К статье должен быть приложен реферат в двух экземплярах, составленный по форме ВИНТИ.

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

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

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

Редакция бесплатно выдает авторам 12 отдельных оттисков статьи.

Цена 90 коп.

69 / 132

Индекс 76203  
38231190333