

784-f
1987



ISSN—0132-1631

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

ქიმიკა

სერია
СЕРИЯ

ХИМИЧЕСКАЯ

1987 N 4 • თბილისი • ტომი
• ТБИЛИСИ • ТОМ
• TBILISI • VOL.

13

საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИНСКОЙ ССР

7847
1987

ქიმიის სერია СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ტომი 13, № 4
Том

12566

ჟურნალი დაარსდა 1975 წელს
Журнал основан в 1975 году

გამომცემლობა „მეცნიერება“ თბილისი
ИЗДАТЕЛЬСТВО «МЕЦНИЕРЕБА» ТБИЛИСИ 1987

ბიბ. მარტის
სს, სს, რესპუბ.
მეცნიერება



Ивестия
Серия химическая, 1987

რედაქციის მისამართი:

380060, თბილისი-60, კუტუზოვის ქ. 19, ოთახი 18
ტელ. 37-86-78

Адрес редакции:

380060, Тбилиси 60, Кутузова 19, комната 18
тел. 37-86-78

Корректор Н. Ахобадзе

Сдано в набор 18.05.1987; подписано к печати 03.12.1987; формат
бумаги 70×108^{1/16}; бумага № 1; высокая печать; усл. печ. л. 7,0; уч.-изд. л. 5,8;
УЭ 14359, тираж 1100; заказ 2963; цена 90 коп.

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

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

საბრძალბეო კოლეზია

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

პასუხისმგებელი მდივანი ვ. შუბლაძე

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Р. И. Агладзе, А. Ш. Авалиани, Т. Г. Андрикошвили (зам. редактора), Ф. И. Броучек (ученый секретарь), К. Г. Джапаридзе (зам. редактора), Э. П. Кемертелидзе, Л. Д. Меликадзе, Н. И. 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, L. D. Melikadze, N. I. Pirtskhalava, F. N. Tavadze, G. V. Tsitsishvili (Editor), P. D. Tsiskarishvili.

Executive Secretary V. V. Shubladze

ჟურნალი გამოდის 3 თვეში ერთხელ

Журнал выходит раз в 3 месяца

შ ი ნ ა ა რ ს ი

არაორგანული და ანალიზური ქიმიის

ახობაძე რ. ნეთობის ზოგიერთი არომატული ნახშირწყალბადის განაწილების გრძნობიარობა დაბალტემპერატურული ლუმინისცენტური სპექტროსკოპიის მეთოდით 255

ორგანული ქიმიის

მელიქაძე ლ., კუპრაშვილი ბ., ლებედევი ა., სივირილოვი პ., კამიანოვი ვ. საქართველოს ნეთობების ფისოვან-ასფალტენური ნაერთების ფიზიკურ-ქიმიური და სპექტრალური დახასიათება 261

ჩივაძე გ., გოგოლიძე ვ., კობალაძე ზ., ნასყიდაშვილი ც., ჩხეიძე ლ. გამხსნელი ბუნების გავლენის გამოკვლევა მზესუმზირის ზედასი პილარიების პროცესზე 266

თაქთაქიშვილი მ., ლებედენკო ე. ტვინის პეტიდის — დინორფინის — სტრუქტურული სეგმენტების სამეთვრელი სინთეზი გუანინის 6-მდგომარეობის დიზობუთიარილოქსიეთილენური დამცველი ჯგუფის გამოყენებით 273

ფიზიკური ქიმიის

მინდინი ვ., ავალიანი ა., კაპანაძე ლ. მეთან—ქლორის სისტემის თერმოდინამიკური ანალიზი 281

ურიდია ლ., დონინა რ., მდივნიშვილი თ. სხვადასხვა მინერალური შედგენილობის ბუნებრივი და მოდიფიცირებული სორბენტების მკაფურა ცენტრების შედარებითი შესწავლა ამიაკის თერმოდესორბციის მეთოდით 286

გოზალიშვილი მ., კობალაძე რ., ძეწენიძე ზ., ფეტვიაშვილა დ. ქანგბადის ატომების რეკომბინაცია არაორგანული მარილების ზედაპირზე 290

ბიპნოლოგია

კაკაბაძე რ., ხანანაშვილი ლ., ოტოპკოვა მ., გორელიკი რ., ტუტორსკი ი. ტექნიკური ნახშირბადის და გუმბრინის კომბინაციებით შეესებული რეზინის ნარევა და ეულკანიზატა თვისებები 294

გაფრინდაშვილი ვ., ფულარიანი ი., რუხაძე ვ., გაბუნია დ., ფხაკაძე ნ., წყალობაძე ლ. თუთიის სულფატის წყალხსნარიდან თუთიის სულფიდის გოგირდწყალბადით გამოლექვის პროცესის კინეტიკის გამოკვლევა 300

ცისკარიშვილი პ., ჯაფარიძე კ., იოსავა ი. ტემპერატურის ზრდის სიჩქარის გავლენა ფისოვანი ლიფტობილითის თერმოპლასტიფიკაციის პროცესზე 305

მოკლე წერილები

ბენაშვილი ე., ჩარკვიანი თ., უჩანეიშვილი თ., ქლენტი შ. ნეთ-გაზოილის ფრაქციების დყოფა X ტიპის ცეოლითის კალციუმის და წყალბადურ ფორმებზე 307

დოლიძე ა., ინგოროყვა ქ., მაგდევია რ., ნიფანტიევი ე. ციკლოპენტენების პილროფოსფორირება 310

გაჯიევი მ., ამირიძე ზ., ნებიერიძე ნ. 2-პილროქსი(ეთილითი)ეთანის ურთიერთქმედება პიანველშევასთან 312

ვუგალტერი მ., დეკანოსიძე გ., ჯიქია ო., ქემერტელიძე ე. *Caltha polypetala*-ს ტრიტერპენული გლიკოზიდები 315

ზვიადაძე ლ. მეთილარბუტინი *Cephalaria gigantea*-ს ფესვებიდან 316

СОДЕРЖАНИЕ

К 70-летию Великого Октября. Химия и технология Советской Грузии к 70-летию Великого Октября	247
--	-----

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ахобадзе Р. И. Чувствительность определения некоторых ароматических углеводов нефти методом тонкоструктурной люминесцентной спектроскопии	253
---	-----

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Меликадзе Л. Д., Купрашвили Б. Г., Лебедев А. К., Сивирялов П. П., Камьянов В. Ф. Физико-химические и спектральные характеристики смолисто-асфальтеновых веществ нефтей Грузии	256
Чивадзе Г. О., Гоголидзе В. А., Кобаладзе З. В., Наскидашвили Ц. И., Чхеидзе Л. З. Исследование влияния природы растворителя на процесс гидрирования подсолнечного масла	263
Тактакишвили М. О., Лебедеико Е. Н. Триэфириный синтез сегментов структурного гена пептида мозга — динорфина — с использованием диэобутирилоксэтиленовой защиты по 6°-положению гуанина	268

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Миндия В. Ю., Авалиани А. Ш., Капанадзе Л. Г. Термодинамический анализ системы метан—хлор	276
Урдия Л. Я., Донина Р. М., Мдивнишвили О. М. Сравнительное изучение кислотных центров природных и модифицированных сорбентов различного минерального состава методом термодесорбции аммиака	281
Гозалишвили М. И., Кобаладзе Р. Г., Дзоценидзе З. Г., Петвиашвили Д. И. Рекомбинация атомов кислорода на поверхности неорганических солей	287

ТЕХНОЛОГИЯ

Какабадзе Р. Ш., Хананашвили Л. М., Отопкова М. А., Горелик Р. А., Титорский И. А. Свойства резиновых смесей и вулканизатов, наполненных комбинациями технического углерода с гумбрином	290
Гаприндашвили В. Н., Пуларгани Ю. И., Рухадзе В. В., Габуния Д. Ш., Пхакадзе Н. Б., Цкалобадзе Л. А. Исследование кинетики процесса осаждения сульфида цинка сероводородом из водного раствора сернистого цинка	295
Нискаришвили П. Д., Джапаридзе К. К., Иосава И. Г. Влияние скорости нагревания на процесс термопластификации концентрата смоляного липтобиолита	302

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Бенашвили Е. М., Чарквиани Т. Н., Учанейшвили Т. Г., Жгенти Ш. Ш. Разделение керосино-газойлевых фракций на кальцевой и водородной формах цеолита типа X	306
Долидзе А. В., Ингороква К. В., Магдеева Р. К., Нифантьев Э. Е. Гидрофосфорилирование циклопентенов	309
Гаджиев М. К., Амиридзе З. С., Небиеридзе Н. М. Взаимодействие 2-гидрокси(этилтио)этана с муравьиной кислотой	312
Вугальтер М. М., Деканосидзе Г. Е., Джикия О. Д., Кемертелидзе Э. П. Тритерпеновые гликозиды <i>Caltha polypetala</i>	314
Звиададзе Л. Д. Метиларбутин из корней <i>Cephalaria gigantea</i>	316

ХРОНИКА

Авторский указатель	319
-------------------------------	-----

CONTENTS

INORGANIC AND ANALITICAL CHEMISTRY

- Akhobadze R. N. Sensitivity of determination of some aromatic hydrocarbons of petroleum by fine-structural luminescent spectroscopy 255

ORGANIC CHEMISTRY

- Melikadze L. D., Kuprashvili B. G., Lebedev A. K., Sivilov P. P., Kam'yanov V. F. Physico-chemical and spectral characteristics of resinous-asphaltic compounds from georgian oils 262
- Chivadze G. O., Gogolidze V. A., Kobaladze E. V., Naskidashvili Is. I., Chkheidze L. Z. The influence of solvent nature on the sunflower oil hydration process 267
- Taktakishvili M. O., Lebedenko E. N. Phosphotriester synthesis of segments of the structural gene for neural peptide—dinorphine—with the additional diisobutylriloxyethylene 6° protecting group for the guanine moiety . . . 274

PHYSICAL CHEMISTRY

- Mindin V. Yu., Avaliani A. Sh., Kapanadze L. G. Thermodynamic analysis of the methane—chlorine system 281
- Uridia L. I., Donina R. M., Mdivnishvili O. M. A comparative study of acid sites of natural and modified sorbents of different compositions by the ammonia thermocompression method 286
- Gozalishvili M. I., Kobaladze R. G., Dzotsenidze Z. G., Petvishvili D. I. Oxygen atoms recombination on surfaces of inorganic salts 290

TECHNOLOGY

- Kakabadze R. Sh., Khananashvili L. M., Otopkova M. A., Gorelik R. A., Tutorsky I. A. Properties of rubber mixtures and vulcanizates filled with combination of carbon black and gumbrin 294
- Gaprindashvili V. N., Pulariani Yu. I., Rukhadze V. V., Gabunia D. Sh., Pkhakadze N. B., Tskalobadze L. A. The kinetics of the zinc sulphide precipitation from the zinc sulphate aqueous solution 301
- Tsiskarishvili P. D., Japaridze K. K., Iosava I. G. The effect of heating rate on plasticization of resinous liptobiolite concentrate 305

SHORT COMMUNICATIONS

- Benashvili E. M., Charkviani T. N., Uchaneishvili T. G., Zhgenti Sh. Sh. Kerosene-gasol fractions separation on calcium and hydrogen forms of X type zeolite 308
- Dolidze A. V., Ingorokva K. V., Nifant'ev E. E. Hydrophosphorylation of cyclopentenes 311
- Gajiev M. K., Amiridze Z. S., Nebieridze N. M. Interaction of 2-hydroxy (ethylthio) ethane with forming acid 313
- Vugalter M. M., Decanosidze G. E., Jikia O. D., Kemertelidze E. P. Triterpene glycosides from *Caltha Polypetala* 315
- Zviadadze L. D. Methylarbutin isolated from the roots of *Cephalaria Gigantea* 317

CHRONICLE



К 70-ЛЕТИЮ ВЕЛИКОГО ОКТЯБРЯ

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ СОВЕТСКОЙ ГРУЗИИ К СЕМИДЕСЯТИЛЕТИЮ ВЕЛИКОГО ОКТЯБРЯ

Советский народ с особым подъемом отмечает 70-летие Великой Октябрьской социалистической революции. Страна встречает эту знаменательную дату с ясной и четкой программой, выработанной партией, — программой ускорения социально-экономического развития страны, повышения благосостояния советских людей, коренной перестройки всех сторон жизни общества. В претворении в жизнь этой всемирно-исторической программы значительная роль принадлежит науке. Перед лицом задач, поставленных перед наукой XXVII съездом КПСС и последующими пленумами ЦК КПСС, советские ученые проникнуты твердым сознанием, что успех развернувшейся в стране перестройки во многом может быть гарантирован резким повышением эффективности науки по всем ее направлениям. Исторические решения партии и правительства полностью поддерживают и грузинские ученые, в том числе представители грузинской химической науки.

В 1918 году осуществилась давняя мечта грузинского народа — в Тбилиси открылся университет. Наличие в Тбилисском университете высококвалифицированных ученых позволило обеспечить высокий уровень преподавания на родном языке и подготовки научных кадров, а затем создать в республике сеть высших учебных заведений и научных учреждений.

Как свидетельствуют исторические источники и археологические данные, в Грузии издавна занимались вопросами прикладной химии и металлургии, умели готовить различные лекарства. Первые систематические сведения о химии и металлургии, а также способах изготовления лечебных препаратов приводятся в сочинении Вахтанга VI (1675—1737) «Книга о приготовлении растворов и химических превращениях».

Научно-педагогическую деятельность в дореволюционной России вели ученые-грузины Е. Г. Челиев (Челидзе, р. 1771 г.) и П. Р. Багратиони (1818—1876) — основоположники нового направления в области химии цементов и электрохимии. Особенно надо отметить деятельность профессоров Новороссийского (Одесского) университета В. М. Петриашвили (1842—1908) и П. Г. Меликишвили (1850—1927), оказавших большое влияние на развитие химии в нашей стране.

В 1917 году П. Г. Меликишвили, уже будучи известным ученым, вернулся из Одессы и возглавил Тбилисский университет. Он же собрал вокруг себя молодых химиков Я. П. Мосешвили, Н. С. Цицишвили, М. С. Бекая, М. И. Шаламберидзе, Р. Н. Николадзе и др. и организовал педагогическую и научно-исследовательскую работу. За короткое время интенсивная деятельность, развернутая на первых химических кафедрах университета, создала прочную основу для становления грузинской химической школы. В 1927 г. П. Г. Меликишвили первым из грузинских ученых был избран членом-корреспондентом Академии наук СССР.

Становление фармакохимической науки в Грузии также непосредственно связано с Тбилисским университетом, где в 1922 г. по ини-

циативе И. Г. Кутателадзе (1881—1963) было открыто химико-фармацевтическое отделение. В развитие металлургии Советской Грузии большой вклад внесли Г. Н. Николадзе (1889—1931) и Г. К. Гегедва-нишвили (1883—1975), всемерно способствовавшие организации в республике научных и педагогических учреждений и производственных предприятий металлургического профиля.

Великий Октябрь создал условия для быстрого развития в республике всех областей наук.

Большая программа развития народного хозяйства республики, намеченная партией в первые же годы установления Советской власти, предусматривала создание в Грузии горнодобывающей, химической, металлургической, фармакохимической и других отраслей промышленности. Возникли народнохозяйственные проблемы, решение которых требовало проведения и развития химических и технологических исследований. Это явилось основанием для создания сети высших учебных и научно-исследовательских учреждений.

Первый научно-исследовательский химический институт был основан в 1929 г. (ныне Институт физической и органической химии им. П. Г. Меликишвили АН ГССР). Его первым директором был ученик П. Г. Меликишвили академик Л. В. Писаржевский. В 1932 г. был организован Институт фармакохимии (ныне Институт фармакохимии им. И. Г. Кутателадзе АН ГССР) и позже, в 1945 г. — Институт металла и горного дела АН ГССР. Последний в 1956—58 гг. был преобразован в ряд институтов, в том числе химический и металлургический институты, которые ныне носят названия Института неорганической химии и электрохимии АН ГССР и Института металлургии им. 50-летия СССР АН ГССР.

Развитию исследований в области химии и технологии способствовала организация по инициативе П. Г. Меликишвили в 1927 году республиканской ячейки Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева. Сейчас Грузинское отделение этого общества объединяет свыше 4200 членов. Важную роль в дальнейшем развитии этих исследований сыграла организация в 1933 году Грузинского отделения Закавказского филиала АН СССР, которое в 1935 году было преобразовано в Грузинский филиал АН СССР. В 1941 году была создана Академия наук ГССР, а в 1963 году в ее составе организовано Отделение химии и химической технологии, способствовавшее дальнейшему повышению эффективности исследований в области химии и технологии в республике.

Важной вехой в закреплении научно-технического приоритета по химии и химической технологии явилось основание в республике в 1975 г. журнала «Известия АН ГССР, серия химическая».

В настоящее время научно-исследовательская работа и подготовка кадров в области химии, металлургии и фармакохимии проводится в институтах АН ГССР (институты физической и органической химии, неорганической химии и электрохимии, фармакохимии, металлургии, кибернетики, физики), Тбилиском государственном университете, Грузинском политехническом институте им. В. И. Ленина, Грузинском сельскохозяйственном институте, Кутаисском политехническом институте им. Н. И. Мухелишвили, в педагогических институтах республики, Кавказском институте минерального сырья, Институте стабильных изотопов, Научно-исследовательском институте пищевой промышленности, центральных заводских лабораториях Руставского химкомбината, Руставского металлургического завода, в НПО «Аналит-приборе», «Исари», Автоматпром (Рустави) и др. организациях.

Работа научно-исследовательских коллективов сосредоточена по нескольким главным направлениям. Среди них — изучение закономерностей химических и металлургических процессов, свойств и строения полученных веществ и материалов, характеристика природных ресурсов республики, разработка рациональных методов переработки минерального сырья, химизация сельского хозяйства Грузии.



Высшие учебные заведения и научно-исследовательские институты воспитывают высококвалифицированные кадры. В настоящее время в республике в области химии и технологии работают около 40 докторов, профессоров и свыше 400 кандидатов наук.

Результаты исследований грузинских ученых-химиков, фармакологов и металлургов хорошо известны в Советском Союзе и за рубежом. В Грузии систематически проводятся республиканские, закавказские, всесоюзные и международные научные симпозиумы и конференции. Издаются монографии, специальные сборники и статьи, освещающие наиболее важные результаты научных исследований. Научно-технический приоритет закреплен многочисленными авторскими свидетельствами и патентами на новые процессы, методы, вещества и материалы.

Следует отметить научные результаты, полученные по химической термодинамике, химии и электрохимии марганца, меди, переходных и других элементов, химии нефти, адсорбционным, каталитическим и коллоидным свойствам твердых тел, по редким элементам, химии элементоорганических и ненасыщенных соединений, фотохромных и жидкокристаллических, координационных и биологически активных соединений, химии и технологии силикатов, аналитической химии, физико-химическим основам металлургических процессов, созданию новых сплавов, по коррозии металлов и др.

Наши ученые поддерживают тесные связи с промышленностью республики и страны. За годы Советской власти в Грузии были созданы химические, нефтехимические и металлургические предприятия: Кутаисский литопонный завод, Руставский химический завод (ПО «Азот»), завод химического волокна, металлургический завод (РМЗ), Батумский нефтеперерабатывающий завод, Зестафонский завод ферросплавов (ЗЗФ), Тбилисский и Батумский химико-фармацевтические заводы, Рачинский и Маднеульские горные комбинаты, заводы по производству силикатных материалов и изделий и др.

На основании проведенных исследований разработан и внедрен в народное хозяйство целый ряд технологий получения важных веществ и материалов. Успешно решены многие практические задачи по дальнейшему развитию и химизации сельского хозяйства республики.

Успехи грузинских химиков в области фундаментальных исследований становятся еще более ощутимыми при рассмотрении их вклада в дело практической реализации научных разработок. Особенно нужно отметить те работы по внедрению, которые связаны с проблемой «химического» освоения местных сырьевых ресурсов (марганцевых руд, нефти, природных цеолитов и др.).

Марганцевое сырье было удачно использовано для промышленного получения ряда важных марганцевых соединений, а также в качестве катализаторов и адсорбентов.

В 1942 г. впервые в СССР и Европе на Зестафонском ферросплавном заводе было организовано промышленное получение металлического марганца. Эта работа была отмечена Государственной премией СССР. В 1952 г. на Руставском ПО «Азот» вступил в строй цех перманганата калия.

В 1975 г. с вводом в строй опытно-промышленного цеха на Руставском ПО «Азот» было положено начало в нашей стране выпуску отечественной промышленной продукции — электролитической двуокиси марганца (ЭДМ).

Государственная премия Грузинской ССР была присуждена за разработку автоклавно-гидрометаллургической технологии получения медного порошка и активной ЭДМ.

Широкое практическое применение нашли и грузинские природные цеолиты, а также их модифицированные формы.



По инициативе грузинских химиков и геологов впервые в нашей стране было организовано производство природных цеолитов («Грузцеолит»).

В агропромышленном объединении Каспского района вводится в эксплуатацию промышленная установка для массового выпуска органицеолитных удобрений («Цеонак») на основе клиноптилолита и отходов животноводческих хозяйств. В системе «Грузэнерго» клиноптилолит широко применяется с целью улучшения диэлектрических и других физико-химических показателей трансформаторных масел.

На Сумгаитском заводе СК и Новокуйбышевском нефтеперерабатывающем заводе ПО «Куйбышевнефтеоргсинтез» для осушки хлористого метила, пиролизного газа, воздуха и инертного газа использованы природные клиноптилолиты. Природный цеолит внедрен также для очистки выхлопных газов от оксидов азота на установке ядерной энергетики АН БССР. На Руставском ПО «Азот» успешно прошли промышленные испытания модифицированного клиноптилолита в качестве катализатора для одностадийного процесса получения метилциклопентенов.

Изучение грузинских нефтей во многом способствовало разработке новых целесообразных путей их практического освоения. В 1953 г. на основе технологического процесса получения дорожного битума из гудрона грузинских нефтей на станции Лило вступил в строй завод дорожного битума. С 1966 г. опытное производство Института физической и органической химии АН ГССР систематически снабжает свыше 70 машиностроительных, судостроительных и других заводов Советского Союза нефтяным люминофором «Норил А».

В 1980—83 гг. на Батумском нефтеперерабатывающем заводе внедрена технология производства минеральных масел из грузинских нефтей.

Метод химической металлизации различных материалов внедрен в серийное производство кварцевых резонаторов и фильтров, интегральных схем, фотошаблонов, резисторов и т. д. Технология электрохимического меднения печатных плат успешно прошла промышленную проверку в НПО «Элва» (1985 г.).

На заводе «Азербэлектронизолит» внедрена технология получения рабдониситовой пластмассы.

Высокие эксплуатационные свойства, в особенности, в условиях Крайнего Севера показали промышленные испытания суспензионных трансмиссионных масел.

В 1981—1986 гг. по технологии, разработанной в Институте неорганической химии и электрохимии АН ГССР, было изготовлено до 20 т опытно-промышленных партий катализаторов МПК-1, ЛМК-1 и НПК-3. В 1984 г. эти катализаторы внедрены для процессов одностадийного гидрирования фенола (Руставское ПО «Азот») и обезвреживания выхлопных газов грузовых автомобилей (автотранспорт Московской железной дороги).

В сельское хозяйство успешно внедрен ряд эффективных препаратов: «ПЛК» — для борьбы с лесными вредителями, ингибированная масляная эмульсия «КЭИМ» — против вредителей citrusовых культур, хелаты металлов природных соединений — для борьбы с заболеваниями растений. Для промышленного птицеводства большое значение имеет налаживание производства высококалорийного ингредиента — комбикорма.

Многообразие растительных и минеральных ресурсов Грузии с самого начала предопределило главное направление фармакохимических исследований в республике. Широкое применение нашли в медицинской практике лечебные средства (эларгол, сатитуран, дигаленно, периплоцин, тхмелин, сукрабел и др.). Разработка технологии получения кофеина из отходов чайной промышленности дала возможность организовать Батумский кофеиновый завод. Была внедрена в

производство технология получения танина из листьев скумпии, су-
маха и т. д.



Предложены лечебные препараты рамнил, флавоин, трибуспонин, дигицил, дигицилен и т. д. По новой оригинальной технологии получены радикальные средства лечения сердечно-сосудистых заболеваний — дигитоксин, ацетилдигитоксин и ланатозид А. Решена одна из важнейших проблем медицинской промышленности — предложено и организовано промышленное производство тигогенина. Наряду с лечебными препаратами получены биохимические реактивы (дигитонин, франгула-эмодин, тэосапонин и др.) и освоен их выпуск для широкого использования.

На плодотворную научную деятельность грузинских фармакохимиков указывает тот факт, что за все время существования Института фармакохимии АН ГССР было освоено более 60 лечебных препаратов, а из растений Грузии были выделены и идентифицированы 400 различных биологически активных химических соединений (алкалоиды, флавоноиды, кумарины, антрахиноны, липиды, стерины и др.).

Значительных практических результатов достигли ученые-металлурги. Ведутся широкие исследования в различных областях металлургической науки (металловедение, термическая и механическая обработка металлов, литейные процессы, ОМД, порошковая металлургия, коррозия и защита металлов и т. д.).

Проведена промышленная классификация чиатурских марганцевых руд, разработаны рациональные пути их применения и новые все-союзные и международные стандарты на марганцевые электроферросплавы. На Зестафонском ферросплавном заводе внедрен технологический процесс с использованием отходов ферросплавного производства — марганецосодержащих пылей и шламов. Разработаны технология вовлечения в производство бедных карбонатных руд чиатурского месторождения и рациональные схемы их использования, позволяющие почти на 20 лет продлить продолжительность эксплуатации месторождения.

Разработана технология выплавки новых комплексных раскислителей и модификаторов. Освоено производство 20 новых комплексных сплавов, содержащих барий, стронций, ванадий, хром, бор и титан.

Разработаны теоретические вопросы раскисления, модифицирования и разливки стали, зарождения и распределения неметаллических включений в жидкой и затвердевшей стали.

Изучены физико-химические основы и технология металлотермического восстановления в вакууме кислородных соединений некоторых цветных и редких металлов. Разработана и внедрена на Цанском горнометаллургическом заводе технология получения высококачественного мышьяка для полупроводниковой техники.

Внедряется новая технология комплексной переработки травильных растворов с получением порошка железа и азотистого минерального удобрения. В промышленных условиях опробованы новые технологические процессы получения порошков металлов и сплавов путем восстановления металлов из хлоридов.

Впервые разработан и освоен оригинальный промышленный способ инъекции газов и порошков в жидкую сталь через разливочное отверстие шиберного затвора. Лицензия на технологию продана западно-германской фирме «Крупп».

Разработаны и внедрены в производство новые безникелевые, нержавеющие, немагнитные, криогенновязкие, химически стойкие стали.

Разработаны азотсодержащие быстрорежущие конструкционные стали с малым содержанием вольфрама.



Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) получены и внедрены в производство новые безвольфрамовые материалы для режущих инструментов.

Получены β -ромбоэдрический бор высокой чистоты и его сплавы. Важным фактором, способствующим развитию исследований по химии, фармакохимии и металлургии в Советской Грузии, является тесная связь ученых Грузии с ведущими учеными, научными учреждениями Академии наук СССР и союзных республик и вузами страны. Эта связь обеспечивает соответствующим научно-исследовательским институтам и кафедрам вузов республики получение высококвалифицированной помощи в подготовке научных кадров, разработке научно-исследовательской тематики, выполнении совместных научных исследований, комплексных тем, заданий перспективного планирования научных исследований. Развиваются творческие и научные связи с институтами Академии наук, ведомств и ВУЗ-ами социалистических и других зарубежных стран.

Многие ведущие ученые-химики, фармакохимики и металлурги республики активно участвуют в работе проблемных научных советов АН СССР. Представляя часть большого отряда ученых республики, они направляют свою деятельность на решение важных проблем научно-технического прогресса, на внедрение результатов в практику народного хозяйства во имя расцвета нашей социалистической Родины.

Предстоит дальнейшая большая работа над насущными проблемами химии, металлургии и фармакохимии. Перед всей советской наукой поставлены новые задачи по расширению фундаментальных и прикладных исследований, направленных на ускорение научно-технического прогресса, по дальнейшему упрочению связей с производством, повышению ответственности за разработку научных основ принципиально новых видов техники и технологии. Грузинские химики, металлурги и фармакохимики сознают большую значимость перестройки и полны решимости успешно претворить в жизнь исторические решения XXVII съезда КПСС и последующих пленумов ЦК КПСС.



НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.426:547.912

Р. Н. АХОБАДЗЕ

ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ МЕТОДОМ ТОНКОСТРУКТУРНОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Определение индивидуального состава ароматических углеводородов высокомолекулярных нефтяных фракций эффективно проводить методом тонкоструктурной люминесцентной спектроскопии [1—4].

Этот метод позволяет определять одновременно несколько люминесцирующих индивидуальных соединений, причем различает даже изомерные молекулы, с чувствительностью определения превышающей чувствительность электронных спектров поглощения.

Однако относительная чувствительность определения индивидуальных соединений в сложной смеси сильно зависит от состава смеси и для каждой конкретной смеси может иметь свое значение. В связи с этим, необходимо было установить то наименьшее количество некоторых ароматических углеводородов, обычно содержащихся во фракциях нефти, которое можно определить методом тонкоструктурной люминесцентной спектроскопии в смеси с сопутствующими нафтеновыми углеводородами, при широкополосном возбуждении и фотографической регистрации спектра. Такая информация о нижнем пределе чувствительности определения отдельных углеводородов во фракциях нефти необходима для правильной оценки возможности их обнаружения.

Для исследования была взята высокомолекулярная нафтеновая фракция с $t_{\text{кип}} = 525\text{—}540^\circ$ при нормальных условиях и показателем преломления $n_D^{20} = 1,4880$, выделенная нами из нефти месторождения Норю (ГССР, скважина 31) по комплексу методов разделения нефти, приведенному в работе [5]. Задача состояла в установлении минимального количества антрацена, фенантрена, хризена и пирена, которое может быть определено в нафтеновой фракции методом тонкоструктурной люминесцентной спектроскопии.

Для этого было приготовлено 15 н-гексановых растворов нафтеновой фракции в пределах концентрации от 10^{-2} до 10^{-6} г/мл и построена флуориметрическая кривая зависимости интенсивности флуоресценции этих растворов от их концентрации. По этой кривой были отобраны две концентрации: одна — немного меньше пороговой концентрации, начиная с которой проявляется концентрационное тушение флуоресценции раствора, а другая — в начале флуориметрической кривой, вдали от пороговой концентрации: 1. $C = 4,5 \cdot 10^{-5}$ г/мл и 2. $C = 4,5 \cdot 10^{-4}$ г/мл.

Отобранные растворы фракций были смешаны с различными концентрациями н-гексановых растворов перечисленных выше эталонных ароматических углеводородов. Затем были получены тонкоструктурные спектры люминесценции этих растворов при температуре кипения азота ($T = 77$ К). Люминесценция растворов возбуждалась светом ртутно-кварцевой лампы ДРШ-500 с фильтром, выделяющим область спектра 213 нм. Спектр регистрировался на призмном спектрографе с кварце-

вой оптикой ИСП-30 (линейная дисперсия при $\lambda=310$ нм равна 1,6 нм/мм) фотографически на фотопластинках марки СП-2. Анализ спектров люминесценции производили сопоставлением спектров люминесценции n-гексановых растворов нафтенной фракции с исследуемым индивидуальным соединением со спектром того же вещества, по анали-

Таблица 1

Аналитические линии эталонных индивидуальных соединений [4]

Наименование соединений	Длины волн аналитических линий, нм
А н т р а ц е н	377, 383, 398, 401 (флуоресценция)
Ф е н а н т р е н	345, 350, 356, 362, 366 (флуоресценция) 459, 467, 496, 531 (фосфоресценция)
П и р е н	371, 372, 377, 378, 382, 382, 383, 387, 388, 392 (флуоресценция)
Х р и з е н	360, 364, 372, 380, 384, 392 (флуоресценция)

Таблица 2

Наименьшее количество исследуемых соединений, определяемых в нафтенной фракции нефти методом тонкоструктурной люминесцентной спектроскопии

Фракция нефти	Показатель преломления, n_D^{20}	Исследуемые соединения, %			
		Антрацен	Фенантрен	Пирен	Хризен
Нафтенная	1,4880	10^{-2}	10^{-1}	10^{-4}	10^{-2}

тическим линиям, которые приведены в таблице 1 [4]. Надо отметить, что низкотемпературные спектры люминесценции указанной фракции состоят из пяти широких диффузных полос в области 344—391 нм.

Результаты анализа тонкоструктурных спектров люминесценции (табл. 2) показали, что для определения наличия антрацена в нафтенной фракции норийской нефти необходимо, чтобы содержание его во фракции было не меньше порядка $10^{-2}\%$, фенантрена — $10^{-1}\%$, пирена — не меньше $10^{-4}\%$ и хризена — порядка $10^{-2}\%$ на нафтенную фракцию.

Таким образом, полученная информация о нижнем пределе определения вышеуказанных отдельных ароматических углеводородов методом тонкоструктурной люминесцентной спектроскопии дает возможность установить чувствительность данного метода в отношении ароматических структур в данной нафтенной фракции нефти.

ნავთობის ზოგიერთი არომატული ნახშირწყალბადის განსაზღვრის
 გრძელპიკური დაბალტემპერატურული ლუმინისცენტრის
 საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მიერ

რეზიუმე

დაბალტემპერატურული ლუმინისცენტრის სპექტროსკოპიის მეთოდის გამოყენებით შესწავლილია ზოგიერთი არომატული ნახშირწყალბადის განსაზღვრის გრძელპიკური დაბალტემპერატურული ლუმინისცენტრის მალაქოლოგიკული ნაფტენურ ფრაქციებში. ეტალონურ ნაერთებად აღებულია ანტრაცენი, ფენანტრენი, პირენი და სრიზენი, ხოლო მალაქოლოგიკული ნაფტენური ფრაქცია მიღებულია ნორიოს (საქართველოს სსრ) ნავთობიდან (ჰაბურდოლი № 31).

დადგენილია, რომ მალაქოლოგიკული ნაფტენურ ფრაქციაში ანტრაცენის განსაზღვრისათვის მისი შემცველობა უნდა იყოს არა ნაკლებ $10^{-2}\%$, ფენანტრენის — $10^{-1}\%$, პირენის — $10^{-4}\%$ და სრიზენის — $10^{-2}\%$ რიგისა.

მიღებული შედეგები საშუალებას გვაძლევს შევადგინოთ ზემოთჩამოთვლილი არომატული ნახშირწყალბადების განსაზღვრის გრძელპიკური დაბალტემპერატურული ლუმინისცენტრის სპექტროსკოპიის მეთოდით.

R. N. AKHOBADZE

SENSITIVITY OF DETERMINATION OF SOME AROMATIC
 HYDROCARBONS OF PETROLEUM BY FINE-STRUCTURAL
 LUMINESCENT SPECTROSCOPY

Summary

Minimal quantity of some aromatic hydrocarbons in the high-molecular naphthenic fraction of petroleum has been studied by fine-structural luminescent spectroscopy. Anthracene, phenanthrene, pyrene, and chrysene are taken as representative substances, and naphthenic fractions are produced from Norio (Georgian SSR) petroleum.

It has been established that to determine the presence of anthracene in the high-molecular naphthenic fraction of petroleum it is necessary that its content in the fraction of the Norio petroleum be not less than $10^{-2}\%$; for phenanthrene $10^{-1}\%$, for pyrene $10^{-4}\%$, for chrysene $10^{-2}\%$.

The data obtained are necessary for correct evaluation of the possibility of identification of compounds analyzed in the petroleum fraction of naphthenic nature.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Шпольский Э. В. Успехи физ. наук, 1959, 68, 51; 1960, 71, 215.
2. Ильина А. А. Зав. лаб., 1963, 29, 565.
3. Теплицкая Т. А. Квазилинейчатые спектры люминесценции как метод исследования сложных природных органических смесей, М.: изд. МГУ, 1971, с. 34.
4. Теплицкая Т. А., Алексеева Т. А., Вальдман М. М. Атлас квазилинейчатых спектров люминесценции, М.: изд. МГУ, 1978, с. 44.
5. Меликадзе Л. Д., Элиава Т. А., Ушараули Э. А. К познанию природы флуоресцирующих компонентов нефти, Тбилиси: изд. АН ГССР, 1958, с. 25.



ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 665.7.033.28(479.22)

Л. Д. МЕЛИКАДЗЕ, Б. Г. КУПРАШВИЛИ, А. К. ЛЕБЕДЕВ,
П. П. СИВИРИЛОВ, В. Ф. КАМЬЯНОВ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СМОЛИСТО-АСФАЛЬТЕНОВЫХ ВЕЩЕСТВ НЕФТЕЙ ГРУЗИИ

Высокомолекулярные соединения (ВМС) — асфальтены и смолы — являются сложнейшими по составу и строению компонентами нефтей, могущими служить важным ресурсом для дальнейшего увеличения степени химического использования тяжелого нефтяного сырья и потому привлекающими постоянно растущее внимание исследователей.

Смолисто-асфальтеновые компоненты нефтей ряда месторождений Грузии (Самгори, Норю, Супса) были предварительно охарактеризованы в работе [1]. Физико-химические методы исследования позволяют получить новые, более детальные сведения о химической природе этих веществ. В настоящем сообщении излагаются некоторые результаты исследования с использованием спектральных и других методов.

Изучались асфальтены и смолы из сырых сборных нефтей самгорского, норийского и супсинского месторождений, а также полученный в нефтезаводских условиях товарный остаток (гудрон) норийской нефти, выкипающий выше 350°. Все выбранные нефти относятся к малосернистым, но заметно различаются по смолистости и содержанию твердого парафина: самгорская — малосмолистая, высокопарафинистая; норийская — малосмолистая, малопарафинистая; супсинская — высокосмолистая, высокопарафинистая [1—3].

Так же, как в [1], асфальтены осаждались из нефти путем ее растворения в 39-кратном избытке петролейного эфира (40—70°), выдерживания раствора в течение суток в темноте при комнатной температуре, фильтрования и тщательной промывки осадка тем же растворителем и хранились при пониженной температуре в темноте под слоем n-гексана. Фильтрат пропускался сквозь колонку с силикагелем АСК, адсорбционный слой многократно промывался петролейным эфиром до полного обесцвечивания элюата, затем извлекался из колонки и механически разделялся на две зоны: верхнюю, окрашенную в черный, и нижнюю — в темно-коричневый цвет. Смолистые вещества количественно экстрагировались бензолом из каждой порции адсорбента в аппарате Сокслета с выделением фракций, в дальнейшем обозначаемых соответственно как «смолы I» и «смолы II». В случае супсинской нефти разделение адсорбционного слоя смолистых веществ не проводилось; выделялись и изучались суммарные бензольные смолы. Полученные бензольные растворы смол хранились до анализа в замороженном состоянии в темноте.

Содержание углерода и водорода в изучавшихся веществах определялось традиционным методом сжигания: серы — по Шенигеру [4], азота — с использованием реактора Покровского [5]; доля кислорода вычислялась по разности.

18566

Физико-химические характеристики смол и асфальтенов из грузинских нефтей

№ п.	Продукты	Молекулярная масса	Содержание, масс. %					Эмпирическая формула $C_xH_{y-z}N_pS_qO_r$	z	100·z/p	Поглощение смолы, моль/гидрол	
			C	H	N	S	O				общее	в активной фазе
ВМС из самгерской нефти												
1	Асфальтены	1250	88,55	7,85	0,98	0,24	2,38	$C_{202,1}H_{302,1}N_{0,12}S_{0,05}O_{1,00}$	86,3	93,6	3,77	2,22
2	Смолы I	710	86,77	9,38	1,23	0,46	2,25	$C_{222,8}H_{302,7}N_{0,12}S_{0,05}O_{1,00}$	36,0	70,3	1,33	0,80
3	Смолы II	470	88,63	9,77	1,40	0,00	0,20	$C_{202,7}H_{312}N_{0,12}O_{0,01}$	23,5	67,7	1,56	1,00
ВМС из корийской нефти												
4	Асфальтены	1175	87,40	7,37	1,33	0,60	3,30	$C_{202,4}H_{302,4}N_{0,12}S_{0,05}O_{1,00}$	84,6	98,8	4,11	2,59
5	Смолы I	490	86,16	9,40	1,24	0,31	2,89	$C_{202,2}H_{302,7}N_{0,12}S_{0,05}O_{0,98}$	24,3	69,0	1,14	0,66
6	Смолы II	440	83,12	9,02	1,64	0,00	6,20	$C_{202,2}H_{302,7}N_{0,12}O_{1,70}$	21,3	69,8	1,00	0,61
7	Остаток > 350*	450	87,93	10,28	0,71	0,40	0,68	$C_{202,0}H_{302,0}N_{0,12}S_{0,05}O_{0,10}$	19,7	59,7	0,79	0,52
ВМС из сундской нефти												
8	Асфальтены	2900	84,74	8,81	1,24	0,42	4,79	$C_{202,4}H_{302,4}N_{0,12}S_{0,05}O_{0,98}$ *	154,1	75,2	7,16	4,15
9	Асфальтены*)	1400	84,74	8,81	1,24	0,42	4,79	$C_{202,4}H_{302,4}N_{0,12}S_{0,05}O_{0,98}$	74,4	75,2	3,46	2,09
9	Смолы	730	80,27	9,81	1,04	1,55	3,33	$C_{212,0}H_{312,0}N_{0,12}S_{0,05}O_{1,00}$	30,9	60,3	1,76	1,11

*) После металлизации.

17. Серия публикаций, т. 13, № 4

Сборник научных трудов
 Института нефти
 и газа им. Г.П. Давида
 1980 г.

Молекулярные массы продуктов в отличие от предыдущей работы [1] измерялись методом криоскопии в нафталине с помощью работанного в ИХН СО АН СССР прибора «Крион» с термодифференциальными чувствительными элементами. Для асфальтенов из сунсической нефти при этом получена величина 2900 (табл. 1), более чем вдвое превышающая значения для асфальтенов из остальных нефтей. Чтобы проверить, не является ли это следствием существенного повышения степени ассоциации молекул сунсических асфальтенов в связи с более высоким содержанием в них кислорода и, следовательно, ОН-функций, способных к образованию межмолекулярных водородных связей, мы подвергли эти ВМС в 20%-ном бензольном растворе обработке бензольным же раствором диазومتана до полного прекращения выделения пузырьков образующегося азота. Повторные измерения молекулярной массы продуктов метилирования после отгона бензола и вакуумной сушки до постоянного веса привели к гораздо меньшим величинам (1400).

Электронные спектры смол и асфальтенов записывались на спектрофотометре «Specord UV-vis» в хлороформных растворах при фиксированных концентрациях, ИК-спектры — на приборе UR-20 в пленке или в таблетках с KBr.

Спектры ПМР регистрировались на спектрометре BS 487C «Tesla» при 80 МГц в CCl_4 при 60°C и нескольких различных концентрациях растворов в интервале от 2 до 10 масс. %.

Дополнительно с помощью анализатора АДС-4 количественно охарактеризовывалась способность продуктов к присоединению озона по методике [6].

В соответствии с экспериментальными данными, приведенными в табл. 1, асфальтены из самгорской и норийской нефти достаточно сходны между собой и отличаются от сунсических асфальтенов пониженными молекулярными массами (около 1200 против 1400 даже после метилирования последних), меньшим содержанием водорода (7,4—7,8 масс. % против 8,8%) и кислорода (2,4—3,3% против 4,8%), более высокой степенью водородной недостаточности (протонодефицитности $z \approx 85-86$ против $z \approx 74$). Нефтяные смолы в целом состоят из молекул меньшего размера (молекулярные массы 440—730) и содержат больше атомов водорода, чем асфальтены. Систематических принципиальных различий в процентном содержании углерода и гетероатомов между асфальтенами и смолами не наблюдается. Смолы II, как правило, несколько богаче азотом, чем смолы I и асфальтены, и, в отличие от последних, практически лишены серы. Различия между физико-химическими характеристиками смол I и смол II из самгорской нефти заметно более существенны, чем для аналогичных фракций нефти норийского месторождения. Этот экспериментальный факт можно объяснить меньшей четкостью фракционирования компонентов норийской нефти, визуальной проявляющейся в отсутствии явно выраженной границы между различно окрашенными зонами на слое силикагеля в хроматографической колонке.

При обработке озона-кислородной смесью в микрореакторе прибора АДС-4 асфальтены присоединяли 3,5—4,1 моль озона на моль ВМС, из них 2,0—2,6 моль/моль — на активной стадии реакции (то есть, при собственно озонировании); остальное количество O_3 расходовалось на последующее медленное доокисление вещества. Смолы связывали намного меньшие количества озона (суммарно 1,0—1,8 моль/моль), причем с высокой скоростью (на активной стадии) к ним присоединялось лишь 0,6—1,1 моль/моль. Известно, что из структурных элементов, обычно присутствующих в составе молекул компонентов сырых нефтей, способностью к быстрому связыванию озона обладают некоторые связи $C=C$ в полиареновых ядрах (фенантроновых и крупнее) и в гетероароматических циклах, частично проявляющие свойства непредельных связей, а также легко окисля-



ющиеся озонем сульфидные группы. Поскольку специфических различий в гетероатомном и, по-видимому, функциональном составе смол и асфальтенов нет, то наблюдающиеся различия в количествах связываемого ими озона следует объяснять большей распространенностью крупных конденсированных полиароматических ядер в молекулах асфальтенов по сравнению с молекулами компонентов смол.

Компоненты остатка (гудрон) > 350° норийской нефти содержат больше водорода и суммарно меньше гетероэлементов, и связывают озона меньше, чем смолисто-асфальтеновые вещества из этой же нефти, что объясняется наличием в остатке значительного количества углеводородов, в том числе, возможно, и насыщенных.

Электронные спектры изученных веществ качественно сходны между собой. Они характеризуются интенсивным поглощением в области 200—250 нм, быстро и без ошутимых максимумов спадающим с увеличением длин волн и почти исчезающим при $\lambda > 500$ нм. Полос поглощения ванидилпорфиринов близ 410 нм (полос Сорэ) в спектрах не наблюдается, что согласуется с очень малым содержанием ванадия в грузинских нефтях [7]. Количественная интенсивность поглощения (коэффициенты молярной экстинкции ϵ) во всем диапазоне волн (табл. 2), в том числе в области 350 нм в спектрах асфальтенов

Таблица 2

Коэффициенты молярного поглощения (ϵ , 10^5 л. см/моль) высокомолекулярных компонентов грузинских нефтей при различных длинах волн λ , нм

Продукты	260	280	300	350	400	450
ВМС из самгорской нефти						
Асфальтены	9,79	8,44	7,90	5,31	2,52	1,05
Смоля I	3,33	3,05	2,55	1,31	0,50	0,25
Смоля II	2,73	2,40	1,93	0,71	0,50	0,27
ВМС из норийской нефти						
Асфальтены	9,61	8,24	7,65	4,61	2,03	0,95
Смоля I	2,16	1,92	1,61	0,70	0,52	0,28
Смоля II	2,02	1,84	1,45	0,44	0,32	0,25
Остаток 350°	1,94	1,69	1,28	0,52	0,35	0,28
ВМС из супсинской нефти						
Асфальтены	11,45	9,76	9,09	5,72	2,55	1,25
Смоля	2,63	2,34	1,90	0,95	0,44	0,32

выше, чем в спектрах смол. Это подтверждает отмечавшуюся на основе озонолитических данных повышенную концентрацию крупных поликонденсированных ароматических ядер в молекулах асфальтенов по сравнению со смолами. Среди асфальтенов с наибольшей интенсивностью поглощают в электронных спектрах АМС из супсинской, а с наименьшей — из норийской нефти. Из смолистых веществ сильнее других поглощают компоненты самгорской нефти, причем интенсивность поглощения смолами I в обоих изученных случаях выше, чем смолами II.

Отметим, что затронутые обсуждением экспериментальные данные хранят в себе три независимых способа вынесения сравнительных оценок средних степеней ароматических молекул, а именно, путем сопоставительного анализа величин в эмпирических формулах, количеств связываемого озона или коэффициентов экстинкции в электронных спектрах. Ни один из этих параметров не является точной мерой ароматичности вещества, причем для каждого из них величина возможных отклонений определяется разными факторами, например, для z — количеством нафтеновых циклов и некоторых гетеро-

функций, для поглощения озона — содержанием крупных полиареновых ядер и легко окисляющихся сульфидных групп, для коэффициентов экстинкции — наличием в молекулах ауксохромных гетерофункций. Тем не менее, для изученных ВМС из грузинских нефтей наблюдаются вполне удовлетворительные корреляции между всеми тремя параметрами (рис. 1), свидетельствующие о примерной равноценности последних при их использовании в качестве исходного материала для ориентировочной оценки ароматичности молекул компонентов этих нефтей.

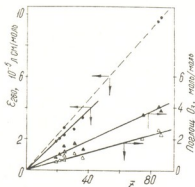


Рис. 1. Связь между коэффициентами мольного поглощения ϵ_{260} (●), количествами озона, присоединяемого молекулами асфальтенов, и смол на активной стадии озонирования (▲) и при полном завершении реакции (■) и величинами z в их средних эмпирических формулах $C_nH_{2n-2}N_pS_qO_r$

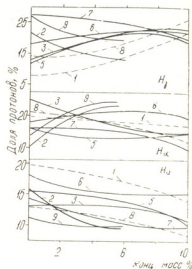


Рис. 2. Изменение интегральных интенсивностей сигналов различных протонов в спектрах ПМР асфальтенов и смол из нефтей Грузии в зависимости от концентрации анализируемых растворов. Нумерация образцов идентична приведенной в табл. 1

В ИК-спектрах ВМС с различными относительными интенсивностями наблюдаются полосы валентных ($2800-3000 \text{ см}^{-1}$) и деформационных ($700-800, 1380, 1460 \text{ см}^{-1}$) колебаний связей $C-H$ в насыщенных структурах, валентных (3030 см^{-1}) и деформационных ($700-900, 960-1300 \text{ см}^{-1}$) колебаний связей $C-H$ у ароматических ядер, связей $C=C$ в ароматических системах (1600 см^{-1}) и некоторых гетерофункций, в первую очередь кислородсодержащих: карбонильных групп близ 1710 см^{-1} , связей $C-O$ ($1050-1200 \text{ см}^{-1}$) и $O-H$ ($1050-1500, 3200-3600 \text{ см}^{-1}$). В связи с многочисленными перекрытиями различных полос спектры, как правило, слабо разрешены, особенно в случае асфальтенов, и их количественная интерпретация крайне затруднительна.

Спектры ПМР асфальтенов и смол содержат обычный набор полос, отвечающих сигналам незамещенных атомов H у ароматических ядер (H_a , 6,0—9,0 м. д. в единицах δ -шкалы), взаимоперекрывающимся сигналам протонов групп CH_3 , CH_2 и CH в α -положениях к ароматическим ядрам, карбонилам и гетероатомам (H_b , 1,9—4,5 м.д.) и сигналам протонов остальных групп CH_2 , CH (H_v , 1,2—1,6 м.д.) и CH_3 (H_γ , 0,8—1,3 м.д.), входящих в состав насыщенных структур. Относительные интенсивности сигналов протонов перечисленных ти-



пов, рассчитанные путем нормировки результатов интегрирования спектров ПМР, заметно меняются в зависимости от концентрации ВМС в спектрометрируемых растворах (рис. 2). При этом измеряемые концентрации протонов H_a во всех случаях растут с разбавлением растворов, а доли протонов H_d, H_f и, по-видимому, $H_b = H - (H_a + H_d + H_f)$ могут как нарастать, так и снижаться. В связи с недостаточной изученностью ВМС нефти характер измеряемого по ПМР спектрам распределения протонов в их молекулах пока не поддается логическим объяснениям и, тем более, предсказаниям. Из данных рис. 2 видно, что 80—88% протонов и в асфальтенах, и в смолах содержатся в насыщенных и лишь 12—20% — в ароматических фрагментах молекул. Среднее количество метильных групп, удаленных от ароматических ядер (H_f), в асфальтенах сравнительно ниже, чем в смолах. По относительному содержанию протонов H_a и H_f явных различий между асфальтенами и смолами не наблюдается.

Совокупность изложенных экспериментальных данных, отражая исключительную сложность состава ВМС нефти, указывает, что и асфальтены и смолы характеризуются одинаково широким функциональным и фрагментным составом и что асфальтены отличаются от смол лишь большими габаритами молекул и повышенной долей в них полиароматических конденсированных ядер. Отдельные характеристики изученных ВМС меняются в явной зависимости от химической природы и условий залегания нефтей. Так, прослеживается повышение средней молекулярной массы асфальтенов, уменьшение степени водородной недостаточности их молекул и количества связываемого ими озона, увеличение коэффициентов экстинкции в УФ области спектра с ростом глубины залегания нефтяных скоплений от 1000—1400 м на норийском до 2942 м на супсинском месторождении. Очевидно, что состав и строение молекул асфальтенов и смол в той же мере подвержены изменениям в природных процессах преобразования нефтяных систем, что и характеристики низкомолекулярных компонентов нефти. Выяснение важнейших закономерностей таких изменений, безусловно, является одним из самых перспективных направлений дальнейшего развития химии нефтяных ВМС.

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

Сибирское отделение АН СССР
Институт химии нефти

Поступило 18.11.1985

ლ. მელქაძე, ზ. კუპრაშვილი, ა. ლაბაძევი, ვ. სივრილოვი, ვ. კახიანი

საქართველოს ნავთობების ფისოვან-ასფალტანური ნივთიერებების
ფიზიკურ-ქიმიური და სპექტრალური მახასიათებელი მონაცემები

რეზიუმე

ფიზიკურ-ქიმიური და სპექტრალური მეთოდებით შესწავლილია ნორიოს, სამგორისა და სუფსის ნავთობების ფისოვან ასფალტენური ნივთიერებები. დადგენილია მათი მახასიათებელი მონაცემები და ამ მახასიათებელ სიდიდეების ცვლილებათა კანონზომიერება ნავთობის ჩაწოლის სიღრმესთან დაკავშირებით.

ნაჩვენებია, რომ ფისოვან და ასფალტენურ ნერთთა შორის პრინციპული განსხვავება არ შეიმჩნევა, გარდა იმისა, რომ ასფალტენურ ნერთებს შედარებით მაღალი არომატულობის ხარისხი ახასიათებთ.

PHYSICO-CHEMICAL AND SPECTRAL CHARACTERISTICS OF
RESINOUS-ASPHALTENIC COMPOUNDS FROM GEORGIAN OILS

Summary

Resinous-asphaltenic compounds of Norio, Samgori and Supsa oils have been studied by the spectral and other physico-chemical methods. The characteristic quantities of these compounds and regularities of their variations depending on oils depth of occurrence are established.

Resinous and asphaltenic compounds show no principal differences except for the fact that the latter have larger molecules and higher aromaticity.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Меликадзе Л. Д., Купрашвили Б. Г., Барабадзе Ш. Ш., Бахтуридзе Г. Ш., Шатакишвили Т. Н. Нефтехимия, 1986, т. 24, № 3, с. 315—319.
2. Топуридзе Л. Ф., Хитири Г. Ш., Меликадзе Л. Д. Изв. АН ГССР, сер. хим., 1979, т. 5, № 4, с. 63—71.
3. Хитири Г. Ш., Меликадзе Л. Д., Топуридзе Л. Ф. Сообщ. АН ГССР, 1983, т. III, № 3, с. 317—320.
4. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений, М.: Химия, 1975, 288 с.
5. Чумаченко М. Н., Соснина Н. П., Воротникова В. А., Хандин Т. А. Тез. докл. 4-й Всес. конф. по аналит. химии орг. соед., М.: Наука, 1979, с. 252.
6. Лебедев А. К., Горбунова Л. В., Филимонова Т. А., Свирилов П. П., Камьянов В. Ф. Тр. ИХН СО АН СССР, Томск: ТФ СО АН СССР, 1984, с. 52—69.
7. Меликадзе Л. Д., Годердзишвили К. Г., Зульфугарлы Д. И. К изучению микроэлементов нефтей Грузии, Тбилиси: Мецниереба, 1976, 98 с.



УДК 661.8.097.332

Г. О. ЧИВАДЗЕ, В. А. ГОГОЛИДЗЕ, З. В. КОБАЛАДЗЕ,
 Ц. И. НАСКИДАШВИЛИ, Л. З. ХЧЕИДЗЕ

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ПРОЦЕСС ГИДРИРОВАНИЯ ПОДСОЛНЕЧНОГО МАСЛА

Исследования в области каталитического гидрирования растительных масел приобретают большое значение в связи с тем, что потребность в гидрированных жирах в народном хозяйстве велика. Для производства больших количеств твердых жиров в настоящее время ведутся работы по усовершенствованию технологии гидрирования и изысканию новых стационарных каталитических систем на основе различных носителей.

Целью настоящей работы является исследование реакции гидрирования подсолнечного масла на стационарных никель-медных катализаторах, приготовленных на основе природных глин Грузии — гумбрин и асканглина в присутствии различных растворителей.

Для исследования в реакции гидрирования катализаторы 1 и 2 готовились соответственно из гумбрин и асканглина совместным осаждением сульфата никеля и меди 20% раствором соды; катализатор 3 — осаждением каждой соли в отдельности на гумбрине, а катализатор 4 — пропиткой гумбрин нитратом никеля, как это описано в работе [1]. Метод осаждения позволяет получить образец, который восстанавливается при более низкой температуре и не содержит вредных для организма соединений.

Характеристики катализаторов приведены в таблице 1.

Таблица 1

Характеристика катализаторов

№№ катализаторов	Носитель	Применяемые соли	Содержание металлов, масс. %	Удельная поверхность, м ² /г	Механическая прочность, кг/см ²
1	Гумбрин	NiSO ₄ ·7H ₂ O CuSO ₄ ·5H ₂ O	Ni—5,8 Cu—1,9	46	125
2	Асканглина	NiSO ₄ ·7H ₂ O CuSO ₄ ·5H ₂ O	Ni—5,8 Cu—2,0	47	123
3	Гумбрин	NiSO ₄ ·7H ₂ O CuSO ₄ ·5H ₂ O	Ni—6,0 Cu—1,9	47	123
4	Гумбрин	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Ni—1,9	51	126

Гранулы размером 3×4 мм помещались в реактор из нержавеющей стали диаметром 10 мм высотой 80 см и восстанавливались в токе электролитического водорода при температуре 240°.

Для реакции гидрирования подсолнечного масла в качестве растворителей изучены этанол, пропанол, диэтилкетон, бензол, н. гептан.

Как показано в работе [2], наилучшие результаты получаются при отношении масло:растворитель=1:1. Поэтому в данной работе брали указанное отношение.

Одним из существенных факторов, влияющих на скорость протекание гетерогенных каталитических процессов, является применение растворителей. Растворители способны снизить температуру гидрирования на 80—100°. В последнее время растворителями осуществляют экстракцию масел. Поэтому изучение реакции гидрирования растительных масел с применением растворителей представляет определенный интерес.

Как показано в работе [3], при совместном осаждении никель-медных катализаторов восстановление начиналось при 150° с образованием твердых растворов, а восстановление последовательно осажденных солей происходило при 250° с образованием механической смеси металлов.

Для подтверждения вышесказанного приготовленные нами Ni и Ni—Cu катализаторы были исследованы методом РФЭС на спектрофотометре ES-100. Основные результаты представлены в таблице 2.

Проводились две серии измерений восстановленных в токе водорода образцов: одна — при 200°, другая — при 400° (3,5 часа при 10 мм рт. ст.).

Как следует из данных, представленных в таблице 2, после обработки образца 4 при 200° никель остается в окисленном состоянии (энергия связи электронов близка к энергии связи, характерной для NiO). В образцах, содержащих никель и медь, никель находится в металлическом состоянии при 200°.

Таблица 2

Результаты исследования катализаторов Ni и Ni—Cu на гумбрине методом РФЭС

№№ катализаторов	$E_{св} Ni$ (эВ)	$E_{св} Cu$ (эВ)	$E_{св} Al$ (эВ)	I_{Ni}/I_{Al}	I_{Cu}/I_{Al}	$\alpha = \frac{S_{NiO}}{S_{общ}}$
1 исх.	856,2	931,8	75,8	1,04	0,25	
1 восст.	855,8/ 852,2	931,4	75,8	0,92	0,45	0,47
3 исх.	856,2	931,8	75,8	1,35	0,65	
3 восст.	856,1/ 852,6	931,8	75,8	1,35	0,55	0,43
4 исх.	856,3	—	75,7	1,61	—	
4 восст.	856,3/ 852,4	—	—	1,60	—	0,10

При повышении температуры восстановления катализатора 4 до 400° в спектрах наблюдается новая линия, соответствующая металлическому никелю. Например, в случае Ni—Cu образца 1, приготовленного из сульфатов совместным осаждением, степень восстановления Ni составляет 0,47, а для образца 4, не содержащего медь, 0,10. Аналогичные данные получены и для катализатора 3, приготовленного отдельным осаждением, где степень восстановления равна 0,43.

Результаты исследования методом РФЭС хорошо согласуются с данными о влиянии меди на восстановление никеля в катализаторах.

Анализ данных об относительных интенсивностях линий в фотоэлектронных спектрах Ni, Cu и Al показывает, что в образце № 4 Ni находится в высокодисперсном состоянии.

Размер частиц Ni, по-видимому, не превышает 20 Å. Необходимо указать, что введение Cu, наряду с промотированием и восстановлени-



ем Ni при более низкой температуре, приводит к некоторому укрупнению частиц активной фазы.

В серии образцов, восстановленных при 200°, обнаруживается изменение поверхностной концентрации меди в зависимости от способа приготовления катализатора. Из данных таблицы 2 следует, что поверхностная концентрация меди и ICu/A максимальны для образца № 3, приготовленного отдельным осаждением солей.

Таблица 3

Гидрирование подсолнечного масла в растворителях (1:1), при скорости избыточного водорода 200 мл/мин; объемная скорость подачи смеси 0,9 ч⁻¹

№№ катализаторов	Температура опыта, °С	Иодное число саломаса	Твердость саломаса при 15°С	Температура плавления саломаса, °С	Кислотное число, мг КОН
Этанол					
1	50	86,5	100	29,0	0,5
1	60	82,0	128	30,2	0,6
1	80	74,2	160	32,3	0,6
1	90	71,0	185	33,8	0,7
н. Пропанол					
1	60	85,2	100	29,0	0,6
1	80	75,8	155	32,8	0,6
1	90	73,0	160	33,0	0,6
1	100	72,5	180	34,0	0,7
Диэтилкетон					
1	60	87,0	90	28,5	0,6
1	80	76,5	140	32,0	0,6
1	90	74,0	165	33,2	0,7
1	100	73,2	176	34,0	0,7
Бензол					
1	60	86,0	100	29,0	0,6
1	80	77,0	135	32,2	0,6
1	90	74,5	165	33,3	0,7
н. Гептан					
1	60	87,2	95	28,8	0,6
1	80	78,5	130	32,6	0,7
1	90	75,0	162	33,0	0,7
1	100	72,0	180	33,5	0,7
Этанол					
2	60	83,2	118	30,0	0,6
2	80	75,0	155	32,0	0,6
2	90	71,8	185	34,0	0,7
Этанол					
3	60	84,0	115	29,6	0,6
3	80	76,5	150	31,8	0,6
3	90	72,6	180	33,5	0,7
Исходное подсолнечное масло		130			0,5

Интересно отметить, что образец 1 обладает более высокой активностью в реакции гидрирования масел по сравнению с образцом 3, что, возможно, связано с изменением электронного состояния Ni и Cu в образце 1 в результате образования Ni—Cu сплава. Полученные нами методом РФЭС данные согласуются с литературными данными [4].

Результаты гидрирования подсолнечного масла в присутствии различных растворителей представлены в таблице 3. Из данных таблицы видно, что при одинаковых условиях проведения процесса гидрирования масла меняется в зависимости от растворителя. Исследование показало, что наилучшими растворителями при гидрировании подсолнечного масла являются этанол и пропанол, а наименьшая скорость реакции достигается в случае бензола. Природа растворителя не оказывает значительного влияния на твердость, температуру плавления и кислотное число саломаса.

Как видно из таблицы 3, с увеличением температуры реакции от 60 до 90° значительно уменьшается иодное число, что, вероятно, вызвано увеличением скорости диффузии и концентрации реагентов в пограничном слое.

По влиянию на максимальную скорость процесса в порядке ее убывания, растворители располагаются в следующей последовательности: этанол > н. пропанол > диэтилкетон > н. гептан > бензол.

По-видимому, в указанных оптимальных растворителях обеспечивается благоприятный подвод реагентов к поверхности катализатора [5].

Скорость и селективность гидрирования в спиртах несколько выше, чем в углеводородах. Это, вероятно, обусловлено лучшими условиями активации поверхности катализатора в полярных растворителях.

Из таблицы 3 видно, что в оптимальных условиях опытов при температуре реакции гидрирования 80—90° полученный саломас по иодному числу, твердости, температуре плавления отвечает стандартным требованиям.

Преимущество растворителей при гидрировании масел заключается в том, что процесс можно проводить с высокими скоростями при сравнительно низких температурах, позволяющих сохранить в пищевом саломасе витамины и другие биологически ценные вещества. Кроме того, при низких температурах не протекает расщепление жиров, что значительно улучшает качество пищевых продуктов.

С технологической точки зрения этот процесс выигрывает в том отношении, что его можно вести непрерывно от экстракции масла из семян до получения саломаса.

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

Поступило 24.05.1985

ბ. ჩივაძე, ვ. გომოლიძე, ზ. კობალაძე, ც. ნახიდაშვილი, ლ. ჩაიძე

გამხანაღთა ზუნაბის გავლენის გამოკვლევა მზესუმზირის ზეთის
ჰიდრირების პროცესზე

რ ე ზ ი ე

შესწავლიღა ეთანოღის, პროპანოღის, დიეთილკეტონის, ბენზოღისა და ნ. ჰეპტანის გავლენა მზესუმზირის ზეთის ჰიდრირების პროცესზე. შერჩეული რეაქციის ოპტიმალური პირობები და გამხსნელი.

გამოკვლეული კატალიზატორების ფორმირების პროცესის დასადგენად გამოყენებულია ფოტოელექტრონული სპექტროსკოპიის მეთოდი.

დადგენიღა, რომ სპიღენძის დამატებით ნიკელის კატალიზატორი აღდგება 220—240°, მაშინ როდესაც მზლოდ ნიკელის კატალიზატორის აღდგენა

ხდება 350—370°. ამასთან ერთად სპილენძის დამატება ნიკელის კატალიზატორზე იწვევს კრისტალების ზომის ზრდას და მყარი ხსნარების წარმოქმნას. ნიკელისა და ნიკელ-სპილენძის კატალიზატორის თანხლებით სხვადასხვა განხსნელების გამოყენების დროს მიღებულია სალომასი მარგარინის წარმოებისათვის.

G. O. CHIVADZE, V. A. GOGOLIDZE, E. V. KOBALADZE,
Ts. I. NASKIDASHVILI, L. Z. CHKHEIDZE

THE INFLUENCE OF SOLVENT NATURE ON THE SUNFLOWER OIL HYDRATION PROCESS

Summary

The influence of ethanol, propanol, diethylketone, benzene, and n-heptan on sunflower oil hydration has been studied. Gumbrine and ascanclay, modified by Ni and Cu through the deposition method, served as catalysts.

It has been shown that the best solvents at hydration are ethanol and propanol, while the lowest reaction rate is due to benzene.

The process of catalysts formation has been investigated by photoelectron spectroscopy. The results obtained are in good agreement with the data concerning the effect of Cu introduction on Ni reduction in catalysts.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Чивадзе Г. О., Кобаладзе З. В., Арешидзе Х. И. ЖПХ, 1975, 48, 293.
2. Чивадзе Г. О., Кобаладзе З. В., Арешидзе Х. И. Изв. АН ГССР, серия химич., 1975, 1, 4, 347.
3. Тютюников Б. Н., Слинкин А. А., Папер Ц. Ф., Архипов П. В. Кинетика и катализ, 1970, 3, 3, 710.
4. Слинкин А. А., Антошин Г. В., Локтев М. И., Кинетика и катализ, 1978, 19, 754.
5. Сокольский Д. В. Гидрирование в растворах, Алма-Ата: изд. АН Каз.ССР, 1962.



УДК 547.963.32.07

М. О. ТАКТАКИШВИЛИ, Е. Н. ЛЕБЕДЕНКО

ТРИЭФИРНЫЙ СИНТЕЗ СЕГМЕНТОВ СТРУКТУРНОГО ГЕНА ПЕПТИДА МОЗГА—ДИНОРФИНА—С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДИИЗОБУТИРИЛОКСИЭТИЛЕНОВОЙ ЗАЩИТЫ ПО 6°-ПОЛОЖЕНИЮ ГУАНИНА

В большинстве работ, посвященных химическому синтезу олигонуклеотидов, по-прежнему применяется защита оснований по экзо-аминогруппам ацилированием ангидридами или хлорангидридами кислот. Защита 2-N-положения гуанина бензоилом или изобутирилом [1] широко использовалась еще в диэфирном методе синтеза.

В последние годы появились работы, в которых обратили внимание на высокую реакционную способность 6°-положения гуанина и, соответственно, на необходимость его дополнительного блокирования, помимо традиционного N-ацилирования экзо-аминогруппы [2—7].

В частности, в этих работах показана возможность перехода 6-кетогруппы в реакционноспособную енольную форму, вступающую затем во взаимодействие [8—18] с такими активными реагентами, какими являются в триэфирном методе олигонуклеотидного синтеза фосфорилирующие агенты [8—14]: монофункциональный *n*-хлорфенил-β-цианэтил-фосфомонохлоридат [8] и бифункциональные *n*-хлорфенил-фосфодитриазолид [9] и — бис(1-гидроксибензотриазолид) [10], какими являются конденсирующие реагенты триэфирного синтеза: 1-(мезитилен-2-сульфонил)-3-нитро,1,2,4-триазол [MSNT] [15] и 1,3,5-триизопронилбензол-2-сульфонилхлорид [16] и, наконец, какими являются фосфоамидиты [18] в фосфитном методе синтеза. Эти крайние нежелательные преобразования и являются основной причиной образования побочных продуктов и снижения выхода целевого олигонуклеотида.

Было предложено защищать 6°-положение гуанина. Например, через TPS-производное [19, 20] и MSNT-производное [15] получают различные 6°-производные гуанина: алкильные (метил-бутильные) [14], 2-нитрофенильные [15], бензильное [21] и др. Удовлетворительные результаты дает также использование серни замещенных этильных групп: 4-нитрофенилтио — и 4-нитрофенилэтильной, фенэтильной, β-цианэтильной, триметилэтилсилильной [20—24] и других алкильных [26], а также фосфиноэтильной [27] и других ацильных [28, 29] групп. Следует однако отметить, что введение этих защитных групп и их деблокирование связано с определенными трудностями.

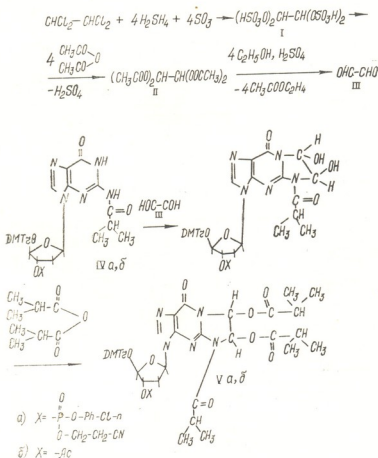
Одним из наиболее перспективных способов защиты нам представлялась предложенная для тиоаналогов [29], но не нашедшая широкого распространения реакция остатка гуанила с гликсалем, используемая для G-специфической модификации ДНК и РНК [30].

Введение диизобутирилоксиэтиленовой группы осуществляется простым смешением реактивов с последующим хроматографическим выделением 6°-блокированного продукта. Деблокирование осуществляется во время аммонолиза при снятии всех защит и не требует дополнительных операций.

Мы предприняли попытку воспользоваться реакцией глиоксильрования для получения как полностью защищенного гуанозин-3'-фосфата (руководствуясь предельно кратко приведенным описанием синтеза его тиоаналога [29]), так и не описанного, необходимого для 3'-концевого звена 3'-ацелированного гуанозина. При этом, мы решили отказаться от применяемых авторами PhS-группы (защита остатка фосфорной кислоты), и использовать общеупотребляемые *n*-хлорфенильную и β -цианэтильную группы.

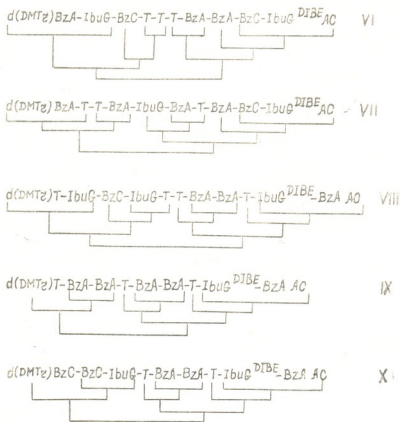
Раствор глиоксаля для глиоксильрования мы получили последовательно через тетрахлорэтан — глиоксальсульфат — глиоксальтетраацетат, модифицируя методику [31].

Проведенные нами преобразования приведены в схеме 1.



Для того, чтобы определить влияние, оказываемое дополнительной защитной DIBE-группой, на скорость апуринизации при детритилировании 6-0-DIBE-третил-гуанозина и его фосфата, а также 6-0-DIBE-гуанозинсодержащих олигонуклеотидов, соединения (Va) и (Vб) мы подвергли действию растворов протонных кислот: 80%-ной уксусной, 2%-ной бензолсульфокислоты в системе хлороформ-изопропанол 85:15, 2%-ной трифтор- и дихлоруксусных кислот в хлороформе, хлористом метиле и дихлорэтане. Изучение кинетики конкурентных реакций детритилирования и апуринизации, которое проводилось как описано ранее [32], показало, что это соотношение изменилось в пользу реакции детритилирования в 2—4 раза.

С целью подтверждения достоинств DIBE-группы, мы предприняли синтез пяти олигонуклеотидов (VI)—(X), используя в синтезе синтезированные нами, содержащие защитную DIBE-группу, 2-изобутирил-3-дезокси-3-фосфорил-гуанозин 3'-фосфат (для олигонуклеотидов (VI)—(VIII)), и 3'-концевой гуанозин (для олигонуклеотидов (IX) и (X)). Эти олигонуклеотиды, длиной 9—11 звеньев, составляют сегменты структурного гена пептида мозга — динорфина. Они были синтезированы фосфоритриэфирным жидкофазным методом, исходя из моно- и динуклеотидов, наращиванием цепи в 3'→5'-направлении (схема 2).



Соотношение Р- и ОН-компонентов и выхода межнуклеотидных конденсаций приведены в таблице 1.

Из таблицы 1 видно, что выход конденсаций динуклеотидов (данные не приводим), тринуклеотидов и более длинных блоков, содержащих гуанин в виде диизобутирил-оксэтиленового производного, составляет в среднем 75—80%, т. е. на 10—15% выше обычного среднего выхода. Например, синтез 3'-концевого блока $\text{DMTr GIbu}^{\text{DIBE}}\text{ABzAc}$ для расположенных на 3'-конце структурного гена спаренных терминирующих кодонов TAATGA протекает гладко, с выходом 75%, в то время как синтез $\text{DMTr GIbu}^{\text{DIBE}}\text{ABzAc}$ протекает с выходом не выше 30—40%, причем после его детритилирования получается смесь двух веществ с разными Rf.

Таким образом, можно утверждать, что преимущества использования защитной 6-0-DIBE-группы очевидны.

Продукт последней конденсации — 9—11-звенный олигонуклеотид — без хроматографической доочистки подвергался аммонизирующей и кислотной обработке для снятия всех защит, после чего очищался

ионообменной хроматографией на колонке с DEAE-целлюлозой (Cl⁻-форма) в градиенте концентрации NaCl в 7 М мочеине, рН 7,4, а затем, для окончательной очистки, подвергался высокоэффективной обращеннофазовой жидкостной хроматографии на колонке

Таблица 1

Продукт конденсации	Количество компонентов (мкмоль)		Соотношение Р-и ОН-компонентов	Выход, %
	Р-компонент	ОН-компонент		
T — GD ¹⁸ BEA Ac	250	170	1,5	82
A — CG ¹⁸ D ¹⁸ BEA Ac	300	178	1,4	78
T — AAr *	250	125	2	75
C — GTr	300	200	1,5	60
C — CGp	300	200	1,5	64
C — CTp	250	178	1,4	63
G — ATr	200	133	1,5	45
AT — TAr	130	100	1,3	98
TA — ACC Ac	23	15	1,5	98
TG — CGTr	21	15	1,45	59
AG — CTr	135	100	1,35	69
TAA — TG ¹⁸ D ¹⁸ BEA Ac	53	36	1,45	80
GAT — ACG ¹⁸ D ¹⁸ BEA Ac	23	15	1,5	68

* Диметокситрильная группа по углеводному остатку, бензонильная и изобутиральная группы по гетероциклическому основанию, п-хлорфенильная и β-циантильная группы по 3'-фосфату для краткости опущены.

Zorbax (жидкостной хроматограф Varian 8520), в градиенте концентраций метанола и ацетата аммония в воде [33].

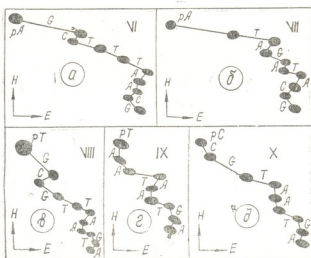


Рис. 1. Двухмерное разделение продуктов частичного VPDE-гидролиза 5'-³²P-фосфорилированных олигонуклеотидов [VI] — [X]. Направление H — гомохроматография в гомомесели VI, направление E — электрофорез на ацетилцеллюлозе в пиридин-ацетатном буфере [рН 3,5]: а: ³²PAGCTTTAACG [³²pVI], б: ³²PATAGATACG [³²pVII], в: ³²P TGCGTTAATGA [³²pVIII], г: ³²P TAATAATGA [³²pIX], д: ³²P CGCTAATGA [³²pX].

Последовательность синтезированных олигонуклеотидов, а также их гомогенность были подтверждены получением нуклеотидных карт [34, 35], рис. 1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Приготовление 65%-ного олеума. Закристаллизовавшийся технический олеум помещали в круглодонную колбу и подвергали перегонке с воздушным холодильником в охлаждаемый льдом приемник. Большая часть трехоксида серы отгоняется при температуре бани 80—90°. Затем поднимали температуру до 170—190° и отгоняли еще некоторое количество SO_3 .

Полученную β -форму трехоксида серы, которая, не плавясь, возгоняется при 50°, разбавляли серной кислотой ($d=1,83$) до концентрации 65%.

Глиоксальсульфат (I). В 2-х литровую 3-х горлую колбу, снабженную капельной воронкой, механической мешалкой и отводной трубкой, соединенной с охлаждаемой льдом ловушкой, помещали 0,75 кг 65% олеума (6,1 моль, 3-х кратный избыток S_2O) и 4,5 г желтой окиси ртути. Повышали температуру в водяной бане до 40—50° до полного расплавления олеума и, в течение 2-х часов, прикапывали 84 г (0,5 моль) 1,1,2,2-тетрахлорэтана. После этого повышали температуру бани до 70° и перемешивали еще 2 часа. В ловушке при этом собираются 100—150 г трехоксида серы, которую можно использовать повторно.

Выпавшие кристаллы промывали концентрированной серной кислотой, переносили на лед, отфильтровывали, промывали ледяной водой. Сушили в вакууме при 35°. Получали 99 г (48%) (I), т. пл. 31—33°, который использовали без дальнейшей очистки.

Глиоксальтетраацетат (II). 83 г (0,25 моль) глиоксальсульфата небольшими порциями добавляли к смеси 280 мл (2,9 моль, 12 кратный избыток) уксусного ангидрида и 10 мл ледяной уксусной кислоты. Нагревали на водяной бане 1,5—2 часа. Темный раствор отфильтровывали на лед. Образовавшийся коричневый осадок отфильтровывали и промывали ледяной водой. Перекристаллизация из этанола дает 42 г (64%) тетраацетата глиоксаля, т. пл. 102—103°.

Раствор глиоксаля (III). 26 г (0,1 моль) глиоксальтетраацетата растворяли в 1 л этанола, добавляли 5 мл 10%-ной серной кислоты и кипятили 1 час, после чего сменяли обратный холодильник на прямой и отгоняли от реакционной смеси этанол и этилацетат. Остаток упаривали на роторном испарителе, дважды доупаривали с водой и трижды — с сухим пиридином, отфильтровывали, объем желтоватого фильтрата доводили до 100 мл сухим пиридином и брали аликвоту на реакцию глиоксильирования из расчета ориентировочной концентрации глиоксаля 0,5—1,0 М. Раствор использовали немедленно по получении. При хранении в холодильнике из раствора выпадает осадок гидрохлорида пиридина и продукта полимеризации глиоксаля.

Раствор дает положительную пробу с фелинговой жидкостью (красный осадок по прошествии 1—2-х часов после смешения).

(Va) глиоксильированием из (IVa). 883 мг (1 ммоль) полностью защищенной 3'-гуаниловой кислоты (IVa) и 25 мл 0,5—1,0 М пиридинового раствора глиоксаля (III) (12—25-кратный избыток) трижды упаривали с сухим пиридином. Выпавший обильный осадок не препятствует протеканию реакции. Приливали 16,5 г (100 ммоль, 100 кратный избыток) изомасляного ангидрида в 30 мл сухого пиридина и держали реакционную смесь 10 минут, охлаждали, разлагали водным пиридином, держали 30 минут, переносили в делительную воронку, растворив в 150 мл хлороформа, промывали 5%-ным раствором NaHCO_3 до исчезновения запаха изомасляной кислоты (10×50 мл). Сушили над безводным сульфатом натрия, упаривали, растворяли в хлороформе и наносили на хроматографическую колонку, содержа-



щую 100 г силикагеля L 40—100. Промывали 400—600 мл гексана и элюировали вещество 1—2%-ным раствором метанола в хлороформе. Упарив растворитель и вслепив остаток получили 540 мг (0,50 ммоль, 50%) продукта гликоксилирования (IVa) глиоксалем: 5'-0-(*n,n'*-диметокситритил)-6-0-диизобутирилоксиэтилен-2-N-изобутирилгуанозин-3'-0-(*n*-хлорфенил- β -цианэтил-фосфора) (Va) в виде белого клейкого порошка, Rf 0,65 (система хлороформ-метанол 9:1, что на 0,15 выше, чем у исходного (IVa)). Найдено, % C 60,13; H 5,32; N 7,33; P 2,89; Cl 3,41 $C_{54}H_{58}O_{11}N_6PCl$. Вычислено, %: C 59,97; H 5,36; N 7,77; P 2,86; Cl 3,28. ПМР-спектр (Хитачи-60, 60 МГц, $CDCl_3/TMS$): δ =1,25 (д, 18 H), 2,5(к, 3H), 2,7(м, 2 H), 3,2(1 H), 3,4(д, 2 H, J=5 Гц), 3,7(с, 6 H), 4,2(1 H), 4,4(м, 2 H), 6,5(т, 1 H, J=7 Гц), 6,8 (6 H, ArH), 7,3(10H, ArH), 8,2(с, 1 H).

(Vб) гликоксилированием из (IVб). Получение (Vб) осуществляли аналогично получению (Va). Из 669 мг (1 ммоль) (IVб) получили 503 мг (0,580 ммоль, 58%) 5'-0(*n,n*-диметокситритил)-3'-0-ацетил-6-0-диизобутирилоксиэтилен-2-N-изобутирилгуанозина (Vб) в виде белого клейкого порошка, Rf 0,6 (система хлороформ-метанол 9:1), что на 0,15 выше, чем у исходного (IV б). Найдено, %: C 64,16; H 6,03; N 7,96. $C_{47}H_{53}O_{12}N_5$. Вычислено, %: C 64,16; H 6,03; N 7,96. ПМР-спектр: δ =1,25(д, 18 H), 2,1(с, 3 H), 2,35(1 H), 2,6(к, 3 H), 2,8(1 H), 3,4(д, 2H), 3,7(с, 6 H), 4,05(м, 1 H), 5,8(т, 1 H, J=7 Гц), 6,8(4 H, ArH), 7,3(9 H, ArH), 8,0(с, 1 H).

Получение N-защищенных нуклеозидов, 5'-0-диметокситритилирование, 3'-фосфорилирование, межнуклеотидные конденсации, получение конденсирующего реагента — TPST, удаление 5'-диметокситритильной группы, удаление P-защитной β -цианэтильной группы осуществляли по [33,36]. 5'³²P-фосфорилирование олигонуклеотидов и получение нуклеотидных карт проводили по методу [34, 35].

Тбилисский государственный университет

Поступило 11.10.1985

მ. თ. თაყაიშვილი, მ. ნ. ლეგვანოვა

ბჰინის აკადემიის — დიფერენციალური გეომეტრიის სპეციალური სინთეზის განყოფილების დირექტორის დოქტორის მ. თ. თაყაიშვილის და მისი თანამშრომლის მ. ნ. ლეგვანოვას მიერ

რეზიუმე

2'-დეზოქსიგუანოზინში ფუძის დამატებითი ბლოკირებისათვის გამოყენებულ იქნა დიიზობუთირილოქსიეთილენური ჯგუფი. ეგზოციკლური ამინოჯგუფის მბლოკირებელი ტრადიციული 2-N-იზობუთირილთან ერთად, DIBE-ჯგუფის შეყვანამ საგრძნობლად დათრგუნა მალაქტიური რეაგენტებით — მათოსფორილირებელი და მაკონდენსირებელი აგენტებით გუანინის რეაქციისუნარიანი 6'-მდგომარეობის იერიშთან დაკავშირებული არასასურველი თანამდე რეაქციები, ამადლა სრულად დაცული ნუკლეოტიდის და შუალედური პროდუქტების ლიბოფილობა, ხსნადობა და ქრომატოგრაფიული მანისიათებლები. გაიზარდა აპურინიზაციის მიმართ მდგრადობა მყავებით დეტრითილირების დროს.

ადრე აღწერილი ნუკლეოტიდების თიოანალოგებისგან განსხვავებით, ნუკლეინის ფუძის 6-0-DIBE-ბლოკირება ჩატარებულ იქნა როგორც სრულად დაცულ ნუკლეოზიდ 3'-ფოსფატზე, ასევე 3'-ბოლოს რგოლზე: 3'-დიმე-

ტოქსიკრითილ-3'-აცეტილგუანოზინზეც. სინთეზირებული პროდუქტების ანალიზით. ნაგობა დამტკიცებულია მათი ზმრ-სპექტრების ანალიზით.

DIBE-ჯგუფის შეყვანით მიღებული დადებითი ეფექტის საჩვენებელია გუანინის დიზობუთირილოქსიეთილენური ნაწარმოების: 6-0-DIBE-გუანოზინის და 6-0-DIBE-გუანოზინ-3'-ფოსფატის გამოყენებით სინთეზირებულია ოლიგონუკლეოტიდები, რომლებიც შეადგენს ტვინის პეპტიდის — დინორფინის — სტრუქტურული გენის რიგ სეგმენტს. ნუკლეოტიდშორის კონდენსაციების გამოსავალი 10—15%-ით მაღალია ჩვეულებრივ საშუალო გამოსავალზე. ყველა ჯგუფის დებლოკირების შემდეგ ოლიგონუკლეოტიდები სარეაქციო ნარევიდან გამოყოფილ იქნენ ანიონცვლადი ქრომატოგრაფიით DEAE-ცელულოზაზე, ხოლო საბოლოო გაწმენდა ხდებოდა მაღალეფექტური თხევადი ქრომატოგრაფიით შებრუნებულ ფაზაზე. სინთეზირებული ოლიგონუკლეოტიდების პირველადი სტრუქტურა დამტკიცებულია ნუკლეოტიდური რუქების მიღებით.

M. O. TAKTAKISHVILI, E. N. LEBEDENKO

PHOSPHOTRIESTER SYNTHESIS OF SEGMENTS OF THE STRUCTURAL GENE FOR NEURAL PEPTIDE—DINORPHINE—WITH THE ADDITIONAL DIISOBUTYRILYOXYETHYLENE 6° PROTECTING GROUP FOR THE GUANINE MOIETY

Summary


The diisobutyriloxyethylene group was used as a suitable one for base masking of 2'-deoxyguanosine. The introduction of the DIBE-group (in addition to the traditional 2-N-isobutyryl group of the amide function) has significantly suppressed the undesirable side reactions, caused by attack of the susceptible 6°-position of nucleic base residue, by highly active reagents (such as phosphorylating and condensing ones) and enhanced the lipophilicity of the fully protected nucleotide, improved solubility properties and led to the facilitation of the chromatographic purification of these intermediates, increased their stability against depurination in the process of detritilation with acids.

Unlike previously described nucleotide thioanalog synthesis, additional 6-0-DIBE-protection was introduced into the 3'-terminal 5'-dimethoxytrityl-3'-acetylguanosine, as well as in fully protected nucleoside-3'-phosphate. The structure of synthesized compounds was established on the basis of NMR—spectroscopic studies.

A number of oligonucleotides with the guanine derivative, bearing the DIBE-group (6-0-DIBE-guanosine and 6-0-DIBE-guanosine-3'-phosphate), that are segments of the structural gene for neural peptide—dinorphine—were obtained by the phosphotriester approach in the liquid phase, to confirm the merits of the new protection mode for guanine moiety.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Ralph R. K., Khorana H. G. J. Am. Chem. Soc., 1961, 83, 2926
2. Reese C. B. Tetrahedron, 1978, 34, 3143
3. Hsiung H. M., Brousseau R., Michnievicz J., Narang S. A. Nuc. Acids Res., 1979, 7, 1371

- 
4. Chattopadhyaya J. B., Reese C. B. *Nuc. Acids Res.*, 1980, **8**, 2039
 5. Broka C., Hozumi T., Arentzen R., Itakura K. *Nuc. Acids Res.*, 1980, **8**, 5461
 6. Duckworth M. L., Gait M. J., Goelet P., Hong C. F., Sing I. M. *Asids Res.*, 1981, **9**, 1691
 7. Mateucci M. D., Caruthers M. H. *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, **103**, 3185
 8. Daskalov H. P., Sekine M., Hata T. *Tetrahedron Lett.*, 1980, **21**, 3899
 9. Reese C. B., Ubasawa A. *Tetrahedron Lett.*, 1980, **21**, 2265; *Nuc. Acids Res.*, Special Publication, 1980, **7**, 5
 10. Reese C. B., Richards K. H. *Tetrahedron Lett.*, 1985, **26**, 2245
 11. Patel T. P., Chauncey T. A., Millican C. C., Bose C. C., Eaton M. A. *Nuc. Acids Res.*, 1984, **12**, 6553
 12. Sung W. L. *J. Org. Chem.*, 1982, **47**, 3623
 13. Sung W. L., Narang S. A. *Can. J. Chem.*, 1982, **60**, 111
 14. Ohtsuka E., Yamane A., Ikehawa M. *Nucl. Acids Res.*, 1983, **11**, 1325
 15. Reese C. B., Skone P. A. *J. Chem. Soc.*, 1984, **1**, 1263
 16. Reese C. B., Ubasawa A. *Tetrahedron Lett.*, 1980, **21**, 2265
 17. Daskalov H. P., Sekine N., Hata T. *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1981, **54**, 3076.
 18. Pon R. T., Damha M. J., Ogilvil K. K. *Nuc. Acids Res.*, 1985, **13**, 6447
 19. Gaffney B. L., Jones K. A. *Tetrahedron Lett.*, 1982, **23**, 2253
 20. Gaffney B. L., Jones K. A. *Tetrahedron Lett.* 1982, **23**, 2257
 21. Watkins B. E., Kiely J. S., Rapport H. *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, **104**, 5702
 22. Trichtinger T., Charubala R., Pflleiderer W. *Tetrahedron Lett.*, 1983, **24**, 711
 23. Himmelsbach B. S., Shulz T., Trichtinger R., Charubala R., Pflleiderer W. *Tetrahedron*, 1984, **40**, 59
 24. Gaffney B. L. *Tetrahedron*, 1984, **40**, 3393
 25. Shulz B. S., Pflleiderer W. *Tetrahedron Lett.*, 1983, **24**, 3587
 26. Kuzmich S., Marky L. A., Jones R. A. *Nucl. Acids Res.*, 1982, **10**, 6265
 27. Sekine M., Matsuzaki J., Satoh M., Hata T. *J. Org. Chem.*, 1982, **47**, 5771
 28. Sekine M., Matsuzaki J., Hata T. *Tetrahedron Lett.* 1982, **23**, 5287
 29. Kamimura T., Tsuchiya M., Koura K., Sekine M., Hata T. *Tetrahedron Lett.*, 1983, **24**, 2775
 30. Махам А. А. *J. Org. Chem.*, 1980, **45**, 3514
 31. Huben veil 7/1, 157
 32. Буткус В. В., Каюшин А. Л., Берлин Ю. А., Колосов М. Н., Смирнов Н. В., *Биоорган. химия*, 1983, **9**, 1518
 33. Берлин Ю. А., Тактакишвили М. О., Колосов М. Н., Заалишвили М. М. *Биоорган. химия*, 1981, **7**, 710
 34. Sanger F. *Virus Research* (Fox C. F., Robinson W. S. eds) New-York—London: Acad. Press, 1973, 573
 35. Jay E., Vambara R., Padmanabhan R., Wu R. *Nucl. Acids Res.*, 1974, **1**, 331
 36. Stawinski J., Hozumi T., Narang S. A., Bahl C. P., Wu R. *Nucl. Acids Res.*, 1977, **4**, 353

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.121

В. Ю. МИНДИН, А. Ш. АВАЛИАНИ, Л. Г. КАПАНАДЗЕ

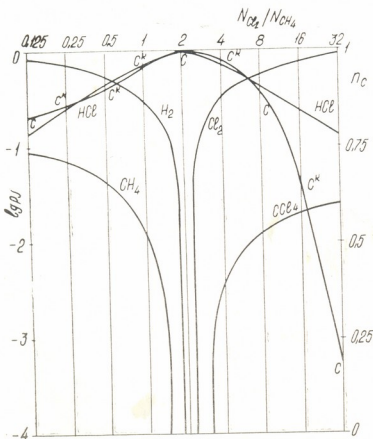
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМЫ МЕТАН—ХЛОР

В [1—4] был проведен анализ системы метан—хлор при различных соотношениях хлор:метан, разных температурах и общем давлении газовой фазы в 101 кПа. При этом наиболее детальный анализ был проведен для случая 600 К.

Учитывая, что для случая утилизации анодного хлора рабочие области температур электролиза лежат, как правило, существенно выше, нами проведен расчет равновесий в системе метан—хлор для 800 К и 1000 К при давлениях $P=10,1; 101$ кПа; 1,01 МПа.

Расчет проводился в приближении смеси идеальных газов, т. е. энергия Гиббса системы определялась выражением:

$$G = \sum_{j=1}^n x_j \left(G_j^\circ + RT \ln P \frac{x_j}{x_j^\circ} \right) + x_k G_c^\circ, \quad (1)$$



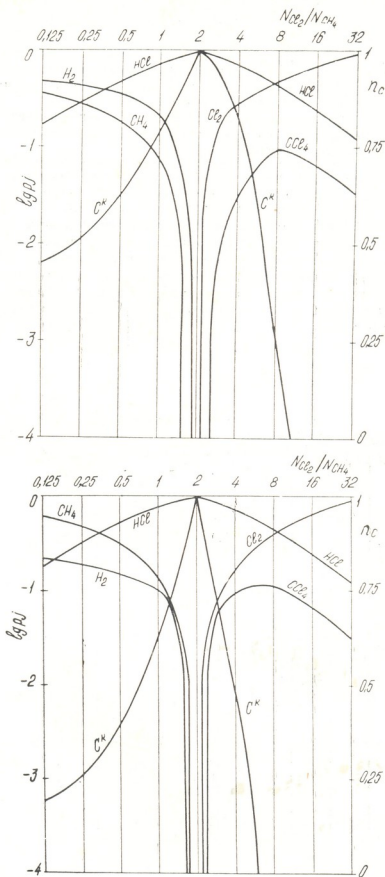


Рис. 1. Зависимость парциального давления газообразных компонентов ($lg P_i$) и количества конденсированного углерода от соотношения хлор : метан (n_c , моль) а) $P = 10,1$ кПа; б) $P = 101$ кПа; в) $P = 1,01$ МПа.

где n — общее число газообразных компонентов;

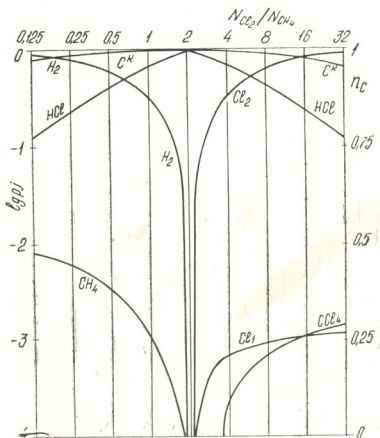
x_j — число молей j -го газообразного компонента;

G_j — энергия Гиббса одного моля j -го компонента в стандартном состоянии при температуре T , К;

P — безразмерная величина, определялась как отношение давления в данных условиях к давлению, принятому за стандартное (101 кПа);

$\bar{x}_j = \sum_{j=1}^n x_j$ — общее число молей газообразных компонентов в системе;
 x_k — число молей углерода в конденсированном состоянии; G_c° — энергия Гиббса одного моля углерода в стандартном состоянии при температуре T , К.

В расчете были использованы термодинамические данные по [5], так как именно эти данные использовались нами в предыдущих работах; кроме того, контрольные расчеты с использованием новейших данных [5, изд. 3] показали незначительное отклонение в равновесных составах, т. к. для компонентов, вошедших в равновесный состав со сравнительно высокими концентрациями, отличие в термодинамических данных невелико.



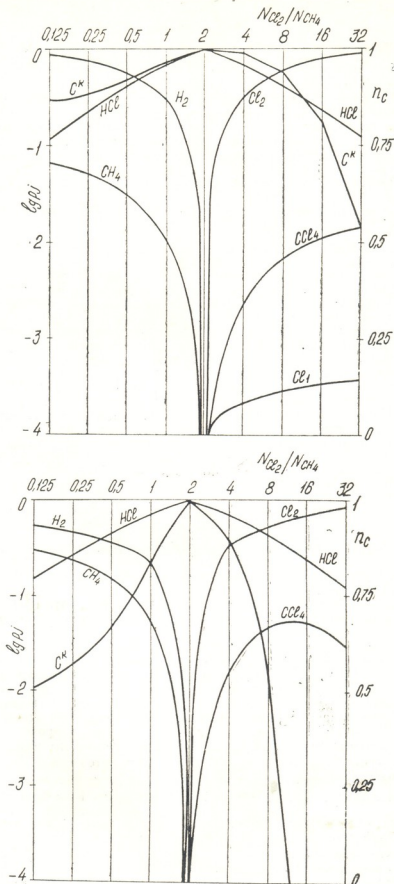


Рис. 2. Зависимость парциального давления газообразных компонентов ($\lg P_j$) и количества конденсированного углерода (n_c , моль) при 800 К и 1000 К от соотношения хлор:метан: а) $P=10,1$ кПа; б) $P=101$ кПа; в) $P=1,01$ МПа.



Общее число газообразных компонентов — 26 ($H_2, HCl, C_1, C_2, C_3, CH, CH_2, CH_4, CCl, CCl_2, CCl_3, CCl_4, CH_2Cl_2, CHCl_3, C_2H_2, C_2H_4, C_2H_3Cl, C_2H_2Cl_2, C_2HCl_3, C_2H, C_2H_2, C_2H_4$).

Все расчеты равновесных составов проведены на ЭВМ «М-222». В процессе расчета фиксировалось количество метана в системе, а количество молей хлора менялось в пределах от 0,125 до 32 молей на 1 моль метана. Из-за широкого диапазона изменения содержания хлора количество хлора при проведении расчета менялось в геометрической прогрессии.

Полученные результаты представлены на рис. 1—2 для газообразных компонентов в координатах $\frac{N_{Cl_2}}{N_{CH_4}} \div \lg P_j$ для пределов изменения $-4 \leq \lg P_j \leq 0$, для углерода $\frac{N_{Cl_2}}{N_{CH_4}} = p_c$.

Анализ результатов приводит к следующим очевидным заключениям:

Понижение давления способствует выделению углерода в конденсированном состоянии как при 800 К, так и при 1000 К, причем влияние давления сказывается как на количестве углерода при фиксированном отношении N_{Cl_2}/N_{CH_4} , так и на «границном» значении этого отношения, при котором весь углерод в системе связывается в газообразные продукты. Так, при 0,1 ат и 800 К выделение углерода имеет место и при отношении хлор-метан, равном 32, а при 10 ат уже при отношении 8, выделение углерода не отмечается.

Практически независимо от температуры и давления максимум выделения углерода отмечается для отношения 2, что отвечает протеканию в системе в качестве основной реакции:



При 800 К и 1000 К основные газообразные вещества это: H_2, HCl, CH_4 в случае дефицита хлора, т. е. при $\frac{N_{Cl_2}}{N_{CH_4}} < 2$, и Cl_2, HCl, CCl_4 при $\frac{N_{Cl_2}}{N_{CH_4}} > 2$. При $\frac{N_{Cl_2}}{N_{CH_4}} = 2$ отмечается резкое уменьшение содержания в газообразной фазе всех вышеуказанных компонентов, кроме хлористого водорода.

Содержание CCl_4 существенно больше при 800 К, чем при 1000 К, причем максимум парциального давления CCl_4 растет с увеличением общего давления газовой фазы.

Оценивая полученные результаты с точки зрения возможности получения остальных хлорпроизводных метана, следует отметить, что протекание процесса хлорирования в условиях, обеспечивающих установление истинного равновесия, приводит, как это видно из вышеизложенного, к крайне низким концентрациям этих компонентов.

Существенного (на несколько порядков) повышения выхода некоторых из этих веществ можно добиться при проведении процесса в условиях заторможенности образования конденсированного углерода.

Так, при 800 К, $N_{Cl_2}/N_{CH_4} = 0,125$ и $P = 1$ ат заторможенность в образовании конденсированного углерода приводит к возрастанию парциального давления C_2H_2 с $10^{-12,06}$ до $10^{-3,36}$, а C_2H_3Cl с $10^{-13,22}$ до $10^{-4,4}$.

Грузинский политехнический институт
им. В. И. Ленина,

Институт неорганической
химии и электрохимии
АН ГССР

Поступило 11.06.1985

მეთან-ქლორის სისტემის თერმოდინამიკური ანალიზი

რეზიუმე

აირადი ფაზის პარციალური წნევის საერთო წნევისაგან დამოკიდებულების განსაზღვრის მიზნით, ჩატარებულია მეთან-ქლორის სისტემის თერმოდინამიკური ანალიზი ეგმ „M-222“-ზე 26 აირადი კომპონენტისათვის $P=0.1; 1; 10$ ატმ წნევასა და $800\text{ K}, 1000\text{ K}$ ტემპერატურაზე.

ქლორის რაოდენობა იცვლებოდა $0,125$ -დან 32 მოლამდე 1 მოლ მეთანზე. დადგენილია, რომ ყველა შემთხვევაში, როდესაც ფარდობა $N_{Cl_2} : N_{CH_4} = 2$ მიმდინარეობს რეაქცია: $CH_4 + 2Cl_2 \rightarrow 4HCl + C$.

ქლორის უფრო დაბალი შემცველობისას წონასწორული სისტემა შესამჩნევი რაოდენობით შეიცავს HCl, H_2 და CH_4 -ს, ქლორის სიჭარბის შემთხვევაში კი — Cl_2, HCl, CCl_4 -ს.

CCl_4 -ის გამოსავალი ზსხიათდება მაქსიმუმით, რომელიც იზრდება წნევის გადიდებით და ტემპერატურის შემცირებით.

V. Yu. MINDIN, A. Sh. AVALIANI, L. G. KAPANADZE

THERMODYNAMIC ANALYSIS OF THE METHANE—CHLORINE SYSTEM

Summary

Thermodynamic analysis of the methane—chlorine system has been carried out on „M—222“ computer in order to estimate the dependence of partial pressure of 26 gaseous components on total pressure of the gas phase at $P=10,1, 101\text{ kPa}, 1,01\text{ MPa}$ at 800 K and 1000 K with chlorine to methane (mole/mole) ratio from 0.125 to 32 .

It has been established that in all cases with $N_{Cl_2} / N_{CH_4} = 2$ in the system, whose yield is close to the ultimate one, the following reaction takes place: $CH_4 + 2Cl_2 = 4HCl + C$. If $N_{Cl_2} / N_{CH_4} < 2$, the equilibrium system contains notable quantities of HCl, H_2 and CH_4 , while if $N_{Cl_2} / N_{CH_4} > 2$, it contains Cl_2, HCl , and CCl_4 . The yield of CCl_4 is characterized by maximum increase with pressure and decrease with temperature.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Авалиანი А. Ш., Миндин В. Ю. Тезисы докл. II Всес. научн. конф., Баку, 1978, 64.
2. Авалиანი А. Ш., Миндин В. Ю., Циклаური Ц. Г., Харашвили Р. Л. Тез. докл. Всес. VII конф. по физ. химии ионных расплавов и твердых электролитов, Свердловск, 1979, 172.
3. Миндин В. Ю., Авалиანი А. Ш., Циклаური Ц. Г. Изв. АН ГССР, серия химич., 1979, т. 5, № 4, 363.
4. Миндин В. Ю., Авалиანი А. Ш. Изв. АН ГССР, серия химич., 1981, т. 7, № 4, 366.
5. Гурвич Л. В., Хачкурузов Г. А. Термодинамические свойства индивидуальных веществ, М.: изд. АН СССР, 1962.

Л. Я. УРИДИЯ, Р. М. ДОНИНА, О. М. МДИВНИШВИЛИ

**СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ КИСЛОТНЫХ ЦЕНТРОВ
 ПРИРОДНЫХ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ СОРБЕНТОВ
 РАЗЛИЧНОГО МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА МЕТОДОМ
 ТЕРМОДЕРСОБЩИИ АММИАКА**

Из многочисленных методов определения концентрации и силы кислотных центров на поверхности твердых тел широкое распространение получил метод хемосорбции из газовой фазы сильных оснований [1, 2], имеющий ряд существенных преимуществ [3, 4]. К недостаткам метода следует отнести определение протонных (B^-) и апротонных (L^-) центров без их разграничения [5].

Цель настоящей работы — изучение поверхностной кислотности природных сорбентов различного минерального состава — глин, це-

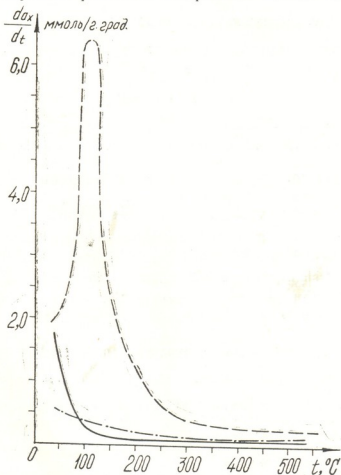


Рис. 1. Сравнительная характеристика кислотных свойств природных образцов бентонита, клиноптилолита и диатомита ————— бентонит природный, - - - - клиноптилолит природный, - · - · диатомит природный

Таблица 1

Результаты химического анализа природных и модифицированных образцов и величины соотношения SiO_2/Al_2O_3

Наименование проб	С о д е р ж а н и е, %												SiO_2/Al_2O_3	
	влага	п. п. п.	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	P_2O_5	MnO	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O		K_2O
Бентонит природный	10,10	6,90	54,10	17,00	2,54	0,30	0,13	0,14	0,32	4,10	2,10	1,20	0,70	5,4
Клиновшлоит природный	3,36	10,26	62,40	13,05	1,83	0,23	0,16	0,03	0,37	2,85	0,87	2,70	1,30	8,1
Диатомит природный	7,22	2,90	85,40	2,40	0,05	0,10	<0,05	н. о.	0,13	0,50	0,20	0,16	0,20	60,5
Бентонит + H_2SO_4	9,26	5,98	70,40	9,00	1,38	0,20	0,05	0,03	0,26	0,60	1,80	0,32	0,44	13,3
Клиновшлоит + HCl	4,30	9,86	67,30	9,73	0,57	0,21	0,12	0,06	0,34	1,26	0,80	0,97	1,04	11,8
Клиновшлоит + NH_4Cl	5,32	9,60	66,50	13,60	2,16	0,07	0,15	0,03	0,44	0,38	0,58	0,30	0,40	8,3
Диатомит + HCl	6,30	2,50	88,00	1,70	0,47	0,07	<0,05	н. о.	0,10	0,20	0,10	0,08	0,10	88,0



олита, диатомита — и их модифицированных форм методом термической сорбции аммиака.

Объектами исследования служили образцы бентонита Асканского месторождения, клиноптилолита месторождения Хекордзула и диатомита Кисатибского месторождения. Для получения их модифицированных форм проводили обработку исследуемых образцов кислотами, а клиноптилолита также хлористым аммонием, при температуре 95—100°; после обработки пробы отмывались водой и высушивались, а аммонийная форма клиноптилолита прокаливалась при 400° в течение 3 часов.

Результаты химического анализа природных и модифицированных образцов и величины соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ приведены в таблице 1.

Схема установки аналогична [2], методика эксперимента соответствует [6]. Фракция пробы 0,25—0,50 мм прокаливалась на воздухе при 550° в течение 6 часов, затем навеска 0,05 г помещалась в реактор, где прокаливалась в токе гелия при той же температуре 2 часа, температура снижалась до комнатной в токе гелия; насыщение сухим аммиаком проводили 40 мин, затем удаляли обратимо адсорбированный аммиак потоком гелия до тех пор, пока детектор по теплопроводности с подключенным к нему потенциометром не переставал фиксировать пик выделяющегося аммиака в течение 2 часов (предел чувствительности 1 мкмоль). После этого температуру поднимали до 100° и далее через каждые 100° собирали десорбирующийся аммиак до полного прекращения его выделения при данной температуре. Исследование десорбции аммиака проводили в температурном интервале 20—550°С.

На рис. 1 дана сравнительная характеристика кислотных свойств природных образцов. Как видно из графика, по общему количеству кислотных центров изученные образцы можно расположить в следующий ряд: клиноптилолит > бентонит > диатомит. Согласно принятой нами условной классификации, центры, десорбирующие аммиак до 150°, мы относим к слабым, в интервале 150—300° — к средним, а в интервале 300—550° — к сильным. Во всех минералогических типах природных образцов преобладают кислотные центры слабой силы. Концентрация средне- и сильнокислотных центров в бентоните и диатомите незначительна, а в клиноптилолите концентрация центров средней силы намного превышает их количество в бентоните и диатомите.

Таблица 2

Распределение кислотных центров по силе (мкмоль/г) в природных и модифицированных образцах

Наименование образцов	Интервалы температур, $t_{\text{дес.}}$, °С			
	20—150°	150—300°	300—550°	20—550°
Бентонит природный	93	14	13	120
Бентонит + H_2SO_4	110	58	24	19
Клиноптилолит природный	450	163	67	680
Клиноптилолит + HCl	30	370	555	955
Клиноптилолит + NH_4Cl	285	710	170	1165
Диатомит природный	46	27	22	95
Диатомит + HCl	60	8	7	75

В таблице 2 представлено распределение кислотных центров по силе в природных и модифицированных образцах. Из всех изученных сорбентов различного минерального состава наиболее высоким общим количеством кислотных центров характеризуются природный и моди-

фицированные образцы клиноптилолита. Общее количество кислотных центров в Н-клиноптилолите возрастает. Это изменение в клиноптилолите, обработанном кислотой, происходит в основном за счет сильно- и среднекислотных центров. В Н-клиноптилолите, полученном прокаливанием аммонийной формы, резко возрастает концентрация среднекислотных центров, в меньшей степени — сильнокислотных центров.

Увеличение общего количества кислотных центров в Н-бентоните происходит в основном за счет изменения концентрации центров средней силы.

В модифицированном диатомите наблюдается незначительное изменение спектра кислотных центров и некоторое уменьшение их общего количества.

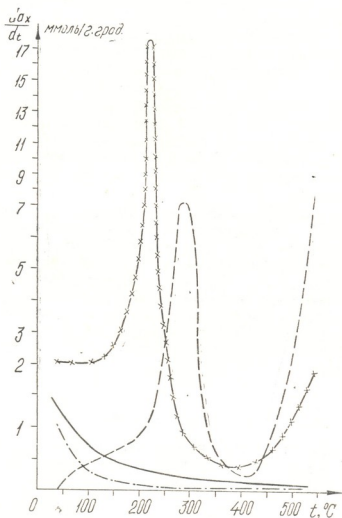


Рис. 2. Сравнительная характеристика кислотных свойств модифицированных образцов бентонита, клиноптилолита, диатомита. — бентонит + H_2SO_4 , — — — — клиноптилолит + HCl , —x—x—x—x— клиноптилолит + NH_4Cl , — · — · — · — диатомит + HCl

Сравнивая спектры кислотных центров модифицированных образцов различного минерального состава (рис. 2), можно заключить, что в клиноптилолите, в отличие от диатомита и бентонита, меняется ха-

The acid treatment results in an increase of the total amount of acid sites in bentonite and clinoptilolite, whereas in diatomite their spectrum changes only insignificantly.

Unlike bentonite and diatomite, clinoptilolite shows an abrupt increase in strong acid sites induced by acid treatment and in moderate acid sites induced by ammonium chloride treatment.

ՀՈՑՈՑՆԵՐԻՆԵՐ — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Eberly P. E. J. Phys. Chem., 1961, 65, 1261.
2. Misono M., Saito Y., Joneda Y. Proc. 3-d Intern. Congress on Catalysis, 1964, Amsterdam, 1, 1965, p. 408.
3. Venesi H. A. J. Phys. Chem., 1957, 61, 970.
4. Левчук В. С., Буянова Н. Е., Изв. АН СССР, сер. химич., 1972, 1, 27.
5. Ющенко В. В., Иманов Ф. М., Зульфугаров З. Г., Топчиева К. В., Вестник Моск. ун-та, сер. 2. Химия, 1979, 20, № 2, 127.
6. Ющенко В. В., Топчиева К. В., Мегедь Н. Ф., Лимова Т. В. Ж. физ. химии, 1981, 55, № 3, 742.

УДК 541.124.13

М. И. ГОЗАЛИШВИЛИ, Р. Г. КОБАЛАДЗЕ, З. Г. ДЗОЦЕНИДZE,
Д. И. ПЕТВИАШВИЛИ

РЕКОМБИНАЦИЯ АТОМОВ КИСЛОРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ

В настоящей работе приведены результаты исследования методом электронно-парамагнитного резонанса (ЭПР) гетерогенной рекомбинации атомов кислорода на поверхности следующих солей:

$Al_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 24H_2O$ (I); $Cr_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 24H_2O$ (II); $NiSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ (III); $NaNH_4HPO_4 \cdot 4H_2O$ (IV) и K_2HPO_4 (V).

По теоретическим соображениям эти соли должны оказаться эффективными в качестве основных компонентов огнетушащих порошковых составов (ОПС). Об огнетушащей способности неорганических

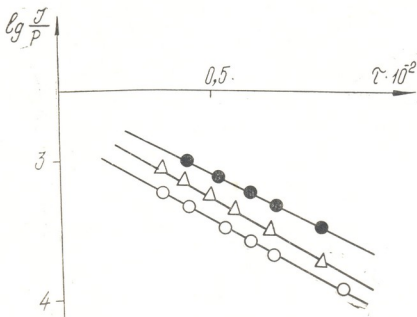


Рис. 1. Зависимость интенсивности сигнала ЭПР от времени реакции при разных объемных скоростях газовой струи.

солей обычно судят по коэффициентам гетерогенной рекомбинации γ [1]. Данных же по рекомбинации атомов кислорода на поверхности вышеуказанных солей в доступной литературе нет.

Методика эксперимента и экспериментальная установка описаны в [2].

Условия опыта: давление в реакционной зоне $P=65-500$ Па, температура $T=300-440$ К; объемная скорость струи газовой смеси (1% $O_2+99\%$ He по объему) $W=0,16 \cdot 10^{-6}-3,3 \cdot 10^{-6}$ м³/с.

На основе экспериментальных данных рассчитаны кинетические параметры процесса гетерогенной рекомбинации: а) k — константа скорости рекомбинации — из зависимости $\lg I/P$ от τ : $k = \lg I/P \cdot 2,303 \cdot \tau^{-1}$, где I — интенсивность сигнала ЭПР в метрах, а τ — время реакции в секундах; б) γ — коэффициент гетерогенной рекомбинации — по формуле $\gamma = k \cdot d \cdot v^{-1}$, где d — диаметр реакционной трубки (м), v — скорость теплового движения атомов кислорода (м/с); стандартное отклонение в величине γ вычислено по формуле $\Delta\gamma = [\Sigma(\gamma_i - \bar{\gamma})^2 (N - 1)^{-1}]^{1/2}$, где N — число

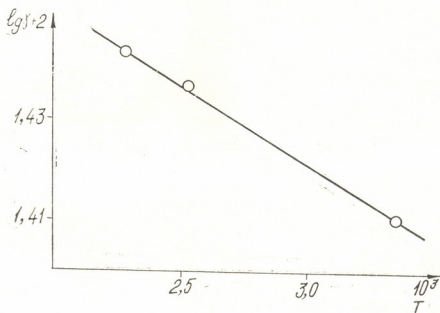


Рис. 2. Аррениусовская зависимость коэффициента гетерогенной рекомбинации от температуры.

измерений; в) E — энергия активации, вычисленная с использованием метода наименьших квадратов; γ^0 — предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса.

Таблица 1

Кинетические параметры процесса гетерогенной рекомбинации атомов кислорода

Соль	T, K	k, c^{-1}	$\gamma \times 10^2$	$\pm \Delta\gamma$	γ^0	$E, кДж/моль$
I	290	286,6	0,254	0,021	0,328	0,612
	398	360,7	0,273	0,006		
	439	384,0	0,277	0,022		
II	296	530,0	0,466	0	1,535	2,925
	324	636,5	0,534	0		
	352	680,5	0,547	0		
III	294	337,0	0,297	0,056		
IV	293	428,0	0,380	0		
V	293	685,0	0,605	0,008		

Результаты эксперимента: а) на рис. 1 приведена зависимость $\lg I/P$ от τ , из которой рассчитана константа скорости рекомбинации атомов кислорода (k) на поверхности $Al_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 24H_2O$. Таким же образом рассчитаны k и для других солей (таблица 1). б) на рис. 2 приведена зависимость $\lg \gamma$ от $1/T$ для процесса рекомбинации атомов кислорода на поверхности $Al_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 24H_2O$. Полные данные по обработке результатов приведены в таблице 1.

Четкая прямолинейная зависимость между $\lg I/P$ и τ (рис. 1) подтверждает, что гетерогенная рекомбинация атомов кислорода протекает по кинетическому закону первого порядка; такая зависимость наблюдается во всех сериях опытов. Величины коэффициентов характерны для протекания процесса рекомбинации в области, близкой к диффузионной. Значения энергии активации E являются характерными для элементарных гетерогенных процессов, протекающих с участием свободных атомов из газовой фазы.

Исходя из величин рекомбинации, можно рекомендовать исследованные соли в качестве эффективных ингибиторов газофазных процессов горения.

Тбилисский государственный университет

Поступило 15.09.1985

მ. გოზალიშვილი, რ. კობალაძე, ზ. ძოცენიძე, დ. ფეტვიანი

ჟანგბადის ატომების რეკომბინაცია არაორგანულ მარილების ზედაპირზე

რეზიუმე

ელექტრონულ-პარამაგნიტური რეზონანსის მეთოდით გამოკვლეულია ჟანგბადის ატომების რეკომბინაცია შემდეგი მარილების ზედაპირზე: $Al_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 24H_2O$; $Cr_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 24H_2O$; $NiSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$; $NaNH_4PO_4 \cdot 4H_2O$; K_2HPO_4 .

რეკომბინაციის კოეფიციენტების რიცხობრივი სიდიდეები ცხადყოფს, რომ ეს მარილები გამოდგება წვის პროცესების ეფექტურ პეტეროგენულ ინჰიბიტორებად.

M. I. GOZALISHVILI, R. G. KOBALADZE, Z. G. DZOTSENIDZE,
D. I. PETVIASHVILI

OXYGEN ATOMS RECOMBINATION ON SURFACES OF
INORGANIC SALTS

Summary

Using the EPR method, the recombination of oxygen atoms on the surface of the following salts has been studied: $Al_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 24H_2O$; $Cr_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 24H_2O$; $NiSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$; $NaNH_4PO_4 \cdot 4H_2O$; K_2HPO_4 . The heterogenous recombination coefficients (γ) are determined. The γ values suggest that the above mentioned salts can be used as components of powder-type fire-extinguishing agents.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Петвиашвили Д. И., Мусеридзе М. Д., Дзоцендзе З. Г., Баратов А. Н. Тезисы докладов V Всесоюзной научно-практической конференции, М.: ВНИИПО, 1977, с. 13—16.
2. Азатян В. В., Баратов А. Н., Вогман Л. П., Гозалишвили М. И., Дзоцендзе З. Г., Мусеридзе М. Д., Петвиашвили Д. И. Материалы III Всесоюзной научно-практической конференции, М.: ВНИИПО, 1973, ч. 2, с. 204—212.

ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 678 742—136,23; 678.043

Р. Ш. КАКАБАДЗЕ, Л. М. ХАНАНАШВИЛИ, М. А. ОТОПКОВА,
Р. А. ГОРЕЛИК, И. А. ТУТОРСКИЙ

СВОЙСТВА РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ И ВУЛКАНИЗАТОВ, НАПОЛНЕННЫХ КОМБИНАЦИЯМИ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА С ГУМБРИНОМ

Одним из наиболее распространенных способов направленного регулирования технологических свойств резиновых смесей и технических свойств вулканизатов является использование в их рецептуре комбинаций различных наполнителей [1]. Особенно широкое применение в производстве резиновых изделий получили рецептуры резиновых смесей, разработанные с использованием комбинаций технического углерода с минеральными наполнителями [2, 3]. Однако однозначные научно-обоснованные рекомендации по использованию подобных комбинаций в рецептуре резиновых смесей различного назначения в настоящее время отсутствуют. Поэтому исследование комбинаций различных наполнителей (техуглерод+минеральный наполнитель), изучение механизма их совместного действия представляют существенный научный и практический интерес для технологии резины.

В настоящей работе изучены свойства резиновых смесей и вулканизатов на основе бутадиен-нитрильного каучука СКН-40, наполненных комбинациями технического углерода марки ДГ-100 с гумбрином.

Гумбрин (бентонитовая глина Гумбрского месторождения, ГССР) относится к природным алюмосиликатам состава (%) [4]: SiO_2 —61,5; Al_2O_3 —15,2; H_2O —9,3; CaO —3,8; MgO —3,1; Fe_2O_3 —3,7; FeO —0,4; $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ —1, характеризуется высоким содержанием функциональных групп, активных центров и удельной адсорбционной поверхности [5], а также большей маслосемкостью, чем другие минеральные наполнители, например, мел [6].

В таблице 1 представлены сравнительные физико-механические показатели резиновых смесей и вулканизатов на основе СКН-40, содержащих различные соотношения технического углерода и гумбрина. Как видно из результатов, приведенных в таблице 1, частичная замена техуглерода марки ДГ-100 на гумбрин приводит к монотонному снижению эффективной вязкости резиновых смесей и их эластического восстановления. Одновременно наблюдается постепенное, по мере возрастания содержания гумбрина, уменьшение значений большинства физико-механических показателей вулканизатов при заметном улучшении термической стойкости резины.

Следует отметить, что снижение прочностных показателей во всех случаях получает ярко выраженный характер лишь в том случае, когда содержание гумбрина в рецепте превышает 20 масс. ч. Таким образом, частичная замена техуглерода на гумбрин (до ~30%) не приводит практически к заметному ухудшению свойств резины.

Данные по физико-механическим показателям коррелируют с показателями, характеризующими развитие углеродных структур. Резкое уменьшение степени развития углеродной структуры в резиновых смесях, содержащих комбинации технического углерода марки ДГ-100

Наименование показателей	Содержание наполнителей на 100 масс. ч. каучука, масс. ч.				
	ДГ-100—45,0 Гумбр.—0	ДГ-100—35,0 Гумбр.—10,0	ДГ-100—25,0 Гумбр.—20,0	ДГ-100—15,0 Гумбр.—30,0	ДГ-100—5,0 Гумбр.—40,0
Вязкость по Муни В1+4—100°C., усл. ед.	110	107	107	95	83
Время подвулканизации (τ_3) при 135°C, мин	11,50	11,00	10,40	9,70	9,00
Жесткость по Дефо, Н	29,50	27,50	23,00	17,50	13,50
Эластическое восстановление, мм	3,00	3,10	3,00	2,80	1,90
Условная прочность при растяжении, МПа	30,30	31,60	28,80	19,90	13,60
Относительное удлинение, %	454	555	602	630	700
Остаточное удлинение, %	16	16	18	20	24
Сопротивление раздиру, кН/м	57	54	46	32	24
Твердость по ТИР, усл. ед.	73	72	66	63	60
Кoeff. термического старения (100°×48 ч)					
по прочности при растяжении	0,78	0,82	0,91	0,98	1,20
по относительному удлинению	0,65	0,71	0,75	0,78	0,86

и гумбрина, наблюдающееся при замене более 30—35% техуглерода на гумбрин, приводит к уменьшению поверхности контакта каучука с наполнителем, понижению эффекта взаимодействия между каучуком и углеродным наполнителем и, в итоге, к снижению вязкости (рис. 1).

Полученные результаты позволяют предположить, что благодаря своей слоистой и пористой структуре, гумбрин способствует лучшему диспергированию технического углерода в эластомерной матрице. На это указывает сохранение показателя удельного объемного электросопротивления и содержания углерод-каучукового геля на одном уровне при уменьшении содержания технического углерода в резиновой смеси на 30—35%.

Следует отметить, что аналогичный эффект сохранения прочностных характеристик резин при частичной замене активного наполнителя на малоактивный наблюдается и в случае применения мела [2], отходов шлакозольных продуктов [7, 8] и др. в качестве последнего. Вероятно, это можно объяснить тем, что при равном объемном содержании наполнителя введение минерального наполнителя, энергия взаимодействия которого с частицами технического углерода меньше, чем энергия взаимодействия частиц технического углерода между собой, приводит как бы к разбавлению активного усилителя неактивным, и, как следствие, к более равномерному распределению первого в объеме системы каучук—наполнитель. Это в свою очередь обуславливает сохранность исходного комплекса прочностных свойств резин, поскольку усиливающая способность тонкодисперсных наполнителей, как известно [9], не может быть полностью реализована до тех пор, пока не будет достигнуто их равномерное распределение в полимерной среде.



Физико-механические показатели резиновых смесей и вулканизатов на основе каучука СКН-40 в зависимости от соотношения технического углерода ДГ-100 и гумбрина (вулканизация 60 мин при 143°)

Наименование показателей	Содержание наполнителей на 100 масс. ч. каучука, масс. ч.			
	ДГ-100—45,0 Гумбр.—10,0	ДГ-100—45,0 Гумбр.—10,0	ДГ-100—45,0 Гумбр.—20,0	ДГ-100—45,0 Гумбр.—30,0
Вязкость по Муни Б1+4—100°С, усл. ед.	110	114	119	150
Время до начала подвулканизации (τ_5) при 135°С, мин	11,50	13,20	13,20	14,60
Жесткость по Дефо, Н	29,50	28,50	26,50	37,50
Эластическое восстановление, мм	3,00	2,95	2,90	2,75
Условная прочность при растяжении, МПа	30,30	31,90	27,00	20,80
Относительное удлинение, %	454	550	580	580
Остаточное удлинение, %	16	24	24	25
Сопротивление раздиру, кН/м	57	67	75	84
Твердость по ТИР, усл. ед.	73	73	73	74
Кoeffиц. термического старения (100°×48 ч) по прочности при растяжении	0,78	0,86	0,95	1,10
по относительному удлинению	0,65	0,68	0,75	0,78

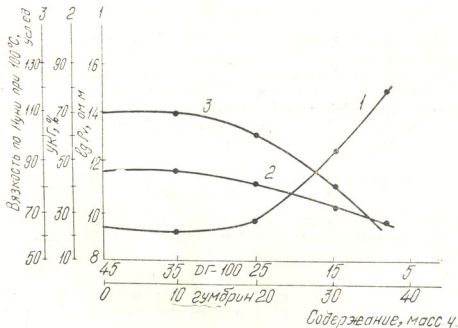


Рис. 1. Изменение свойств резиновых смесей и вулканизатов на основе каучука СКН-40 в зависимости от соотношения техуглерода марки ДГ-100 и гумбрина: 1. удельное объемное электросопротивление; 2. содержание УКГ; 3. вязкость по Муни при 100°



При исследовании свойств резин на основе каучука СКН-40 с оптимальным содержанием технического углерода марки ДГР-100 (45 масс. ч.) и дополнительно введенным количеством гумбрин (0—45 масс. ч.) установлено (табл. 2), что основные физико-механические показатели резин сохраняются при дополнительном введении бентонитового наполнителя до 20 масс. ч. При дальнейшем увеличении содержания гумбрин физико-механические свойства резин резко ухудшаются. Это объясняется тем, что за счет уменьшения содержания каучука в смеси существенно возрастает эффективная концентрация наполнителя. При этом в результате уплотнения углеродной структуры затрудняется перемещение дисперсных частиц технического углерода и развитие пространственных углеродполимерных структур.

Таким образом, применение минерального наполнителя-гумбрин в комбинации с техническим углеродом позволяет направленно воздействовать на структуру и свойства резин. Следует отметить, что гумбрин оказывает положительное влияние на свойства резиновых смесей и вулканизатов не только при частичной замене техуглерода, но и при дополнительном его введении. Это дает возможность увеличить степень наполнения резин при одновременном сохранении комплекса их технологических и технических свойств.

Тбилисский государственный университет
МПО «Каучук»

Поступило 24.05.1985

რ. კაკაბაძე, ლ. ხანანაშვილი, მ. ოტოპკოვა, რ. გორელიკი, ი. ტუტორსკი

**ბენტიტის ნაწილობრივ და გუმბრინის კომბინაციებით შევსებული
რეზინის ნარევისა და ვულკანიზატის თვისებები**

რეზიუმე

შესწავლილია ბენტონიტური თიხის — გუმბრინის როგორც შემავსებლის გამოყენების შესაძლებლობა და პირობები ტექნიკურ ნახშირბადთან ერთად. ნაჩვენებია, რომ გუმბრინი დადებით გავლენას ახდენს ბუთადიენ-ნიტრილის კაუჩუკის (სკნ—40) ბაზაზე მიღებული რეზინის ნარევისა და მათგან მიღებული ფულკანიზატის თვისებებზე არა მარტო ტექნიკური ნახშირბადის ნაწილობრივი შევსების დროს, არამედ მისი დამატებისას ნარევის, რაც შესაძლებლობას იძლევა გავუმჯობესოთ რეზინის შევსების ხარისხი.

R. Sh. KAKABADZE, L. M. KHANANASHVILI, M. A. OTOPKOVA,
R. A. GORELIK, I. A. TUTORSKY

**PROPERTIES OF RUBBER MIXTURES AND VULCANIZATES FILLED
WITH COMBINATION OF CARBON BLACK AND GUMBRIN**

Summary

A possible application of gumbrin with carbon black as a filler of NBR rubbers has been studied. It has been shown that gumbrin has a positive effect on the properties of rubber mixtures and vulcanizates not only in the case of partial substitution of carbon black, but also in the case of additional introduction of the latter. This permits to increase the filling level of rubbers with their mechanical and technological properties unchanged.

1. Гончаров В. М. Канд. дисс. М.: НИИШП, 1980.
2. Большакова С. С., Родэ В. В., Морозов Ю. Л. Каучук и резина, 1973, № 7, с. 26—27.
3. Щука С. М. Каучук и резина, 1978, № 4, с. 55—59.
4. Какабадзе Р. Ш., Хананашвили Л. М., Тугорский И. А., Буканов А. И., Отопкива М. А., Лекишвили Н. Г. Сообщ. АН ГССР, т. 110, 1983, № 1, с. 61—64.
5. Какабадзе Р. Ш., Тугорский И. А., Бобров А. П., Отопкива М. А. Каучук и резина, 1984, № 2, с. 43—44.
6. Какабадзе Р. Ш. Каучук и резина, 1984, № 7, с. 28—29.
7. Пастор Т. И. Канд. дисс. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1978, с. 78.
8. Шипина Г. В., Пастор Т. И., Девикина Л. И., Красовский В. Н. Каучук и резина, 1982, № 8, с. 17—18.
9. Хокинс У., Инслоу Ф. В. кн.: Усиление эластомеров (под ред. Дж. Крауса). М.: Химия, 1968, 474 с.

УДК 661.872.66.022

В. Н. ГАПРИНДАШВИЛИ, Ю. И. ПУЛАРИАНИ, В. В. РУХАДZE,
Д. Ш. ГАБУНИЯ, Н. Б. ПХАКАДZE, Л. А. ЦКАЛОБАДZE

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ОСАЖДЕНИЯ СУЛЬФИДА ЦИНКА СЕРОВОДОРОДОМ ИЗ ВОДНОГО РАСТВОРА СЕРНОКИСЛОГО ЦИНКА

Сернистый цинк является белым пигментом и одним из компонентов различных люминофорных материалов и литопона. Пигментные и люминофорные свойства осажженного ZnS из раствора $ZnSO_4$ посредством H_2S зависят от множества переменных факторов процесса [1—3].

Исследование процесса осаждения сульфида цинка интересно также с точки зрения получения высокопроцентного литопона [4—6].

В настоящей работе исследованы формально-кинетические закономерности процесса осаждения сульфида цинка из водного раствора сульфата цинка сероводородом в реакторе кипящего слоя (КС).

Опыты проведены на установке (рис. 1), основным рабочим узлом которой является реактор КС с наружным обогревом. Точность

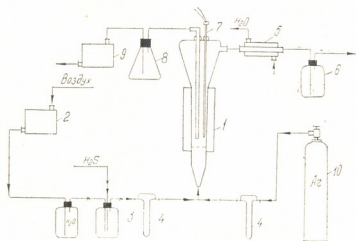


Рис. 1. Схема для изучения кинетики процесса. 1 — реактор кипящего слоя; 2 — компрессор; 3 — сосуд для H_2S ; 4 — реометр; 5 — обратный холодильник; 6 — сосуд для поглощения H_2S ; 7 — контактный термистр; 8 — пробоотборник

регулирования температуры в реакционной зоне $\pm 1^\circ$. В реактор КС подается смесь сероводорода с инертным газом. Степень превращения сульфата цинка в сульфид в заданном промежутке времени рассчитывалась путем определения количества сульфата цинка в маточном растворе.

Для установления воспроизводимости процесса проведены две серии экспериментов по три опыта в каждой. Результаты статистиче-

ской обработки данных, приведенных в табл. 1, где y — степень превращения сульфата цинка в сульфид, показали, что процесс восстановления можно описать уравнением

$$\chi^2_{\text{расч.}} < \chi^2_{\text{табл. (1.14)}}$$

Данные, приведенные на рис. 2, показали, что объемная скорость подачи газа — 1 л/мин обеспечивает аэродинамические и диффузионные условия, при которых достигаются максимальная степень и скорость превращения сульфата цинка в сульфид.

Результаты исследований по изучению влияния концентрации реагентов на кинетику процесса обработки с помощью уравнения $y = a\tau^b$ (1). Возможность такой обработки подтверждается линейной зависимостью $\ln y - \ln \tau$ (рис. 3), где y — степень превращения. Под-

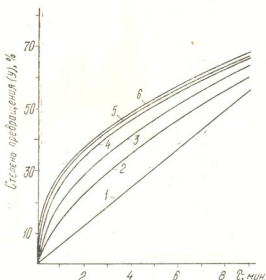


Рис. 2. Влияние объемной скорости дутья на кинетику образования ZnS . 1 — 0,1 л/мин; 2 — 0,25 л/мин; 3 — 0,5 л/мин; 4 — 0,75 л/мин; 5 — 1 л/мин; 6 — 1,2 л/мин

ставляя экспериментальные данные в уравнение $\ln y_j = \ln a + b \ln \tau_j$ (2) получаем систему n линейных уравнений, из которых методом наименьших квадратов определены параметры a и b . Производная уравнения (1) представляет собой скорость превращения во времени и имеет вид: $v = y' = a \cdot b \cdot \tau^{b-1}$ (3).

Предполагалось, что макрокинетика процесса описывается уравнением $V = K \cdot C_{ZnSO_4}^m \cdot C_{H_2S}^n$ (4), и задача заключалась в определении параметров этого уравнения.

Порядок реакции по сульфату цинка определен по результатам изменения степени превращения во времени при следующих начальных концентрациях сульфатного раствора: $1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $3,1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $4,66 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $6,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л и $9,32 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Концентрация сероводорода при этом поддерживалась постоянной и составляла $1,8 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Кинетические кривые зависимости степени превращения от концентрации H_2S , полученные после обработки экспериментальных данных методом наименьших квадратов, приведены на рис. 4. Уравнение, выражающее изменение степени превращения по времени при концентрации $ZnSO_4 = 3,1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, имеет вид:

$$y = 10,29\tau^{0,42}, \quad (5)$$



Результаты статистических вычислений для проверки воспроизводимости процесса

Время от начала опыта, мин	Степень сульфидации						Средняя арифметическая величина		Дисперсия		Сумма дисперсий	Погрешность опыта	Критерий Коэрса
	I серия			II серия			I серия	II серия	I серия	II серия			
	Y_1	Y_2	Y_3	Y_4	Y_5	Y_6	\bar{Y}	\bar{Y}	σ_p^2	σ_p^2	S^2	σ_x	$Z_{\text{max}} \frac{(\sigma_p^2)^{1/2} \max}{S}$
0,1	10,63	9,72	8,95	10,15	11,45	9,87	9,76	10,49	0,86	0,96	1,82	0,91	0,53
0,5	20,56	21,82	20,15	20,55	19,67	21,12	20,84	20,58	0,57	0,91	1,88	0,44	0,52
2	36,29	35,86	35,2	36,47	37,01	35,4	35,7	36,29	0,62	0,89	1,51	0,75	0,58
5	58,85	53,8	53,1	52,46	53,25	53,39	53,25	52,7	0,55	0,55	0,15	0,55	0,5
9	67,25	66,10	67,75	68,07	67,81	67,28	67,03	67,72	0,39	0,44	1,03	0,52	0,57
15	82,92	81,93	82,48	81,66	82,37	81,20	82,44	81,74	0,52	0,26	0,78	0,39	0,67

Таблица 2

Результаты расчетов для вычисления порядка реакции по реагентам

Концентрация (с), моль/л		Время (τ),		lnC		V		lnV	
ZnSO ₄	H ₂ S	ZnSO ₄ , с	H ₂ S, мин	lnC _{ZnSO₄}	lnC _{H₂S}	V _{ZnSO₄}	V _{H₂S}	lnV _{ZnSO₄}	lnV _{H₂S}
1,5 · 10 ⁻²	2,2 · 10 ⁻²	6,41	5,49	-4,2	-6,12	1,39	2,784	0,33	1,02
3,1 · 10 ⁻²	4,4 · 10 ⁻²	4,92	4,26	-3,47	-5,43	1,69	4,14	0,53	1,92
4,65 · 10 ⁻²	1,8 · 10 ⁻²	2,59	1,05	-3,07	-4,02	3,08	10,32	1,13	2,33
6,2 · 10 ⁻²	2,6 · 10 ⁻²	1,64	0,46	-2,78	-3,63	4,15	19,01	1,42	2,95
9,32 · 10 ⁻²	3,6 · 10 ⁻²	1,46	0,34	-2,37	-3,32	4,77	25,19	1,56	4,23

а уравнение изменения скорости в ходе реакции:

$$V = 10,29 \cdot 0,42 \tau^{0,42-1} \quad (6)$$

Из уравнения (5) определены моменты времени, соответствующие 30%-ному превращению для всех исследуемых начальных концентраций сульфата цинка.

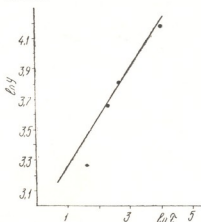


Рис. 3. Результаты обработки кинетических кривых с помощью уравнения $y = a\tau^b$

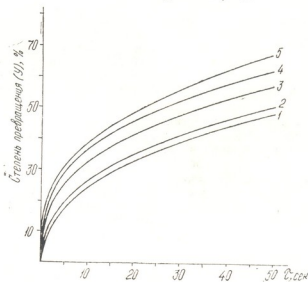


Рис. 4. Влияние концентрации сульфата цинка на кинетику образования ZnS: 1— $1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 2— $3,1 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 3— $4,66 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 4— $6,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 5— $9,32 \cdot 10^{-2}$ моль/л

Скорости, соответствующие 30%-ному превращению, вычислены с помощью уравнения (6) (табл. 2). График зависимости логарифма вычисленных таким образом скоростей от логарифма начальных концентраций является линейным. Логарифмированием выражения формальной кинетики процесса получается уравнение:

$$\ln V = \ln(K \cdot C_{H_2S}^n) + m \ln C_{ZnSO_4} \quad (7)$$

После подстановки в уравнение (7) экспериментальных значений C_{ZnSO_4} и V методом наименьших квадратов вычислен порядок реакции ($m = 0,63$).

Аналогичным образом вычислен порядок реакции по сероводороду. Эксперименты проводились при начальных концентрациях серо-

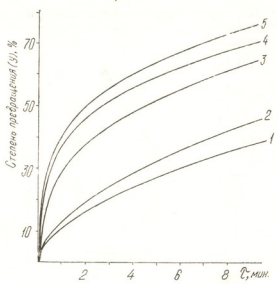


Рис. 5. Влияние концентрации сероводорода на кинетику образования ZnS 1— $1,22 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 2— $4,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 3— $1,8 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 4— $2,6 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 5— $3,6 \cdot 10^{-2}$ моль/л

водорода: $1,22 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $4,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $2,6 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $3,6 \cdot 10^{-2}$ моль/л. При этом концентрация сульфата цинка в растворе составляла 1 моль/л, а температура 333 К. Результаты обработки приведены в табл. 2 и на рис. 5. Порядок реакции по сероводороду равен $n=0,78$.

На основе проведенных кинетических исследований можно сделать вывод, что как степень, так и скорость осаждения сульфида цинка сильно зависят от концентрации реагентов, и с повышением их концентрации они могут достигнуть максимального значения. Процесс начинается с максимальной скоростью, которая монотонно уменьшается во времени. Кажущийся порядок реакции является дробным (1,36), что, по-видимому, вызвано сложностью ее механизма, которая не учитывается при изучении формальной кинетики процесса.

Институт неорганической химии
и электрохимии АН ГССР

Кутаисский комплексный научный центр
институт металлургии АН ГССР

Поступило 23.04.1985

3. გაფრინდაშვილი, ი. ფულარიანი, ვ. რუხაძე, დ. ბაბუნია, ნ. შხაპაძე

თუთიის სულფატის წყალხსნარიდან თუთიის სულფიდის გოპირფხვალადით
გამოღების პროცესის კინეტიკის გამოკვლევა

რეზიუმე

გამოკვლეულია თუთიის სულფატის წყალხსნარიდან მდუღარე შრის ჰირობებში თუთიის სულფიდის გამოღების პროცესის ფორმალური კინეტიკის კანონზომიერებანი.

პროცესის აღწარმადობა დადასტურებულია რეალიზებული ექსპერიმენტების შედეგების კოხრენის კრიტერიუმის შემოწმებით.

თუთიის სულფიდის გამოლექვის ხარისხზე და სიჩქარეზე მორეაგირე კომპონენტების კონცენტრაციების გავლენის შესწავლის შედეგების მათემატიკური დამუშავების საფუძველზე შემოთავაზებულია ZnS-ის გამოლექვის ხარისხისა და სიჩქარის სიდიდეების განსაზღვრის შესაბამისი განტოლებები.

გამოთვლილია რეაქციის რიგი, რომელიც თუთიის სულფატის მიმართ შეადგენს $m=0,63$, ხოლო გოგირდწყალბადის მიმართ $n=0,78$.

დადგენილია, რომ მორეაგირე კომპონენტების კონცენტრაციების გაზრდით ZnS-ის გამოლექვის ხარისხი და სიჩქარე საგრძნობლად მატულობს და შესაძლებელია აღნიშნული გამოსავალი სიდიდეების მაქსიმალურ მნიშვნელობებს მივალწიოთ.

V. N. GAPRINDASHVILI, Yu. I. PULARIANI, V. V. RUKHADZE,
D. Sh. GABUNIA, N. B. PKHAKADZE, L. A. TSKALOBADZE

THE KINETICS OF THE ZINC SULPHIDE PRECIPITATION FROM THE ZINC SULPHATE AQUEOUS SOLUTION

Summary

Formal kinetics regularities of the zinc sulphide precipitation by hydrogen sulphide from zinc sulphate aqueous solution in the fluidized bed reactor has been investigated.

A statistic treatment of experimental results has confirmed reproducibility of ZnS precipitation process.

The data on the reagent concentration influence on the process kinetics are treated by means of the equation: $y=at^b$, and to describe the process macrokinetics, the equation $V=K \cdot C_{ZnSO_4}^m \cdot C_{H_2S}^n$ is proposed. ZnS precipitation reaction order at zinc sulphate is $m=0.63$, while at hydrogen sulphate it is $n=0.78$.

On the basis of kinetics investigation it is shown that ZnS precipitation rate and degree depend on the concentration of reagents: they can reach the maximal value with the concentration increase.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Попов В. П. Сб. научн. тр. ВНИИ люминофоров и особо чистых веществ, 1970, вып. 4, с. 68—76.
2. Сафин Н. З., Анфимов Ю. Н. Сб. научн. тр. ВНИИ люминофоров и особо чистых веществ, 1970, вып. 4, с. 77—85.
3. Сафин Н. З. Сб. научн. тр. ВНИИ люминофоров и особо чистых веществ, 1975, вып. 13, с. 67—71.
4. Беленький Е. Ф., Рискин Н. В. Химия и технология пигментов, Л.: Химия, 1974, с. 255—260.
5. Гаприндашвили В. Н., Пуларнани Ю. И., Рухадзе В. В. Изв. АН ГССР, сер. химич., 1984, т. 10, с. 57—63.
6. Пуларнани Ю. И., Рухадзе В. В., Гаприндашвили В. Н., Авт. свид. № 994523, 1982. Оубл. 07.02.83 г., бюллетень № 5.

УДК 662.7.662.8

П. Д. ЦИСКАРИШВИЛИ, К. К. ДЖАПАРИДЗЕ, И. Г. ИОСАВА

ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ НАГРЕВАНИЯ НА ПРОЦЕСС ТЕРМО- ПЛАСТИФИКАЦИИ КОНЦЕНТРАТА СМОЛЯНОГО ЛИПТОБИОЛИТА

Целью данной работы было установление влияния скорости нагревания на процесс термообработки ткибульского смоляного угля.

Была проведена термическая пластификация его концентрата при различных скоростях нагревания: 4—5, 7—8 и 14—15° в минуту.

Для опытов применялся обогащенный концентрат смоляного липтобиолита, результаты технического и элементного анализов которого даются ниже: влажность — 2,03%, выход золы — 13,68%, состав органической массы: С — 82,15%, Н — 8,53%, (О+Н+S) — 9,32% (по разности).

Термическая обработка концентрата осуществлялась в пластификационном аппарате [1].

В табл. 1 представлены результаты проведенных опытов.

При термической обработке твердых горючих ископаемых началом разложения органической части этих продуктов принимают ту температуру, при которой начинается газовыделение. Подобное явление в случае концентрата смоляного липтобиолита наблюдается при температуре 260—280° [1].

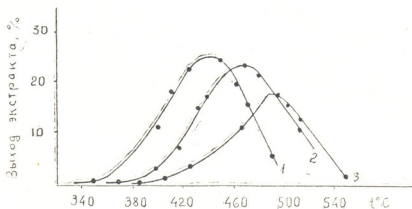


Рис. 1. Зависимость выхода экстрактов из термопластификатов от температуры получения этих продуктов. Скорость нагревания: 1 — 4—5; 2 — 7—8; 3 — 14—15 °C в мин

Началом интенсивного разложения органической массы смоляного угля нами была принята температура, при которой происходит повышение выхода экстракта из его термопластификатов в кипящем бензоле. Выход экстракта из сырого концентрата, применяющегося в наших опытах, в бензоле при температуре его кипения составлял 0,3%.

Ниже температуры начала интенсивного разложения, как было показано в [2], органическая масса концентрата смоляного угля не претерпевает ощутимых изменений. Надо отметить, что в указанной работе, как и в настоящей статье, температуры процесса измерялись термометром, помещенным в специальное отверстие, которым снабжен пластификационный аппарат. Действительные температуры пластифицируемой массы всегда ниже вышеуказанных на 25—30°.

На рис. 1 показана зависимость выхода бензольных экстрактов из пластификатов от температуры термообработки концентрата. Как видно из рисунка, при всех значениях скорости нагревания концентрата повторяется одна и та же закономерность, установленная ранее [1].

Как видно из рис. 1 и из данных табл. 2, повышение выхода экстрактов из пластификатов начинается при таких температурах, при которых в других случаях [1] они дают максимальные выходы этих продуктов в бензоле. Наряду с другими факторами (состав и степень

Таблица 1
Результаты термической обработки концентрата

Общая продолжительность нагревания, мин	Конечная температура нагревания, °С	Скорость нагревания, °С в мин	Количество полученного пластификата, %
50	350	4—5	96,7
97	415	"	83
100	425	"	77,8
103	440	"	74
105	450	"	71,6
108	460	"	65
110	470	"	62,5
112	490	"	57,17
46	370	7—8	96,5
49	390	"	95,25
51,5	410	"	93,0
53,5	430	"	83,0
58,0	470	"	72,0
65	515	"	57,0
26	390	14—15	96,58
27,5	410	"	95,82
29	430	"	93,34
33	470	"	80,60
35	490	"	71,90
36	510	"	73,37
38	550	"	47,45

обогащения концентрата), это объясняется и условиями нагревания угля. В случае, указанном в [1], пластификационный сосуд с концентратом помещался в печь, предварительно нагретую до 800°С. Это давало возможность более быстрого прохождения зоны низких температур, после чего скорость подъема температуры частично замедлялась. В условиях наших опытов температура повышалась равномерно, начиная с комнатной температуры.

Известно [3], что при нагревании до относительно низких температур (примерно до 200°) твердых горючих ископаемых, не происходит каких-либо заметных изменений в органической части этих веществ. Однако различная продолжительность пребывания их при указанной температуре оказывает определенное влияние на последующие термикохимические превращения угля, а также на выход и состав образующихся при его термическом разложении продуктов.

Как видно из табл. 2, температура начала интенсивного разложения и температура максимальной пластификации концентрата за-

висит от скорости его нагревания и с повышением последнего смещается в сторону более высоких температур. Из этой же таблицы видно, что для каждого значения скорости нагревания температурный интервал между началом интенсивного разложения и максимальной пластификацией концентрата меняется незначительно и составляет $\sim 100^\circ$.

Таблица 2

Влияние скорости нагревания на выход продуктов термообработки и концентрата

Скорость подъема т-ры, $^\circ\text{C}/\text{мин}$	Т-ра начала интенсивного разложения, $^\circ\text{C}$	Выход газо-жидкостных продуктов, %	Степень пластификации	Т-ра максимальной пластификации, $^\circ\text{C}$	Выход газо-жидкостных продуктов, %	Степень пластификации, %	Энтбугурированный продукт, %
4 — 5	350	3,3	0,35	450	23,5	25,5	53,3
7 — 8	370	3,5	0,35	475	28,0	25,0	54,0
14—15	390	3,42	0,50	490	28,0	19,0	58,0

С повышением скорости нагревания почти не меняется выход газо-жидкостных продуктов в начале интенсивного разложения концентрата. Приблизительно равное количество этих продуктов выделяется и при температуре максимальной пластификации угля. Выход экстракта при вышеуказанной температуре в первых двух опытах отличается незначительно. При более быстром нагревании концентрата (14—15 $^\circ$ в мин) выход экстракта из его пластификата уменьшается.

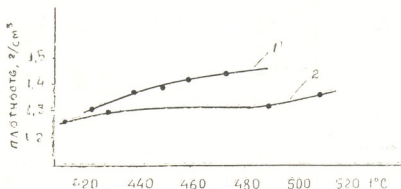


Рис. 2. Зависимость плотности энтбугурированных остатков от температуры термопластификации концентрата. Скорость нагревания: 1 — 4—5; 2 — 14—15 $^\circ\text{C}$ в мин

Для каждого значения скорости нагревания концентрата с повышением температуры его термообработки выход пластификата уменьшается. С увеличением же скорости нагревания выход пластификата из концентрата увеличивается (табл. 1). В работах [3—5] указывается иная зависимость выхода твердого остатка коксования от скорости нагревания.

Плотность энтбугурированных остатков пластификатов увеличивается с увеличением температуры получения соответствующих пластификатов и уменьшается с увеличением скорости нагревания концентрата (рис. 2).

Таким образом, скорость повышения температуры термообработки оказывает заметное влияние на процесс пластификации концентрата и на свойства полученных продуктов.



ტემპერატურის ზრდის სიჩქარის გავლენა ფისოვანი ლიფტობიოლითის თერმოპლასტიფიკაციის პროცესზე

რეზიუმე

ტყიბულის ფისოვანი ლიფტობიოლითის კონცენტრატის თერმული დამუშავებისას ტემპერატურის ზრდის სიჩქარე (4—5, 7—8, 14—15° წუთში) გავლენას არ ახდენს მისი თერმოპლასტიფიკატივებიდან ბენზოლური ექსტრაქტის გამოსავლის კანონზომიერებაზე.

კონცენტრატის თერმული დამუშავების ტემპერატურის შედარებით სწრაფი ზრდა იწვევს მისი ინტენსიური დაშლისა და მაქსიმალური პლასტიფიკაციის ტემპერატურის გადანაცვლებას უფრო მაღალტემპერატურული უბნებისაკენ.

კონცენტრატის თერმული დამუშავების ტემპერატურის ზრდით (გარკვეულ მნიშვნელობამდე) მისი პლასტიფიკატის გამოსავალი მცირდება, ენტიბიტუმირებული ნარჩენის სიმკვრივე კი იზრდება.

პროცესის ტემპერატურის უფრო სწრაფი ზრდით პლასტიფიკატის გამოსავალი შედარებით იზრდება, ხოლო ენტიბიტუმირებული ნარჩენის სიმკვრივე მცირდება.

P. D. TSISKARISHVILI, K. K. JAPARIDZE, I. G. IOSAVA

THE EFFECT OF HEATING RATE ON PLASTICIZATION OF RESINOUS LIPTOBIOLITE CONCENTRATE

Summary

Heating rate variations in the range 4—5, 7—8, 14—15° C/min of Tkibuli resinous coal concentrate do not affect the regularity of the extracts yield from its thermal plasticized forms though their absolute values do change.

Starting temperature of intensive decomposition and maximum plasticization of the concentrate shifts towards higher temperatures depends on an increase of heating rate.

With an increase of the concentrate heating rate the plasticizer yield relatively increases, while the density of the entbituminous residue decreases.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Цискаришвили П. Д. Исследования в области химии и технологии рабдопигментовых углей, Тбилиси, Мецниერება, 1967, 74—75.
2. Джапаридзе К. К., Цискаришвили П. Д., Иосава И. Г., Квасхадзе К. С. Сообщения АН ГССР, 1983, 112, № 2, 337.
3. Аронов С. Г., Скляр Н. Г., Тютюников Ю. Б. Комплексная химико-технологическая переработка углей, Киев, Техника, 1968, 46.
4. Кухаренко Т. А. Химия и генезис ископаемых углей, М., Изд. литературы по горному делу, 1960, 214.
5. Грязнов Н. С., Сулимов Г. И. Химия твердого топлива, 1984, № 5, 107.



КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.912

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

РАЗДЕЛЕНИЕ КЕРОСИНО-ГАЗОЙЛЕВЫХ ФРАКЦИЙ НА КАЛЬЦИЕВОЙ И ВОДОРОДНОЙ ФОРМАХ ЦЕОЛИТА ТИПА X

В настоящем сообщении представлены результаты адсорбционного разделения керосино-газойлевых фракций сахалинской нефтено-парафиновой нефти с применением синтетических цеолитов CaX и HNaX.

Адсорбционное разделение парафино-нафтеновых углеводородов среднестиллятных фракций нефти наряду с теоретическим имеет и важное практическое значение. Концентраты парафиновых углеводородов являются ценными компонентами дизельных топлив, обеспечивающих высокое значение цетанового числа, являющегося одним из основных показателей указанных топлив.

Таблица 1

Результаты разделения фракции 275—300° сахалинской нефти на цеолитах CaX и HNaX

Углеводороды и выход, масс. %	Деароматизированная фракция (исходная)	Продукты разделения на цеолите CaX		Продукты разделения на цеолите HNaX	
		адсорбированные на CaX	не адсорбированные на CaX	адсорбированные на HNaX	не адсорбированные на HNaX
Парафиновые	70,0	43,8	83,0	41,9	87,0
Нафтеновые	30,0	56,2	17,0	58,1	13,0
в том числе:					
моноклические	8,8	11,1	7,3	17,0	3,8
бициклические	11,8	14,8	9,7	22,9	5,1
трициклические	9,4	30,3	—	18,2	4,1
В ы х о д	—	38,5	60,3	40,4	58,0

Объектами исследования являлись высококипящие керосиновые фракции — 275—300° и 300—325°, которые были предварительно деароматизированы адсорбцией на силикагеле.

Разделение проводилось в проточной атмосферной установке при температуре 250—275°, объемной скорости 0,2 ч⁻¹ и соотношении фракция:адсорбент — 1:3. Десорбция производилась водяным паром при повышении температуры до 300—350°.

Структурно-групповой состав продуктов разделения парафино-нафтеновых смесей был исследован методом масс-спектрометрии на приборе ЛКВ-2091 (Швеция) во ВНИИ НП.

Результаты исследования представлены в табл. 1 и 2.

Из этих данных видно, что на цеолитах CaX и HNaX преимущественно адсорбируются нафтеновые углеводороды, в основном бициклического строения. Так, в случае фракции 275—300° адсорбированные на цеолитах CaX и HNaX части фракции содержат би- и трициклические нафтенy в сумме 45—41% соответственно, а из фракции 300—325° с применением цеолита HNaX выделен десорбат, содер-

Таблица 2

Результаты разделения фр. 300—325° сахалинской нефти на цеолите HNaX

Углеводороды и выход, масс. %	Деароматизиру- ванная фракция (исходная)	Продукты разделения на цеолите HNaX	
		адсорбированные на HNaX	не адсорбированные на HNaX
Парафиновые	59,8	40,5	74,4
Нафтеновые	40,2	59,5	25,6
в том числе			
моноциклические	7,5	10,4	5,3
бициклические	16,1	19,2	13,7
трициклические	16,6	29,9	6,6
В ы х о д	—	42,2	55,8

жащий 49% этих углеводородов (см. табл. 1, 2). Не адсорбированные фракции представляют собой концентраты парафиновых углеводородов (74,4—87,0%).

Различную адсорбцию насыщенных парафиновых и нафтеновых углеводородов, имеющих одинаковые σ -связи на поверхности цеолитов типа X, по-видимому, можно объяснить геометрической конфигурацией разделяемых молекул и их дисперсионным взаимодействием с поверхностью адсорбента. Би- и трициклические нафтеновые углеводороды могут более сильно сорбироваться в микропорах (8—9А) цеолитов типа X, чем линейные углеводороды, которые легко проходят через каналы цеолитов и отсеиваются.

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

Поступило 09.07.1985

ბ. ბენაშვილი, თ. ჩაჩავანი, თ. უჩანეთვილი, შ. ჭლინაძე

ნავთ-გაზოილის ფრაქციების დაყოფა X ტიპის ცეოლითის
კალციუმისა და წყალბადურ ფორმებზე

რ ე ზ ი ე მ ე

ნაჩვენებია, რომ X ტიპის ცეოლითის კალციუმის და წყალბადურ ფორმებზე ნავთ-გაზოილის ფრაქციების პარაფინულ-ნაფტენური ნაწილის დაყოფის დროს ოპტიმალურ პირობებში უპირატესად აღსორბირდება ბი- და ტრიციკლური ნაფტენური ნახშირწყალბადები, არააღსორბირებული ნაწილი წარმოადგენს პარაფინული ნახშირწყალბადების კონცენტრატებს (74,4—87,0%).

დაყოფის პროდუქტების სტრუქტურულ-ჯგუფური შედგენილობა შესწავლილია მას-სპექტრომეტრული მეთოდით.



KEROSENE-GASOL FRACTIONS SEPARATION ON CALCIUM
AND HYDROGEN FORMS OF X TYPE ZEOLITE

Summary

It has been shown that under optimal conditions separation of paraffino-naphthenic parts of kerosene-gasol fraction on calcium and hydrogen forms of X type zeolite results in prevalent absorption of bi-and tricyclic naphthenes, while the unadsorbed part of the fractions belongs to concentrates of paraffin hydrocarbons (74,7÷87,0%).

The molecular composition of the separation products has been investigated by method of mass-spectrometry.

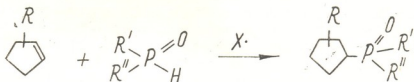


УДК 547.341/088.8

А. В. ДОЛИДЗЕ, К. В. ИНГОРОКВА, Р. К. МАГДЕЕВА, Э. Е. НИФАНТЬЕВ

ГИДРОФОСФОРИЛИРОВАНИЕ ЦИКЛОПЕНТЕНОВ

Впервые изучено гидрофосфорилирование цикlopентена и его производных диалкилфосфитами, фосфорноватистой, гексилфосфонистой и дифенилфосфонистой кислотами.



$R = H, CH_3, C_2H_5$; $R' = OAlk, Alk, Ph$; $R'' = OAlk, OH, Ph$.

Характерно, что в традиционных условиях (перемешивание в присутствии органических перекисей) присоединение диалкилфосфитов к непредельным соединениям цикlopентенового ряда практически не протекает: получают лишь следы аддукта. Нами установлено, что добавление каталитических количеств органических кислот позволяет проводить гидрофосфорилирование цикlopентенов диалкилфосфитами в присутствии перекисей с выходом 36—50% в мягких условиях за короткий промежуток времени (0,5—1,5 ч).

При смешении концентрированной фосфорноватистой кислоты с непредельными соединениями цикlopентенового ряда происходит интенсивное синее окрашивание, природа которого еще не изучена. При взаимодействии фосфорноватистой кислоты с цикlopентенами в диоксановом растворе в присутствии перекисей органических и неорганических были получены фосфонистые кислоты с цикlopентильным радикалом. Реакция эффективнее протекает в присутствии перекиси или гидроперекиси третичного бутила, а также при иницировании перекисью водорода.

Было также осуществлено присоединение гексилфосфонистой кислоты к метилциклопентенам в присутствии органических перекисей. Гексил-2'-метилциклопентилфосфиновая кислота выделена с выходом 73%. Легко идет взаимодействие цикlopентенов с дифенилфосфинистой кислотой.

Состав и строение продуктов гидрофосфорилирования цикlopентенов устанавливались элементным анализом и ЯМР-спектроскопией на ядрах 1H и ^{31}P . Характерно, что при присоединении гидрофосфорильных соединений к метил- и этилциклопентенам, как правило, образуется смесь цис- и транс-фосфорилированных аддуктов.

0,0 — диметилциклопентилфосфонат, выход 36%, т. кип. 80° (1 мм рт. ст.), n_D^{20} 1,4424, δ_p 36,40 м. д. 0,0-диэтил-2-метилциклопентилфосфонат, выход 41%, т. кип. $90-95^\circ$ (1 мм рт. ст.), n_D^{20} 1,4410, δ_p 33,56, 31,80 м. д., соотношение интенсивностей сигналов 1:1,35. 0,0-диэтил-3'(2')-



მეთილციკლოპენტилფოსფონატ, выходы 45%, т. кип. 105—110° (2—3 мм рт. ст.), n_D^{20} 1,4415, d_p 34,31, 33,66, 32,00, 30,02 м. д., соотношение интенсивностей 3,2 : 5,7 : 2,7 : 1,0, 0-диметил-2'-метилциклопентилфосфონат, выходы 44%, т. кип. 90° (2 мм рт. ст.), n_D^{20} 1,4490, d_p 36,13, 34,58 м. д., соотношение интенсивностей 1,24 : 1. 0,0-3'(2')-метилциклопентилфосфონат, выходы 47%, т. кип. 100° (2—3 мм рт. ст.), n_D^{20} 1,4498, d_p 36,61, 36,05 35,99, 34,37 м. д., соотношение интенсивностей 1,7 : 1,3 : 2,3 : 1. 0,0 - диизопропил - 2' - метилциклопентилфосфონат, выходы 40%, т. кип. 100—105° (2 мм рт. ст.), n_D^{20} 1,4418, d_p 31,68, 30,07 м. д., соотношение интенсивностей 1 : 2,1. 0,0 - диэтил - 2 - этилциклопентилфосфონат, выходы 49,5%, т. кип. 95° (1 мм рт. ст.), n_D^{20} 1,4444, d_p 33,79, 32,01, соотношение интенсивностей 1 : 1,1. 2-метилциклопентилфосфонистая кислота, выходы 52%, n_D^{20} 1,4860, d_p 38,90, 37,04, соотношение интенсивностей 2 : 1, J_{PH} 525 Гц. 2-этилциклопентилфосфонистая кислота, выходы 40%, n_D^{20} 1,4865, d_p 38,85, 36,34 м. д., соотношение интенсивностей 2,6 : 1, J_{PH} 540 Гц. Гексил-2-метилциклопентилфосфиновая кислота, выходы 73%, n_D^{20} 1,4681, т. пл. 24—27°, d_p 57,49, 54,67 м. д., соотношение интенсивностей 1 : 1,6. Дифенилциклопентилфосфиноксид, выходы 60%, т. пл. 128°, d_p 31,67 м. д. 2-метилциклопентилдифенилфосфиноксид, выходы 71%, т. пл. 132°, d_p 28,8 и 25,7 м. д., соотношение интенсивностей сигналов 1 : 3,2.

Спектры ЯМР ^{31}P измерены на приборе „Varian FT-80A“. Стандарт-85% H_3PO_4 .

Институт физической и органической химии
им. П. Г. Меликишвили АН ГССР
Московский государственный педагогический институт
им. В. И. Ленина

Поступило 18.07.1985

ა. დოლიძე, ჯ. ინგოროყვა, რ. გაბაიძე, ე. ნიშანბიძე

ციკლოპენტანის ჰიდროფოსფონირება

რეზიუმე

პირველად შესწავლილია ციკლოპენტენისა და მისი წარმოებულების ჰიდროფოსფონირება დიალიფოსფიტებით, ქვეფოსფოროვანი, ჰექსილქვეფოსფოროვანი და დიფენილქვეფოსფოროვანი მჟავებით.

დადგენილია, რომ ორგანული მჟავების კატალიზური რაოდენობების დამატებით ზეიანების თანაობისას ციკლოპენტენების დიფენილფოსფიტებით ჰიდროფოსფონირება მიმდინარეობს რბილ პირობებში მცირე დროის განმავლობაში (0,5—1,5 სთ) 36—50% გამოსავლით, მაშინ, როდესაც ჩვეულებრივ აღუქტი მიიღება მხოლოდ კვალის სახით.

კონცენტრირებული ქვეფოსფოროვანი მჟავას შერევისას ციკლოპენტენებთან წარმოიქმნება ცისფერი შეფერილობა, რომლის ბუნებაც ჯერ დადგენილი არ არის. ქვეფოსფოროვანი მჟავის ურთიერთქმედების დროს ციკლოპენტენებთან დიოქსანის ხსნარში ორგანული და არაორგანული ზეიანების თანაობისას მიიღება ფოსფინის მჟავები ციკლოპენტენის რადიკალით.

ჰექსილქვეფოსფოროვანი მჟავა მეთილციკლოპენტენებთან ურთიერთქმედებით გვაძლევს შესაბამის აღუქტს 73% გამოსავლით. ასევე ადვილად მიმდინარეობს ციკლოპენტენების მიერთება დიფენილქვეფოსფონის მჟავასთან.

ციკლოპენტენების ჰიდროფოსფონირების პროდუქტების შედგენილობა და აღნაგობა დადგენილია ელემენტური ანალიზით და ბირთვულ-მაგნიტური რეზონანსის სპექტროსკოპიით 1H და ^{31}P ბირთვებზე.

HYDROPHOSPHORYLATION OF CYCLOPENTENES

Summary

For the first time hydrophosphorylation of cyclopentene and its derivatives with dialkyl phosphites, phosphonic, hexil-phosphinous, and diphenylphosphinous acids has been studied. It has been established that addition of catalytic quantity of organic acids allows to carry out hydrophosphorylation of cyclopentenes with dialkyl phosphates in the presence of peroxides with 36—50% yield under mild conditions during a short time interval (0.5—1.5 hours). In the case of the phosphinic acid, the phosphonous acids with a cyclopentyl radical have been obtained. The interaction of hexil-phosphonous and diphenylphosphonous acids with cyclopentenes proceeds more readily and has a yield not less than 70%.



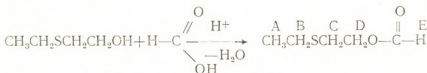
УДК 546.269

М. К. ГАДЖИЕВ, З. С. АМИРИДЗЕ, Н. М. НЕБИЕРИДЗЕ

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 2-ГИДРОКСИ(ЭТИЛТИО)ЭТАНА
 С МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТОЙ**

Известно, что карбоновые кислоты соответственно их кислотности катализируют реакцию этерификации спиртов [1].

Нами найдено, что взаимодействие 2-гидрокси(этилтио)-этана с муравьиной кислотой способствует образованию 2-формилокси(этилтио)этана. Муравьиная кислота является одновременно катализатором реакции.



Реакция протекает при нагревании смеси 2-гидрокси(этилтио)этана и муравьиной кислоты в мольном соотношении 1:2 в растворе толуола при 493К, в трехгорлой колбе, снабженной обратным холодильником и ловушкой для воды, при атмосферном давлении в течение 4 часов.

Целевой продукт из высушенной над сульфатом натрия реакционной смеси выделяли перегонкой под вакуумом.

2-формилокси(этилтио)этан. Выход 66 масс.%. Т. кип. 313—314К (933,324 Па), $d_4^{20} = 1,0573$; $n_D^{20} = 1,4668$; MR — 35,15, вычислено, %: 35,04. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 668 (C—S—C) и 1770 (C=O).

Спектр ПМР (δ , м. д.): 1,25 т (H_A , J — 7,0 Гц), 2,63_B (H_B , J — 7,0 Гц), 2,82 т (H_C , J — 7,0 Гц), 4,33 т (H_D , J — 7,0 Гц), 8,5 с (H_E , J — 7,0 Гц). Найдено, %: C — 44,69; H — 7,53; S — 23,94. $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: C — 44,75; H — 7,50; S — 23,90.

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

Поступило 14.04.1986

ა. ბაჯიევი, ზ. ამირიძე, ნ. ნებიერიძე

2-ჰიდროქსი(ეთილთიო)ეთანის ურთიერთქმედება მუარავნიან მჟავასთან

რეზიუმე

შესწავლილია 2-ჰიდროქსი(ეთილთიო)ეთანის ურთიერთქმედება მუარავნიან მჟავასთან ტოლუოლის ხსნარში 493К ტემპერატურაზე, მოლური ფარდობით 1:2.

მიღებული ნივთიერების — $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}$ გამოსავლიანობა შეადგენს 66% მას., დულ. ტემპ. 313—314К (933, 324Па), $d_4^{20} = 1,0573$, $n_D^{20} = 1,4668$.

სამიზნო პროდუქტის იდენტიფიკაცია ჩატარებულია იწ- და ჰპრ სპექტროსკოპიის მეთოდებით.

INTERACTION OF 2-HYDROXY (ETHILTHIO) ETHANE WITH
FORMIC ACID

Summary

Interaction of the substance having formula $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ with formic acid in the toluene solution at 493 K, with the mole ratio 1:2 has been studied.

The result of 2-formyloxy(ethylthio)ethane ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}$) is equal to 66 mass. %, $T_g = 313-314$ K (933,324 Pa), $d_4^{20} = 1,0573$, $n_D^{20} = 1,4668$.

The end product has been identified by IR-and EPR spectra.

შიშვრატვრა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Ставицкая С. С., Тарковская И. А. Гомогенный и гетерогенный катализ реакции этерификации. Рукопись депонирована в СИНТИ за 1418-84. Дел. от 20.01.1984.



УДК 615.996:593.96

М. М. ВУГАЛЬТЕР, Г. Е. ДЕКАНОСИДЗЕ, О. Д. ДЖИКИЯ,
Э. П. КЕМЕРТЕЛИДЗЕ

ТРИТЕРПЕНОВЫЕ ГЛИКОЗИДЫ *CALTHA POLYPETALA*

Растения рода *Caltha* L. — калужницы (сем. Ranunculaceae) распространены в различных регионах мира. В СССР произрастают 6 видов, в ГССР — 2: *Caltha polypetala* Hochst. и *C. palustris* L. [1, 2]. Имеются сведения о наличии тритерпеновых гликозидов в калужнице [3—9]. В подземных органах *Caltha polypetala* — калужницы многолепестной, произрастающей в ГССР, нами обнаружено 9 тритерпеновых гликозидов, названных полипеталозидами А, В, С, D, Е, F, G, H, I, и свободный генин. Нами показано, что качественный состав тритерпеновых сапонинов подземной и надземной частей калужницы идентичен. Полным кислотным гидролизом очищенной суммы тритерпеновых сапонинов, выделенных из метанольного экстракта корней растения, мы установили, что они являются производными одного генина — хедерагенина, а углеводная часть представлена рамнозой, арабинозой и глюкозой.

Из обогащенной малополярной суммы сапонинов хроматографированием на колонке с силикагелем с использованием системы растворителей хлороформ—метанол (20:1) выделены три индивидуальных соединения в виде белых игольчатых кристаллов. Одним из них оказался свободный агликон — хедерагенин с т. пл. 326—328°, $[\alpha]_D^{20} + 79,2^\circ$ (1,1; пиридин) [10], а остальными — полипеталозиды А с т. пл. 238—239° и В с т. пл. 234—235°. Методами Б/Х, ТСХ и ГЖХ в углеводной части полипеталозида А обнаружена рамноза, а в полипеталозиде В — арабиноза. Наличие единственного моносахаридного остатка в исследуемых гликозидах подтверждено метилированием по методу Хаккомори [11] с последующим метанолизом. При этом методом ГЖХ идентифицирован для полипеталозида А сполна метилированный метилрамнопиранозид, а для В — сполна метилированный метиларабинопиранозид.

Анализ ИК-спектров полипеталозидов показал отсутствие в них сложнэфирной связи при $\text{C}—28$ (1700 см^{-1}).

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что полипеталозид А является 3-О- α -L-рамно-, а полипеталозид В — 3-О- α -L-арабинопиранозидом хедерагенина.

Институт фармакохимии
им. И. Г. Кутателадзе АН ГССР

Поступило 08.10.1985

Caltha polypetala-ს ტრიტერპენული გლიკოზიდები

რეზიუმე

* *Caltha polypetala* Hochst. დიდბაია-ს (ოჯ. Ranunculaceae) ფესვებში გამოვლენილია 9 ტრიტერპენული გლიკოზიდის — პოლიპეტალოზიდი A—I და ერთი თავისუფალი სახით გენინის არსებობა; ეს უკანასკნელი იდენტიფიცირებულია, როგორც ჰედერაგენინი.

გლიკოზიდების ჯამიდან იზოლირებულია ორი ნაკლები პოლარობის მქონე გლიკოზიდი-პოლიპეტალოზიდი A და პოლიპეტალოზიდი B; დადგენილია მათი ქიმიური სტრუქტურა, შესაბამისად ჰედერაგენინის 3-O- α -L-რამნოპირანოზიდი და 3-O- α -L-არაბინოპირანოზიდი.

M. M. VUGALTER, G. E. DEKANOSIDZE, O. D. JIKIA, E. P. KEMERTELIDZE

TRITERPENE GLYCOSIDES FROM *CALTHA POLYPETALA*

Summary

Nine triterpene glycosides derived from one genin (hederagenin) and named polypetalosides have been found in the methanolic extract of *Caltha polypetala*. One free aglycon and two small-polar glycosides (polypetalosides A and B) have been isolated and their complete chemical structure has been established. Polypetaloside A represents 3-O- α -L-ramnopyranoside, while polypetaloside B is 3-O- α -L-arabinopyranoside of hederagenin.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Флора СССР. т. VII. 35, 1937.
2. Флора СССР. т. II. 25, 1973.
3. Стригина Л. И., Ременникова Т. М., Щедри А. П., Еляков Г. Б. ХПС, 1972, 3, 303.
4. Конюхов В. П., Субботин Б. С., Свиридов А. Ф., Чижев О. С., Конюшко В. С. Тезисы докл. V Всесоюз. конф. по химии и биохим. углеводов, 1972, 85.
5. Деканосидзе Г. Е. ХПС, 1979, 2, 235.
6. Фигуркин Б. А., Хидашели В. Д., Пидемский Е. Л., Голенева А. Ф. Растит. ресурсы, 1978, т. XIV, в. I, 93.
7. Голенева А. Ф., Хидашели В. Д., Фигуркин Б. А. Растит. ресурсы, 1979, т. XV, в. I, 115.
8. Bhandari P., Rastogi R. P. Phytochemistry, 1984, v. 23, N 8, p. 1699.
9. Bhandari P., Rastogi R. P. Phytochemistry, 1984, v. 23, N 9, p. 2082.
10. Мжельская Л. Г., Яцын В. К., Абубакиров Н. К. ХПС, 1966, 6, 421.
11. Nakomori S. J. Biochem., 1964, 55, 205.



УДК 615.996:593.96

Л. Д. ЗВИАДАДZE

МЕТИЛАРБУТИН ИЗ КОРНЕЙ CEPHALARIA GIGANTEA

При изучении химического состава головчатки гигантской — *Cephalaria gigantea* (Led) E. Bobr., наряду с тритерпеновыми соединениями [1—3], в корнях этого растения было найдено вещество, которое при опрыскивании 25% спиртовым раствором фосфорновольфрамовой кислоты давало интенсивное темно-фиолетовое окрашивание, не характерное для тритерпеновых гликозидов.

Многочисленным хроматографированием очищенной суммы сапонинов на колонке окиси алюминия (II—III ст. акт. по Брокману) нам удалось выделить это вещество в индивидуальном виде. Перекристаллизацией из смеси метанол-ацетон были получены игольчатые кристаллы с т. пл. 179°, $[\alpha]_D^{20}$ — 65,5°; (1,0; метанол). Кислотным гидролизом отщепляется глюкоза. В ИК-спектре обнаруживаются полосы поглощения гидроксильных групп (3530—3220 см^{-1}) и ароматического ядра при 1605, 1590, 1520 см^{-1} . Следовательно, вещество представляет собой фенольный гликозид. Это подтверждается спектром ПМР (δ , О—ГМДС) соединения, в котором в области 6,43—7,43 м. д. наблюдаются сигналы четырех ароматических протонов. Однопротонный дублет при 5,45 м. д. аномального протона сахарного остатка указывает, что гликозид содержит одну молекулу D-глюкозы. Кроме упомянутых сигналов, в ПМР-спектре при 3,57 м. д. имеется синглетный сигнал — OCH_3 -группы. Приведенные данные позволяют предположить, что рассматриваемое соединение является метиларбутином (метилловый эфир гидрохинон О- β -D-глюкопиранозид) [4, 5]. Наличие пиков в масс-спектре (МХ—1310) с m/z 180 и 124 служит подтверждением такого предположения.

Метиларбутин в растении рода *Cephalaria* обнаружен впервые.

Институт фармакохимии
им. И. Г. Кутателадзе АН ГССР

Поступило 08.10.1985

ლ. ზვიადაძე

მეთილარბუტინი CEPHALARIA GIGANTEA-ს ფესვიდან

რეზიუმე

მცენარე *Cephalaria gigantea* (Led.) E. Bobr. — სკიპალო ფესვებიდან გამოყოფილი ტრიტერპენული გლიკოზიდების ნაკლებად პოლარული ფრაქციის შესწავლისას მიკვლეულია და შემდგომ გამოყოფილი არატრიტერპენული ხასიათის შენაერთი. ფიზიკურ-ქიმიური კვლევის მეთოდების გამოყენებით იგი იდენტიფიცირებულია, როგორც მეთილარბუტინი.

METHYLARBUTIN ISOLATED FROM THE ROOTS OF
CEPHALARIA GIGANTEA

Summary

Phenil glycoside (methyl ether hydroquinon O- β -D-glucopyranoside) or methylarbutin which is an associate of triterpene glycosides has been isolated from the roots of *Cephalaria gigantea* (Leg.) E. Bobr. Characterization of the isolated substance is presented.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Звиададзе Л. Д., Деканосидзе Г. Е., Кемертелидзе Э. П., Химия природн. соедин., 1980, 423.
2. Звиададзе Л. Д., Деканосидзе Г. Е., Джикия О. Д., Кемертелидзе Э. П. Биорганическая химия, 1981, т. 7, № 5.
3. Звиададзе Л. Д., Деканосидзе Г. Е., Джикия О. Д., Кемертелидзе Э. П. Химия природн. соедин., 1983, 46.
4. Атлас лекарственных растений. М.: Медгиз, 1962, 566.
5. Kreitmair H. Pharmazie, 4, 1953, 347.



პ რ ი ნ ი კ ა

შესრულდა 100 წელი დიდი მეცნიერისა და მეცნიერების გამომწვევი ორგანიზატორის, საქართველოში ფარმაცევტული განათლების, ფარმაკოქიმიური მეცნიერებისა და ქიმიო-ფარმაცევტული წარმოების დამფუძნებლის, საქ. სსრ მეცნიერებათა აკადემიის უარმაყოფი-მის ინსტიტუტის დამაარსებლის და მისი შეუცვლელი დირექტორის (1932—1963 წწ.), საქ. სსრ მეცნიერების დამსახურებული მოღვაწის, ბიოლოგიურ მეცნიერებათა უოქტორის, საქ. სსრ მეცნიერებათა აკადემიის აკადემიკოსის იოველ გრიგოლის ძე ქუთათელაძის დაბადე-ბიდან.

1987 წლის 1 ოქტომბერს შესდგა ამ თარიღისადმი მიძღვნილი გაერთიანებული სხდომა საქ. სსრ მეცნიერებათა აკადემიისა, საქ. სსრ ჯანმრთელობის დაცვის სამინისტროს, ი. ქუ-თათელაძის სახ. ფარმაკოქიმიის ინსტიტუტისა და საქართველოს ფარმაცევტული სამეცნიერო საზოგადოებისა. სხდომა შესავალი სიტყვით გახსნა საქ. სსრ მეცნიერებათა აკადემიის ვიცე-პრეზიდენტმა აკადემიკოსმა გ. ჯიბლაძემ. მოხსენება ი. ქუთათელაძის „ცხოვრება და მოღვა-წეობა“ გააეკთა ი. ქუთათელაძის სახ. ფარმაკოქიმიის ინსტიტუტის დირექტორმა საქ. სსრ მეცნიერებათა აკადემიის წევრ-კორესპონდენტმა ე. ქემერტელიძემ.

მოგონებებით გამოვიდნენ საქ. სსრ მეცნიერებათა აკადემიის აკადემიკოსები ა. ზურაბა-შვილი, რ. ავლაძე, გ. ციციშვილი, საქ. სსრ მეცნ. აკადემიის წევრ-კორ. ბ. ნანეიშვილი, ა. ასა-თიანი, სსრკ სამედიცინო მეცნ. აკადემიის წევრ-კორ. გ. მარუაშვილი, პროფესორები ვ. კა-ციტაძე, ვ. ბაბუხაძე, ლ. ერისთავი, ვ. ვაჩნაძე.

ХРОНИКА

Исполнилось 100 лет со дня рождения крупного ученого и выдающегося органи-затора науки, основоположника фармацевтического образования, фармакохимиче-ской науки и химико-фармацевтической промышленности республики, основателя Института фармакохимии АН ГССР и бессменного его директора (1932—1963), заслуженного деятеля науки, доктора биологических наук, академика АН ГССР Новела Григорьевича Кутателадзе.

1 октября 1987 г. состоялось объединенное заседание Академии наук ГССР. Министерства здравоохранения ГССР, Института фармакохимии им. И. Г. Кутателадзе АН ГССР, научного общества фармацевтов Грузии, посвященное этой дате. За-седание открыл вступительным словом вице-президент АН ГССР академик Г. Н. Джибладзе. Доклад о жизни и деятельности И. Г. Кутателадзе сделал директор Института фармакохимии им. И. Г. Кутателадзе АН ГССР, член-корр. АН ГССР Э. П. Кемертелидзе.

С воспоминаниями выступили академики АН ГССР А. Д. Зурабашвили, Р. И. Агладзе, Г. В. Цицишвили, член-корр. АН ГССР Б. Р. Нанеишвили, А. В. Асатиани, член-корр. АМН СССР Г. М. Маруашвили, профессора В. Ф. Ка-цитадзе, В. И. Бабухадия, Л. И. Эристави, В. Ю. Вацнадзе.



АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ ТРИНАДЦАТОГО ТОМА

А

- Абашидзе С. Г. № 3, 201
 Абнерова С. В. № 3, 225
 Абуладзе Р. А. № 2, 157
 Авалиани А. Ш. № 1, 64; № 4, 276
 Андроикашвили Т. Г. № 1, 31; № 2, 90,
 № 3, 215; № 3, 229
 Андриасова И. А. № 3, 171
 Антошкин Г. В. № 2, 111
 Амиридзе З. С. № 4, 312
 Арзиани Б. А. № 4, 235
 Ахобадзе Р. И. № 4, 253

Б

- Байрамшвили И. А. № 3, 171
 Банах О. С. № 3, 167
 Барабадзе Ш. Ш. № 2, 120; № 3, 232
 Бацапов А. С. № 1, 20
 Бежуашвили М. Т. № 2, 416
 Бенашвили Е. М. № 3, 206; № 4, 306
 Бенев Д. К. № 2, 135
 Берикашвили И. Г. № 1, 45
 Библиашвили Н. Ш. № 1, 40
 Броучек Ф. И. № 1, 7; № 1, 67; № 2, 87;
 № 2, 157

В

- Вардосанидзе Т. О. № 2, 102
 Вассерман И. Э. № 3, 219
 Ворожейкина Л. Ф. № 3, 211
 Вугальтер М. М. № 4, 314

Г

- Габуния Д. Ш. № 4, 295
 Гапридашвили В. Н. № 1, 45; № 4, 295
 Гаспарян С. Е. № 3, 229
 Гаджиев М. К. № 4, 312
 Гахокидзе Р. А. № 2, 154; № 3, 181
 Гвасалия Л. И. № 1, 58
 Гвахария В. Г. № 3, 190
 Гвелесиани Г. Г. № 2, 125
 Гвердцители Д. Д. № 3, 232
 Гвердцители Л. В. № 1, 20
 Гигаური М. И. № 3, 235
 Гогоршвили Р. П. № 1, 72
 Гогичадзе Л. Д. № 1, 45
 Гоголидзе В. А. № 4, 263
 Гозалов А. Л. № 1, 7; № 1, 67
 Гозалишвили М. И. № 4, 287
 Гордадзе Г. Н. № 3, 206
 Горелик Р. А. № 4, 290
 Гомелаური В. Л. № 2, 148
 Гудушаური Ц. Н. № 1, 67; № 2, 157

Д

- Деканосидзе Т. Е. № 4, 314
 Дзоценидзе З. Г. № 4, 287
 Джапаридзе Л. Д. № 3, 201
 Джапаридзе К. К. № 3, 225; № 4, 302
 Джошвили О. А. № 1, 72
 Джаниманов Т. Б. № 1, 45
 Джварелия Н. А. № 11, 58
 Джикия О. Д. № 4, 314
 Долидзе Л. Д. № 2, 130
 Долидзе А. В. № 4, 309
 Донина Р. М. № 4, 281

Е

- Егизаров А. С. № 1, 52

Ж

- Жгенти Ш. Ш. № 3, 206; № 4, 306
 Жоржолани Н. Б. № 2, 102

З

- Звиададзе Л. Д. № 4, 316

И

- Иванов В. К. № 3, 190
 Иосава И. Т. № 3, 225; № 4, 302
 Ингороква К. В. № 4, 309

К

- Какабадзе Р. Ш. № 4, 290
 Капанадзе Л. Г. № 4, 276
 Кавтарадзе Ю. Д. № 1, 36
 Канделаки А. Ш. № 1, 75
 Кантария М. Л. № 1, 26
 Канкаян А. Г. № 3, 229
 Камьянов В. Ф. № 4, 256
 Кардава М. А. № 3, 215
 Қартвелишвили Э. В. № 3, 194
 Качаравა А. П. № 3, 235
 Какришвили Н. Д. № 2, 190
 Карнаული М. М. № 1, 7; № 1, 67
 Кахадзе А. Э. № 1, 13
 Кванталиани Л. К. № 1, 26
 Квернадзе Т. К. № 2, 90
 Кекелия Д. В. № 2, 130
 Кемертелидзе Э. П. № 4, 314
 Кипиани Г. Н. № 1, 64
 Кикачешвили Ц. В. № 3, 211
 Кобахидзе Е. И. № 3, 201
 Кобаладзе З. В. № 4, 263
 Кобаладзе Р. Г. № 4, 287
 Ковальчук Н. А. № 3, 215
 Крупеникова А. Ю. № 1, 31

Куридзе Л. В. № 3, 201
Куридзе Д. Г. № 3, 235
Купрашвили Б. Г. № 4, 256

Л

Лабарткава А. К. № 4, 256
Лаперашвили Л. Я. № 1, 31; № 3, 167
Лашхи Б. А. № 1, 72
Лашхи А. Д. № 2, 116
Лебедев А. К. № 4, 256
Лебедеико Е. Н. № 4, 268
Леквейшвили Э. Т. № 3, 194

М

Маисурадзе Г. В. № 2, 130; № 3, 215
Магдеева Р. К. № 4, 309
Марсагишвили Т. А. № 3, 194
Мацаберидзе М. И. № 1, 20
Махарадзе Л. В. № 2, 144
Махарадзе Т. Н. № 3, 211
Мгебришвили Л. Г. № 1, 31
Мдивнишвили О. М. № 2, 144; № 4, 281
Меликадзе Л. Д. № 4, 256
Меладзе К. Г. № 2, 130
Меквабишвили Л. Ф. № 1, 13
Метрелия В. Г. № 2, 111
Мицдин В. Ю. № 1, 64; № 3, 190; № 4, 276
Модебадзе О. Е. № 3, 219
Муджири Л. А. № 2, 116

Н

Надирадзе А. А. № 2, 125; № 3, 185
Надирашвили М. Д. № 3, 235
Наскидашвили Ц. И. № 4, 263
Неберидзе Н. М. № 4, 312
Нифантьев Э. Е. № 4, 309

О

Озгашвили Е. Д. № 1, 52
Оганезов К. А. № 3, 171
Окуджава Н. Т. № 1, 31
Орлова О. В. № 2, 87
Остроумов Э. В. № 1, 40; № 3, 176
Отонкова М. Л. № 4, 290

П

Папунашвили Н. А. № 2, 148
Петвашвили Д. И. № 4, 287
Пирцхалава М. В. № 3, 215
Пуларияни Ю. И. № 4, 295
Пхакадзе Н. Б. № 4, 295

Р

Рогая М. М. № 3, 206
Рухадзе В. В. № 4, 295

С

Салукиадзе Э. Ш. № 3, 201
Сванидзе Л. М. № 3, 181
Семья Г. В. № 2, 140
Сидамонидзе Н. Н. № 3, 181
Сивирялов П. П. № 4, 256
Сихарулидзе Н. А. № 2, 148
Соболев А. Н. № 2, 102
Сокол В. И. № 2, 102
Стрильчук Л. В. № 3, 167
Стручков Ю. Г. № 1, 20
Сунаташвили Г. Д. № 1, 40; № 2, 94
Схиртладзе Н. Н. № 2, 140

Т

Табашидзе Н. И. № 2, 120
Тактакишвили М. О. № 4, 268
Теплицкая Т. А. № 2, 140
Толордава З. Ю. № 1, 52
Туторский И. А. № 4, 290

У

Урудия Л. Я. № 2, 144; № 4, 281
Учаеишвили Т. Г. № 4, 306

Х

Хананашвили Л. М. № 4, 290
Хачишвили Г. В. № 1, 52
Хоштария Д. Э. № 3, 194
Хубулава Э. И. № 2, 90

Ц

Цивцивадзе Т. И. № 1, 20
Цицадзе Г. В. № 1, 20
Цискаришвили П. Д. № 3, 225; № 4, 302
Цицишвили Г. В. № 1, 26; № 2, 130; № 3, 215
Цицишвили В. Г. № 3, 181
Цкалобадзе Л. А. № 4, 296

Ч

Чарквиани Т. Н. № 4, 306
Чагунава М. В. № 1, 58
Чан Ван Тан № 2, 154
Чивадзе Г. О. № 2, 111; № 4, 263
Чипашвили Д. С. № 1, 26
Чихладзе Т. Г. № 2, 120
Чумбуридзе Т. А. № 1, 36
Чхендзе Л. З. № 4, 263

Ш

Шарашенидзе Т. В. № 1, 36
Швелашвили А. Е. № 2, 102
Шулая Л. Н. № 1, 69

Э

Экизашвили Г. Ш. № 1, 13
Эристави В. Д. № 3, 190



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.

Резюме и реферат не должны содержать без пояснения термины и формулы, смысл которых можно понять только из текста статьи.

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. Изложение 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 надписанном 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, год, том, номер (серия), страница;

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

При ссылке на патентную литературу указываются фамилия автора, наименование охранного документа, его номер, название страны (в скобках), сведения об издании, в котором опубликован документ.

Ссылки на неопубликованные работы (кроме диссертаций) не допускаются.

Использованная литература должна быть расположена в порядке последовательности цитирования.

9. Обозначение и сокращение физических величин должны соответствовать Международной системе единиц «СИ». Кроме них можно использовать лишь единицы, допускаемые к применению наравне с единицами СИ.

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

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

12. В журнале статьи публикуются в порядке поступления. 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.

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

Редакция бесплатно выдает авторам 12 отдельных отписок статьи.

670/23



Цена 90 коп.

Индекс 76203