

784-3/2  
1992



საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИИ  
PROCEEDINGS OF THE ACADEMY OF SCIENCES  
OF GEORGIA

ქიმიკა

სერია

СЕРИЯ

ХИМИЧЕСКАЯ

1992 N2

თბილისი • თბი  
- ТБИЛИСИ - ТОМ  
TBILISI VOL.

18

## ავტორთა საყურადღებოდ

1. ჟურნალში „საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია“ იბეჭდება წერილები ძირითადად ქართულ და რუსულ ენებზე, რომლებშიც ასახულია თეორიულ და ექსპერიმენტულ კვლევათა შედეგები თანამედროვე ქიმიისა და ტექნოლოგიის მიმართულუბათა მიხედვით და მიმოხილვითი სამეცნიერო წერილები.

პერიოდულად თავსდება ქრონიკა რესპუბლიკაში ჩატარებული კონფერენციების, თათბირების, სემინარებისა და სხვა სამეცნიერო-საორგანიზაციო ღონისძიებათა შესახებ.

2. წერილის მოცულობა ცხრილებით, ნახატებით (სამი ნახატი უტოლდება ერთ გვერდს), ნახატების ქვემო წარწერებით, დამოწმებული ლიტერატურის ნუსხით, რეზიუმეებით (ქართულ, რუსულ და ინგლისურ ენებზე) არ უნდა აღემატებოდეს მანქანაზე ნაბეჭდ 12 გვერდს, 3 სმ სივანის მინდვრით მარცხენა კიდეზე.

რეზიუმეები, ლიტერატურის ნუსხა, დასათაურებელი ცხრილები და ნახატების ქვეწარწერები სრულდება ცალ-ცალკე ფურცელზე.

3. მოკლე წერილის მოცულობა არ უნდა აღემატებოდეს მანქანაზე ნაბეჭდ 4 გვერდს. წერილი შეიძლება ილუსტრირებული იყოს 1—2 ნახატით. მას თან უნდა ერთვოდეს რეზიუმეები.

4. სამუშაო უნდა წარმოდგინდეს ორ ცალად, მას უნდა ახლდეს დაწესებულების ნებართვა, სამეცნიერო საბჭოს (კათედრის, განყოფილების, ლაბორატორიის) გადაწყვეტილება მის გამოქვეყნებაზე, საექსპერტო კომისიის დასკვნა.

პირველ გვერდზე ზემო მარცხენა კუთხეში თავსდება უნივერსალური ათობითი კლასიფიკაციის ინდექსი, ხოლო ზემო მარჯვენა კუთხეში კი მიეთითოს ჟურნალის განყოფილება, ტექსტს უნდა უძღვოდეს ავტორთა ინიციალები, გვარები და წერილის დასახელება. სტატიის ბოლოს, მარცხნივ—დაწესებულება, სადაც შესრულდა შრომა. წერილს ხელს აწერს ყველა ავტორი. წერილის ბოლოს სრულად უნდა იყოს აღნიშნული ავტორთა სახელი, მამის სახელი და გვარი, ბინისა და სამსახურის მისამართი და ტელეფონის ნომერი.

5. ექსპერიმენტულ ნაწილს წინ ერთვის მოკლე შესავალი, რომელშიც ასახულია სამუშაოს მიზანი, მხოლოდ მას შემდეგ მიღებული შედეგების განხილვა და დასკვნა. ცხრილები უნდა დასათაურდეს.

6. ფორმულები და ასოითი აღნიშვნები ჩაიწეროს გარკვევით, შავი მელნით ან ტუშით. ჟურნალზე მიექცეს ინდექსებისა და ხარისხის მაჩვენებლების გამოსახვას. მკაფიოდ უნდა განსხვავდებოდეს ლათინური და ბერძნული ანბანის მთავრული და ნუსხური ასოები.

7. ნახატები უნდა შესრულდეს თეთრ ქაღალზე ან კალკაზე ტუშით. ყველა ნახატს უყანა მხარეს ფანქრით უნდა ეწეროს ავტორთა გვარები და სტატიის სათაური. ნახატები და ცხრილები წარმოდგება ორ ეგზემპლარად.

8. დამოწმებული ლიტერატურა იბეჭდება ცალკე ფურცელზე. ავტორთა გვარები წერილის ტექსტში მოცემული უნდა იყოს ძირითადად ტექსტის, ხოლო ლიტერატურის ნუსხაში კი ორიგინალის დაწერილობით. დაცული ჩქნეს ასეთი თანმიმდევრობა: ავტორის გვარი, ინიციალები, თუ დამოწმებულია საქურნალო შრომა, ვუჩვენოთ ჟურნალის სახელწოდება, გამოცემის წელი, ტომი, ნომერი და გვერდები; თუ დამოწმებულია წიგნი, აუცილებელია ვუჩვენოთ მისი სახელწოდება, ქალაქი, გამომცემლობა, წელი და გვერდები. დამოწმებული ლიტერატურა უნდა დალაგდეს დამოწმების შესაბამისი თანმიმდევრობით. გამოუქვეყნებელი მასალების ციტირება (გარდა დისერტაციებისა) დაუშვებელია.

9. ფიზიკური ერთეულების აღნიშვნა უნდა შეესაბამებოდეს საერთაშორისო ერთეულების სისტემას.

10. ხელნაწერები, რომლებიც არ პასუხობენ აღნიშნულ პირობებს, რედკოლეგიის მიერ არ მიიღება.

11. ჟურნალში წერილები იბეჭდება რედაქციაში შემოსვლის რიგის მიხედვით. თუ წერილი მოითხოვს გადამუშავებას, მისი რიგი იკარგება და წერილი შესწორების შემდეგ ახალი რიგით იბეჭდება. ჟურნალის ერთ ნომერში შეიძლება დაიბეჭდოს ავტორის ერთი სტატია და ერთი მოკლე წერილი.

12. რედაქცია ავტორს უთანხმებს კორექტურას. ავტორს უფლება აქვს შეასწოროს მხოლოდ სტამბის შეცდომები.

ავტორს უფასოდ ეძლევა წერილის 12 ამონაბეჭდი.

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე

(Сакартвелოს მეцნიერებათა академиის мацне)

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИИ



# ქიმიკის სერია

## СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ტომი 18, № 2  
Том

ჟურნალი დაარსდა 1975 წლის იანვარში  
Журнал основан в январе 1975 года

გამოდის წელიწადში 4-ჯერ  
Выходит 4 раза в год

თბილისი  
ТВИЛИСИ

„მეცნიერება“  
«МЕЦНИЕРЕБА»

1992

Известия АН Грузии, серия химическая  
(на грузинском, русском и английском языках)

© Известия АН Грузии  
Серия химическая, 1992

**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 Б. Григалашвили

Сдано в набор 25.03.92. Подписано в печать 03.08.92

Формат 70×108<sup>1/16</sup>. Вумага № 1. Высокая печать.

7,0 усл.-печ. л., 7,53 кр.-отт. 6 уч.-изд. л.

Тираж 1470 экз.

Заказ 2604

Цена 2 р. 50 коп.

---

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

---

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

სარედაქციო კოლეგია

თ. ანდრონიკაშვილი (რედაქტორი), თ. აგლაძე, ა. ავალიანი, ი. ბარათაშვილი,  
ფ. ბროუჩეკი (სწავლული მდივანი), გ. გველესიანი, ვ. ერისთავი, შ. სიღამონიძე,  
ე. ქემერტელიძე, გ. ცაგარეიშვილი, გ. ცინცაძე (რედაქტორის მოადგილე), გ. ცი-  
ციშვილი, ლ. ხანანაშვილი, კ. ჭაფარიძე (რედაქტორის მოადგილე), ლ. ჭაფარიძე

პასუხისმგებელი მდივანი ვ. შუბლაძე

20135

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Т. Г. Андроникашвили (редактор), Т. Р. Агладзе, А. Ш. Авалиани,  
И. Б. Бараташвили, Ф. И. Броучек (ученый секретарь), Г. Г. Гвелеси-  
ани, К. Г. Джапаридзе (зам. редактора), Л. Н. Джапаридзе, Э. П. Ке-  
мертелидзе, Ш. И. Сидамонидзе, Л. М. Хананашвили, Г. В. Цицишвили,  
Г. В. Цинцадзе (зам. редактора), Г. В. Цагареишвили, В. Д. Эристави.

Ответственный секретарь В. В. Шубладзе

EDITORIAL BOARD

T. G. Andronikashvili (Editor), T. G. Agladze, A. Sh. Avaliani, I. B.  
Baratashvili, F. I. Brouchek (Scientific Secretary), G. G. Gvelesiani, K. G.  
Japaridze (Associate Editor), L. N. Japaridze, E. P. Kemertelidze, Sh. I.  
Sidamonidze, L. M. Khananashvili, G. V. Tsitsishvili, G. V. Tsintsadze  
(Associate Editor), G. V. Tsagareishvili, V. D. Eristavi

Executive Secretary V. V. Shubladze

სარედაქციო  
კოლეგია  
20135

შინაარსი

არაორგანული და ანალიზური ქიმია

ბრომწყვიტი ფ., კარიაული მ., ბიბილაშვილი მ., გოზალოვა ა., გაგნიძე ნ., შარაბიძე ც. სპილენძის (II) ქრომატოგრაფიული დაცილება ქრომის (III) და ტიტანისაგან (IV) ანიონიტების EDTA-ფორმებზე . . . . . 87

ანდრონიკაშვილი თ., კვერნაძე თ. ხალცედონისაგან დამზადებული სილანიზირებული მყარი სარჩული . . . . . 95

შვილაშვილი ა., ბეშქენაძე ი., ვარდოსანიძე თ., მიმინოშვილი ე., სობოლევია.  $M(enH_2)(SO_4)_2 \cdot xH_2O$  ტიპის კომპლექსების სინთეზი და აღნაგობა, სადაც  $M=Co(II), Mn(II), Fe(II), Cu(II)$  და  $Ni(II)$  . . . . . 99

მოდებაძე ო., ჭიჭინაძე ი., მენაბდე ქ., მოდებაძე მ., გომელური ვ. ფარავნის საბადოს ობსიდიანის გამოყენება ხელოვნური ნახევრად ძვირფასი ქვების წარმოებაში . . . . . 105

ორგანული ქიმია

ჩივაძე გ., ნასყიდაშვილი ც., ბალახიშვილი ლ. გულდრონის კრეკინგი სხვადასხვა მეთოდებით მოდიფიცირებული ბუნებრივი კლინოპტილოლითის და მორდენიტის თანაობისას . . . . . 106

ბენაშვილი ე., არეშიძე მ., ჩხეიძე ქ. ვაკუუმის გაზოილის კატალიზური პირობები . . . . . 112

სხირტლაძე ნ., ბარაბაძე შ. 2,3-, 1,3-, 1,4-დიმეთილ ანტრაცენების სინთეზი . . . . . 117

გაჭიევი მ., ციციშვილი ვ., ამირიძე ზ. 2-ჰიდროქსითილ- და 3-ჰიდროქსიპროპილალკილსულფიდების მოლეკულათაშორისო დეჰიდრატაცია ჭიანჭველმკვებისთან . . . . . 122

კანდელიანი ს., ლეკიშვილი ნ., ჩაგულოვი ვ., მიქაძე ა. დიალიზ-ზოფტალიტის და დიეთილენგლიკოლ-ბის ალოკარბონატის ბაზაზე მიღებული პოლიმერული სხეიმამოკუსირებულ ელემენტებში გარდატეხის მაჩვენებლის გრაფიკის დიფუზიური ფორმირება . . . . . 130

ფიზიკური ქიმია

ციციშვილი გ., პლაჩინდა ა., მაისურაძე გ., ხვთისიაშვილი ზ., შარაშენიძე თ. რკინის იონების ჟანგვა-აღდგენის შესწავლა რკინა შემცველ ცეოლითებში მესბაუერული სპექტროსკოპიის გამოყენებით . . . . . 137

ბერეჟიანი მ., თავართქილაძე ი. ლობილთა კრისტალიზაციის პროცესების კინეტიკის მათემატიკური მოდელირება . . . . . 142

ტექნოლოგია

გვასალია ლ., აგლულიანი ა., ჭავჭავანიძე მ., ჩხეიძე ლ. დიკონის რეაქტივის კინეტიკური რივის დადგენა სპილენძ-ქრომ-მანგანუმიან კატალიზატორზე . . . . . 143

სარიშვილი ი., მდივნიშვილი ო., ურიდია ლ., მჭედლიშვილი გ. გამდიდრების ნარჩენების გამოყენება შემავსებლად მაჰერმეტიზებულ კომპოზიციებში . . . . . 152

მოკლე წერილები

ანდრონიკაშვილი თ., ოსიპოვა ნ., ბურკიაშვილი ნ., საკოდინსკი კ. მოძრავი ფაზის ბინარული შედგენილობის როლი კარბომჟებების ქრომატოგრაფიული მეთოდით დაყოფის პროცესში . . . . . 155

ქემერტელიძე ე., გვაზავა ლ., ალანია მ. მეტოქსილირებული ფლავონოიდები წამწამოვანი სათითურას ფოთლებიდან . . . . . 158

გამზიანი გ., გვერდწითელი ი. ხუთწევრიანი ჰეტეროციკლურა მოლეკულების ნუკლეოფილურობის ალგებრული დახასიათება . . . . . 160

## СОДЕРЖАНИЕ



## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Броучек Ф. И., Кариаули М. М., Бибилашвили М. Ш., Гозалов А. Л., Гагнидзе Н. В., Шарабидзе Ц. Т. Хроматографическое отделение меди (II) от хрома (III) и титана (IV) на ЭДТА-формах аннонитов	91
Андроникашвили Т. Г., Квернадзе Т. К., Силанизированный твердый носитель на основе халцедона	92
Швелашвили А. Е., Бешкенадзе И. А., Вардосанидзе Т. О., Миминошвили Э. Б., Соболев А. Н. Синтез и строение комплексов типа $M(enH_2)(SO_4)_2 \cdot xH_2O$ , где $M=Co(II), Mn(II), Fe(II), Ni(II)$ и $Cu(II)$	96
Модебадзе О. Е., Чичинадзе И. Б., Менабде К. Р., Модебадзе М. О., Гомелаури В. Л. Применение обсидиана Параванского месторождения для производства стекол, имитирующих полудрагоценные камни	101

## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Чивадзе Г. О., Наскидашвили Ц. И., Балахишвили Л. И. Крекинг гудрона на природных клиноптилолите и мордените, модифицированных различными методами	109
Бенашвили Е. М., Арешидзе М. Л., Чхеидзе К. И. Каталитический пиролиз вакуумного газойла	110
Схиртладзе Н. Н., Барабадзе Ш. Ш. Синтез 2,3-,1,3-,1,4-диметилантраценов	114
Гаджиев М. К., Цицишвили В. Г., Амиридзе З. С. Межмолекулярная дегидратация 2-гидроксиэтил- и 3-гидроксипропилалкилсульфидов с муравьиной кислотой	119
Канделаки С. А., Лекишвили Н. Г., Микадзе А. З., Чагулов В. С. Диффузное формирование градиента показателя преломления в полимерных светофокусирующих элементах на основе диаллилизофталата и диэтиленгикольбисаллилкарбоната	124

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Цицишвили Г. В., Плачинда А. С., Хвтиснашвили З. И., Майсурадзе Г. В., Шарашенидзе Т. В. Исследование восстановления и окисления ионов железа в железозамещенных цеолитах при помощи мессбауэровской спектроскопии	132
Бережиани М. Г., Таварткиладзе Я. Н., Математическое моделирование кинетики процессов кристаллизации расплавов	138

## ТЕХНОЛОГИЯ

Гвасалия Л. И., Аглулин А. П., Чавчанидзе М. А., Чхеидзе Л. Д. Установление кинетического порядка реакции дикона на медь-хром-марганцевом катализаторе	148
Саришвили И. Г., Мдивнишвили О. М., Уридия Л. Я., Мчедlishvili Г. С. Использование отходов обогащения в качестве наполнителей герметизирующих композиций	150

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Андроникашвили Т. Г., Осипова Н. А., Буркиашвили Н. О., Сакодынский К. И. Роль бинарного состава подвижной фазы в процессе хроматографического разделения карбоновых кислот	153
Кемертелидзе Э. П., Гвазава Л. Н., Алания М. Д. Метоксилированные флавоноиды листьев <i>Dicitalis ciliata</i>	156
Гамзиани Г. Г., Гвердцители И. М. Алгебраическая характеристика нуклеофильности пятичленных гетероциклических молекул	159

# CONTENTS



## Inorganic and Analytical Chemistry

<b>Broucek F. I., Kariauli M. M. Bibilashvili M. Sh., Gozalov A. L., Gagnidze N. V., Sharabidze Ts. T.</b> Chromatographic separation of copper (II) from chrome (III)—and titanium (IV) on EDTA—forms of anionites . . . . .	91
<b>Andronikashvili T. G., Kvernadze T. K.</b> Silanized solid support on the basis of chaltседony . . . . .	95
<b>Shvelashvili A. E., Beshkenadze I. A., Vardosanidze T. O., Miminoshvili E. B., Sobolev A. N.</b> The synthesis and structure of $M(enH_2)(SO_4)_2 \cdot xH_2O$ type complexes, where $M-Co(II), Mn(II), Fe(II), Ni(II), Cu(II)$ . . . . .	99
<b>Modbadze O. E., Chichinadze I. B., Menabde K. R., Modbadze M. O., Gomelauri V. L.</b> Application of obsydiane from Pharavan deposit for production of artificial semi-precious stones . . . . .	105

## Organic Chemistry

<b>Chivadze G. O., Naskidashvili Ts. I., Balakhishvili L. I.</b> Tar cracking on natural clinoptilolite and mordenite modified by different methods . . . . .	109
<b>Benashvili E. M., Areshidze M. L., Chkheidze K. I.</b> Catalytic pyrolysis of vacuum middle-oil distillate . . . . .	112
<b>Skhyrtladze N. N., Barabadze Sh. Sh.</b> The synthesis of 2,3-, 1,3-, 1,4-dimethylantracenes . . . . .	118
<b>Gajiev M. K., Tsitsishvili V. G., Amiridze Z. S.</b> Intermolecular dehydration of 2-hydroxy ethyl and 3-hydroxypropylalkylsulfides with formic acid . . . . .	122
<b>Kandelaki S. A., Lekishvili N. G., Chagulov V. S., Mikadze A. Z.</b> Diffusional forming of gradient of refractive-index in the polymer lightfocusing elements on the base of diallyl-sophthalate and diethylene glycol-bis-allylcarbonate . . . . .	130

## Physical Chemistry

<b>Tsitsishvili G. V., Plachinda A. S., Khvtisiashvili Z. I., Maisuradze G. V., Sharashenidze T. V.</b> The study of Fe ions reduction and oxidation in Fe-exchanged zeolites by Möscbauer spectroscopy . . . . .	137
<b>Berezhiani M. G., Tavartkiladze Ya. N.</b> Mathematical modelling of kinetic of melt crystallization processes . . . . .	142

## Technology

<b>Gvasalia L. I., Aglulin A. P., Chavchanidze M. A., Chkheidze L. D.</b> Setting of kinetic order of Dickon reaction on copper—chrome—manganese catalyst . . . . .	148
<b>Sarishvili I. G., Mdivnishvili O. M., Uridiya L. Ya., Mchedlishvili G. S.</b> The use of concentration wastes as fillers of hermetizing compositions . . . . .	152

## Short Communications

<b>Andronikashvili T. G., Osipova N. A., Burkiashvili N. O., Sakadynsky K. I.</b> The role of mobile phase binary composition in the chromatographic separation process of carboxylic acids . . . . .	155
<b>Kemertelidze E. P., Gvazava L. N., Alania M. D.</b> Methoxylated flavonoids from the leaves of <i>Digitalis Ciliata</i> . . . . .	158
<b>Gamziani G. A., Gverdtsiteli I. M.</b> Algebraic characteristics of nucleophilicity of fivemembered heterocyclic molecules . . . . .	160



## არაორგანული და ანალიზური ქიმია

შპს 543.544

ფ. ბროუჩიკი, მ. კარიაშვილი, მ. ბიგილაშვილი, ა. გოჯალაძე,  
ნ. ბაზნიძე, ც. შარაბიძე

სპილენძის (II) ქრომატოგრაფიული დაცილება ქრომის (III)  
და ტიტანისაგან (IV) ანიონთაგან EDTA-ფორმაზე

ჩვენს მიერ აღრე შესწავლილ იქნა ტიტანის (IV), ქრომისა (III) და სპილენძის (II) სორბციულ-ქრომატოგრაფიული ქცევა კომპლექსწარმოქმნელ-სორბციულ ქრომატოგრაფიულ სისტემებში „ $M^{z+} - H_2O_2$ —ანიონიტის EDTA-ფორმა“ (სადაც  $M^{z+} = Ti^{4+}, Cr^{3+}$  ან  $Cu^{2+}$ ) [1 — 5]. EDTA-ს ანიონებით მოდიფიცირებულ სორბენტებად გამოყენებულია AB-16 და AB-17 ანიონიტები. დესორბციის პროცესების შესწავლისას გამოყენებულია სხვადასხვა ქიმიური ბუნებისა და კონცენტრაციის მქონე ელუენტები (გამოხდილი წყალი, მჟავა, ტუტე, ამიაკი, EDTA, ნარევი HCl+NaCl).

მიღებული შედეგების განზოგადობამ ლიგანდებით მოდიფიცირებულ ანიონიტებზე კომპლექსწარმოქმნელ-სორბციული ქრომატოგრაფიის თეორიული საფუძვლების [6, 7] შესაბამისად საშუალება მოგვცა დაგვედგინა შესწავლილ ლითონთა იონების დაცილების შესაძლებლობა და შეგვემუშავებინა  $Ti^{4+}$ -ის ქრომატოგრაფიული დაცილების მეთოდები  $Fe^{3+}$ -ისა და  $Cr^{3+}$ -ისაგან [3] და  $Cu^{2+}$ -ის დაცილების ვარიანტები  $Cr^{3+}$ -ისა და  $Ti^{4+}$ -ისაგან [5]. ამ ვარიანტების საფუძველზე შემუშავებული  $Cu^{2+}$ -ის ქრომატოგრაფიული დაცილების მეთოდები აღწერილია ქვემოთ.

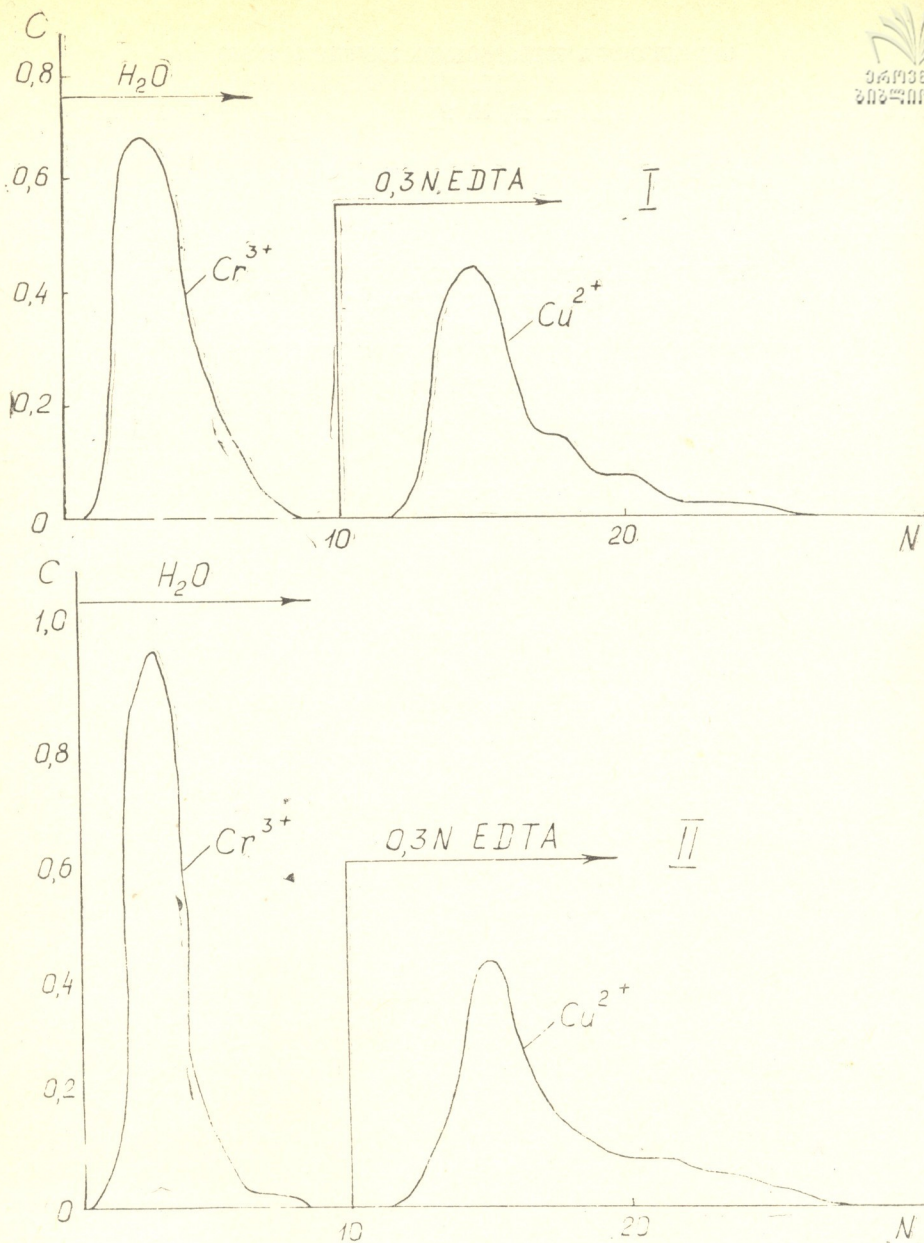
## ქრომის (III) დაცილება სპილენძისაგან (II)

საანალიზო ხსნარის ზუსტად 10 ან 20 მლ-ს, რომელიც შეიცავს  $\leq 2$  მგ დასაცილებელ  $Cr^{3+}$ -ისა და  $Cu^{2+}$ -ის იონებს, უმატებენ 0,5 მლ 3%-იან  $H_2O_2$ -ს,  $NH_4OH$ -ის ხსნარით (1:1) pH-ის სიდიდე მიჰყავთ 2-მდე და მიღებულ ნარევეს 5 მლ/წთ ფილტრაციის სიჩქარით ატარებენ ქრომატოგრაფიულ სვეტში (დიამეტრი 1,6 სმ), რომელშიც მოთავსებულია EDTA-ფორმაში მყოფი ანიონიტი AB-16 ან AB-17 (სორბენტის შრის სიმაღლე — 9 სმ). მიღებულ ფილტრატს აგროვებენ 100 მლ-იან საზომ კოლბაში. ამის შემდეგ  $Cr^{3+}$ -ის ელუირებისათვის ქრომატოგრაფიულ სვეტში ფილტრაციის იმავე სიჩქარით ატარებენ 90 მლ გამოხდილ წყალს.  $Cr^{3+}$ -ის შემცველ ამ ელუატს აგროვებენ ფილტრატის შემცველ 100 მლ-იან საზომ კოლბაში (ავსებენ ჰდემდე გამოხდილი წყლით). მიღებულ ელუატში საზღვრავენ  $Cr^{3+}$ -ის რაოდენობას ცნობილი ფოტომეტრული ან რომელიმე სხვა მეთოდით.

ქრომატოგრაფიული სვეტიდან  $Cr^{3+}$ -ის ელუირების შემდეგ ამავე სვეტში ფილტრაციის იგივე სიჩქარით ატარებენ EDTA-ს (კომპლექსონ III) 0,3N ხსნარის 200 მლ-ს ( $Cu^{2+}$ -ის ელუირება). მიღებულ ელუატს აგროვებენ 200 მლ-იან საზომ კოლბაში და შემდგომ საზღვრავენ მასში  $Cu^{2+}$ -ის რაოდენობას შემცველობას ცნობილი ფოტომეტრული ან რომელიმე სხვა მეთოდით.

## სპილენძის (II) დაცილება ტიტანისაგან (IV)

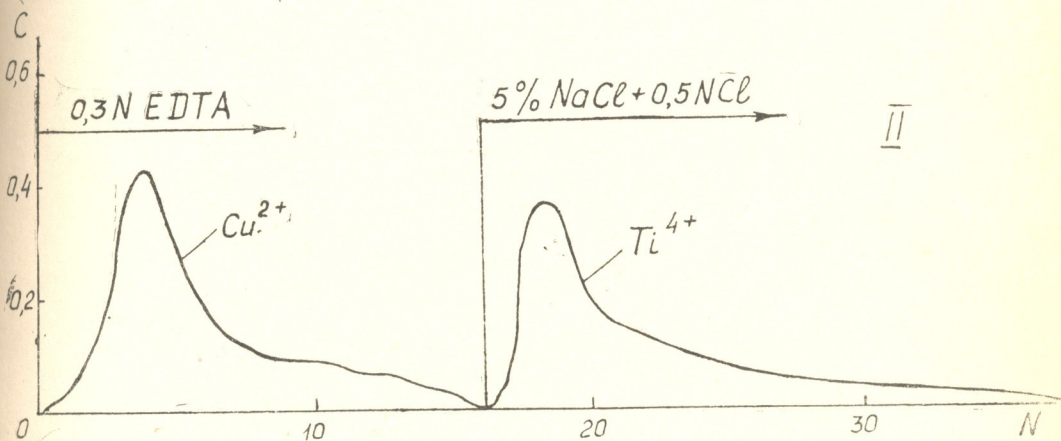
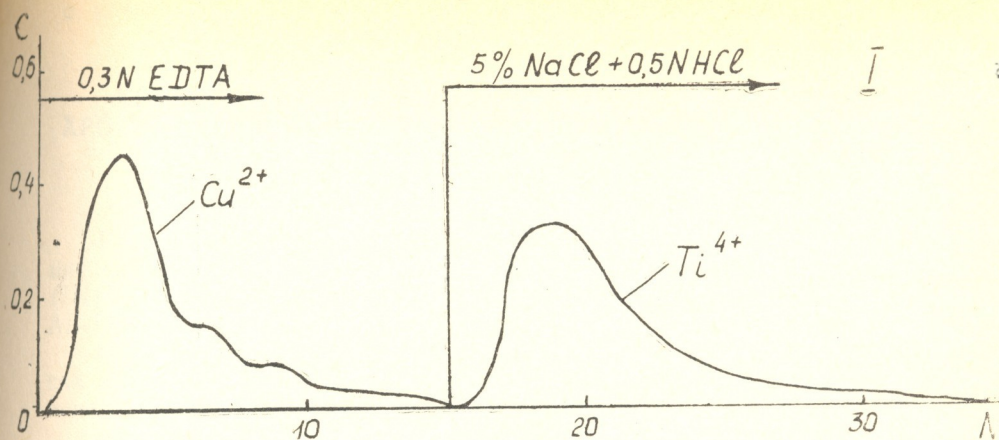
საანალიზო ხსნარის ზუსტად 10 ან 20 მლ-ს, რომელიც შეიცავს  $\leq 2$  მგ დასაცილებელ  $Cu^{2+}$  და  $Ti^{4+}$ -ის იონებს, უმატებენ 0,5 მლ 3%-იან  $H_2O_2$ -ს,  $NH_4OH$ -ის ხსნარით (1:1) pH-ის სიდიდე მიჰყავთ 2-მდე და მიღებულ ნარევეს



ნახ. 1. მოდელურ ნარევი  $Cr^{3+}$ -სა და  $Cu^{2+}$ -ის დაცემა. I—ანიონიტი AB-16; II—ანიონიტი AB-17. C—ლითონის იონის შემცველობა ელუატის ფრაქციაში, მგ/10 მლ, N — ელუატის ფრაქციის (10 მლ) ნომერი

5 მლ/წთ ფილტრაციის სიჩქარით ატარებენ ქრომატოგრაფიულ სვეტში (დია-მეტრი 1,6 სმ), რომელშიც მოთავსებულია EDTA-ფორმაში მყოფი ანიონიტი AB-16 ან AB-17 (სორბენტის შრის სიმაღლე — 9 სმ). ამის შემდეგ  $Cu^{2+}$ -ის ელუირებისათვის ქრომატოგრაფიულ სვეტში ფილტრაციის იმავე სიჩქარით ატარებენ EDTA-ს (კომპლექსონ III) 0,3N ხსნარის 200 მლ-ს. მიღებულ ელუატს აგროვებენ 200 მლ-იან საზომ კოლბაში და შემდგომ საზღვრავენ მას-ში  $Cu^{2+}$ -ის შემცველობას ცნობილი ფოტომეტრული ან რომელიმე სხვა მეთოდით.

$Cu^{2+}$ -ის ელუირების შემდეგ ქრომატოგრაფიულ სვეტში ფილტრაციის შეუწყვეტლივ ატარებენ 20—25 მლ გამოხდილ წყალს, ამ ფილტრატს გადაღვრიან და შემდგომ სვეტში ატარებენ AB-16 ანიონიტის შემთხვევაში—



ნახ. 2. მოდელურ ნარევებში  $\text{Cu}^{2+}$ -სა და  $\text{Ti}^{4+}$ -ის დაცილება. I—ანიონიტი AB-16;  
II—ანიონიტი AB-17.

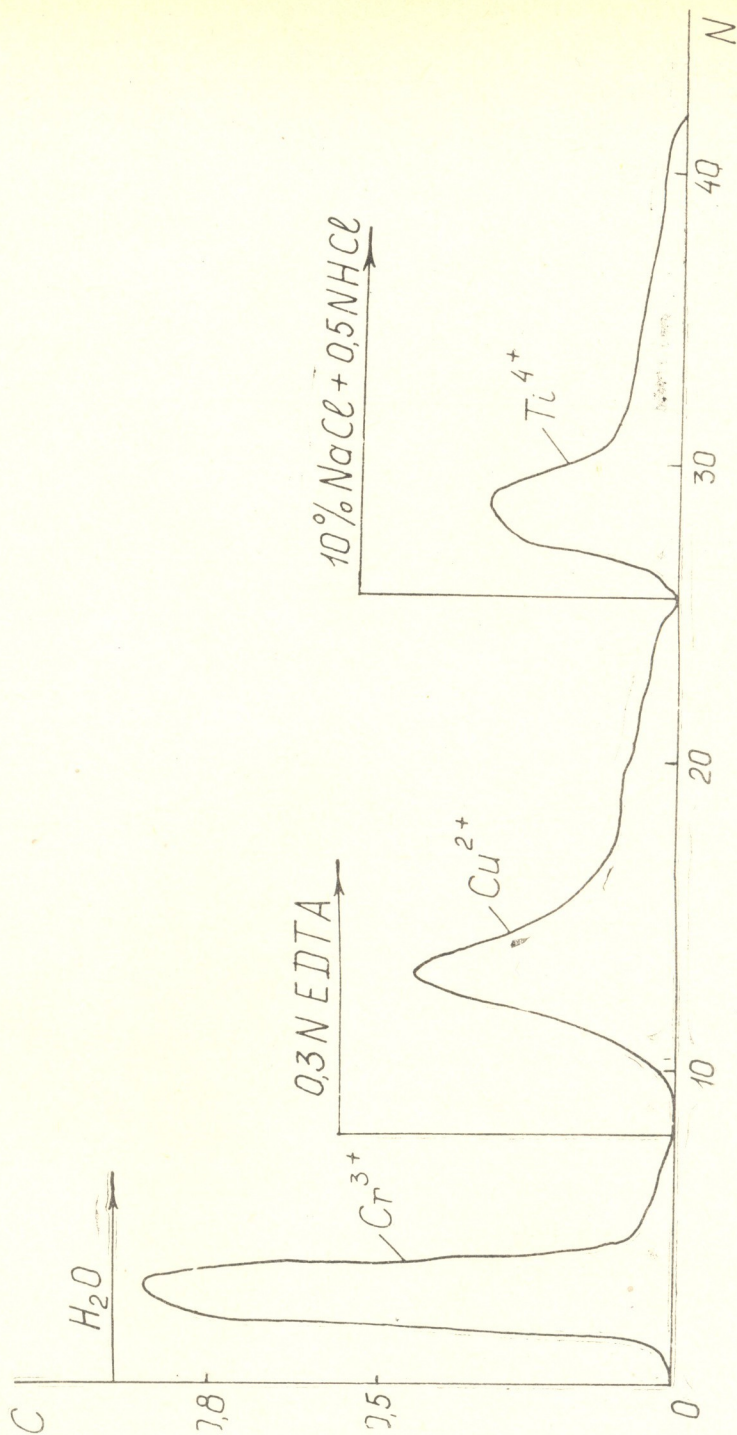
(0,5N HCl+5% NaCl) ნარევის, ხოლო AB-17 ანიონიტის შემთხვევაში — (0,5N HCl+10% NaCl) ნარევის 200 მლ-ს ( $\text{Ti}^{4+}$ -ის ელუირება). მიღებულ ელუატს აგროვებენ 200 მლ-იან საზომ კოლბაში და შემდგომ საზღვრავენ მას-ში  $\text{Ti}^{4+}$ -ის რაოდენობრივ შემცველობას ცნობილი ფოტომეტრული ან რომელიმე სხვა მეთოდით.

პროზის (III), სვილენძის (II) და ტიტანის (IV) დაცილება

საანალიზო ხსნარის ზუსტად 10 ან 20 მლ-ს, რომელიც შეიცავს  $\leq 2$  მკ დასაცილებელ  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  და  $\text{Ti}^{4+}$ -ის იონებს, ამუშავებენ და ატარებენ ქრომატოგრაფიულ სვეტში ზემოთ აღწერილი მეთოდის ანალოგიურად. შემდგომ მითითებული ელუენტების გამოყენებით და ელუირების პირობების დაცვით ახდენენ  $\text{Cr}^{3+}$ -ის,  $\text{Cu}^{2+}$ -ისა და  $\text{Ti}^{4+}$ -ის იონების ამ თანამიმდევრობით დაცილებას. მიღებული ელუატების შესაბამის ფრაქციებში აწარმოებენ შემოაღნიშნული იონების რაოდენობრივ განსაზღვრას ცნობილი ფოტომეტრული ან რომელიმე სხვა მეთოდით.

ზემოაღწერილი ქრომატოგრაფიული დაცილების მეთოდები ჩვენს მიერ შემოწმებული იყო მოდელურ ნარევებზე ელუირების დიფერენციალური მრუდების აგების მეთოდის გამოყენებით (ნახ. 1—3). ელუატების სათანადო ფრაქციებში  $\text{Cr}^{3+}$ -ის,  $\text{Cu}^{2+}$ -ისა და  $\text{Ti}^{4+}$ -ის რაოდენობრივ განსაზღვრას ვაწარმოებდით ცნობილი ფოტომეტრული მეთოდებით.

ნახ. 1—3 მოტანილი ქრომატოგრაფიულ დაცილებათა მრუდები შემუშა-



ნახ. 3. მოდელურ ნარევებში  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  და  $\text{Ti}^{4+}$ -ის დაცილება (ანიონიტი AB-17).

ვებული მეთოდების მაღალ ეფექტურობასა და მათი ანალიზურ პრაქტიკაში გამოყენების მიზანშეწონილობაზე მიუთითებენ.

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

შემოსული  
10.01.1991

## ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ МЕДИ (II) ОТ ХРОМА (III) И ТИТАНА (IV) НА ЭДТА-ФОРМАХ АНИОНИТОВ

### Резюме

Разработаны и описаны методики хроматографического разделения смесей хром (III) — медь (II), медь (II) — титан (IV) и хром (III) — медь (II) — титан (IV) на ЭДТА-формах анионитов АВ-16 и АВ-17.

Результаты проверки разработанных методик на модельных смесях свидетельствуют об их высокой эффективности и целесообразности использования в практике химического анализа.

F. I. BROUCHEK, M. M. KARIAULI, M. Sh. BIBILASHVILI, A. L. GOZALOV,  
N. V. GAGNIDZE, Ts. T. SHARABIDZE

## CHROMATOGRAPHIC SEPARATION OF COPPER (II) FROM CHROME (III) - AND TITANIUM (IV) ON EDTA - FORMS OF ANIONITES

### Summary

The methods of chromatographic separation of mixtures of copper (II)—chrome (III), copper (II)—titanium (IV) and chrome (III)—copper (II)—titanium (IV) on EDTA - forms of anionites AB-16 and AB-17, have been worked out and described.

The results of testing of the worked out methods on the model mixtures prove their high effectiveness and expediency of use in practice of chemical analysis.

### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Броучек Ф. И., Кариаули М. М., Гозалов А. Л. Известия АН ГССР, серия химическая, 1986, 12, 4, 247.
2. Броучек Ф. И., Кариаули М. М., Гозалов А. Л. Известия АН ГССР, серия химическая, 1987, 13, 1, 76.
3. Броучек Ф. И., Гудушаури Ц. Н., Кариаули М. М., Гозалов А. Л., Известия АН ГССР, серия химическая, 1987, 13, 1, 69.
4. Броучек Ф. И., Кариаули М. М., Бибилашвили М. Ш., Гозалов А. Л., Шарабидзе Ц. Т. Известия АН ГССР, серия химическая, 1989, 15, 3, 167—170.
5. ფ. ბროუჩეკი, მ. კარიაული, მ. ბიბილაშვილი, ა. გოზალოვი, ვ. რუდნევა, ნ. გაგნიძე, ც. შარაბიძე. საქართველოს მეცნ. აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია, 1991, 17, 3, 179.
6. Броучек Ф. И. Известия АН ГССР, серия химическая, 1976, 2, 4, 295.
7. Броучек Ф. И. Известия АН ГССР, серия химическая, 1984, 10, 1, 20.



УДК 543.544

Т. Г. АНДРОНИКАШВИЛИ, Т. К. КВЕРНАДЗЕ

## СИЛАНИЗИРОВАННЫЙ ТВЕРДЫЙ НОСИТЕЛЬ НА ОСНОВЕ ХАЛЦЕДОНА

Ассортимент твердых носителей, применяемых в практике газовой хроматографии, весьма невелик. Он в основном ограничен материалами, приготовленными на основе природных диатомитов или органических полимеров [1]. Для тех и других носителей характерны как положительные, так и отрицательные свойства, и они поэтому полностью не могут удовлетворять всем требованиям газовой хроматографии.

В ряде работ была предпринята попытка изготовления твердых носителей недиадомитового происхождения [2—4].

Целью нашего исследования было изучение возможности использования халцедона (микрористаллическая разновидность кварца  $\text{SiO}_2$ ) месторождений Грузии. Халцедону в отличие от диатомитовых носителей свойственно очень высокое содержание  $\text{SiO}_2$ , с минимальным количеством примесей, особенно железа и алюминия, что отрицательно влияет на свойства твердых носителей. Ниже приведен усредненный химический состав халцедона:  $\text{SiO}_2$  — 97,64,  $\text{TiO}_2$  — нет,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 0,11,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 0,08,  $\text{CaO}$  — 0,45,  $\text{MgO}$  — нет,  $\text{P}$  — следы, влага — 0,43%, потери при прокаливании — 0,62 [5].

Халцедон сам по себе непосредственно не может быть использован в качестве твердого носителя из-за сравнительно высокой каталитической активности и неоднородности поверхности. Для получения более инертного материала в предыдущей работе [6] нами была предложена методика термической обработки халцедона при температуре  $1000^\circ$  в течение 8 часов.

Для расширения ассортимента анализируемых веществ, а также для понижения адсорбционной емкости носителя в данной работе было проведено химическое модифицирование соединениями, способными вступать в реакции с гидроксильными группами на его поверхности. Широкое применение для этой цели нашли производные силанов — диметилдихлорсилан (ДМДХС) [2].

На модифицированный диметилдихлорсиланом халцедон была нанесена неподвижная фаза 1,2,3-трис(β-цианэтокси)пропана в количествах 5, 10 и 15% от веса носителя.

Для сравнения в идентичных условиях были испытаны такие стандартные твердые носители, как силанизированный ДМДХС хроматон N (ЧСФР) и цветохром ИК (Армения).

Опыты проводились на хроматографе «Цвет» с пламенно-ионизационным детектором. Расход газа-носителя (азота) — 30 мл/мин, длина колонки — 1 м, диаметр — 0,004 м, температура нагрева колонки —  $150^\circ$ .

Для определения эффективности предложенных нами твердых носителей было вычислено число теоретических тарелок на метр колонки для всех исследованных соединений (таблица 1). Полученные данные были сравнены с числом теоретических тарелок на метр колонки тех же соединений, вычисленных для стандартных твердых носителей.

Из полученных данных следует, что по своей эффективности колонка, заполненная силанизированным халцедоном, не уступает, а в некоторых случаях превосходит колонки, заполненные такими стандартными твердыми носителями, как силанизированный хроматон N и цветохром ИК. Что касается исходного халцедона, то его эффективность относительно исследованных соединений почти в несколько десятков раз ниже модифицированных образцов

Для оценки степени разделения ряда многокомпонентных смесей был определен критерий равномерности [7], величина которого изменяется в пределах от 0 до 1. Чем больше величина этого критерия,

Т а б л и ц а 1

Число теоретических тарелок на метр колонки для некоторых соединений в зависимости от природы твердого носителя (неподвижная жидкая фаза 10% 1, 2, 3-трис (β-цианэтоксипропан).

Соединение	Хроматон N (ДМДХС)	Халцедон (ДМДХС)	Цветохром ИК (ДМДХС)	Исходный халцедон
Гексан	2038	2040	1410	981
Октан	2012	2022	1513	978
Декан	2415	2313	1529	712
Бензол	3015	3012	1435	810
Этилбензол	3025	3018	1440	767
Псевдокумол	2856	2945	1515	762
о-Ксилол	3015	3010	1440	766
Этанол	2001	2018	1210	—
Бутанол	2120	2115	1225	—
Пентанол	1900	1891	1285	—
Гептанол	1887	1891	1220	—
Гексанол	1867	1828	1228	—

тем более компактна хроматограмма, и ширина пиков отдельных соединений мало отличается друг от друга. Этот критерий был вычислен для модельной смеси предельных, ароматических углеводов и спиртов (таблица 2).

Т а б л и ц а 2

Критерий равномерности Δ для смеси ароматических, предельных углеводов и спиртов в зависимости от природы твердого носителя (неподвижная жидкая фаза 10% 1, 2, 3-трис (β-цианэтоксипропан)

Соединения	Хроматон N (ДМДХС)	Халцедон (ДМДХС)	Цветохром ИК (ДМДХС)
Ароматические углеводороды	0,215	0,220	0,142
Предельные углеводороды	0,228	0,220	0,138
С п и р т ы	0,301	0,321	0,105

Как видно из таблицы 2, по критерию равномерности силанизированный халцедон не уступает хроматону N и несколько превосходит цветохром ИК.

Интересные данные были получены по определению долей адсорбции растворения.

В таблице 3 приведены величины долей адсорбции (д. а.) и растворения (д. р.) на различных твердых носителях.

Как видно из табличных данных, доля растворения всех исследованных соединений увеличивается, как правило, с ростом степени пропитки и имеет хорошо выраженный максимум для силанизированных

Таблица 3

Доля адсорбции и доля растворения на различных твердых носителях.  
(неподвижная жидкая фаза 1, 2, 3-трис(β-цианэтоксипропан)

Стандартные жидкости	Твёрдый носитель																	
	Хроматон N						Халцедон						Цветохром IК					
	5%		10%		15%		5%		10%		15%		5%		10%		15%	
	д. а.	д. р.	д. а.	д. р.	д. а.	д. р.	д. а.	д. р.	д. а.	д. р.	д. а.	д. р.	д. а.	д. р.	д. а.	д. р.	д. а.	д. р.
Бензол	54,72	35,38	34,13	65,87	19,99	80,01	53,81	46,19	36,83	63,17	17,73	82,27	65,62	34,38	41,83	58,17	22,85	77,15
Октан	38,73	62,27	36,42	63,58	19,99	80,01	39,82	60,18	19,81	60,19	20,72	79,28	48,81	51,19	40,73	59,27	38,82	61,18
Этанол	59,81	40,19	48,01	51,99	39,82	60,18	61,82	38,18	59,01	40,99	39,82	60,18	81,20	18,80	70,82	29,28	50,81	49,19
Бутанол	51,80	48,20	45,78	54,20	30,80	69,20	59,72	40,28	49,85	50,15	34,80	65,20	82,42	17,58	70,00	19,18	69,87	30,13



халцедона и хроматона, в особенности, при пропитке 15% 1,2,3-трис-( $\beta$ -цианэтокси)пропаном.

Показано, что вклад адсорбции на халцедоне и хроматоне меньше, а вклад растворения больше, чем на цветохроме ИК (табл. 3).

Таким образом, установлено, что силанизированный халцедон может быть предложен в качестве твердого носителя для газо-жидкостной хроматографии.

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

Поступило 01.06.1990

თ. ანდრონიკაშვილი, თ. კვერნაძე

ხალცედონისაგან დაზედაებული სილანიზირებული  
მხარი სარჩული

რეზიუმე

შესწავლილია დიმეთილდიქლორსილანით სილანიზირებული ხალცედონის (საქართველო) გამოყენების შესაძლებლობა მყარ სარჩულად გაზ-თხევად ქრომატოგრაფიაში.

იდენტურ პირობებში შესადარებლად აღებული იყო ისეთი სტანდარტული მყარი სარჩულები, როგორცაა დიმეთილდიქლორსილანით სილანიზირებული ქრომატონი N და ცვეტოქრომი 1K.

დადგენილია, რომ სილანიზირებული ხალცედონი შეიძლება წარმატებით გამოვიყენოთ სხვადასხვა კლასის ნივთიერებათა დასაყოფად.

T. G. ANDRONIKASHVILI, T. K. KVERNADZE

SILANIZED SOLID SUPPORT ON THE BASIS OF CHALTSEDONY

Summary

The possibility of application of silanized by dimethyldichlorsilan solid support on the basis of chaltседony (from Georgian deposits) as a solid support for gas-liquid chromatography was studied.

Such standard solid supports as silanized chromatony N (Chech) and tsvetochrom IK (Armenia) were tested for comparison, in identical conditions It was established, that the silanized chaltседony can be applied for separation of different kinds of substances together with standard solid supports.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Сакодынский К. И. Журнал Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева, 1983, 28, 1, 34.
2. Березкин В. Г., Пахомов В. П., Сакодынский К. И. Твердые носители в газовой хроматографии, М.: Химия, 1975, 200 с.
3. Андрикошвили Т. Г., Окуджава Н. Г., Крупенникова А. Ю., Маглаперидзе А. Н., Алхазашвили Р. Г. Сб. Газовая хроматография, Тбилиси: Мецниереба, 1982, 19—20.
4. Андрикошвили Т. Г., Лаперашвили Л. Я., Квернадзе Т. К. Изв. АН ГССР, сер. хим., 1981, 7, 3, 224—229.
5. Минеральные ресурсы ССР Грузии. Гостехиздат Грузии, Техника და შრომა, 1136 с.
6. Осипова Н. А., Квернадзе Т. К. Изв. АН ГССР, сер. хим., 1989, 15, 1, 16—19.
7. Вигдергауз М. С. Расчеты в газовой хроматографии. М.: Химия, 1978, 305 с.



УДК 541.49:546.7:546.57

А. Е. ШВЕЛАШВИЛИ, И. А. БЕШКЕНАДЗЕ, Т. О. ВАРДОСАНИДЗЕ,  
Э. Б. МИМИНОШВИЛИ, А. Н. СОБОЛЕВ

### СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ТИПА $M(enH_2)(SO_4)_2 \cdot xH_2O$ , ГДЕ $M = Co(II), Mn(II), Fe(II), Ni(II)$ И $Cu(II)$

В литературе широко известны как «простые», так и разнолигандные этилендиаминовые комплексные соединения переходных металлов. Разными методами, в частности, методом рентгеноструктурного анализа изучено их строение [1—6]. Что касается комплексных соединений, полученных при взаимодействии солей металлов с солями этилендиаммония, они изучены явно недостаточно.

Синтез  $M(enH_2)(SO_4)_2 \cdot xH_2O$ ,  $enH_2SO_4$  и  $MX_2 \cdot yH_2O$ , где  $M = Co^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}$ ;  $X = Cl^-, Br^-, NO_3^-, CH_3COO^-, SO_4^{2-}$ , растворяли в воде при нагревании в молярном соотношении 1:1. Отфильтрованные растворы оставляли на воздухе. Через несколько суток выделялись прозрачные кристаллы, которые промывали водой, эфиром и сушили на воздухе. Все соединения хорошо растворяются в воде и в органических растворителях. Результаты анализа на содержание металла, углерода, водородоа, азота и  $SO_4^{2-}$  приведены в таблице I.

Таблица 1

Координаты и параметры тепловых колебаний атомов  
в структуре  $[Cu(OH_2)_4(SO_4)_2] \cdot enH_2$

Атом	X	Y	Z	U экв.
Cu	0,5	0,5	0,5	0,0181(2)
S	0,91194(14)	0,70336(7)	0,28278(6)	0,0135(5)
O(1)	0,68166(36)	0,76600(19)	0,24393(18)	0,0191(11)
O(2)	0,82923(39)	0,57113(18)	0,32929(18)	0,0193(10)
O(3)	1,08898(40)	0,69135(20)	0,18455(18)	0,0211(11)
O(4)	1,04772(45)	0,78152(21)	0,37461(20)	0,0263(13)
O(1W)	0,76800(39)	0,55982(20)	0,60947(18)	0,0190(11)
O(2W)	0,36239(44)	0,66969(20)	0,52102(20)	0,0259(12)
N	0,44231(54)	0,48833(26)	0,15923(21)	0,0222(13)
C	0,59080(58)	0,48923(30)	0,04925(26)	0,0177(15)
				U изо.
H(1W)	0,82685(883)	0,65196(438)	0,61951(397)	0,0717(130)
H(2W)	0,91096(937)	0,51238(390)	0,62006(404)	0,0224(110)
H(3W)	0,33596(626)	0,68991(310)	0,59208(337)	0,0246(84)
H(4W)	0,23962(854)	0,70159(381)	0,47872(352)	0,0417(107)
H(1N)	0,31989(784)	0,41248(389)	0,16897(327)	0,0511(105)
H(2N)	0,35328(790)	0,57049(369)	0,16526(326)	0,0366(95)
H(3N)	0,53746(662)	0,47371(379)	0,22675(386)	0,0556(97)
H(1C)	0,73221(790)	0,56412(365)	0,05623(345)	0,0210(97)
H(2C)	[0,63386(766)	0,39662(349)	0,04977(349)	0,0365(94)

Значения валентных углов (град) в centrosимметричном полиэдре  $\text{Cu}^{2+}$  в структуре  $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_4(\text{SO}_4)_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$

$0(2)\text{CuO}(1\text{W}) = 74,2(1)$	$0(1\text{W})\text{CuO}(2\text{W}) = 86,52(9)$
$0(2)\text{CuO}(2\text{W}) = 95,96(9)$	$0(1\text{W})\text{CuO}(1\text{WA}) = 180,0(0)$
$0(2)\text{CuO}(2\text{A}) = 18,0(5)$	

Термическая устойчивость полученных комплексов изучена на дериватографе системы «Р. Паулик, И. Паулик, А. Эрдей» при доступе воздуха в условиях  $\text{TG}=100$  мг,  $\text{T}=1200^\circ$ ,  $\text{DTA}=1/5$ ,  $\text{DTG}=1/3$ , скорость нагрева  $10^\circ$  в минуту.

Анализ дериватограмм указывает на ступенчатый характер разложения соединений. Сперва теряются 4 молекулы воды ( $150\text{--}180^\circ$ ), далее происходит окисление этилендиаммония ( $320\text{--}350^\circ$ ). При более высоких температурах окисляется  $\text{SO}_4^{2-}$ -ион, конечными продуктами являются оксиды соответствующих металлов.

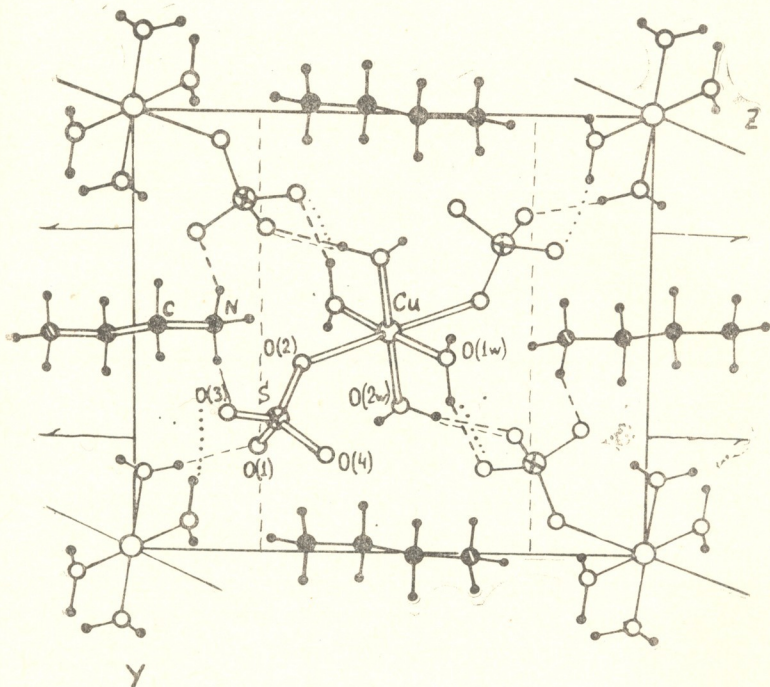


Рис. 1. Фрагмент проекции структуры  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  на плоскость (OYZ)

Из кристаллов брутто-состава  $\text{Cu}n\text{H}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  для рентгеноструктурного исследования был выбран монокристаллический образец размеров  $0,27 \times 0,29 \times 0,29$  мм<sup>3</sup>. Кристаллы принадлежат к моноклинной сингонии, пространственная группа  $\text{P}21/b$ ,  $Z=2$ . Параметры моноклинной ячейки:  $a=5,1549(7)$  Å,  $b=10,225(1)$  Å,  $c=11,639(1)$  Å,  $\gamma=94,82(1)^\circ$ ,  $v=611,3(1)$  (Å)<sup>3</sup>,  $M=21,8$  см<sup>-1</sup>. Рентгеноструктурный эксперимент был проведен на автодифрактометре Nicolet P3 по стандартной методике ( $\lambda$  MoK $\alpha$ , бета фильтр,  $\theta/2\theta$  сканирование,  $2\theta_{\text{max}}=48^\circ$ ).

Структура решена прямым методом и уточнена полноматричным МНК, сначала в изотропном (3 цикла), а затем в анизотропном (3 цикла) приближениях по 853 независимым ( $I \geq 36(I)$ ) рефлексам, весовая схема:  $W = 1 / (6\sigma(F) + GF^2)$ ,  $G = 0,00016$ . Окончательное значение фактора  $R = 0,023$ ,  $R_w = 0,026$ . Все расчеты проведены с помощью комплекса кристаллографических программ SHEIX-76. В табл. 1 приведены координаты и параметры тепловых колебаний атомов в структуре.

Структурная формула исследованного соединения имеет вид:  $/\text{Cu}(\text{OH})_2)_4(\text{SO}_4)_2/ \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Структура принадлежит к типу каркасно-ионных. Дважды протонированный этилендиамин выступает в роли катиона и имеет центросимметричное строение (рис. 1), длины связей  $\text{C}-\text{C} = 1,508(6) \text{ \AA}$  и  $\text{C}-\text{N} = 1,491(4) \text{ \AA}$  обычные для этилендиаминия [7].

Анион также имеет центросимметричное, октаэдрическое строение. В экваториальной плоскости октаэдра расположены молекулы воды с равными длинами связи:  $\text{Cu}-\text{O}_w (1,940(2) \text{ \AA} \text{ и } 1,944(2) \text{ \AA})$ , а координированные сульфато-группы расположены в транс-положении друг к другу с немного увеличенными длинами связи (по сравнению с  $\text{Cu}-\text{O}_w$ ):  $\text{Cu}-\text{O}(2) = 2,138(2) \text{ \AA}$ . В табл. 2 приведены значения валентных углов в октаэдре.

Т а б л и ц а 3

Линейные (Å) и угловые (град.) параметры, характеризующие водородные связи в структуре  $/\text{Cu}(\text{OH})_2)_4(\text{SO}_4)_2/ \cdot n\text{H}_2\text{O}$

С в я з ь Д — Н ... А	Расстояние Д — Н	Расстояние Н — ... А	Расстояние Д — ... А	У г о л Д—Н—А
$\text{O}(1\text{W})-\text{H}(1\text{W}) \dots \text{O}(3)$	0,972(43)	1,792 (58)	2,7323(17)	161,7(8)
$\text{O}(2\text{W})-\text{H}(3\text{W}) \dots \text{O}(1)$	0,866(39)	1,8281(45)	2,6908(17)	174 (1)
$\text{O}(2\text{W})-\text{H}(4\text{W}) \dots \text{O}(4)$	0,885(44)	1,8030(65)	2,6747(17)	168 (1)
$\text{N}-\text{H}(1\text{N}) \dots \text{O}(4)$	0,965(39)	1,9243(71)	2,8357(17)	156,6(7)
$\text{N}-\text{H}(2\text{N}) \dots \text{O}(3)$	0,003(4й)	1,927 (7)	2,8895(17)	162 (1)

На рис. 1 приведен фрагмент проекции структуры на плоскость OVZ. Атомы металла расположены слоями параллельной этой плоскости на высоте 0,5 по X. Структуру можно представить как слоистую, так как октаэдрические координационные узлы в каждом таком слое

объединены в «сетки» с помощью водородных связей  $-\text{Cu}-\text{C}(2\text{W})\dots$

$\dots \text{O}(1) - \text{S} - \text{O}(2) - \text{Cu}$  и в этих же слоях расположены катионы, которые связываются с этими «сетками» с помощью водородных связей:  $-\text{N} - \text{H}(1\text{N}) \dots \text{O}(4)$  и  $-\text{N} - \text{H}(2\text{N}) \dots \text{O}(3)$ . С помощью же водородных контактов

$-\text{Cu} - \text{O}(1\text{W}) \dots \text{O}(3) - \text{S} - \text{O}(2) - \text{Cu}$ , направленных параллельно телесным диагоналям элементарной ячейки, «сетки» связываются между собой (такая возможность существует из-за того, что параметр элементарной ячейки  $a =$

$= 5,154(8) \text{ \AA}$ ) и образуют трехмерный каркас. Водородные связи в плос-

кости вышеупомянутых слоев нанесены на рис. 1 черточками, а связи, направленные параллельно телесным диагоналям ячейки,— точками. В таблице 3 приведены линейные и угловые параметры, характеризующие водородные связи в исследованной структуре.

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

Поступило 24.07.1990

ა. შველავილი, ი. ბეშკენაძე, თ. ვარდოსანიძე,  
ე. მიმინოშვილი, ა. სობოლევი

$M(enH_2)(SO_4)_2 \cdot xH_2O$  ტიპის კოვალენტური სინთეზი და აღნაგობა,  
სადაც  $M = Co(II), Mn(II), Fe(II), Cu(II)$  და  $Ni(II)$

რეზიუმე

სინთეზირებულია  $M(enH_2)(SO_4)_2 \cdot xH_2O$  ტიპის ნაერთები, სადაც  $M = Ni(II), Co(II), Mn(II), Fe(II), Cu(II)$ . დადგენილია მათი ბრუტო ფორმულები ელემენტ-ანალიზის საფუძველზე. თერმული მდგრადობა შესწავლალა დერევატოგრაფული მეთოდით. ჩატარებულია ერთ-ერთი მათგანის  $Cu(enH_2)(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$  რენტგენ-ნოსტრუქტურული კვლევა. კრისტალები მიეკუთვნება მონოკლინურ სინგონიას. სივრცითი ჯგუფი  $P2_1/b, Z=2$ . უჯრედის პარამეტრებია  $a = 5,1549(7) \text{ \AA}, b = 10,225(1) \text{ \AA}, c = 11,639(1) \text{ \AA}, \gamma = 94,82(1)^\circ, V = 611,3(1) \text{ \AA}^3, M = 21,8 \text{ სმ}^{-1}$ . ნაერთის სტრუქტურული ფორმულაა  $[Cu(H_2O)_4(SO_4)_2]enH_2$ . სტრუქტურა მიეკუთვნება კარკასულ-იონურ ტიპს. ორჯერ პროტონირებული ეთილენდიამანი გამოდის კატიონის როლში და აქვს ცენტროსიმეტრული ტრანს-აღნაგობა

A. E. SHVELASHVILI, I. A. BESHKENADZE, T. E. VARDOSANIDZE,  
E. B. MIMINOSHVILI, A. N. SOBOLEV

THE SYNTHESIS AND STRUCTURE OF  $M(enH_2)(SO_4)_2 \cdot xH_2O$   
TYPE COMPLEXES, WHERE  $M = Co(II), Mn(II),$   
 $Fe(II), Ni(II), Cu(II)$

S u m m a r y

Complex compounds of  $M(enH_2)SO_4)_2 \cdot xH_2O, M = Co(II), Mn(II), Fe(II), Cu(II),$  and  $Ni(II)$ , have been synthesised, and roentgenostructural investigation of the complex  $Cu(enH_2)(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$  has been carried out.

The crystals turned out to belong to monoclinic syngonia, space group  $P2_1/b, Z=2$ .

Parameters of monoclinic unit:  $a = 5,159(7) \text{ \AA}, b = 10,225(1) \text{ \AA}, c = 11,639(1) \text{ \AA}, \gamma = 94,82(1)^\circ, V = 611,3(1) \text{ \AA}^3, M = 21,8 \text{ cm}^{-1}$ .

The final value of the factor  $R=0,023, R_w=0,026$ .

The structural formula of the investigated compound looks like:  $[Cu(H_2O)_4(SO_4)_2]enH_2$ ; the structure belongs to ionic frame type.

The analysis of derivatogram points to the 'stepped' character of the compounds destruction.

1. Швелашвили А. Е. Докторская диссертация. Тбилиси, 1974.
  2. Швелашвили А. Е., Каркарашвили М. В., Бешкенадзе И. А. Сообщения АН ГССР, 1983, 109, 1, 65.
  3. Швелашвили А. Е., Вардосанидзе Т. О., Соболев А. Н., Бешкенадзе И. А., Сокол В. И. Сообщения АН ГССР, 1983, 110, 1, 49.
  4. Швелашвили А. Е., Каркарашвили М. В., Сакварелидзе Т. Н. Сообщения АН ГССР, 1986, 121, 3, 533.
  5. Швелашвили А. Е., Амирханашвили К. Д., Соболев А. Н., Цкитишвили М. Г., Вардосанидзе Т. О. Сообщения АН ГССР, 1984, 116, 2, 289.
  6. Швелашвили А. Е., Бешкенадзе И. А., Каркарашвили М. В. Сообщения АН ГССР, 1979, 95, 1, 85.
  7. Тошев М. Докторская диссертация. Ташкент, 1990.
-

УДК 621.315.592

О. Е. МОДЕБАДЗЕ, И. Б. ЧИЧИНАДЗЕ, К. Р. МЕНАБДЕ, М. О. МОДЕБАДЗЕ,  
 В. Л. ГОМЕЛАУРИ

### ПРИМЕНЕНИЕ ОБСИДИАНА ПАРАВАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА СТЕКОЛ, ИМИТИРУЮЩИХ ПОЛУДРАГОЦЕННЫЕ КАМНИ

Стекло, имитирующее полудрагоценные камни, предназначенное также для производства строительных материалов (искусственный мрамор, стеклоплитки и др.) [1], в ближайшее время найдет широкое применение в народном хозяйстве Грузии. Вместе с тем, важную задачу представляет собой применение в производстве рассматриваемого стекла местного сырья — обсидиана, перлита, трахита, апатита, которыми богата наша республика.

В данной работе изложены результаты применения обсидиана Параванского месторождения, как основного сырья для производства стекла, имитирующего полудрагоценные камни.

Для экспериментальных исследований был применен обсидиан Параванского месторождения следующего химического состава (масс. %):  $\text{SiO}_2$ —74,5,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ —13,7,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ —1,4,  $\text{CaO}$ —1,26,  $\text{MgO}$ —0,58,  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ —7,5,  $\text{SO}_3$ —0,76, кристаллическая вода—1%.

Расчетные количества обсидиана были введены в стекла И-1 следующего состава (масс. %):  $\text{SiO}_2$ —49,56,  $\text{B}_2\text{O}_3$ —18,52,  $\text{TiO}_2$ —10,45,  $\text{CaO}$ —4,43,  $\text{Na}_2\text{O}$ —7,27,  $\text{ZnO}$ —7,45,  $\text{AgCl}$ —2,32.

Сравнительный анализ химических составов стекла И-1 и обсидиана Параванского месторождения, применяемого как основного компонента стекол, имитирующих полудрагоценные камни, показывает, что следует провести корректировку шихты стекла И-1.

В шихту стекла диоксид кремния ( $\text{SiO}_2$ ) вводится с применением обсидиана. Для введения в шихту стекла 49,56 масс. %  $\text{SiO}_2$ , необходимо применение 66,32 масс. % обсидиана. Вышеуказанное количество обсидиана в шихту стекла дополнительно вводит 9,11 масс. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , и при этом повышаются вязкость стекла и температура варки до 1380—1420°. Исходя из вышеуказанного, следует провести первую корректировку шихты.

Взамен 49,56 масс. %  $\text{SiO}_2$  следует ввести 45,56 масс. %  $\text{SiO}_2$ . Для введения 45,56 масс. %  $\text{SiO}_2$  необходимо применение 60,97 масс. % обсидиана. Указанное количество обсидиана в шихту стекла вводит 8,38 масс. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0,86%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0,77%  $\text{CaO}$ , 0,35%  $\text{MgO}$ , 4,59%  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ .

Вследствие того, что в составе стекла И-1 отсутствует  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , необходимо проведение второй корректировки: 8,38 масс. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в стекло вводится за счет понижения содержания некоторых других компонентов — 4%  $\text{SiO}_2$ , 2%  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 1,38%  $\text{ZnO}$ , 0,5%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 0,5  $\text{TiO}_2$ . В исходном составе стекла И-1 кроме  $\text{Al}_2\text{O}_3$  отсутствует  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,

SO<sub>3</sub>. 60,97 масс. % обсидиана в стекло вводит 1,12 масс. % CaO + MgO в стекле же (И-1) содержится 4,49 масс. % CaO. Недостающее количество CaO в стекло вводится с применением CaCO<sub>3</sub>. Аналогичную корректировку производим при определении содержания Na<sub>2</sub>O и K<sub>2</sub>O, входящих в состав стекла ИП-1. Часть Na<sub>2</sub>O (и K<sub>2</sub>O) вводится в стекло тем же количеством обсидиана, а остальное количество — с применением Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Затем суммируем количество Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SO<sub>3</sub>, содержащихся в 60,97 масс. % обсидиана, и соответственно уменьшаем содержание ZnO в стекле ИП-1. Расчеты других составов (ИП-2 и ИП-3) стекол производились аналогичным путем.

Таблица 1

Химический состав стекол, имитирующих полудрагоценные камни

Стекло №	Химический состав стекла, масс. %						
	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	ZnO	AgCl
ИП-1	45,56	16,52	9,95	4,43	6,77	4,75	2,32
ИП-2	49,56	18,52	10,45	4,43	7,79	6,37	1,8
ИП-3	49,56	18,52	10,45	4,43	7,59	6,59	2,0

В таблице 1 приведены составы стекол, имитирующих полудрагоценные камни, синтезированные с применением обсидиана параванского месторождения.

Стекла варилась в алундовых тиглях емкостью 100 мл в силитовой печи.

Таблица 2

Свойства стекол, синтезированных с применением обсидиана

Свойства стекла	ИП-1	ИП-2	ИП-3
Температура варки t, °C	1350	1360	1380
Продолжительность варки, T, ч	3—3,5	3,5 — 3,6	3,5—3,8
Скорость подъема температуры, град/час	385	360	350
Скорость охлаждения, град/час	890	840	790
Температура отжига и термической обработки, °C	600—620	620—640	630—650
Продолжительность термической обработки, ч	8	7,5	6
Выдержка при максимальной температуре, мин	10—15	15—20	15—20
Визуальная характеристика и цвет стекол	глушеный, с разноцветными прожилками с преобладанием синих тонов	темносиний, глушеный, с разноцветными прожилками	зеленоватый, глушеный, с разноцветными прожилками

В таблице 2 приведены свойства синтезированных с применением обсидиана стекол ИП-1, ИП-2, ИП-3.

На рис. 1 и 2 приведены спектры пропускания обсидиана Параванского месторождения в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасных областях оптического спектра.



Как показывают приведенные на рис. 1 и 2 спектральные данные, различные образцы, изготовленные из обсидиана одного и того же месторождения (в данном случае Параванского, Грузия), характеризу-

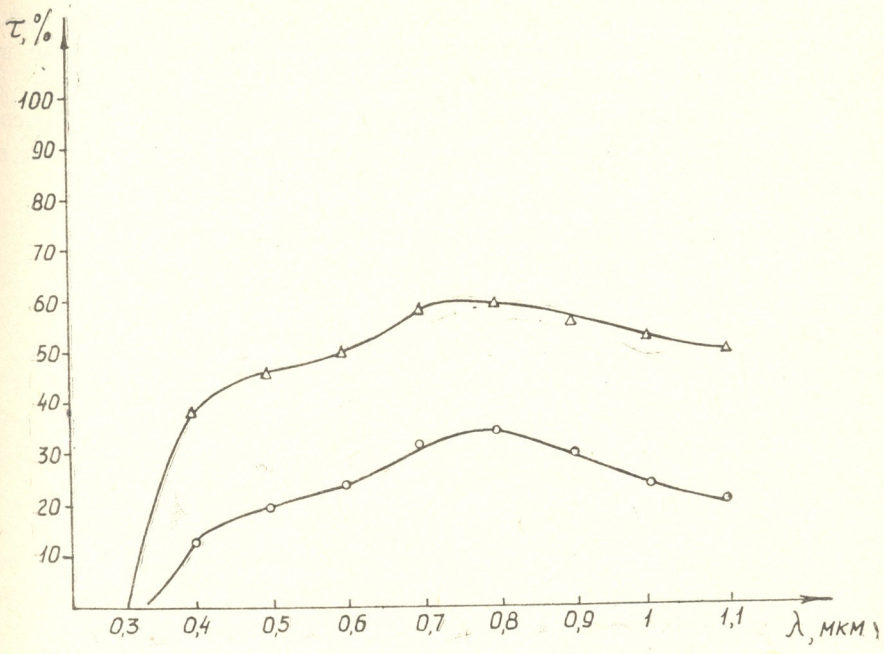


Рис. 1. Спектр пропускания образцов обсидиана Параванского месторождения в ультрафиолетовой и видимой частях оптического спектра.  $\Delta$  — образец-1,  $\circ$  — образец-2.

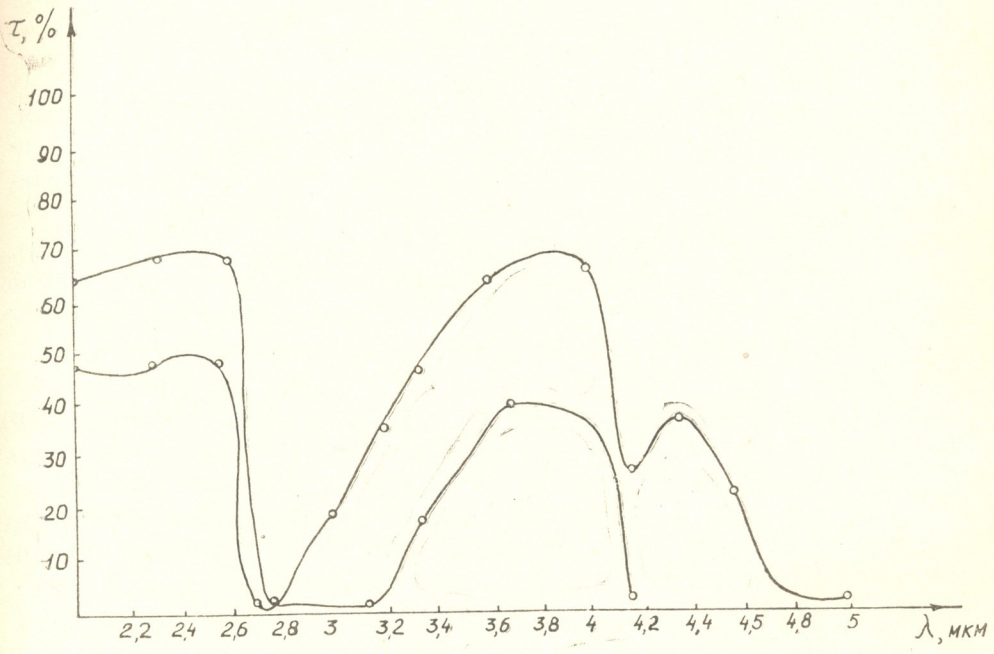


Рис. 2. Спектры пропускания образцов обсидиана Параванского месторождения в инфракрасной области спектра.

ются разным светопропусканием, хотя ход кривых во всех областях (как в видимой, так и в ультрафиолетовой и инфракрасной) является идентичным. Так, например, в видимой части спектра кривые обоих образцов достигают максимума при 0,8 мкм (высота максимума для образца 1 составляет 33%, для образца 2—6%). В инфракрасной области наблюдается появление двух максимумов: первый — при 2,4 мкм (высота для образца 1—50%, для образца 2—69%); другой максимум возникает при 4 мкм (высота 40 и 66% соответственно); кривая для образца 1 пересекается с осью абсцисс при

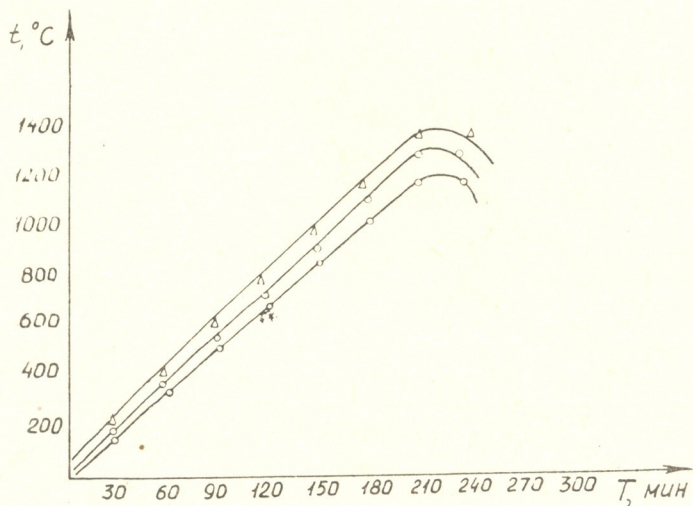


Рис. 3. График варки стекол ИП-1, ИП-2, ИП-3. ● — стекло ИП-1, ○ — стекло ИП-2, △ — стекло ИП-3.

2,7 мкм и повторно при 4,2 мкм, вторая кривая — при 2,75 и 4,8 мкм.

Исходя из вышесказанного, при корректировке шихты стекол, синтезированных с применением обсидиана, при установлении необходимой окраски стекла, целесообразно предусмотреть поглощающую способность образцов обсидиана как одного и того же месторождения, так и, естественно, разных месторождений; чем больше светопропускание рассматриваемых образцов, тем в более светлые тона будут окрашены синтезированные образцы стекол для имитации полудрагоценных камней.

Сравнение визуальных и спектральных характеристик образцов применяемого обсидиана, ИП-1 и ИП-2 дает возможность сделать вывод, что при варке стекол происходит частичное восстановление  $Fe_2O_3$  до  $FeO$ ; указанное подтверждается появлением синей окраски (прожилок) на поверхности стекол ИП-1 и ИП-2. По-видимому при данной реакции из стекломассы выделяется определенное количество кислорода, которое способствует осветлению стекломассы при высоких температурах.

С другой стороны, появление розовых прожилок на поверхности и в объеме стекла, указывает на то, что определенное количество ионов железа остается в трехвалентном состоянии. Существование

других оттенков в окраске стекла может быть связано с различными координационными состояниями одних и тех же ионов железа.

На основе проведенных экспериментальных исследований доказана возможность применения обсидиана Параванского месторождения для промышленного производства стекла, имитирующего полудрагоценные камни.

Институт кибернетики  
Академии наук Грузии

Поступило 22.08.90

ო. მოდებაძე, ი. ჭიჭინაძე, ჯ. მენაბდე, მ. მოდებაძე, ვ. გომელაური

**ფარავანის საბადოს ობსიდიანის გამოყენება ხელოვნური  
ნახევრად ძვირფასი ქვების წარმოებაში**

**რ ე ზ ი მ ე**

მოცემულია ხელოვნური ნახევრად ძვირფასი ქვების წარმოებაში ფარავანის საბადოს ობსიდიანის გამოყენებასთან დაკავშირებული ექსპერიმენტების შედეგები.

განსაზღვრულია, რომ ხელოვნური ნახევრად ძვირფასი ქვების კაზმში, ნაკეთობის ესთეტიკური ღირებულების გაუარესების გარეშე შეიძლება შედგენილი იქნას 66 მასურ პროცენტზე ობსიდიანი. ამავდროს, უმნიშვნელოდ იცვლება მინის გამომუშავების ტექნოლოგიური მახასიათებლები.

ჩატარებული ექსპერიმენტული კვლევების საფუძველზე დადგენილია, რომ ხელოვნური ნახევრად ძვირფასი ქვების წარმოებაში შეიძლება გამოყენებულ იქნეს საქართველოს რესპუბლიკის ადგილობრივი იაფი ნედლეული — ობსიდიანი.

O. E. MODEBADZE, I. B. CHICHINADZE, K. R. MENABDE,  
M. O. MODEBADZE, V. L. GOMELAURI

**APPLICATION OF OBSYDIANE FROM PHARAVAN DEPOSIT  
FOR PRODUCTION OF ARTIFICIAL SEMI-PRECIOUS STONES**

**S u m m a r y**

The results of experimental investigation, concerning the application of obsydiane from Pharavan deposit for production of artificial semi-precious stones, are presented.

It was established, that maximum amount of obsydiane, that can be added to the furnace charge, is up to 66 m.%. With, this, technological characteristics of glass boiling and its manufacture don't change considerably.

The experimental results show the possibility of obsydiane application (from Pharavan deposite) which is an expensive raw material of Georgian Republic for commercial production of artificial semi precious stones.

**ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES**

1. Модебадзе О. Е. Сообщения АН ГССР, 1979, 95, № 3, с. 287.
2. Модебадзе О. Е., Медведев М. Н., Шворнова Л. И. Стекло и керамика, 1978, 10, с. 12.



ორგანული ქიმია

№ 665.64

გ. ჩივაძე, ც. ნასყილაშვილი, ლ. ბალახიშვილი

გულრონის კრეკინგი სხვადასხვა მეთოდებით მოდიფიცირებული  
ბუნებრივი კლინოპტილოლითის და მორდენიტის თანაფარდობისა

ამჟამად ნავთობქიმიამში გამოკვლევები მიმართულია ნავთობის უფრო ღრმა გადამუშავებისაკენ მსუბუქი ფრაქციების მეტი რაოდენობით მიღების მიზნით. მძიმე, ძნელად აორთქლებადი ფრაქციები სხვადასხვა მიმართულებით განიცდიან კრეკინგს ნედლეულის ქიმიურ შედგენილობისა, პროცესის პირობებისა და კატალიზატორის შესაბამისად. ჩვენს მიზანს შეადგენდა გულრონის კრეკინგის რეაქციისათვის ახალი კატალიზატორების შემუშავება მაღალსილიციუმშემცველი ბუნებრივი ცეოლითების — კლინოპტილოლითის (ხეკორძულას საბადო, საქართველო) და მორდენიტშემცველი ტუფის (ბოლნისის საბადო, საქართველო) საფუძველზე.

ნედლეულის სახით გამოყენებული იყო 500° ზემოთ მდულარე სამგორის ნავთობის ფრაქცია (საქართველოს საბადო).

ცდები ტარდებოდა გამტარ სისტემაში სტაციონალური კატალიზატორის მონაწილეობით 600—700° ტემპერატურის ინტერვალში და ნედლეულის მიწოდების მოცულობითი სიჩქარით 0,25 ÷ 0,5 სთ<sup>-1</sup>.

გულრონის კრეკინგის რეაქციაში კატალიზატორებად გამოყენებული იყო ბუნებრივი ცეოლითები კლინოპტილოლითი და მორდენიტი, რომელთაც დაბალი კატალიზური აქტივობა გამოავლინეს (ცხრ. 1).

აქტივობის გაზრდის მიზნით ჩატარდა კლინოპტილოლითისა და მორდენიტის ნიმუშების მოდიფიცირება 1 ნ მარილმჟავას ხსნარით, რის შედეგადაც წარმოიქმნება წყალბადური და დეკათონირებული ფორმები. ერთდროულად ხდება ნაწილობრივი დეალუმინირება და SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ის თანაფარდობის გაზრდა. მარილმჟავით დამუშავებული კლინოპტილოლითისა და მორდენიტის კატალიზატორებზე კრეკინგის შედეგად მიღებული მონაცემების შედარებიდან

ცხრილი 1

გულრონის კრეკინგის შედეგები. ცდის ტემპერატურა 700°, გულრონის მიწოდების სიჩქარე 0,5 სთ<sup>-1</sup>

პროდუქტების გამოსავლიანობა, % მას	კატალიზატორები					
	კლინოპტილოლითი	მორდენიტი	HCl-ით დამუშავებული კლინოპტილოლითი	HCl-ით დამუშავებული მორდენიტი	წყლის ორთქლით დამუშავებული კლინოპტილოლითი	წყლის ორთქლით დამუშავებული მორდენიტი
თხევადი კატალიზატი	34,8	44,8	48,7	64,5	45,3	57,4
კრეკინგ-აირი	23,8	30,2	27,9	20,0	32,4	30,0
კოქსი და დანაკარგი	41,4	25,0	13,4	15,5	12,7	12,6
ბენზინის ფრაქცია (C <sub>5</sub> —200°C)	14,6	18,2	10,8	18,1	9,7	14,7
გატარებული ნედლეულის მიმართ						

ჩანს, რომ კლინობტილოლითი მორდენიტთან შედარებით დაბალ აქტივობას ავლენს. პირველზე თხევადი კატალიზატის გამოსავლიანობა შეადგენს 48,7% მას., ხოლო მეორეზე — 64,5% მას. ამ პროდუქტებში ბენზინის ფრაქციის გამოსავლიანობა გატარებული ნედლეულის მიმართ, შესაბამისად, 10,8 და 18,1% შეადგენს (ცხრ. 1).

ცეოლითური კატალიზატორების დამუშავება ჰაერისა და წყლის ორთქლის არეში ზრდის კატალიზატორის სტაბილურობას და აქტივობას. ამ მიზნით კლინობტილოლითის და მორდენიტის ნიმუშები მუშავდებოდნენ წყლის ორთქლით უშუალოდ კრეკინგის ჩატარების წინ. როგორც მონაცემებიდან ჩანს, წყლის ორთქლით დამუშავებული მორდენიტის თანაობისას თხევადი კატალიზატის და შესაბამისად ბენზინის ფრაქციის გამოსავლიანობა მეტია, ვიდრე წყლით დამუშავებულ კლინობტილოლითზე. მაგრამ მთლიანობაში, ისინი უფრო ნაკლებ აქტივობას იჩენენ, ვიდრე მარილმჟავით დამუშავებული კლინობტილოლითი და მორდენიტი (ცხრ. I).

კატალიზატორების სტაბილურობის გაზრდის მიზნით კლინობტილოლითისა და მორდენიტის ნიმუშების მოდიფიცირება ჩატარდა  $NH_4Cl + HCl$  ხსნარით და ჰიდროთერმულად [1]. მიღებული სტაბილური კლინობტილოლითი გუდრონის კრეკინგის რეაქციაში ავლენს შედარებით მაღალ აქტივობას. თხევადი კატალიზატის გამოსავლიანობა ოპტიმალურ პირობებში შეადგენს 73,5% მას., შესაბამისად იზრდება ბენზინის ფრაქციის გამოსავლიანობა გატარებულ ნედლეულზე 26,1% მას., ხოლო სტაბილურ მორდენიტზე თხევადი კატალიზატის გამოსავლიანობაა 51,5% მას., ბენზინის ფრაქციის გამოსავლიანობა კი 20,0% მას. აღწევს გატარებული ნედლეულის მიმართ (ცხრ. 2).

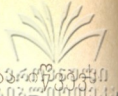
ც ხ რ ი ლ ი 2

გუდრონის კრეკინგის შედეგები. ცდის ტემპერატურა 700°, გუდრონის მიწოდების სიჩქარე 0,5 სთ<sup>-1</sup>

პროდუქტების გამოსავლიანობა, % მას.	კ ა ტ ა ლ ი ზ ა ტ ო რ ე ბ ი					
	კლინობტილოლითის სტაბილური ფორმა	მორდენიტის სტაბილური ფორმა	წყლის ორთქლით რეგულირებული კლინობტილოლითი	წყლის ორთქლით რეგულირებული მორდენიტი	კლინობტილოლითის სტაბილური ფორმა*	
თხევადი კატალიზატი	73,5	51,5	45,9	52,0	57,2	
კრეკინგ-აირი	16,4	15,2	25,8	23,8	21,9	
კოქსი და დანაკარგი	10,1	32,2	28,3	24,2	20,9	
ბენზინის ფრაქცია ( $C_5 - 200^\circ C$ ) გატარებული ნედლეულის მიმართ	26,1	20,9	18,6	28,0	69,7	

\*) მეთანოლის მონაწილეობით

გუდრონის კრეკინგის რეაქციაში მოდიფიცირებული კატალიზატორების განსხვავებული აქტივობის ასახნელად განისაზღვრა საწყისი, მარილმჟავით დამუშავებული და სტაბილური ფორმის კლინობტილოლითის ნიმუშების მყავური ცენტრები ამიაკის თერმოდესორბციის მეთოდით [2]. ნაჩვენებია, რომ ბუნებრივ ცეოლითში სჭარბობს სუსტი, სტაბილურ ფორმაში კი — ძლიერი და საშუალო სიძლიერის მყავური ცენტრები, ხოლო მარილმჟავით დამუშავებულ კლინობტილოლითში მნიშვნელოვნად იზრდება ძლიერი ცენტრების რიცხვი. როგორც ჩანს, ცეოლითური კატალიზატორების აქტივობას ამ რეაქციაში განაპირობებს არა მარტო ძლიერი მყავური ცენტრები, არამედ უფრო მეტად ძლიერი და საშუალო სიძლიერის მყავური ცენტრების ერთობლიობა.



კლინობტილოლითის HCl და NH<sub>4</sub>Cl+HCl ხსნარებით დამუშავებული კლინობტილოლითის ნიმუშების დეკატონირებას და მოდულის გაზრდას 7,9-დან, შესაბამისად, 11,8 და 9,0-მდე. ამასთან CO-ს აღსორბციული ტევადობის სიდიდე 4,55-დან 12,16 მმოლ/გ-მდე იზრდება (ცხრილი 3).

ც ხ რ ი ლ ი 3

მკაფიური ცენტრების განაწილება სიძლიერის მიხედვით (მკმოლ/გ) ბუნებრივ და მოდიფიცირებულ კლინობტილოლითზე

ნი მ უ შ ი	CO დესორბციის ტემპერატურის ინტერვალი			CO აღსორბციული ტევადობა, მმოლ/გ	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	20—150°C	150—300°	300—500°		
კლინობტილოლითი NH <sub>4</sub> Cl+HCl-ით დამუშავებული კლინობტილოლითი	442	159	62	4,55	7,8
HCl-ით დამუშავებული კლინობტილოლითი	206	491	398	4,50	9,0
ბუნებრივი კლინობტილოლითი	32	358	492	12,16	11,8

რენტგენოსტრუქტურული მონაცემებით დასტურდება, რომ მოდიფიცირებული ფორმები ინარჩუნებენ თავის კრისტალურ სტრუქტურას.

კრეკინგის პროცესში ხდება კატალიზატორების დეზაქტივაცია, რაც ცეოლითების ფორმებში დიდი რაოდენობით შემჭიდროვების პროდუქტებისა და კოქსის წარმოქმნასთან და ნედლეულში სხვადასხვა მინარევების არსებობასთან არის დაკავშირებული. კატალიზატორების რეგენერირებისათვის კლინობტილოლითის და მორდენიტის სტაბილური ფორმების გახურება ხდებოდა 700—750°-ზე ჰაერისა და წყლის ორთქლის არეში. გუდრონის კრეკინგის რეაქციაში წყლის ორთქლით რეგენერირების შემდეგ გამოყენებული მორდენიტის სტაბილური ფორმის თანაობისას ბენზინის ფრაქციის გამოსავლიანობა გატარებული ნედლეულის მიმართ შეადგენდა 28,0% მას., ხოლო წყლის ორთქლის გარეშე აღდგენილი იმავე კატალიზატორის თანაობისას ბენზინის ფრაქციის გამოსავლიანობა არ აღემატება 20,0% მას. (ცხრ. 2). წყლის ორთქლის მექანიკური ზემოქმედება იწვევს კატალიზატორის ზედაპირის განთავისუფლებას, ხელს უწყობს გარდასაქმნელი მოლეკულების ადვილად დიფუზიას აქტიურ ცენტრებთან და კატალიზატორის აქტივობის აღდგენას.

ცნობილია, რომ გამხსნელის გამოყენება რეაქტორის სარეაქციო არეში ამცირებს პარციალურ წნევას და ხელს უწყობს გარდასაქმნელი მოლეკულების გახლეჩას. ამ მიზნით გუდრონის კრეკინგის რეაქციაში კლინობტილოლითის სტაბილური ფორმის თანაობისას გამხსნელად აღებული იყო მეთანოლი, რომლის მიწოდება სარეაქციო ზონაში ხდებოდა 0,4 სთ<sup>-1</sup> სიჩქარით, თანაფარდობით მეთანოლი/გუდრონი 1:1. თხევადი კატალიზატორის გამოსავლიანობა აღწევს 57,2% მას. და შეიცავს 74,4% ბენზინის ფრაქციას, რომელიც გატარებული გუდრონის მიმართ შეადგენს 69,7% მას. (ცხრ. 2).

ქრომატოგრაფიული ანალიზის შედეგებიდან ჩანს, რომ სხვადასხვა კატალიზატორებზე მიღებული აირისა და ბენზინის ფრაქციის შედგენილობა უმნიშვნელოდ იცვლება, ხოლო ოქტანური რიცხვი მერყეობს 70—85 ინტერვალში კატალიზატორზე დამოკიდებულებით.

ამრიგად, გუდრონის კრეკინგის შედეგად მიღებული მონაცემების განხილვა ბუნებრივი ცეოლითების ფიზიკურ-ქიმიური გამოკვლევების გათვალის-

წინებით საფუძველს გვაძლევს ვივარაუდოთ, რომ გამოყენებული კატალიზატორების აქტიურ ცენტრებს წარმოადგენენ სხვადასხვა სიძლიერის მქაველი ცენტრები, რომლებიც როგორც საწყის ფორმებში, ასევე მოდიფიცირებულ ნიმუშებში არსებობენ სხვადასხვა თანაფარდობით.

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის  
პ. მელიქიშვილის სახელობის ფიზიკური  
და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი



შემოსულია 10.07.1990.

Г. О. ЧИВАДЗЕ, Ц. И. НАСКИДАШВИЛИ, Л. И. БАЛАХИШВИЛИ

## КРЕКИНГ ГУДРОНА НА ПРИРОДНЫХ КЛИНОПТИЛОЛИТЕ И МОРДЕНИТЕ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ

Резюме

В реакции крекинга гудрона самгорской нефти месторождения Грузии были исследованы исходные природные цеолиты: клиноптилолит, морденит и их модифицированные формы.

Показано, что в оптимальных условиях при температуре  $700^{\circ}$  и объемной скорости гудрона  $0,5 \text{ ч}^{-1}$  лучшую каталитическую активность проявляет стабилизированная форма клиноптилолита, на которой выход жидкого катализата и бензиновой фракции достигает максимума (73,5% масс. и 26,1% масс.).

Реакцию крекинга гудрона проводили также в присутствии метанола на стабилизированной форме клиноптилолита, в результате чего выход жидкого катализата достигает 57,2% масс., что в пересчете на пропущенный гудрон составляет 69,7% масс.

Октановое число бензиновых фракций меняется в зависимости от катализаторов в пределах 70—85.

G. O. CHIVADZE, Ts. I. NASKIDASHVILI, L. I. BALAKHISHVILI

## TAR CRACKING ON NATURAL CLINOPTILOLITE AND MORDENITE MODIFIED BY DIFFERENT METHODS

Summary

The initial natural zeolites — clinoptilolite, mordenite, and their modified forms were studied in cracking of tar of Samgori oil (Georgian deposits).

It's shown, that in optimal conditions the best catalytic activity shows the stabilized form of clinoptilolite, on which the yield of the liquid catalysate and benzene fraction reached the maximum (73,5% mass. and 26,1% mass.).

Tar cracking was also carried out in the presence of methanol on the stabilized forms of clinoptilolite, as a result of it the yield of the liquid catalysate is 57,2% mass., this makes 69,7% mass. on the passed tar.

The octane number of the oil fractions varies depending on catalysts in the range 70—85.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Цицишвили Г. В., Кванталиани Л. К., Гиголашвили Н. Г., Чипашвили Д. С., Микелашвили З. В. А. с. СССР № 908765, Б. И., 1983, № 2.
2. Ющенко В. В., Топчиева К. В., Мегель Н. Ф., Лишова Т. В. ЖФХ, 1981, т. 55, № 3, 742.



УДК 665.664+547

Е. М. БЕНАШВИЛИ, М. Л. АРЕШИДЗЕ, К. И. ЧХЕИДЗЕ

## КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ПИРОЛИЗ ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛА

Углубление переработки нефти и повышение степени ее использования является актуальной проблемой современной нефтеперерабатывающей промышленности.

Основной целью при этом является максимальное получение из нефти высококачественных моторных, реактивных и дизельных топлив и углеводородного сырья для нефтехимии за счет высокоэффективной и селективной переработки высококипящих нефтяных фракций и тяжелых нефтяных остатков.

В данной работе объектом исследования являлась остаточная фракция, полученная после адсорбционной очистки дистиллята трансформаторного масла на Батумском нефтеперерабатывающем заводе.

Очистка масла проводилась с применением синтетического алюмосиликата в движущемся слое адсорбента. После выделения рафината — готового продукта трансформаторного масла в количестве 86—88% и регенерации адсорбента выделяется десорбат (в количестве 6—8%), представляющий собой газойль, обогащенный высокомолекулярными ароматическими углеводородами.

Остаточная фракция газойля имела следующие физико-химические показатели: пределы выкипания 260—400°C,  $n_D^{20}$  — 1,5003,  $d_4^{20}$  — 0,9024; групповой состав в масс.% — ароматические углеводороды 39,2; нафтеновые — 27,7; парафиновые — 30,4 и олефиновые — 2,7.

Целью настоящей работы являлось использование этого остатка в качестве объекта каталитического пиролиза для получения газа, обогащенного олефиновыми углеводородами состава  $C_2$ — $C_4$ .

В качестве катализаторов были использованы различные цеолитсодержащие катализаторы в природных алюмосиликатных матрицах, а также клиноптилолитсодержащий туф и анальцимовый песчаник. Некоторые из указанных катализаторов ранее использованы в процессах крекинга прямогонных керосино-газойлевых фракций, вакуумных дистиллятов, а также пиролиза низкооктанового бензина [1—3].

Катализаторы на основе  $Н_2N_2U$  в матрицах, активированных 10% серной кислотой гумбина (АГ), асканита (АК) и природного аскангеля (АКГ) месторождения Грузии, содержали указанную активную фазу в количестве 20%. Клиноптилолитсодержащий туф из месторождения Тедзами (КлТ) и анальцимовый песчаник (АП) из района Кутаиси—Руа (Грузия) подвергались обработке 10% соляной кислотой, и получены соответствующие частично декатионированные формы — ДкКлТ и ДкАП.

Пиролиз приводился в интервале температур 680—740°C, с объемной скоростью 1,2—2,0 час<sup>-1</sup>, при соотношении фракция:катализатор 1:3.

Анализ газообразных продуктов пиролиза проводили методом газо-жидкостной хроматографии [4] на хроматографе ЛХМ—8МД, который был переконструирован для полного анализа газа.

Результаты исследования приведены в таблицах 1—3.



## Материальный баланс процесса пиролиза на различных катализаторах



Катализаторы	Температура, °С	Продукты пиролиза, масс. %		
		г а з	жидкий пиролизат	к о к с
НоHNaY/АК	680	48,5	45,9	4,1
"	720	55,3	38,2	5,0
"	740	61,7	31,2	5,5
НоHNaY/АГ	720	73,1	23,0	3,7
Цеокар — 2	720	58,8	32,6	7,0
НоHNaY/АКГ	"	66,3	28,5	3,7
НоNaY/АК	"	65,1	27,0	6,3
ДкАП	"	65,0	28,6	4,7
ДкКлТ	"	50,4	41,7	6,1
К в а р ц	"	58,4	34,2	6,0

Т а б л и ц а 2

## Состав и выход газа при 720° на различных катализаторах

Углеводороды, масс. %	К а т а л и з а т о р ы							
	Цеокар-2	НоHNaY/АКГ	НоNaY/АК	НоHNaY/АК	НоHNaY/АГ	ДкАП	ДкКлТ	Кварц
$C_2H_6 + C_2H_4$	12,5	25,4	20,0	14,9	31,9	40,3	22,6	26,5
$C_3H_8$	24,4	5,6	10,4	19,2	9,4	5,2	25,0	16,2
$C_3H_6$	2,4	25,4	25,6	3,8	27,8	40,3	26,6	26,8
i - $C_4H_{10}$	10,0	5,5	1,5	1,8	8,2	4,3	3,7	3,7
n - $C_4H_{10}$	24,4	5,5	8,2	12,4	7,1	4,8	5,6	12,2
n - $C_4H_8$	16,4	5,7	10,2	14,3	15,6	5,1	9,8	9,2
i - $C_4H_8$	4,6	12,4	16,8	9,8	—	—	6,7	5,4
$C_4H_8$ — 2 транс	1,9	14,5	7,3	7,9	—	—	—	—
$C_4H_6$	3,4	—	—	4,6	—	—	—	—
$C_4H_8$ — 2 цис	—	—	—	11,3	—	—	—	—
$\Sigma C_4H_8$	22,9	32,6	34,3	43,3	15,6	5,1	16,5	14,6
Выход на пропущенное сырье: $\Sigma C_4H_8$	13,5	21,6	22,3	23,9	11,4	3,3	8,3	8,5

Т а б л и ц а 3

## Состав и выход газа на катализаторе НоHNaY/АК

Углеводороды, масс. %	Т е м п е р а т у р а , °С		
	680	720	740
$C_2H_6 + C_2H_4$	11,4	14,7	15,0
$C_3H_8$	25,5	19,2	19,0
$C_3H_6$	5,7	3,8	3,5
i - $C_4H_{10}$	4,9	1,8	2,0
n - $C_4H_{10}$	10,5	12,4	12,1
n - $C_4H_8$	17,9	14,3	15,0
i - $C_4H_8$	10,7	9,8	9,5
$C_4H_8$ — 2 транс	9,8	7,9	7,7
$C_4H_6$	1,6	4,8	4,7
$C_4H_8$ — 2 цис	2,0	11,3	11,5
$\Sigma C_4H_8$	40,4	43,3	43,7
Выход на пропущенное сырье: $\Sigma C_4H_8$	19,6	23,9	27,0

В табл. 1 представлен материальный баланс процесса пиролиза газойля на различных катализаторах в условиях 680—740°C и скоростью 2,0 час<sup>-1</sup>, а в таблицах 2 и 3 приведены данные по углеводородному составу полученных газов и выходу C<sub>4</sub>-олефинов на исходное сырье.

Как видно из табл. 2, в сравнимых условиях эксперимента (720°), наибольшее количество газа пиролиза образуется на цеолитсодержащем катализаторе HoHNaY/AG — 73,1%. Природа матрицы оказывает существенное влияние не только на выход газа, но и на его состав. Так, на HoHNaY — содержащем катализаторе в матрице асканита (HoH NaY/AK) при 720°C получено значительно меньше газа (55,3), но содержание в нем бутиленов почти в три раза выше (43,3%), чем в случае HoHNaY/AG (15,6%). Поэтому выход бутиленов в пересчете на пропущенное сырье составляет на HoHNaY/AK — 23,9, а в присутствии HoHNaY/AG — только 11,4% (табл. 2).

Следует отметить, что на катализаторе цеокар-2 содержание бутиленов как в газе (22,9%), так и на пропущенное сырье (13,5%) значительно ниже, чем на HoHNaY/AK катализаторе.

Использование в качестве матрицы для активной фазы HoHNaY природного аскангеля (АКГ) увеличивает выход газа до 66,3%, а в составе газа наряду с бутиленами (32,6%) резко увеличивается содержание пропилена (25,4%), что характерно и для катализатора HoHNaY/AG (27,8%).

Что касается пиролиза на природных модифицированных цеолитах и кварце, то имеет место увеличение в газе содержания пропилена до 26,6—40,3% и понижение количества бутиленов до 5,1—16,5%.

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

Поступило 17.10.1989

მ. ბენაშვილი, მ. არეშიძე, კ. ჩხეიძე

ვაკუუმის გაყოლის კატალიზური პიროლიზი

რეზიუმე

ჩატარებულია ტრანსფორმატორის ზეთის ადსორბციული გაწმენდის შედეგად გამოყოფილი ნარჩენი ფრაქციის (260—400°) კატალიზური პიროლიზი ცეოლითუმეცველ სხვადასხვა კატალიზატორებზე, დეკატიონირებულ კლინოპტილოლიტსა და ანალციმზე 680—740-ის პირობებში. დადგენილია პიროლიზის პროცესების მატერიალური ბალანსი, პიროლიზის აირების ქიმიური შედგენილობა და ბუთილენების გამოსავლიანობა გატარებული ფრაქციის მიმართ.

E. M. BENASHVILI, M. L. ARESHIDZE, K. I. CHKHEIDZE

CATALYTIC PYROLYSIS OF VACUUM MIDDLE-OIL DISTILLATE

Summary

The processes of catalytic pyrolysis of middle-oil distillate, have been investigated. The latter being isolated after the adsorptional purification of switch oil distillate on synthetic alumosilicate. Holmiumcontaining zeolites in various alumosilicate matrice were used as catalysts, as well as clinoptilolite containing tuff and analcime sandstone modified with acid. Pyrolysis was carried out in the temperature range 680—740°C, with rate of volume flow  $V = 1,2 - 2,0 \text{ h}^{-1}$ .

It is shown, that in optimal conditions ( $720^\circ$  and  $V - 2h^{-1}$ ) the yield of gas reached 73% on holmium-containing catalysts in askanite and gum-brine (the clays modified with acid), and the yield of butylene on the initial raw material — up to 24%.



ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Бенашвили Е. М., Арешидзе М. Л. Сообщ. АН ГССР, 1977, т. 87, 2, 361.
2. Бенашвили Е. М., Арешидзе М. Л. Изв. АН ГССР, сер. хим., 1984, т. 10, 4, 295.
3. Бенашвили Е. М., Чхеидзе К. И. Сообщ. АН ГССР, 1980, т. 99, 2, 381.
4. Практикум по технологии переработки нефти. М.: Химия, 1978, с. 94.



УДК 547.672.1

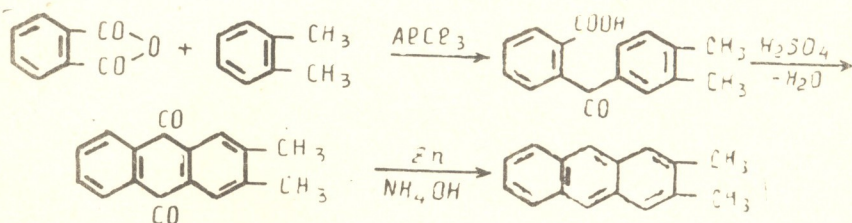
Н. Н. СХИРТЛАДЗЕ, Ш. Ш. БАРАБАДЗЕ

## СИНТЕЗ 2,3-, 1,3-, 1,4-ДИМЕТИЛАНТРАЦЕНОВ

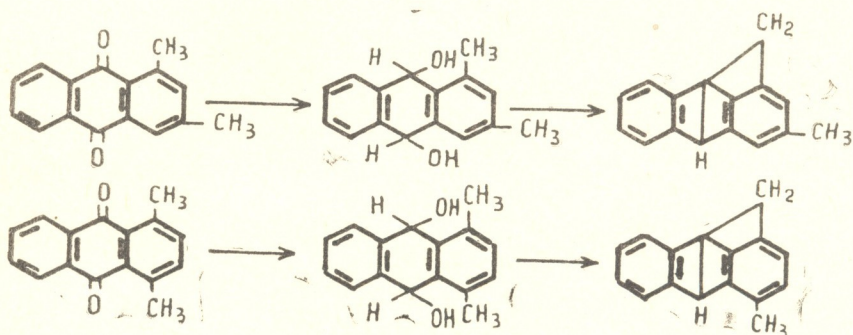
В течение ряда лет в качестве модельных углеводородов для изучения вещественного состава нефти был синтезирован ряд как моно-, так и диалкилпроизводных антрацена в мезо-положениях [1—4]. Некоторые соединения синтезировались по известным методам, а часть была получена впервые, при этом приходилось разрабатывать новые или уточнять известные методы синтеза.

Настоящая работа посвящена синтезу 2,3-, 1,3- и 1,4-диалкилантраценов, которому в литературе уделено очень мало внимания [5, 6].

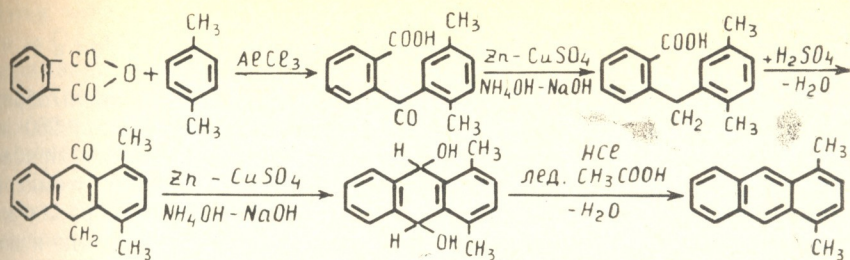
Впервые синтез диалкилантраценов путем реакции конденсации фталевого ангидрида соответственно с *o*-, *m*- и *p*-ксилолами и восстановлением полученных диметилантрахинонов предпринял Елбс [7]. Синтез проводился по следующей схеме:



Однако, по вышеприведенной схеме удалось получить только 2,3(орто)-диметилантрацен, так как при восстановлении 1,3- и 1,4-диметилантрахинонов образовывался новый цикл и получались соответственные диметилантрацилены по схемам:



Б. Барнет [8—10] предложил другую схему синтеза 2,3-, 1,3- и 1,4-диметилантраценов:



При попытке провести синтез 2,3-, 1,3- и 1,4-диметилантраценов по схеме Б. Барнета нам получить целевые продукты не удалось.

Как видно из схемы синтеза, Б. Барнет дегидратацию соответствующего диметил-9,10-дигидроантранола проводил в ледяной уксусной кислоте с прибавлением нескольких капель соляной кислоты. Воспроизвести дегидратацию диметил-9,10-дигидроантронолов при описанных условиях не удалось.

В качестве дегидратирующего агента нами были опробованы:

$P_2O_5$ ,  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_3$ ,  $CH_3 - \text{C}_6\text{H}_4 - SO_3H$  и  $ZnCl_2$ . Только в случае применения свежееобезвоженного плавленого хлористого цинка реакция дегидратации 1,4-диметил-9,10-дигидроантронолов проходит полностью, и был получен 1,4-диметилантрацен. Углеводород после хроматографии на окиси алюминия имел т. пл.  $63^\circ$  (лит.  $63^\circ$ ,  $76^\circ$ ) [7].

При синтезе 2,3- и 1,3-диметилантраценов по вышеприведенной схеме было установлено, что при экстракции в обычных условиях 2,3- или 1,3-диметил-9,10-антронолов из реакционной смеси восстановления соответствующих антронов сразу же происходит дегидратация антронолов и получаются 2,3- или 1,3-диметилантрацены со следующими температурами плавления:  $246^\circ$  и  $82^\circ$  (лит.  $246^\circ$ ,  $82^\circ$ ) [10]. Одновременно были выделены и охарактеризованы некоторые промежуточные соединения по схеме Барнета (3,4-диметилбензофенон-карбоновая кислота-2, 2,4-диметилбензофенон-карбоновая кислота-2, 2,4-диметилдифенил-карбоновая кислота-2), о которых в литературе нет данных. Физико-химические константы полученных веществ приведены в таблице 1.

Таблица 1

Физико-химические константы синтезированных соединений

Производные антрацена	Выход, %	Температура пл., $^\circ C$	Найдено, %		Формула	Вычислено, %		Молекулярный вес	
			С	Н		С	Н	найдено	вычислено
1,4-диметилантрацен	50	63	92,95	6,90	$C_{16}H_{14}$	93,21	6,78	200	206
2,3-диметилантрацен	50	246	93,20	6,50	$C_{16}H_{14}$	93,21	6,78	200	206
1,3-диметилантрацен	50	79—80	92,92	7,10	$C_{16}H_{14}$	93,20	6,70	199	206

## I. 2,5-диметилбензофенон-карбоновая кислота-2

В трехгорлую литровую колбу с механической мешалкой и обратным холодильником помещали 45 г фталевого ангидрида, 250 мл *n*-ксилола (или *o*-, *m*-ксилола соответственно) и по порциям прибавляли 90 г безводного хлористого алюминия при комнатной температуре. Полученную темно-коричневую массу на второй день разлагали подкисленной водой. Экстрагировали эфиром, ацетоном, сушили и после удаления растворителей оставшееся маслянистое вещество перегоняли под вакуумом для удаления ксилола, после чего твердое вещество перекристаллизовывали из бензола. Белые кристаллы 2,5-диметилбензофенон-карбоновой кислоты-2 плавятся при 145—146° (лит. 149°) [8].

3,4-диметилбензофенон-карбоновая кислота-2, полученная из *o*-ксилола вышеописанным методом, плавится при 168—170° (перекристаллизованная из этилового спирта).

2,4-диметилбензофенон-карбоновая кислота-2, полученная из *m*-ксилола вышеописанным методом, плавится при 135°.

## II. 2,5-диметилдифенилметан-карбоновая кислота-2

В литровую двухгорлую колбу помещали 20 г 2,5-диметилбензофенон-карбоновой кислоты-2, 40 г цинковой пыли, 10 г кристаллического сульфата меди, 200 мл NH<sub>4</sub>OH, 100 мл 20%-ного едкого натра и нагревали с обратным холодильником в течение двенадцати часов. Реакционную массу фильтровали для удаления цинковой пыли и промывали водой до нейтральной реакции. Фильтрат подкисляли соляной кислотой до выпадения белого осадка. Белый осадок отфильтровывали, сушили при комнатной температуре и перекристаллизовывали из смеси бензол-циклогексан (1:1); 2,5-диметилдифенилметан-карбоновая кислота-2 плавится при 132° (лит. 136°) [8].

3,4-диметилдифенилметан карбоновая кислота-2, полученная при вышеописанных условиях, перекристаллизованная из смеси циклогексан-этиловый спирт (1:1), плавится при 130—132° (лит. 136°) [8].

2,4-диметилдифенилметан-карбоновая кислота-2, полученная вышеописанным методом, перекристаллизованная из этилового спирта, плавится при 157—158°.

## III. 1,4-диметилантрон

В 0,5-литровую круглодонную колбу помещали 10 г 2,5-диметилдифенилметан-карбоновой кислоты-2, прибавляли 200 мл 80%-ной серной кислоты и нагревали на водяной бане в течение 1 ч. Охлажденную реакционную массу переливали на лед. Полученные серые кристаллы фильтровали, сушили, перекристаллизовывали из смеси ацетон-метиловый спирт (1:1). 1,4-диметилантрон плавится при 112—113° (лит. 116°) [8].

2,3-диметилантрон, полученный вышеописанным методом, перекристаллизованный из смеси этилового спирта и циклогексана (1:1), плавится при 150—155° (лит. 158°) [9].

1,3-диметилантрон, полученный вышеописанным методом, перекристаллизованный из этилового спирта, плавится при 150—155° (лит. 157°) [10].

## IV. 1,4-диметил-9,10-дигидроантранол

В 0,25-литровую двухгорлую колбу помещали 10 г 1,4-диметилантрона, 20 г цинковой пыли, 1 г кристаллического сульфата меди, 100 мл NH<sub>4</sub>OH ( $d=0,900$ ), 50 мл воды и нагревали в течение 1 часа.

Затем добавляли 25 мл 30%-ного едкого натра и опять нагревали два часа. Охлажденную смесь фильтровали для удаления цинковой пыли, промывали водой до нейтральной реакции, а потом—кипящим ацетоном. Ацетоновый раствор сразу разбавляли горячей водой. После охлаждения выпадают кристаллы оранжевого цвета. 1,4-диметил-9,10-дигидроантранол плавится при 132—133° (лит. 134°) [8].

2,3-диметил-9,10-дигидроантранол и 1,3-диметил-9,10-дигидроантранол, получаемые восстановлением соответствующих кетонов, не были выделены в свободном виде из растворов, так как одновременно там же происходила дегидратация, и получался соответствующий 2,3-диметил- или 1,3-диметилантрацен.

#### V. 1,4-диметилантрацен

В 0,2-литровую круглодонную колбу помещали 2 г 1,4-диметил-9,10-дигидроантранола, 6 г свежееобезвоженного плавленого хлористого цинка и с воздушным холодильником нагревали при 130—150° в течение двух часов (баня Вуда). Затем растворяли в петролейном эфире (40—50°) и хроматографировали на окиси алюминия. После удаления петролейного эфира получили бледно-желтые кристаллы; 1,4-диметилантрацен плавится при 63° (лит. 63°, 76°) [8]. Выход 100 г (50%).

#### VI. 2,3- и 1,3-диметилантрацены

В 0,5-литровую круглодонную колбу помещали 2,5 г 2,3-диметилантрацена, 8 г цинковой пыли, 1 г активированного кристаллического сульфата меди, 50 мл  $\text{NH}_4\text{OH}$  ( $d=0,900$ ), 15 мл воды и нагревали в течение одного часа. Затем добавляли 20 мл 10%-ного едкого натра и опять нагревали три часа. Охлажденную смесь фильтровали для удаления цинковой пыли, промывали водой до нейтральной реакции, а потом—кипящим толуолом. При этом основная часть образовавшегося 2,3-диметил-9,10-дигидроантранола легко дегидратируется там же в растворе. Полная дегидратация происходит во время отгонки толуола. Кристаллы 2,3-диметилантрацена после перекристаллизации из бензола плавятся при 246° (лит. 246°, 252°) [9]. Выход—100 г (50%).

Восстановление 1,3-диметилантрацена проводили в таких же условиях, как и 2,3-диметилантрацена, только цинковую пыль вместо толуола промывали кипящим ацетоном. При этом основная часть образовавшегося 1,3-диметил-9,10-дигидроантранола легко дегидратируется там же в растворе. Полная дегидратация происходит во время отгонки ацетона.

Кристаллы 1,3-диметилантрацена после хроматографии на окиси алюминия в петролейном эфире (40—50°) и перекристаллизация из смеси метилового спирта с петролейным эфиром плавятся при 79—82° (лит. 82°) [10]. Выход—100 г (50%).

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

Поступило 12.07.90

ბ. სხირტლაძე, უ. ბარაბაძე

2,3-, 1,3-, 1,4- დიმეტილ ანტრაცენების სინთეზი

რეზიუმე

ო(2,3)-, მ(1,3)-, პ(1,4)-დიმეტილ ანტრაცენები მიიღებოდა კონდენსაციის რეაქციით ფტალის მყვას ანჰიდრიდის ურთიერთქმედებით ო-, მ-, პ-ქსილოლებზე  $\text{AlCl}_3$ -ის თანაობისას ოთახის ტემპერატურაზე ნაწილობრივ ბარენტის სქემის გამოყენებით.



ო-, მ-, პ-დიმეთილ-9, 10-ანტრანოლების დეჰიდრატაცია ბარნეტის მიერ მოწოდებული დეჰიდრატაციის მეთოდით არ მიდის.

დადგენილია, რომ პ(1,4)-დიმეთილ ანტრაცენი მიიღება პ(1,4)-დიმეთილ-9,10-დიჰიდროანტრანოლის დეჰიდრატაციით ახლადგაუწყლოებული შელ-ლობილი ცინკის ქლორიდის გამოყენებით, ხოლო ო(2,3)- და მ(1,3)-დიმეთილ-ანტრაცენები მიიღებიან შესაბამისი ანტრონების 2,3-დიმეთილ და 1,3-დიმეთილ-ანტრონების აღდგენის დროს ხსნარშივე წარმოქმნილი შესაბამისი ანტრანოლების დეჰიდრატაციით.

დახასიათებულია 3 გამოსავალი ნაერთი (3,4-დიმეთილ-ბენზოფენონ-კარბონმჟავა-2', 2,4-დიმეთილ-ბენზოფენონ-კარბონმჟავა-2', 2,4-დიმეთილ-დიფენილმეთენკარბონმჟავა-2'), რომლებზედაც ლიტერატურაში არ იყო მონაცემები.

სინთეზირებული ნაერთები დახასიათებული და შესწავლილია თანამედროვე ფიზიკურ-ქიმიური კვლევის მეთოდებით.

N. N. SKHYRTLADZE, Sh. Sh. BARABADZE

## THE SYNTHESIS OF 2,3-, 1,3 -, 1,4-DIMETHYLANTHRACENES

### Summary

O-, m- and p-dimethylantracenes have been synthesised by condensation reaction of phthalic anhydride, correspondingly with o-, m- and p-xylols in the presence of aluminium chloride at the room temperature, with partial use of Barnet scheme.

Obtaining of the aim-products by the given scheme wasn't managed, because dehydration ways of the corresponding o-, m-, p-dimethyl-9,10-dehydroanthranols, suggested by the author, aren't presented. It was established, that p-dimethylantracene is obtained by dehydration of p-dimethyl-9,10-dehydroanthranol only while application of newly dehydrated melted zinc chloride.

O- and m-dimethylantracenes are obtained by dehydration of the corresponding anthranols, which are formed in the solution at reduction of the corresponding 2,3-dimethyl, and 1,3-dimethylantranol.

Three initial compounds, which there were no data on -(3,4-dimethylbenzophenon-carbon acid-2', 2,4-dimethylbenzophenon-carbon acid-2', 2,4-dimethyldiphenylmethanecarbon acid-2') were characterised.

### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Krollpfeiffer F., Brascheid F. Ber., 1923, 56, 1617.
2. Sieglitz A., Marx R. Ber., 1923. 56, 1619.
3. Михайлов Б. М. Изв. АН СССР, ОХН, 1946, 6, 619.
4. Михайлов Б. М., Блохина А. Н. Изв. АН СССР, ОХН, 1949, 2, 164.
5. Badger G. M., Cook J. W., Goulden F. J. Chem. Soc., 1940, 19.
6. Mosby W. G. J. Org. Chem. 1953, 8, 18.
7. Elbs K. J. Prakt. Chem. 1980, 41, 1.
8. Barnett E. B., Low A. Ber., 1931, 64, 49.
9. Barnett E. B., Marrison F. C. Ber., 1931, 64, 535.
10. Barnett E. B., Hewett C. L. Ber., 1931, 64, 1572.



УДК 547.425

М. К. ГАДЖИЕВ, В. Г. ЦИЦИШВИЛИ, З. С. АМИРИДЗЕ

### МЕЖМОЛЕКУЛЯРНАЯ ДЕГИДРАТАЦИЯ 2-ГИДРОКСИЭТИЛ- И 3-ГИДРОКСИПРОПИЛАЛКИЛСУЛЬФИДОВ С МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТОЙ

Способность 2-гидроксиэтил- и 3-гидроксипропилаalkилсульфидов аналогично спиртам подвергаться внутри- и межмолекулярной дегидратации [1—4] открывает широкие возможности для синтеза на их основе разнообразных серосодержащих соединений.

В настоящей работе в продолжение предыдущих [2—4] исследована межмолекулярная дегидратация 2-гидроксиэтил- и 3-гидроксипропилаalkилсульфидов с муравьиной кислотой по схеме [3]:

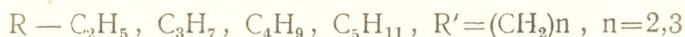
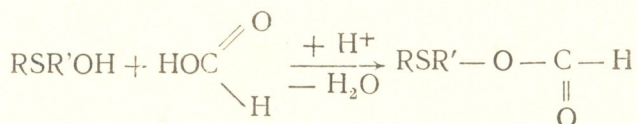


Таблица 1

Результаты взаимодействия 2-гидрокси(этилтио)-алкилов с муравьиной кислотой

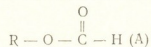
R	Выход катализата, %	Конверсия 2-гидрокси(этилтио)-алканов, %	В ы х о д, %	
			от теоретического	на прореагировавший сульфид
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2$	97,8	72,3	69,6	98,1
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3$	98,0	76,1	73,1	98,0
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4$	98,3	79,1	76,3	98,4

Таблица 2

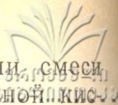
Результаты взаимодействия 3-гидрокси(пропилтио)-алкилов с муравьиной кислотой

R	Выход катализата, %	Конверсия 3-гидрокси(пропилтио)-алкилов, %	В ы х о д, %	
			от теоретического	на прореагировавший исход. сульфид
$\text{CH}_3 \text{CH}_2$	98,3	48,4	43,8	98,5
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2$	98,2	55,1	48,3	98,1
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3$	98,4	62,4	57,4	97,8

Химические сдвиги и константы спин-спинового взаимодействия



R	Химический сдвиг, б. м. д.								Константы спин-спинового взаимодействия, Гц					
	A	C	D	E	F	G	H	L	I <sub>CD</sub>	I <sub>EF</sub>	I <sub>DC</sub>	I <sub>CH</sub>	I <sub>HD</sub>	I <sub>FL</sub>
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{S} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \\ \text{C} \quad \text{D} \quad \text{E} \quad \text{F} \end{array}$	8,5 с	1,25 т	2,63 к	1,82 т	4,33 т	—	—	—	7,0	7,0	—	—	—	—
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{S} - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \\ \text{C} \quad \text{D} \quad \text{G} \quad \text{E} \quad \text{F} \end{array}$	8,07 с	0,92 т	1,55 с	2,70 т	4,23 т	2,50 т	—	—	7,0	6,5	7,0	—	—	—
$\begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2 - \text{S} - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \\ \text{C} \quad \text{H} \quad \text{D} \quad \text{E} \quad \text{F} \end{array}$	8,15 с	0,98 т	2,65 т	2,82 т	4,35 т	—	1,2 — 1,8 м	—	—	7,0	—	7,0	7,0	—
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2 - \text{S} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 - \\ \text{C} \quad \text{D} \quad \text{E} \quad \text{F} \quad \text{L} \end{array}$	8,15 с	1,25 т	2,60 к	2,64 т	1,96 п	—	—	4,29 т	7,0	6,0	—	—	—	6,0
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{S} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 - \\ \text{C} \quad \text{D} \quad \text{G} \quad \text{E} \quad \text{F} \quad \text{L} \end{array}$	8,06 с	0,92 т	1,54 кТ	2,51 т	1,86 п	2,44 т	—	4,20 т	7,1	7,1	7,0	—	—	7,0



Проведенное исследование показало, что при нагревании смеси 2-гидроксиэтил- и 3-гидроксипропилалкилсульфидов с муравьиной кислотой в мольном соотношении 1:2 в растворе толуола до 393 К в течение 4 часов легко образуются 2-формилокси(этилтио)- и 3-формилокси-(пропилтио)алкилы. По-видимому, муравьиная кислота является одновременно катализатором реакции [3].

Выход и характеристика полученных соединений представлены в табл. 1—3.

Как видно из табл. 1, выход 2-формилокси(этилтио)пропила, бутила и пентила соответственно составил в пределах 69,6—76,3% от теоретического и 98,1—98,4% на прореагировавший исходный сульфид.

Выход 3-формилокси(пропилтио)этила, пропила и бутила соответственно составил 43,8—57,4% от теоретического, а на прореагировавший исходный сульфид от 98,5 до 97,8% (табл. 2).

Строение полученных соединений доказано их ИК- и ПМР-спектрами.

В ИК-спектрах полученных соединений обнаружены полосы поглощения в области 1770 см<sup>-1</sup>, 668 см<sup>-1</sup>, соответствующие группе связи С=О и С—S—С. Данные ПМР спектров подтвердили их строение (табл. 5).

Синтезированные соединения — прозрачные маслообразные жидкости, хорошо растворимые в органических растворителях (диэтиловом эфире, этаноле, бензоле).

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

Поступило 04.09.1989

მ. გაჯიევი, ვ. ციციშვილი, ზ. ამირიძე

2-ჰიდროქსიეთილ- და 3-ჰიდროქსიპროპილალკილსულფიდების  
მოლეკულათაშორისო დეჰიდრატაცია ფორმული მჟავასთან

რეზიუმე

შესწავლილია 2-ჰიდროქსიეთილ- და 3-ჰიდროქსიპროპილალკილსულფიდების ურთიერთქმედება ფორმული მჟავასთან; მოლური თანაფარდობით 1:2, ტოლუოლის ხსნარში 393 K დროს, 4 სთ-ის განმავლობაში, რომლის დროსაც ადვილად წარმოიქმნება 2-ფორმილოქსი(ეთილთიო) ალკანები და 3-ფორმილოქსი(პროპილთიო) ალკანები.

შესწავლილია მიღებული ნივთიერებების სხვადასხვა ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლები.

სამიზნო პროდუქტების იდენტიფიკაცია ჩატარებულია ი. წ. და პ. მ. რ. სპექტროსკოპიის მეთოდებით.

M. K. GAJIEV, V. G. TSITSISHVILI, Z. S. AMIRIDZE

## INTERMOLECULAR DEHYDRATATION OF 2-HYDROXY ETHYL AND 3-HYDROXYPROPYLALKYLSULFIDES WITH FORMIC ACID

### Summary

The intermolecular dehydration of 2-hydroxyethyl — and 3-hydroxypropylalkylsulfides with formic acid has been studied, in toluene solution at molar ratio of hydroxy-alkylsulfides and acid 1:2. The temperature of the reaction was 393 K.

It has been established, that the reaction goes on with formation of 2-formyloxy (ethylthio) — and 3-formyloxy (propylthio) alkyls with the yield 43,8—76,3% from the theory.

1. Фокин А. В., Коломиец А. В., Рудницкая Л. С., Инсноскова М. Г., Паймулкина Л. С. Изв. АН СССР, сер. хим., 1982, 2, 1876—1880.
  2. Гаджиев М. К., Амиридзе З. С., Чивадзе Г. О. Сообщения АН ГССР, 1988, 129, № 2, 330—331.
  3. Гаджиев М. К., Амиридзе З. С., Небиеридзе Н. М. Изв. АН ГССР, 1987, 13, № 4, 312.
  4. Гаджиев М. К. XVII Всесоюзная конференция. Синтез и реакционная способность органических соединений серы. Тезисы докладов, Тбилиси, 1989, с. 111.
-



УДК 541.645.539.199

С. А. КАНДЕЛАКИ, Н. Г. ЛЕКИШВИЛИ, А. З. МИКАДЗЕ В. С. ЧАГУЛОВ

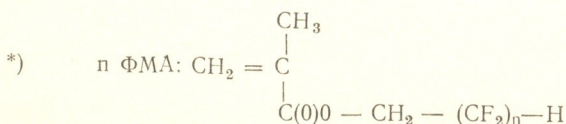
### ДИФFUЗНОЕ ФОРМИРОВАНИЕ ГРАДИЕНТА ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ В ПОЛИМЕРНЫХ СВЕТОФОКУСИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТАХ НА ОСНОВЕ ДИАЛЛИЛИЗОФТАЛАТА И ДИЭТИЛЕНГИКОЛЬБИСАЛЛИЛКАРБОНАТА

Ранее нами сообщалось о разработке светофокусирующих полимерных градиентных элементов (СФПЭ) на основе диаллиловых мономеров и фтор- и кремнийсодержащих (мет)акрилатов [1—3]. При изготовлении СФПЭ на формирование и распределение показателя преломления (РПП) влияют различные факторы, как на стадии диффузии, так и на стадии закрепления созданного профиля показателя преломления [3—5]. Для исследования формирования профиля показателя преломления на стадии всего процесса диффузии была использована модельная методика, основанная на регистрации распределения показателя преломления непосредственно в интерферометре [6]. По данным интерференционных картин после соответствующей обработки строилось семейство кривых распределения показателя преломления в различные промежутки времени. Это позволило определить оптимальные времена диффузии для различных пар мономеров при различных режимах, а также для образцов различной конверсии и диаметра; выявить закономерности диффузии, связанные с природой диффузанта и матрицы; установить оптимальные диффузаны [5, 6].

Таблица 1

Условия формирования и основные параметры РПП, полученные в моделях градиентов на основе ДАИФ и ДЭГБАК при диффузии ( $T_{\text{диф}}=323\text{K}$ ) в ФМА (n—количество атомов фтора в молекуле фтор(мет)акрилата, диаметр таблетки 5 мм)

Мономеры матрицы	Мономер-диффузанта*	Время диффузии, $\tau$ , мин	Перепад показателя преломления, $\Delta n$	$\sigma/\Delta n$ , %	$\Delta n$ эксп., $\Delta n$ теор. %
ДАИФ	4 ФМА	35	0,101	3,09	97
ДАИФ	8 ФМА	54	0,101	3,45	87
ДАИФ	12 ФМА	89	—	—	20
ДАИФ	4 ФМА	19	0,112	3,03	97
ДЭГБАК	4 ФМА	34	0,053	3,77	98
ДЭГБАК	8 ФМА	55	0,0576	6,10	87
ДЭГБАК	12 ФМА	87	0,018	—	25
ДЭГБАК	4 ФА	46	0,066	4,54	92



Для сравнения характера диффузии мономеров (фтор(мет)акрилаты-ФМА) в форполимерные матрицы из диаллилизфталата (ДАИФ) и диэтиленгликольбисаллилкарбоната (ДЭГБАК) процесс диффузии проводили в одинаковых условиях для всех диффузантов—

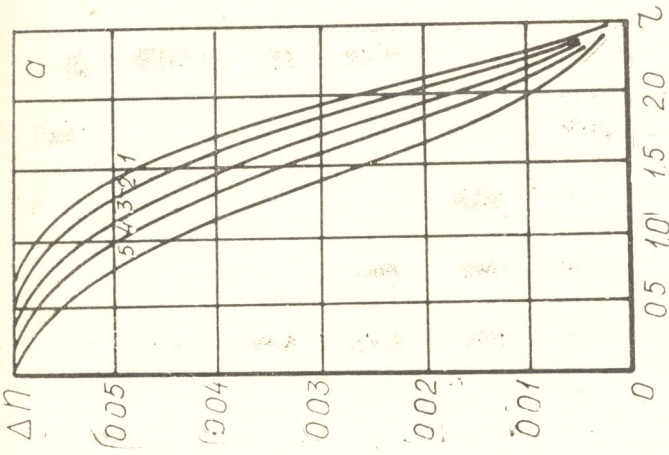
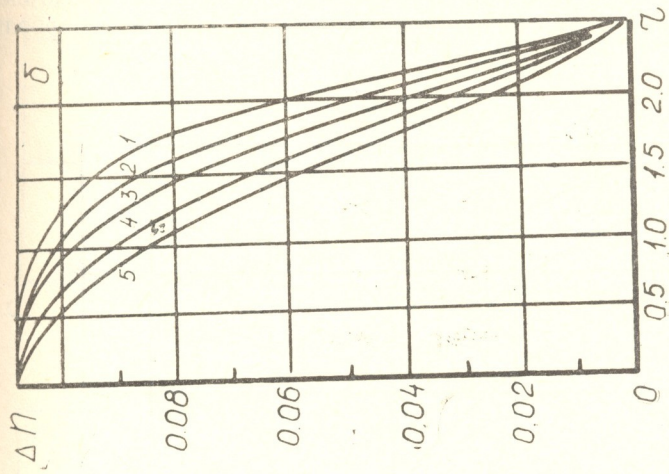


Рис. 1. Семейства кривых РПП, полученные в моделях градиента на основе пар: а—ДЭГБАК—4ФМА,  $\tau_{\text{диф}}$ : 1—5 мин, 3—8 мин, 3—18 мин, 4—28 мин, 5—34 мин, б—ДАИФ—4ФМА,  $\tau_{\text{диф}}$ : 1—5 мин, 2—10 мин, 3—15 мин, 4—25 мин, 5—35 мин

условиях, исключаяющих реакцию сополимеризации, оказывающую дополнительное влияние на процесс формирования градиента концентраций. Мономер-диффузант брали без пероксида бензоила (ПБ); температура диффузии ( $T^0_{\text{диф}}$ ), которую определяли на основе предварительных исследований, равнялась 318—323 К. Условия формирования и основные характеристики, полученного в каждом случае распределения показателя преломления, приведены в табл. 1.

На основе результатов исследования влияния природы и объема диффузанта на скорость и характер РПП установлено, что общий характер диффузии мономеров акрилового и метакрилового ряда практически одинаков. Так, например, из семейств кривых (рис. 1) распределения  $\Delta n = f(r)$ , полученных при диффузии фторакрилатов и фтор(мет)акрилатов, содержащих одинаковое количество атомов

фтора (4 ФА и 4 ФМА) в матрицы из ДАИФ и из ДЭГБАК, видно, что при малых временах диффузии диффузانت проникает в полимер на незначительную глубину, поэтому в центре образуется область, в пределах которой показатель преломления не меняется. Увеличение времени диффузии приводит к приближению профиля РПП к идеально фокусирующему распределению показателя преломления [6]. Отклонение точек диффузионной кривой от кривой гиперболической

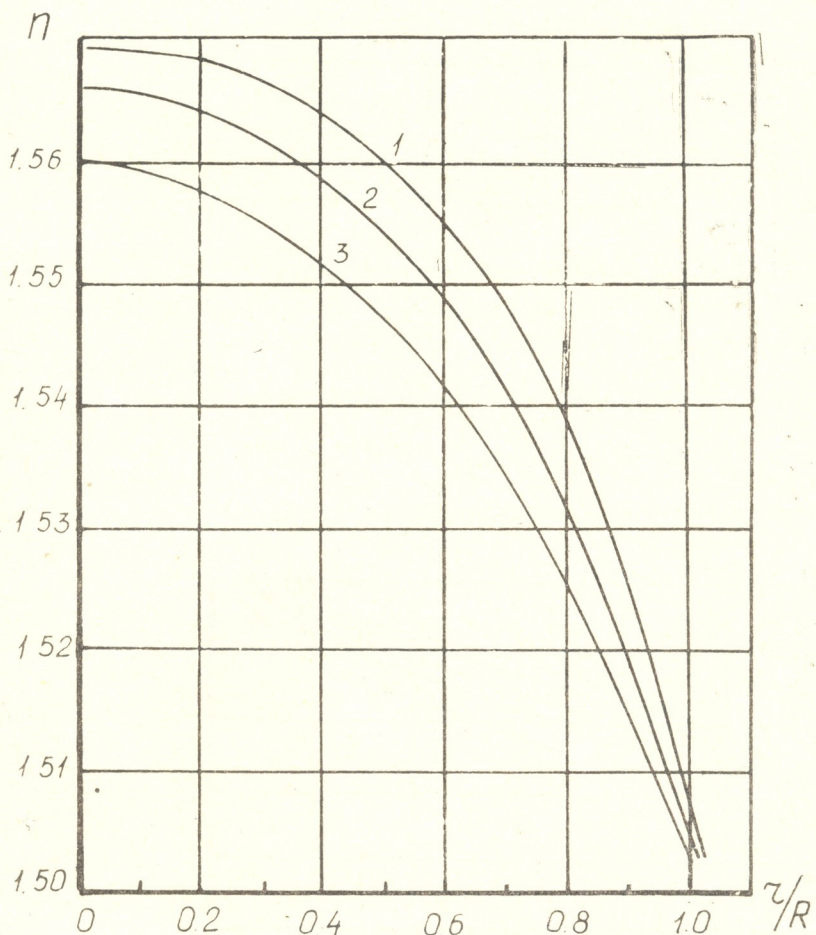


Рис. 2. Теоретические кривые зависимости показателя преломления для пары ДЭГБАК—4ФМА от приведенного радиуса  $r/R$  при различных значениях  $\theta = Dt/R^2$ : 1— $\theta=0,04$ , 2— $\theta=0,07$ , 3— $\theta=0,1$

ского секанса становится минимальным при достижении молекулами диффузанта оси форполимерной таблетки. Различие во временах проникновения диффузанта до центра матрицы при 323 К для исследуемых мономеров-диффузантах, содержащих одинаковое количество фтора в молекуле, можно объяснить большей подвижностью акрилатов.

Сравнение экспериментально полученных РПП в различные моменты времени с теоретически рассчитанными распределениями  $n = f\left(\frac{r}{R}\right)$ , являющимися решением уравнения II закона Фика для диф-

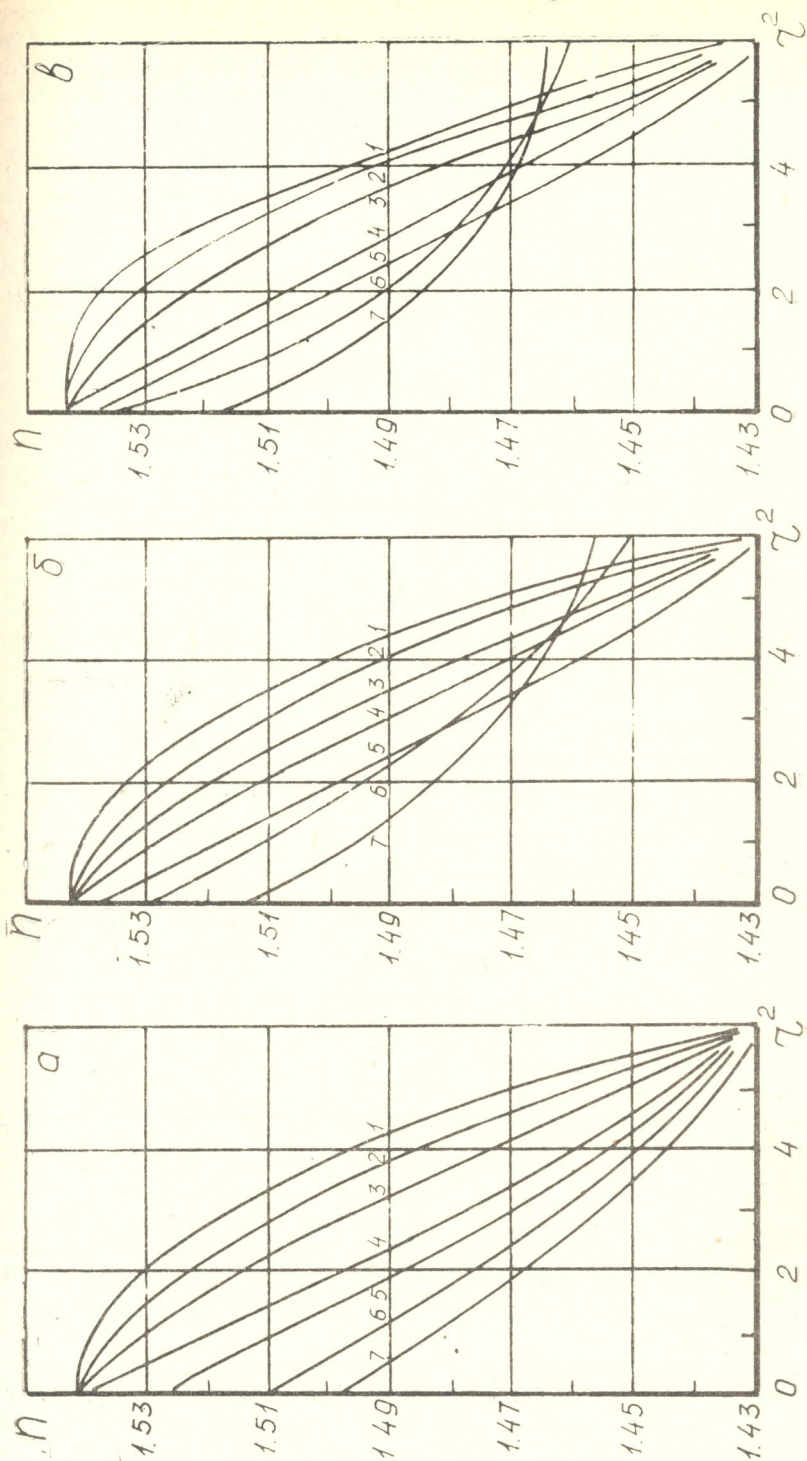


Рис. 3. Распределение показателя преломления в модели градиентного элемента ДАИФ—4ФМА для различных температур в различные моменты времени: а —  $T_{\text{диф}} = 30^\circ\text{C}$  1—7мин, 2—20мин, 3—30мин, 4—40мин, 5—50мин, 6—70мин, 7—110мин, б —  $T_{\text{диф}} = 50^\circ\text{C}$  1—2мин, 2—10мин, 3—22мин, 4—30мин, 5—35мин, 6—70мин, 7—110мин, в —  $T_{\text{диф}} = 60^\circ\text{C}$  1—3мин, 2—8мин, 3—12мин, 4—17мин, 5—25мин, 6—60мин, 7—90мин



фузии в цилиндрический стержень из бесконечной ванны для тех же времен (рис. 2), показывает их полную аналогию. Это дает нам основание считать, что диффузионный обмен мономеров в исследуемых системах можно в первом приближении описывать с помощью дифференциального уравнения II закона Фика:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left[ \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial z} \left( r \frac{\partial C}{\partial z} \right) \right] \quad (1)$$

где  $C$  — концентрация диффузанта;  $r$  — текущее значение радиуса;  $D$  — коэффициент диффузии,  $t$  — время.

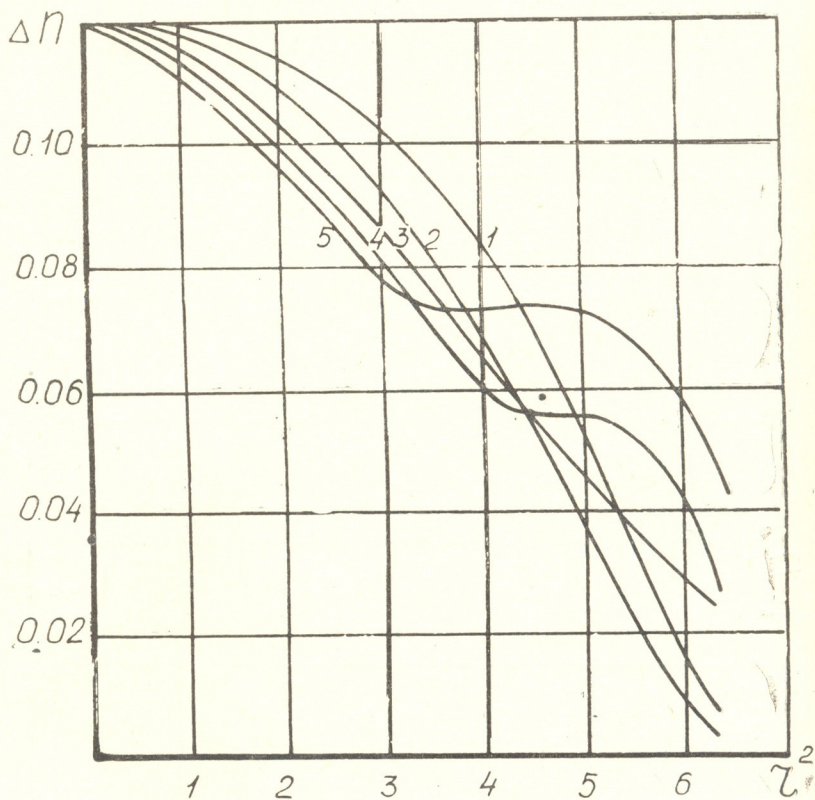


Рис. 4. Зависимость перепада показателя преломления от квадрата радиуса для модели градиентного элемента ДАИФ — 4ФМА при  $T_{\text{диф}} = 70^\circ$ : 1 — 2мин, 2 — 4мин, 3 — 12мин, 4 — 17мин, 5 — 20мин

Расчет среднеквадратичного отклонения точек полученных диффузионных кривых РПП от идеально фокусирующей функции дает, например, для ДАИФ — 4 ФМА величину  $\sigma \approx 3 \cdot 10^{-3}$ , что при  $\Delta n = 0,11$  составляет 3%.

Увеличение количества атомов фтора в молекуле диффузанта оказывает существенное влияние на характер диффузионного процесса. При использовании мономеров с большим числом атомов фтора в молекуле ( $n_F = 8, 12$ ), вместо увеличения перепада показателя преломления системы, за счет понижения показателя преломления диффузанта, наблюдается резкое его уменьшение. Это дает основание предположить, что общее количество молекул диффузанта с большим

числом атомов фтора, вошедших в матрицу за время диффузии, намного меньше, чем в случае диффузии мономера с 4 атомами фтора в молекуле. Об этом свидетельствует также увеличение времени диффузии, за которое молекулы диффузанта достигают центра форполимерной таблетки (табл. 1) из исследуемых матриц, что по-видимому объясняется не только стерическими факторами (увеличение объема молекулы), но и склонностью межмолекулярной ассоциации и увеличением поверхностной активности (уменьшение смачиваемости матриц диффузанта) п ФМА [7].

Нами проведено также исследование влияния температуры на РПП на стадии диффузии мономеров в форполимерные матрицы.

Кривые зависимости изменения РПП от температуры (диффузانت 4ФМА, матрица из ДАИФ-а, ПБ=3,85 масс.%, в модельном образце (рис. 3) свидетельствуют о незначительном влиянии до определенного момента времени реакции сополимеризации на профиль показателя преломления. Время, при котором проявляется влияние сополимеризации, зависит от температурного режима диффузионного процесса. Анализ экспериментальных данных показывает, что увеличение температуры диффузии в первую очередь оказывает влияние на скорость проникновения диффузанта в форполимерную матрицу. При определенной температуре (323—333 К) по изменению показателя преломления во времени видно (рис. 3 б,в), что значение  $\Delta n$  в исследуемой полимерной градиентной среде в процессе формирования профиля показателя преломления со временем уменьшается, а затем начинает повышаться. Это свидетельствует о прохождении сополимеризации системы матрица-диффузанта, которая начинается с края образца, где концентрация более активного мономера — фтор(мет)-акрилата больше. При этом, при меньшей температуре (323 К) повышение перепада показателя преломления между осью и краем образца в точке радиуса 2 мм начинается при времени большем, чем при высокой температуре (333 К). Следует отметить, что при  $T=303$  К сополимеризация в процессе диффузии не наблюдается; при временах, больших оптимального, наблюдается «передиффузия» — проникновения диффузанта до центра матрицы и дальнейшее выравнивание градиента концентрации между осью и периферией образца. Увеличение температуры до 343—348 К (на образцах  $d=4-5$  мм) приводит к преждевременному застекловыванию образца по периферии, при этом молекулы мономера — диффузанта, не успев продиффундировать к оси матрицы, образуют сополимер по краю таблетки (рис. 4).

Значительное влияние на окончательные результаты РПП оказывает также количество инициатора и условия закрепления созданного профиля показателя преломления [5, 6]. Исследования показали, что при проведении диффузии ниже 313—323 К (температура разложения ПБ), содержание инициатора в матрице не играет существенной роли. Выше этой температуры увеличение количества инициатора приводит к ускорению сополимеризации системы матрица-диффузанта, что оказывает влияние на перепад показателя преломления и результирующее РПП.

При диффузии мономеров с большим количеством инициатора ( $\leq 3-4$  масс.%) выше температуры его разложения происходит дальнейшее застекловывание матрицы, и диффузанта не успевает проникнуть в центр за сравнительно короткое время (20—25 мин), являющееся оптимальным для других условий. Оптимальная температура сополимеризации зависит также от строения и соотношения исходных мономеров.

Надо отметить, что результирующий перепад показателя преломления в реальных образцах ниже, чем в модели, вследствие того, что в процессе закрепления (термообработки) диффузионного РПП происходит частичное сглаживание профиля показателя преломления.

Оно обусловлено как продолжающейся диффузией молекул п ФМА к центру, что ведет к уменьшению значения показателя преломления на оси, так и их испарением с поверхности, приводящим к повышению показателя преломления на периферии образца.

Поэтому большое практическое значение имеет также подбор соотношения скорости диффузии мономера с низким  $n_D$  и скорости его сополимеризации с матрицей, а также явление гельэффекта при сополимеризации, способствующее резкому увеличению скорости данной реакции при достижении определенной конверсии [8].

Тбилисский филиал «Луч»  
НИИ автоматических систем

Поступило 10.07.1990

ს. კანდელაკი, ნ. ლეკიშვილი, ვ. ჩაგულოვი, ა. მიკაძე

დიალილიზოფტალატის და დიეთილენგლიკოლ-ბის-ალილკარბონატის  
ბაზაზე მიღებული კონცენტრული სხივამოკუსირებადი ელემენტების  
გარდაბნის მაჩვენებლის გარდაბნის დიფუზიური ფორმირება

რეზიუმე

მოდელური მეთოდის გამოყენებით შესწავლილია სხვადასხვა ფაქტორების (დიფუზიის დრო და ტემპერატურა, დიფუზანტის აგებულება, ინიციატორის კონცენტრაცია, გარდატეხის მაჩვენებლის გრადიენტის ფიქსაციის ტემპერატურა) გავლენა შესაბამის გრადანებში გარდატეხის მაჩვენებლის განაწილების დიფუზიურ ფორმირებაზე. მიღებული ექსპერიმენტული შედეგების ანალიზით დადგენილია გამოყენებული მონომერების ბაზაზე გრადანების მიღების ოპტიმალური პირობები.

S- A. KANDELAKI, N. G. LEKISHVILI, V. S. CHAGULOV,  
A. Z. MIKADZE

DIFFUSIONAL FORMING OF GRADIENT OF REFRACTIVE-INDEX  
IN THE POLYMER LIGHTFOCUSING ELEMENTS ON THE  
BASE OF DIALLYLISOPHTHALATE AND DIETHYLENE  
GLICOL - BIS - (ALLYLCARBONATE)

S u m m a r y

The article has data on the investigation of the influence of different factors on the diffusion forming of refractive — index distribution (RID) in gradans, using model methodic. The character of diffusion process, depending on the number and place of fluor atoms in the molecules of fluor(meta) acrylates, and the obtained RID has been determined.

It was established, that to create maxium drops of RI between the axis and the surface of gradan by diffusion of fluorinated monomers into matrix from DAIF, the diffusants, containing 4 or 8 atoms of fluor in the molecule of fluor (meta) acrylates are more preferable.

The temperature regime of diffusion for each system, providing RID similar to ideal-focusing, is suggested. It was established, that the decrease of initiator concentration in the diffusant causes an increase of inclination from ideal focusing distribution along the whole diameter.



1. Чагулов В. С., Лоладзе Д. А., Надарейшвили Л. Н., Терещенко Л. К., Перельман М. Е. А. с. № 308111, СССР, МКИ G02 В, Бюлл. изобр. 1976, 21.
2. Лекишвили Н. Г., Канделаки С. А., Гогоберишвили К. М., Асатиани Л. Ц., Чагулов В. С. В кн.: Тезисы докладов XIV Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, Ташкент, 1989, 24.
3. Канделаки С. А., Гогоберишвили К. М., Лекишвили Н. Г., Чагулов В. С. Сообщения АН ГССР, 134, 3, 553—556.
4. Будовская Л. Д., Иванова В. А., Косяков В. И., Тухватулин А. Ш. Высокомолекул. соед., 1988, 30А, т. 152821533.
5. Галимов Н. Б., Косяков В. И., Тухватулин А. Ш., Тихонова Л. Д. Оптика и спектроскопия, 1981, 50В, 546—549.
6. Галимов Н. Б., Косяков В. И., Минкова Р. Н., Мосевич Л. А., Карапетян Г. О. Журнал прикладной химии, 1984, 54, 7, 1552—1558.
7. Бехли Л. С., Ляпунов А. Я., Маркевич А. М. Журнал физической химии, 1982, 11, 2898—2900.
8. Бухбиндер Т. Л., Косяков В. И. Высокомолек. соед., 1986, 30Б, 8, 625—627.



## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 54967 : 543.5

Г. В. ЦИЦИШВИЛИ, А. С. ПЛАЧИНДА, З. И. ХВТИСИАШВИЛИ.

Г. В. МАЙСУРАДЗЕ, Т. В. ШАРАШЕНИДЗЕ

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ И ОКИСЛЕНИЯ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА В ЖЕЛЕЗОЗАМЕЩЕННЫХ ЦЕОЛИТАХ ПРИ ПОМОЩИ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Как известно, для цеолитных катализаторов, содержащих ионы переменной валентности, важную роль играют реакции восстановления и окисления этих ионов. Исследованию таких процессов при помощи мессбауэровской спектроскопии посвящено небольшое количество работ [1]. При этом изучались цеолиты, в которые ионы металла вводились путем ионного обмена из растворов. Был предложен также способ получения ионообменных форм цеолитов путем твердофазного ионного обмена при растирании порошка цеолита с солью требуемого металла. Целью настоящей работы было исследование железозамещенных цеолитов при помощи мессбауэровской спектроскопии.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Железозамещенные цеолиты типа фожазита были получены путем растирания порошка цеолита с солью  $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Образцы отмывались водой от избытка исходной соли до отсутствия реакции на ионы хлора, после чего сушились на воздухе при температуре 573 К в течение 3 ч. Для сравнения были взяты также два природных цеолита—клиноптилолитсодержащий туф месторождений Дзегви (участок Хекордзула) и Аспиндза с естественно содержащимся в них железом. В природный клиноптилолит месторождения Дзегви были также введены путем твердофазного ионного обмена дополнительные количества ионов  $\text{Fe}^{3+}$  (соответственно образцы «Клиноптилолит 1Fe» «Клиноптилолит 7Fe»). Для эксперимента образцы помещались в вакуумную кювету из пирекса. В кювете они обрабатывались в вакууме  $5 \times 10^{-5}$  мм рт.ст. при 573 К в течение 3 ч. Потом выдерживались в среде  $\text{H}_2$  при температуре 573 К в течение 3 ч при нормальном давлении. Затем образец помещался в атмосферу воздуха при температуре 537 К в течение 3 ч при нормальном давлении. После каждой из указанных операций снимались мессбауэровские спектры образцов в кювете при температуре 293 К. Спектры обрабатывались при помощи ЭВМ.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 в качестве примера приведены мессбауэровские спектры исходного  $\text{NaFeX}$  и восстановленного в атмосфере молекулярного водорода цеолита  $\text{NaFeX}$ . В табл. 1 приведены параметры мессбауэровских спектров всех исследуемых образцов, а в табл. 2 — отношение содержания валентных форм железа, вычисленные из мессбауэ-

ровских спектров в предположении равенства вероятности эффекта Мессбауэра для двух- и трехвалентного железа.

Все исходные образцы железосодержащих цеолитов содержат ионы  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ . Для природных минералов в этом нет ничего необычного. Однако в случае железозамещенных цеолитов, когда об-

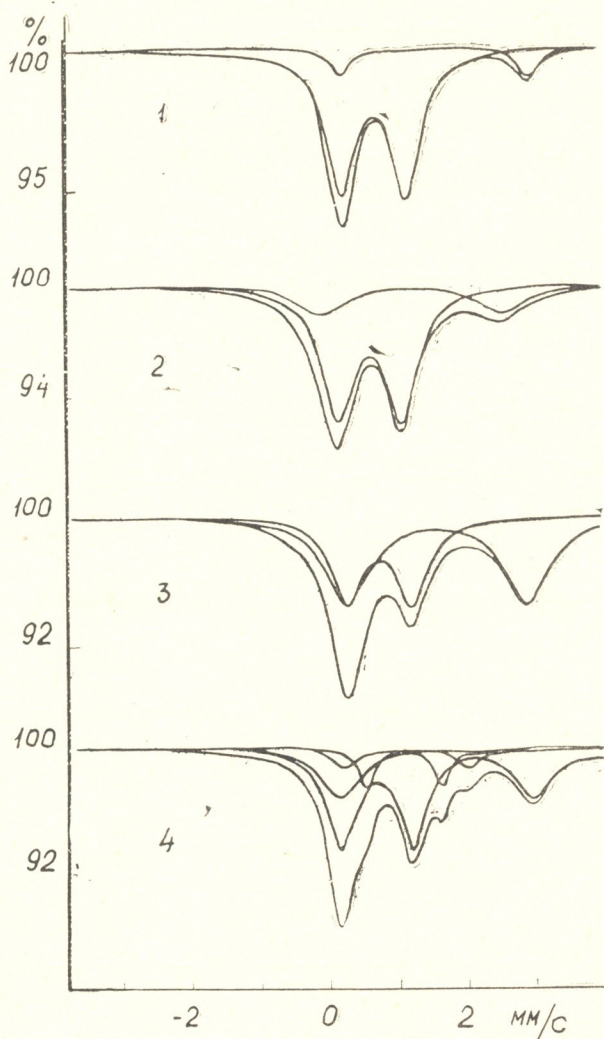


Рис. 1. Мессбауэровские спектры железозамещенного цеолита типа  $\text{NaFeX}$  до и после восстановления. Температура измерения 293 К. 1. Исходный образец. 2. Образец после вакуумирования. 3. Образец после нагрева в водороде. 4. Образец после нагрева на воздухе

мен велся из соли трехвалентного железа —  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , появление ионов  $\text{Fe}^{2+}$  неординарно. Оно является, по-видимому, следствием частичного восстановления  $\text{Fe}^{3+}$  до  $\text{Fe}^{2+}$  в результате механохимической реакции при разрушении микрокристаллов цеолитов [2].

Как следует из табл. 1, восстановление ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в атмосфере  $\text{H}_2$  при 573 К происходит до  $\text{Fe}^{2+}$ , причем неполностью.

Степень восстановления меняется в широких пределах (от 0,16 до 0,60 мм/с) в зависимости от типа цеолита (табл. 2). Исследованные цеолиты по глубине восстановления располагаются в следую-

щий ряд: клиноптилолит—Аспиндза (исходный), NaFeX, клиноптилолит 7Fe, клиноптилолит 1Fe, клиноптилолит —Хекордзула (исходный), NaFeY.

Наиболее трудно восстанавливаются ионы Fe<sup>3+</sup>, находящиеся в природном исходном железосодержащем клиноптилолите. По мере

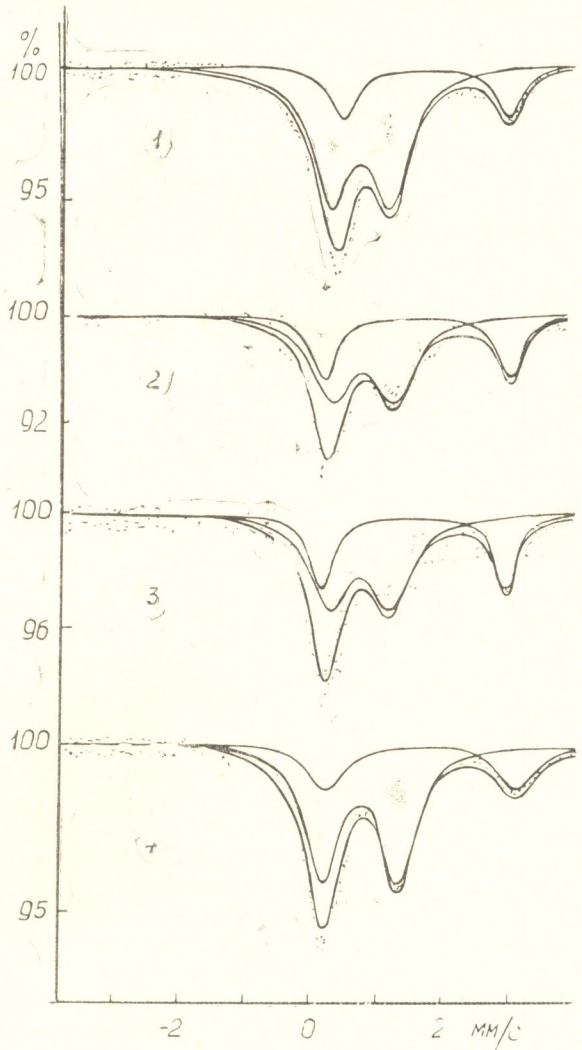


Рис. 2. Мессбауэровские спектры природного клиноптилолита месторождения Тедзами до и после восстановления. Температура измерения 293 К. 1. Исходный образец. 2. Образец после вакуумирования. 3. Образец после нагрева в водороде. 4. Образец после нагрева на воздухе

обогащения обменными ионами железа их восстанавливаемость резко увеличивается (табл. 2). С таким поведением коррелирует и последующее окисление: хуже всего оно протекает в природных клиноптилолитах, а наиболее глубоко — в железозамещенных. Из этого следует, что железо природного необогащенного клиноптилолита идентично железу, вводимому в него путем ионного обмена. Можно предположить, что железо в природном клиноптилолите не является ионообменным, а образует отдельную примесную фазу, в которой атомы железа менее доступны для восстановления и окисления, чем обменные ионы в открытой структуре клиноптилолита.

Мессбауэровские параметры ионов железа в железозамещенных цеолитах, подвергнутых  
 последовательно восстановлению и окислению. Температура измерения 293 К, изомерный  
 сдвиг дан относительно нитропрусида натрия

Цеолит		Исходный			После нагрева в H <sub>2</sub>			После отжига на воздухе		
		E <sub>1</sub> мм/с ± 0,03	E мм/с ± 0,03	Г мм/с ± 0,05	E <sub>1</sub> мм/с ± 0,03	E мм/с ± 0,03	Г мм/с ± 0,05	E <sub>1</sub> мм/с ± 0,03	E мм/с ± 0,03	Г мм/с ± 0,05
Цеолит X „3Fe“	Fe <sup>3+</sup>	0,66	0,93	0,53	0,67	0,93	0,55	0,61	1,03	0,46
	Fe <sup>2+</sup>	1,56	2,19	0,35	1,50	2,57	0,78	1,47	2,76	0,62
Цеолит Y „3Fe“	Fe <sup>3+</sup>	0,65	0,93	0,59	0,67	0,90	0,70	0,67	0,42	0,63
	Fe <sup>2+</sup>	1,60	2,70	0,38	1,60	2,66	0,60	1,52	2,79	0,38
Клиноптилолит „7Fe“	Fe <sup>3+</sup>	0,69	0,84	0,66	0,69	0,86	0,66	0,72	1,17	0,70
	Fe <sup>2+</sup>	1,62	2,67	0,48	1,60	2,70	0,45	1,53	2,82	0,50
Клиноптилолит „1Fe“	Fe <sup>3+</sup>	0,67	0,81	0,60	0,66	1,02	0,60	0,64	1,00	0,69
	Fe <sup>2+</sup>	1,53	2,70	0,51	1,55	2,76	0,69	1,58	2,67	0,63
Клиноптилолит природн.	Fe <sup>3+</sup>	0,68	0,86	0,74	0,21	0,92	0,69	0,71	1,13	0,62
	Fe <sup>2+</sup>	1,60	2,58	0,46	1,51	2,74	0,43	1,61	2,87	0,64
Цеолит „Аспиндза“	Fe <sup>3+</sup>	0,60	0,84	0,45	1,56	2,82	0,60	0,74	1,17	0,70
	Fe <sup>2+</sup>	1,60	2,85	0,39	1,50	2,20	0,55	1,54	2,79	0,58



Основные спектроскопические параметры (изомерный сдвиг  $\delta E_1$  и квадрупольное расщепление  $\Delta E_a$  ионов  $Fe^{2+}$  в цикле восстановления—окисления и от образца к образцу варьируют:

$$\delta E_1 \sim 1,5 - 1,6 \text{ мм/с}, \Delta E_a \sim 2,6 - 2,9 \text{ мм/с},$$

что указывает на преобладание одной и той же структурной формы  $Fe^{2+}$  с указанными параметрами. Однако легко видеть, что в пяти цеолитах из шести в результате восстановления значительно растет ширина линии  $Fe^{2+}$  (вплоть до  $E=0,78$  мм/с в цеолите  $NaFeX$ ). Это увеличение достаточно высоко, чтобы сделать вывод о занятии ионами  $Fe^{2+}$  ряда структурно неоднородных позиций со слабо различающимися значениями  $\delta E$  и  $\Delta E_a$ .

В двух цеолитах (клиноптилолит 7Fe и клиноптилолит—Аспиндза) ширина и асимметрия единичной линии  $Fe^{2+}$  возрастает настолько, что оказывается возможным выделить вторую форму  $Fe^{2+}$  со значительно меньшей величиной  $\Delta E_a \sim 2,1 - 2,2$  мм/с.

Отжиг на воздухе при температуре 573 К в течение 3 ч приводит к окислению  $Fe^{2+}$  до  $Fe^{3+}$ , которое, однако, является далеко не полным (табл. 2). При этом величина  $\Delta E_a$  для оставшихся неокисленными ионов  $Fe^{2+}$  оказывается систематически на  $\sim 0,1$  мм/с больше исходного образца клиноптилолита Тедзами. Не исключено, что ионы  $Fe^{2+}$ , находящиеся в более симметричном окружении и обладающие соответственно более высоким значением, окисляются труднее.

Установлено, что в однократном цикле восстановления—окисления претерпевают необратимые изменения ионов  $Fe^{3+}$  — происходит существенный рост  $\Delta E_a$  (табл. 2). Это означает либо перемещение

Т а б л и ц а 2.

Мессбауэровские параметры ионов железа в цеолитах при температуре 293 К. Изомерный сдвиг приведен относительно нитропрусида натрия для образца клиноптилолит 7Fe

Цеолит	Форма железа	$E_1$ мм/с	$E$ , мм/с	$\Gamma$ , мм/с	Доля в спектре
		$\pm 0,03$	$\pm 0,03$	$\pm 0,05$	$\pm 0,05$
Цеолит X	$Fe^{3+}$	0,66	0,93	0,53	0,87
	$Fe^{2+}$	1,56	2,69	0,35	0,13
Цеолит Y	$Fe^{3+}$	0,65	0,93	0,54	0,77
	$Fe^{2+}$	1,60	2,70	0,38	0,23
Клиноптилолит	$Fe^{3+}$	0,69	0,634	0,66	0,87
	$Fe^{2+}$	1,62	2,67	0,48	0,13

ионов  $Fe^{3+}$  на неидентичные позиции, либо изменение структуры центров, содержащих ионы  $Fe^{3+}$ .

Наконец, надо отметить, что в некоторых спектрах предположительно можно видеть еще одну форму железа, с  $\delta E_1 \approx 0,9 - 1$  мм/с и  $\Delta E_a \approx 1,3 - 1,7$  мм/с в относительном количестве  $\lesssim 0,1$ , которая может быть димером иона  $Fe^{3+}$  с мостиковым атомом кислорода  $L_5 Fe^{3+} - O^{2-} - L_5 Fe^{3+}$ .

რკინის იონების ჟანგვა-აღდგენის უმჯობესი რკინა შემცველ  
ცეოლითებში მისაბაზრული სპექტროსკოპიის გამოყენებით

რეზიუმე

მესბაუერული სპექტროსკოპიის მეთოდით კვლევა გვიჩვენებს, რომ მი-  
ღებული მეთოდით მყარ ფაზაში იონთა მიმოცვლა როგორც სინთეზურ, ასევე  
ბუნებრივ რკინა შემცველ ცეოლითში, ციკლში ჟანგვა-აღდგენა  $Fe^{3+}$ -იონისა  
განცდის შეუქცევად ცვლილებას, მიმდინარეობს კვადრუპოლური გახლეჩის  
 $\Delta E_a$  მნიშვნელოვანი ზრდა.

G. V. TSITSISHVILI, A. S. PLACHINDA, Z. I. KHVTISIASHVILI,  
G. V. MAISURADZE, T. V. SHARASHENIDZE

THE STUDY OF *Fe* IONS REDUCTION AND OXIDATION IN  
Fe-EXCHANGED ZEOLITES BY MÖSSBAUER SPECTROSCOPY

S u m m a r y

Mössbauer spectroscopic study of Fe-exchanged zeolites, both synthetic  
and the natural ones, obtained by solid phase ion exchange method show,  
that  $Fe^{3+}$  ions undergo inconvertible changes in the reduction-oxidation  
cycle. A significant growth of  $\Delta E_a$ , quadropolar splitting takes place.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Yarten R. L., Delgars W. N., Boudart M. A., J. Catal., 1970, 18,  
1, 90—107.
2. Rancourt D. G., Daniel I. M., Nazar L. F., Ozin Y. A. Hyper-  
fine Interact., 1983, 16, 1—4.



УДК 621.352.6.62.501

М. Г. БЕРЕЖИАНИ, Я. Н. ТАВАРТКИЛАДЗЕ

## МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ РАСПЛАВОВ

В качестве математической модели для описания кинетики кристаллизации широко применяют уравнение Колмогорова [1, 2]:

$$M(\tau) = 1 - \exp \left\{ - \int_0^{\tau} J(t) C_v \left[ \int_0^{\tau} v(\zeta) d\zeta \right]^n dt \right\}, \quad (1)$$

где  $M(\tau)$  — степень кристаллизации в момент времени  $\tau$ ,  $J$  — интенсивность зародышеобразования,  $v$  — линейная скорость роста отдельного кристалла,  $n$  — пространственная размерность кристаллизующей системы,  $C_v$  — коэффициент формы кристалла.

При  $V = \text{const}$ ,  $J = \text{const}$ , что соответствует условиям изотермической кристаллизации однокомпонентной системы с гомогенным механизмом зародышеобразования, уравнение (1) принимает вид:

$$M(\tau) = 1 - \exp \left[ - C_v J V^n \tau^{n+1} / (n+1) \right] \quad (2)$$

В случае гетерогенного зародышеобразования, когда все центры кристаллизации мгновенно образуются (или вносятся) в начале процесса,  $J(\tau)$  выражается  $\delta$ -функцией Дирака и (1) принимает вид:

$$M(\tau) = 1 - \exp \left[ - C_v N_m V^n \tau^n \right], \quad (3)$$

где  $N_m$  — количество центров кристаллизации в единице объема.

Использование в практике упрощенных формул Колмогорова (2) и (3) для аппроксимации экспериментальных результатов часто не приводит к желаемой цели, а решение уравнения (1) для моделирования кинетики процесса затруднительно.

Вместо интеграла свертки (1) в качестве математической модели процесса кристаллизации нами предложена система дифференциальных уравнений [3—5], которая для трехмерной системы имеет вид:

$$\begin{aligned} \frac{dM}{d\tau} &= 3 \cdot \frac{C_v}{C_F} \cdot F \cdot V(\tau) \cdot (1 - M); & \frac{dL}{d\tau} &= N \cdot V(\tau) \\ \frac{dF}{d\tau} &= 2 \cdot C_F \cdot L \cdot V(\tau); & \frac{dN}{d\tau} &= J(\tau), \end{aligned} \quad (4)$$

где  $F$ ,  $L$ ,  $N$  — соответственно суммарные поверхность, размер и число кристаллов без учета взаимного ограничения в процессе роста,  $C_F$  — поверхностный коэффициент формы кристалла.

Решение системы (4), при гетерогенном образовании зародышей на центрах кристаллизации с вероятностью  $\nu$  имеет вид:

$$M(\tau) = 1 - \exp \left\{ - C_v N_m V^n \left[ \sum_{i=0}^{n-1} (-1)^i \frac{n!}{(n-i)! \nu^{i-1}} \tau + (-1)^n \frac{n!}{\nu^n} (1 - \exp(-\nu\tau)) \right] \right\} \quad (5)$$

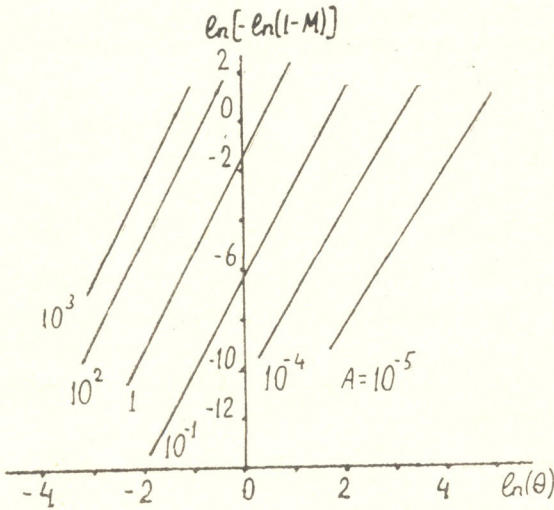


Рис. 1. Кинетические кривые кристаллизации при экспоненциальном убывании интенсивности зародышеобразования,

$$A = \frac{C_v N_m V^3}{\nu^3}, \quad \theta = \nu\tau$$

На рис. 1 представлены результаты моделирования по уравнению (5) для различных значений критерия, характеризующего соотношения интенсивностей образования  $\nu$  и роста  $V$  кристаллов  $A = C_v N_m V^n / \nu^n$ , график построен в координатах  $\ln \tau \leftrightarrow \ln[-\ln(1-M)]$ . Для формул (2) и (3) соответствующие графики выражаются прямыми линиями с тангенсами угла наклона  $k$ , равными  $n+1$  и  $n$  соответственно. Формулы (2) и (3) можно рассматривать, как вырожденную форму уравнения (5) при  $\nu \rightarrow 0$  и  $\nu \rightarrow \infty$  соответственно. Из рис. 1 видно, что для промежуточных значений  $A$  практически сохраняется линейная форма графиков с коэффициентом наклона  $3 < k < 4$ . Ниже дана зависимость коэффициента наклона  $k$  от параметра  $A$ :

$A$	$10^3$	$10^2$	1	$10^{-2}$	$10^{-4}$	$10^{-6}$
$k$	3,99	3,92	3,89	3,74	3,36	3,14

На основе (4) можно сформулировать математическую модель неизотермической кристаллизации с учетом изменения состава жидкой фазы:

$$\frac{dN}{d\tau} = J; \quad \frac{dM}{d\tau} = 3 \frac{C_v}{C_p} \cdot F \cdot V \cdot (1-M) \rightarrow$$

$$\begin{aligned} \frac{dL}{d\tau} &= N \cdot V; & \frac{dT}{d\tau} &= -K_m(T - T_s) + \frac{\lambda}{C} \frac{dM}{d\tau} \\ \frac{dF}{d\tau} &= 2 \cdot C_F \cdot L \cdot V; & \frac{dX_i}{d\tau} &= \frac{1 - \alpha_i}{1 - M} \cdot x_i \cdot \frac{dM}{d\tau}, \end{aligned} \quad (6)$$

где  $T$ ,  $T_s$  — температуры системы и охлаждающей среды,  $\lambda$  — теплота кристаллизации,  $C$  — теплоемкость,  $X_i$  — концентрация  $i$ -го компонента в жидкой фазе,  $\alpha_i$  — коэффициент распределения  $i$ -го компонента между жидкой и твердой фазами.

Проведено моделирование кинетики кристаллизации системы нестехиометрического состава с ограниченным содержанием кристаллизующих компонентов при мгновенном образовании центров кристаллизации  $J = N\delta(\tau)$ :

$$\begin{aligned} N &= \text{const}; & \frac{dF}{d\tau} &= 2C_F \cdot L \cdot \frac{M_m - M}{1 - M}; \\ \frac{dL}{dL} &= N \cdot K \cdot \frac{M_m - M}{1 - M} & \frac{dM}{d\tau} &= 3 \frac{C_v}{C_F} \cdot F \cdot (M_m - M). \end{aligned} \quad (7)$$

Частным случаем решения системы (7) является формула (3), при  $M_m = 1$ . При условиях «неограниченного» роста применяется формула [6, 9]:

$$0,5 \ln \frac{1 + M^{1/3} + M^{2/3}}{(1 - M^{1/3})^2} + \sqrt{3} \left( \alpha \tau \operatorname{ctg} \frac{2M^{1/3} + 1}{\sqrt{3}} - \frac{\pi}{6} \right) = K \sqrt[3]{\frac{1}{\varepsilon N}} \cdot \tau \quad (8)$$

$$M = G/G_{\max}; \quad \varepsilon = C_F^3 / C_v^2,$$

которая является крайним решением (7) при  $M_m \rightarrow 0$ . На рис. 2 отоб-

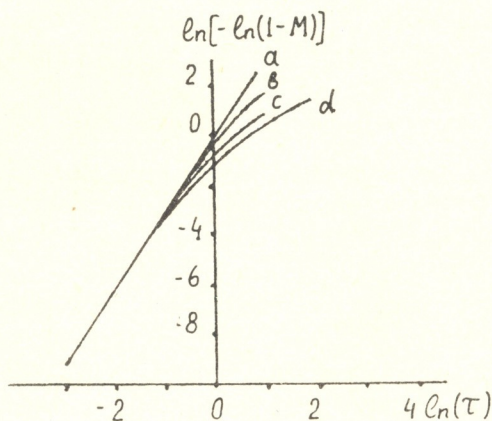


Рис. 2. Кинетические кривые кристаллизации, рассчитанные по разным моделям:  $a$  — формула Колмогорова,  $b$  — численное решение системы (7) при  $M_{\max} = 0,6$ ,  $c$  — уравнение (8),  $d$  — уравнение (9)

ражены кинетические кривые, рассчитанные по формулам (3) и (8), и кривая численного решения системы (7) при  $M_m = 0,6$ . Для сравнений на этом же рисунке нанесена кривая, построенная по уравнению кинетики массовой кристаллизации, предложенной в работах [7, 8]:

$$G = G_{\max} (1 - \exp(-K\tau))^3, \quad (9)$$

где  $K$  — соответствующий кинетический коэффициент.

Были проведены экспериментальные исследования кинетики кристаллизации в двух- и трехмерной системах. В качестве модельного вещества использовался  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Кинетику кристаллизации в пленке изучали методом измерения блокировки светового потока. Кинетика объемной кристаллизации изучалась на основе термического анализа и измерения электрических свойств системы. На рис. 3 приведены экспериментальные кривые охлаждения и изменения электрических свойств системы. Показана возможность использования метода

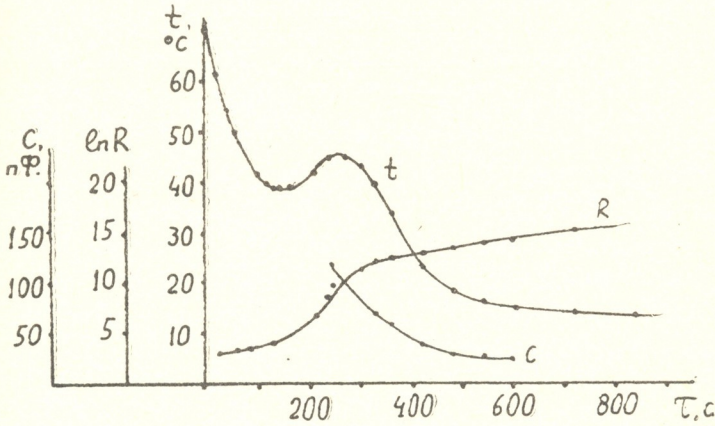


Рис. 3. Кривые изменения температуры и электрических параметров системы в процессе кристаллизации  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , R—активная составляющая комплексного сопротивления, Ом, C — электрическая емкость, пФ.

исследования электрических параметров для изучения кинетики фазовых превращений. Разработано измерительное устройство со следующим принципом работы для автоматизированного измерения комплексного электрического сопротивления в виде вектора в полярных координатах [10].

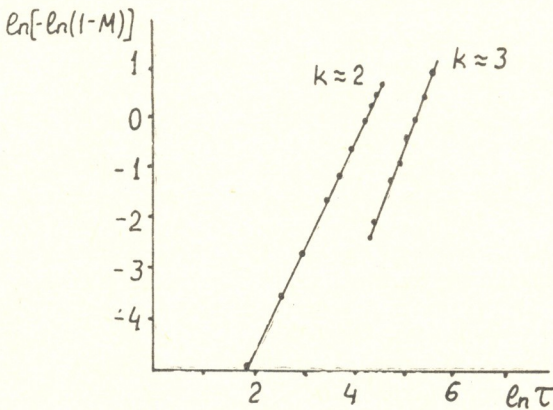


Рис. 4. Экспериментальные кривые кинетики кристаллизации в двухмерной и трехмерной системах

Результаты экспериментального изучения кинетики кристаллизации отображены на рис. 4 в виде графиков, линейность которых с коэффициентами наклона  $K \approx 2$  и  $K \approx 3$  соответственно указывает на адекватность предложенных методов моделирования.

Представленный метод математического моделирования можно использовать для расчета, анализа и оптимизации процессов кристаллизации из расплавов, распада твердых растворов, кристаллизации стекла, полимеров, эпитаксиального роста пленок и т. п.

В результате математического моделирования теоретически обобщены границы использования различных кинетических уравнений для идентификации процессов фазового превращения.

Грузинский технический университет

Поступило 09.11.1990

ბ. ბერეჟიანი, ი. თავარტილაძე

ლლოგილთა კრისტალიზაციის პროცესების კინეტიკის მათემატიკური მოდელირება

რეზიუმე

წარმოდგენილია კრისტალიზაციის კინეტიკის მათემატიკური მოდელი დიფერენციალურ განტოლებათა სისტემის სახით. ჩატარებულია მათემატიკური მოდელირება და განხილულია მოდელის ანალიზურ ამონახსნთა კერძო შემთხვევები, მითითებულია მათი გამოყენების საზღვრები. ექსპერიმენტალური კვლევის შედეგები ადასტურებენ მათემატიკური მოდელის ადეკვატურობას. მათემატიკური მოდელი შეიძლება გამოყენებული იქნას ლობილთა, მყარი ხსნარების, მინის, პოლიმერების და ა. შ. კრისტალიზაციის პროცესების ანალიზისა და ოპტიმიზაციისთვის.

M. G. BEREZHIANI, Ya. N. TAVARTKILADZE

## MATHEMATICAL MODELLING OF KINETICS OF MELT CRYSTALLIZATION PROCESSES

### Summary

Mathematical model of crystallization kinetics as a system of differential equations is presented. Mathematical modelling is carried out and private cases of analytical solution of model are considered, application limits of the mentioned equations are indicated. The results of experimental investigations point out adequacy of mathematical model which can be used for the analysis and optimization of crystallization processes of melts, hard solution decay, glass, and polymer crystallization, etc.

### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Колмогоров А. Н. Изв. АН СССР, сер. мат., 1937, 3; 353—358.
2. Белецкий В. З. Геометрико-вероятностные модели кристаллизации. М.: Наука, 1980, 84 с.
3. Бережани М. Г., Таварткиладзе Я. Н. Тезисы докл. Всесоюз. совещания. Методы кибернетики в химии и химической технологии. Грозный, 1984, 34.
4. Бережани М. Г. Тезисы докл. республ. конференции «Наука—практика», Тбилиси, Мецниереба, 1984, 138—139.
5. Бережани М. Г. Тезисы докладов конференции молодых химиков, институт физической и органической химии АН ГССР, Тбилиси, Мецниереба, 1985, с. 13.
6. Ильин М. И. Теор. основы хим. технологии, 1988, 22, 5, 606—612.
7. Таварткиладзе Я. Н., Гоцадзе Г. А. Доклады АН СССР, 1980, 252, 5, 1196—1198.
8. Таварткиладзе Я. Н. Сообщения АН ГССР, 1983, 113, 3, 537—540.
9. Ходаковская Р. Я., Павлушкин Н. М. Труды МХТИ им. Менделеева, 1983, вып. 128, 18—27.
10. Бережани М. Г., Таварткиладзе Я. Н. Авт. свид. СССР № 1385085, Б. И. 1988, 12, 185.

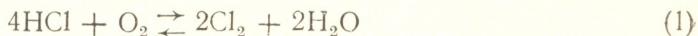
## ტემპლოგია

ლ. გვასალია, ა. აბულლინი, მ. ზავზანიძე, ლ. ჩხიძე

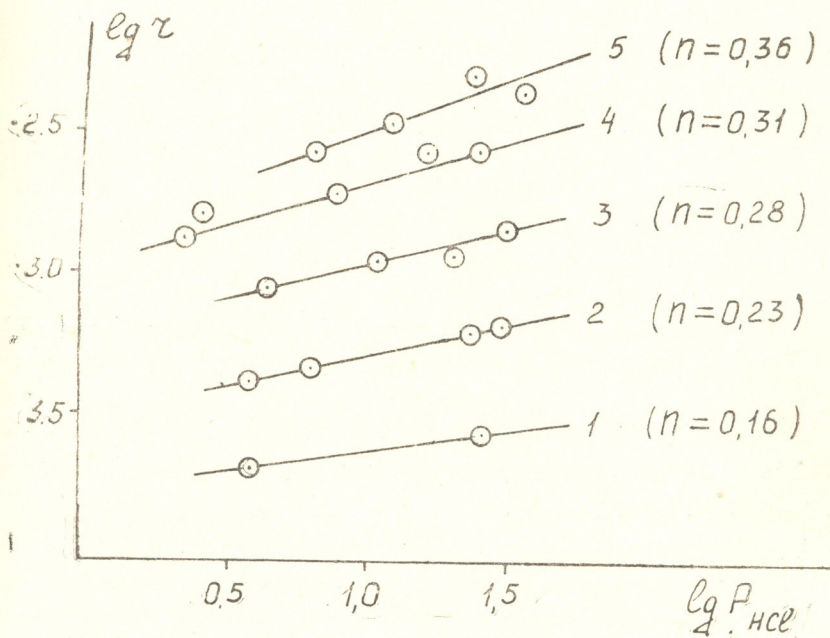
დიკონის რეაქციის კინეტიკური რიგის დადგენა

სპილენძ-ქრომ-მანგანუმიან კატალიზატორზე

ქლორწყალბადის კატალიზური დაჟანგვის (დიკონის რეაქცია)



მექანიზმი და კინეტიკა სხვადასხვა კატალიზატორების გამოყენება მრავალი ავტორის მიერაა შესწავლილი [1, 2]. მაგრამ მიღებული შედეგები განსხვავებულია და ზოგჯერ ურთიერთსაწინააღმდეგოც. ეს იმაზე მიუთითებს, რომ აღნიშნული პროცესისათვის არ შეიძლება გამოვიყვანოთ უნივერსალური კინეტიკური განტოლება. ამიტომ საჭიროა პროცესის კინეტიკის შესწავლა ყველა ცალკეულ შემთხვევაში გამოყენებული კატალიზატორისა და რეაქციის მიმდინარეობის პირობებზე დამოკიდებულებით.

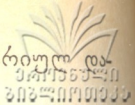


ნახ. 1. სხვადასხვა ტემპერატურაზე სპილენძ-ქრომ-მანგანუმიან კატალიზატორზე დიკონის რეაქციის კინეტიკური რიგები ქლორწყალბადის მიხედვით: 1—573 K; 2—598 K; 3—623 K; 4—648 K; 5—673 K.

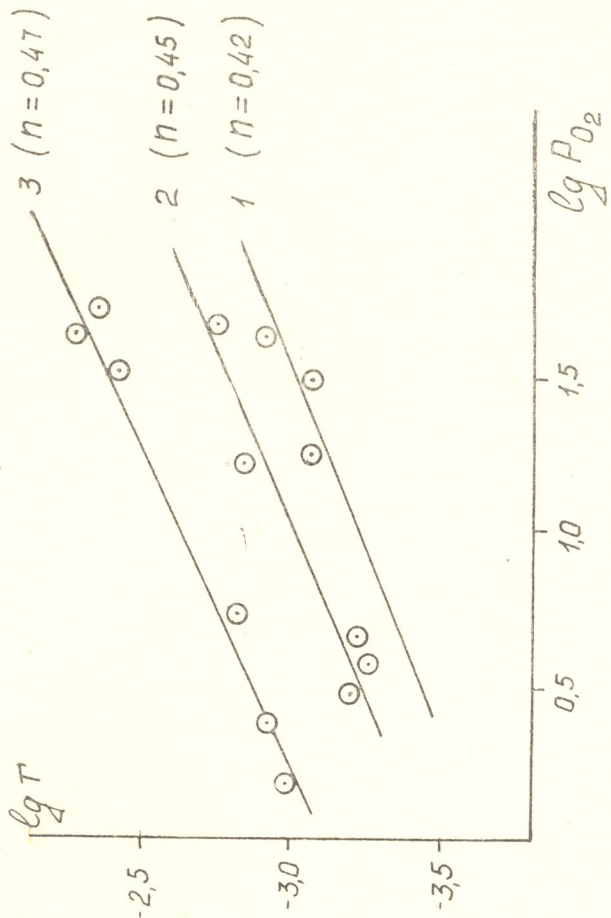
ქლორწყალბადის დასაჟანგად ჩვენს მიერ რეკომენდირებულია  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -ზე დაფენილი სპილენძ-ქრომ-მანგანუმიანი ოქსიდური კატალიზატორი [3, 4]. პრო-



ცესის კინეტიკა შესწავლილია გამჭოლ-საცირკულაციო ლაბორატორიულ ნადგარზე.



ადრე ჩატარებული სამუშაოებისაგან განსხვავებით, [1, 2, 5] მნიშვნელოვნად იქნა გაფართოებული ტემპერატურული (573—698 K) და მორეაგირე ნი-



ნახ. 2. სპილენძ-ქრომ-მანგანუმიან კატალიზატორზე დიკონის რეაქციის კინეტიკური რიგები ჟანგბადის მიხედვით: 1—623 K;  $P_{HCl} \sim 6$  კპა; 2—623 K;  $P_{HCl} \sim 33$  კპა; 3—648 K;  $P_{HCl} \sim 32$  კპა

თიერებათა პარციალური წნევების ( $P_{HCl} = 4 \div 52$ ,  $P_{O_2} = 1,5 \div 47$ ,  $P_{H_2O} = 2 \div 20$ ,  $P_{Cl_2} \neq 0,3 \div 10,4$  კპა) ვარირების ფარგლები. კვლევის შედეგები წარმოდგენილია ცხრ. 1—3-სა და სურ. 1—4-ზე.

ქლორწყალბადისა და ჟანგბადის პარციალური წნევების ვარირების შედეგად (ცხრ. 1, 2) დადგენილია ქლორწყალბადის წილადური რიგი, რომელიც ტემპერატურის ზრდასთან ერთად იზრდება 0,15-დან ~0,35-მდე (სურ. 1). ასევე იზრდება რეაქციის რიგი ჟანგბადის მიმართ და უახლოვდება 0,5-ს.

როგორც ცნობილია, რეაქციის სიჩქარეზე რომელიმე კომპონენტის გაღლენის შესწავლისას აუცილებელია დანარჩენი კომპონენტების პარციალური წნევების (კონცენტრაციების) მუდმივობის შენარჩუნება. ცხრ. 1, 2-დან ჩანს, რომ ჟანგბადის (ან ქლორწყალბადის) პარციალური წნევების გაზრდისას იზრდება ქლორისა და წყლის ორთქლის პარციალური წნევები. თუმცა უნდა აღინიშნოს, რომ მათი ცვლილება შედარებით უმნიშვნელოა.



სილენდ-ქრომ-მანგანუმთან კატალიზატორზე (Cu : Cr : Mn / γ — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) დიკონის რეაქციის სიჩქარის დამოკიდებულება ქლორწყალბადის პარციალურ წნევაზე

ტემპერატურა, K	პარციალური წნევები, კპა					რეაქციის სიჩქარე $r \cdot 10^4$ მოლი HCl	კონვერსია HCl, %	რეაქციის სიჩქარის კონსტანტა, $K \cdot 10^4$
	O <sub>2</sub>	HCl	Cl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	პ. კატ., სთ		$K = \frac{r}{P_{O_2}^{0,5} \cdot P_{HCl}^{0,5} \cdot P_{Cl_2}^{-0,5} \cdot P_{H_2O}^{-0,1}}$
573	18,3	4,1	0,27	0,27	77	2,1	11,4	0,11
"	19,2	29,4	0,41	0,41	50,6	2,8	2,7	0,069
"	17,3	45,1	0,39	0,39	17,3	2,9	1,7	0,059
598	18,5	4,2	0,59	0,59	76,3	4,3	20,1	0,35
"	17,7	6,4	0,57	0,57	74,8	6,2	15,8	0,41
"	18	29,8	0,85	0,85	50,5	6,5	5,3	0,25
"	18,3	52,5	0,84	0,84	28,5	6,3	3,09	—
623	18,6	4,5	0,15	1,15	74,6	9,0	32	1,06
623	15,5	10,8	1,3	1,3	71	11,0	19,3	0,99
"	15,	20,8	1,56	1,56	61	12,4	13,0	0,91
"	17,6	31,5	2,16	2,16	46,6	15,8	11,2	1,07
648	15,1	2,64	2,0	2,0	76,2	15,8	53,9	3,8
"	14,6	2,36	1,63	1,63	79,8	13,6	57,7	3,1
"	15,4	7,8	2,44	2,44	72	20,6	38,6	3,2
"	14,9	17	3,1	3,1	62	25,6	27	3,16
"	14,6	28	3,8	3,8	50	28,9	21,5	3,2
673	14,7	7,3	3,6	3,6	71	29	49,7	6,04
"	13,5	13	4,5	4,5	64,4	35	40,8	6,5
"	16,1	28	6,8	6,8	42,2	48,2	32,5	7,17
"	16,6	42	6,9	6,9	28	51,3	24,6	6,2
698	15,2	12,5	10,4	10,4	51,5	72	62,5	21,2

სილენდ-ქრომ-მანგანუმთან კატალიზატორზე (Cu : Cr : Mn / γ — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) დიკონის რეაქციის სიჩქარის დამოკიდებულება ქანგბადის პარციალურ წნევაზე

ტემპერატურა, K	პარციალური წნევები, კპა					რეაქციის სიჩქარე $r \cdot 10^4$ მოლი HCl	HCl კონვერსია, %	რეაქციის სიჩქარის კონსტანტა, $K \cdot 10^4$
	O <sub>2</sub>	HCl	Cl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	პ. კატ., სთ		$K = \frac{r}{P_{O_2}^{0,5} \cdot P_{HCl}^{0,5} \cdot P_{Cl_2}^{-0,5} \cdot P_{H_2O}^{-0,1}}$
623	3,2	5,6	0,5	0,5	90	4,0	15,4	0,63
"	4,17	5	0,65	0,65	89,5	4,3	20,6	0,73
"	18,6	4,5	1,15	1,15	74,6	9,0	32	1,06
"	31,6	6,7	0,89	0,89	60	10,5	20,5	0,67
"	46,8	7,15	1,8	1,8	42,5	13,3	33,5	0,74
"	3,1	37,8	1,0	1,0	57	6,5	5,44	1,46
"	3,7	32,6	0,76	0,76	62	5,95	4,5	0,46
"	4,2	48,2	1,4	1,4	44,8	6,5	5,36	0,56
"	17,6	31,5	2,16	2,16	46,6	15,5	11,2	1,04
"	20,9	25,6	1,96	1,96	49,6	14,1	11,6	0,91
"	47	34	2,4	2,4	14	19,4	12,4	0,82
648	1,6	36,1	1,6	1,6	59,1	10,1	9,3	1,76
"	2,56	33	2,56	2,56	60	11,8	11,4	2,3
"	5,7	31,3	2,65	2,65	58	15,2	14,47	2,04
"	30,6	26	5,35	5,35	32,6	38,8	28,9	3,76
"	45,2	32,3	6,4	6,4	9,7	46,5	28,3	3,7
"	46	30	6,45	6,45	11,1	44,7	30,2	3,68

მიუხედავად ამისა, საწყისი კომპონენტების ჰემმარიტი კინეტიკური რეაქციების დადგენისას აუცილებელია რეაქციის პროდუქტების (ქლორისა და წყლის ორთქლის) კონცენტრაციის რეაქციის სიჩქარეზე უშუალო გავლენის შეფასება.

სპილენძ-ქრომ-მანგანუმიან კატალიზატორზე დიკონის რეაქციის სიჩქარის დამოკიდებულება ქლორისა და წყლის პარციალურ წნევებზე 643 K ტემპერატურის დროს

რეაგენტთა პარციალური წნევები, კპა					კონტაქტის პირობითი დრო, წმ	რეაქციის სიჩქარე $r \cdot 10^4$ მოლი გ. კატ. სთ	$r \cdot 10^4$
O <sub>2</sub>	HCl	Cl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>			$P_{Cl_2}^{-0.8}$

ქლორის გავლენა

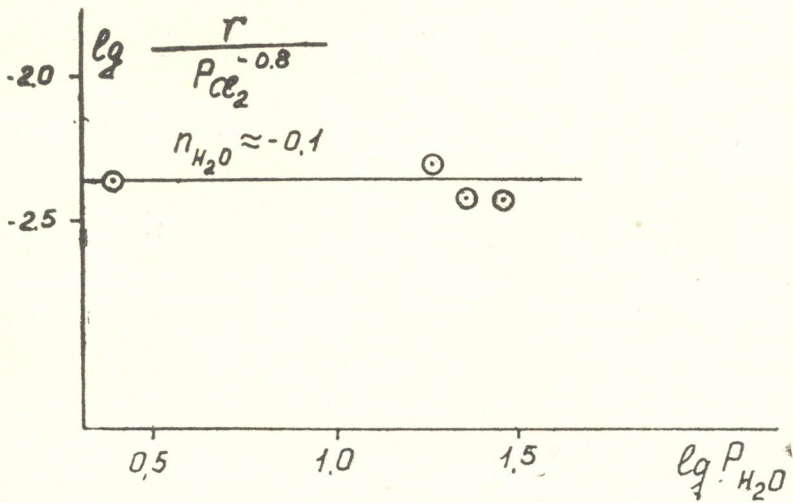
15,5	16,2	1,90	1,90	64,5	2,8	31
14,5	16,3	1,83	65,5	65,5	2,8	30
16,5	18,1	2,7	2,7	60	6,5	20,6
20,2	20	3,66	3,66	52,5	13	13,9
18,8	20,3	3,80	3,80	53,2	13	14,6

წყლის ორთქლის გავლენა

16,5	18,1	2,7	2,7	60	6,5	20,6	45,6
17,1	17,7	2,5	19,3	43,3	6,5	19,2	40
15,3	18,8	2,03	24,4	39,4	6,5	17,1	30,1
16,0	17,5	1,95	32	32,6	6,5	18	30,7

მათი კონცენტრაციების ვარირებამ, რასაც კონტაქტირების დროის ცვლილებით ვალწევდით, გვიჩვენა, რომ მათი ჯამური კინეტიკური რიგი უარყოფითია და უახლოვდება ერთს (სურ. 3, 4). ამ კომპონენტების საკუთარი როლის დადგენა შესაძლებელია რეაქციის დამუხრუჭებაში და რეაქციის ზონაში წყლის ორთქლის პარციალური წნევის ვარირებით (ცხრ. 3). ცხრილიდან ჩანს, რომ ქლორის დამამუხრუჭებელი გავლენა გაცილებით მეტია, ვიდრე წყლის ორთქლისა. აქედან გამომდინარე, დადგინდა, რომ რეაქციის რიგი წყლის ორთქლის მიმართ შეადგენს  $-0,1$ -ს, ხოლო ქლორის მიმართ აღებულ ინტერვალში ( $P_{Cl_2} = 1,8-4$  კპა)  $-0,9$ -ს.

ქლორის (ავრეთვე წყლის ორთქლის) დამამუხრუჭებელი გავლენის მხედველობაში მიღებით შესაძლებელია უფრო ზუსტად შეფასდეს რეაქციის კინე-



ნახ. 3. სპილენძ-ქრომ-მანგანუმიან კატალიზატორზე დიკონის რეაქციის კინეტიკური რიგი წყლის მიხედვით ( $\sim 643$  K).

ტიკური რიგები საწყისი კომპონენტების — ქლორწყალბადის (საშუალო მნიშვნელობა ~ 0,6) და ჟანგბადის (~ 0,5) მიმართ.

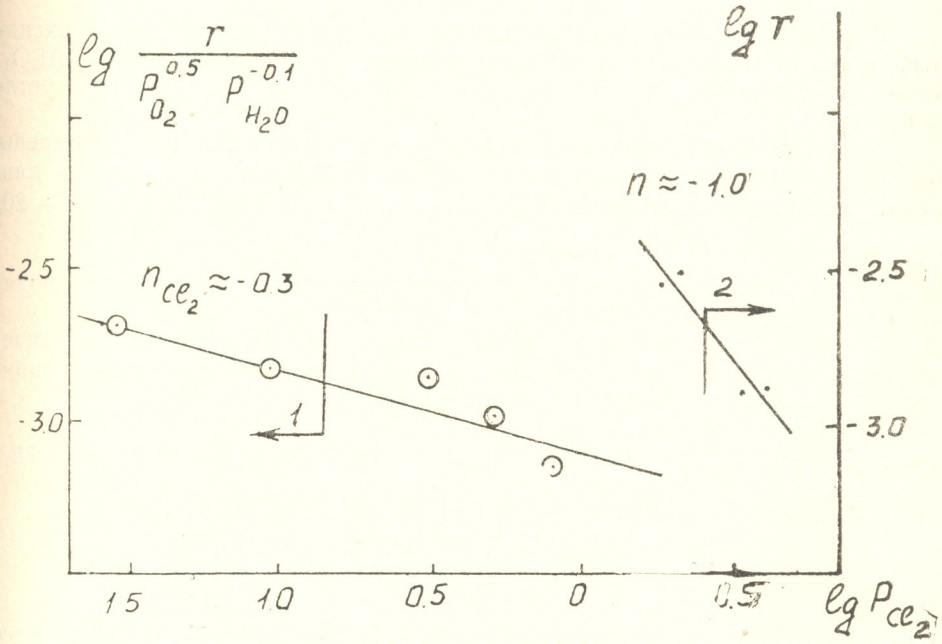
კინეტიკური რიგების ცვალებადმა მნიშვნელობებმა, რეაქციის პირობებზე დამოკიდებულებით, მოითხოვა მათი მნიშვნელობების გასაშუალოება ექსპერიმენტების ჩატარების მთელ დიაპაზონში. აქედან გამომდინარე, შესაძლებელია რეაქციის სიჩქარის ამსახველი განტოლების გამოყვანა, რომელსაც ასეთი სახე აქვს:

$$r = k \cdot P_{HCl}^{0,5} \cdot P_{O_2}^{0,5} \cdot P_{Cl_2}^{-0,9} \cdot P_{H_2O}^{-0,1} \quad (1)$$

ჩვენს მიერ მიღებული შედეგები არსებითად განსხვავდება ლიტერატურაში ცნობილი დიკონის რეაქციის კინეტიკური ინფორმაციისაგან. ასე მაგალითად, ქრომის ჟანგეულიანი კატალიზატორის გამოყენებისას [6] 553—613 K ტემპერატურის ფარგლებში მიღებულია შემდეგი მარტივი განტოლება:

$$r = k(P_{O_2}/P_{H_2O})^{0,75}, \quad (2)$$

რომელშიც სრულიად უგულებელყოფილია ქლორწყალბადისა და ქლორის პარციალური წნევების გავლენა რეაქციის სიჩქარეზე. თუ მხედველობაში მივიღებთ, რომ შედარებით დაბალ ტემპერატურებზე ჩვენს მიერაც არის მიღე-



ნახ. 4. სპილენძ-ქრომ-მანგანუმიან კატალიზატორზე დიკონის რეაქციის სიჩქარის დამოკიდებულება ქლორის პარციალურ წნევაზე

ბული რეაქციის რიგი ქლორწყალბადის მიმართ ნულოვან მნიშვნელობასთან ახლოს (სურ. 1), შეიძლება ჩავთვალოთ, რომ (2) განტოლების გამოყენება შესაძლებელია მხოლოდ გარკვეულ ლოკალურ პირობებში. განტოლების ადეკვატურობა ექსპერიმენტული მონაცემებისათვის შეიძლება გაიზარდოს კიდევ, თუ მასში  $P_{H_2O}$ -ს შევცვლით  $P_{Cl_2}$ -ით. მაგრამ ამ შემთხვევაშიც კი არ არსებობს ამ განტოლების გამოყენების შესაძლებლობა რეაქციის ჩატარების პირობების ფართო დიაპაზონში.

ასევე განსხვავებულია ჩვენს მიერ მიღებული შედეგები სხვა ლიტერატურული მონაცემებისაგან. ქლორწყალბადის კინეტიკური რივი ზოგადი რის მონაცემებით ორს უახლოვდება [7], ხოლო სხვაგან [8] უარყოფს ასევე განსხვავებულია შედეგები სხვა კომპონენტების მიმართაც.

ჩვენი აზრით ასეთი წინააღმდეგობრივი კინეტიკური ინფორმაცია მეტწილად გამოწვეულია შემდეგი მიზეზებით: პირველი ზემომოყვანილი გამოკვლევების მეტი წილი ჩატარებულია გამჭოლ-ნაკადურ დანადგარზე, რაც ვერ უზრუნველყოფს ექსპერიმენტული მონაცემების მაღალ სიზუსტეს. მეორე და მთავარი ისაა, რომ ავტორთა ნაწილი ექსპერიმენტებს ატარებდა გარეშე ფაქტორების (ტემპერატურა, მორეაგირე ნივთიერებათა კონცენტრაციები) ვარიაციების განსხვავებული და შედარებით მცირე ინტერვალში, სხვადასხვა კატალიზატორების გამოყენებით.

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

შემოსულია  
07.06.1990

Л. И. ГВАСАЛИЯ, А. П. АГЛУЛИН, М. А. ЧАВЧАНИДЗЕ, Л. Д. ЧХЕИДЗЕ

## УСТАНОВЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКОГО ПОРЯДКА РЕАКЦИИ ДИКОНА НА МЕДЬ-ХРОМ-МАРГАНЦЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

### Резюме

В реакции окисления хлористого водорода рекомендован оксидный медь-хром-марганцевый катализатор, нанесенный на  $\gamma$ - $Al_2O_3$ . Кинетика процесса исследована на проточно-циркулирующей установке.

В отличие от ранее проведенных работ, значительно расширены пределы варьирования температуры (573—698 К) и парциальных давлений реагирующих веществ ( $P_{HCl} = 4 \div 52$ ,  $P_{O_2} = 1,5 \div 47$ ,  $P_{H_2O} = 2 \div 20$ ,  $P_{Cl_2} = 0,3 \div 10,4$  кПа).

Установлено, что порядок реакции составляет в отношении водяного пара — 0,1, а в отношении хлора — 0,9.

С учетом тормозящего влияния хлора точно оценены кинетические порядки реакции в отношении начальных компонентов — хлористого водорода ( $\sim 0,6$ ) и кислорода ( $\sim 0,5$ ).

L. I. GVASALIA, A. P. AGLULIN, M. A. CHAVCHANIDZE, L. D. CHKHEIDZE

## SETTING OF KINETIC ORDER OF DICKON REACTION ON COPPER-CHROME-MANGANESE CATALYST

### Summary

Oxide copper-chrome-manganese catalyst applied on  $\gamma$ - $Al_2O_3$  has been recommended for chlorine hydrogen oxidation reaction. The kinetics of the process has been investigated on the flow circulating setting.

Unlike previous work the limits of temperature variance (573—698 K) and partial pressures of the reacting substances ( $P_{HCl} = 4 \div 52$ ,  $P_{O_2} = 1,5 \div 47$ ,  $P_{H_2O} = 2 \div 20$ ,  $P_{Cl_2} = 0,3 \div 10,4$  kPa) have been significantly expanded.

It has been established, that the order of the reaction with respect to steam is — 0,1, and to chlorine—0,9.

Kinetic orders of the reaction with respect to the initial components — chlorine hydrogen (0,6) and oxygen (0,5) were exactly defined, taking into account the inhibition effect of chlorine.

1. Шаховцева Г. А., Васильева И. Б., Гельбштейн А. И. Кинетика и катализ, 1971, XII, 1, 244.
  2. Шаховцева Г. А., Васильева И. Б., Аветисов А. К., Гельштейн А. И. Кинетика и катализ, 1972, XIII, 4, 930.
  3. Гвасалия Л. И., Чавчанидзе М. А. Авт. свид. СССР № 1409586, опубл. 15.07.88, бюлл. изобр. № 26.
  4. Гвасалия Л. И., Чавчанидзе М. А. Изв. АН Грузии, серия химич., 1988, 14, 3, 224.
  5. Солошенко А. Д., Вильнянский Я. Е. Кинетика и катализ, 1964, 5, 889.
  6. Салев Д. П., Зорбер П. И., Мухленов И. П., Померанцев В. М. ЖПХ (1), 1972, 45, 6, 1337—1341.
  7. Kobedhi M., Kapno T., J. Chem. gos. Farad. Trans. Pt. 1, 1989, 85, 3, 579.
  8. Meraki R., Vlias H., A. J. Ch. E. J., 1967, 13, 407.
-



УДК 678.7:69.057.43

И. Г. САРИШВИЛИ, О. М. МДИВНИШВИЛИ, Л. Я. УРИДИЯ,  
Г. С. МЧЕДЛИШВИЛИ

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ ОБОГАЩЕНИЯ В КАЧЕСТВЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ГЕРМЕТИЗИРУЮЩИХ КОМПОЗИЦИЙ

В связи с развитием сборного панельного и блочного домостроения увеличивается потребность в герметиках для уплотнения стыков наружных стеновых панелей.

Возможность получения герметизирующих полимерных материалов с высокими физико-механическими и эксплуатационными свойствами должна сочетаться с экономической эффективностью их использования, что может решаться как путем уменьшения расхода основного полимерного компонента за счет минеральных наполнителей, так и путем использования более дешевых наполнителей.

Ранее в качестве наполнителя в герметиках использовался в основном аэросил с добавками мела. Нами было показано, что взамен аэросила и мела в качестве наполнителя успешно может быть использован диатомит — природный аморфный кремнезем биогенного происхождения [1, 2], что позволяет значительно снизить стоимость герметика. В последние годы (1989—90 гг.) нами проведены исследования по использованию в герметиках еще более дешевых наполнителей — отходов обогащения руд, содержащих 70—75% кремнезема. В качестве такого наполнителя использованы отходы обогащения меднопиритной и баритосодержащей руд Маднеульского месторождения Грузии. Миллионы тонн этих отходов ежегодно накапливаются в хвостохранилище и представляют собой однородный дисперсный материал флотационной крупности (таблица 1).

Т а б л и ц а 1

Химический состав отходов обогащения руд Маднеульского месторождения

Наименование пробы	Химический состав, %											
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	BaO	CuO	S
Отходы меднопиритной руды	70,5	4,3	—	12,2	0,18	0,53	0,4	0,16	0,84	—	0,62	10,5
Отходы баритосодержащей руды	76,0	1,9	1,3	—	0,16	0,33	0,1	0,16	0,20	11,3	—	8,3

Необходимо отметить, что одновременно с заменой минерального наполнителя более дешевым, были внесены также некоторые изменения в органические составляющие композиции. Так, наряду с эпоксидной смолой, карбоксилатным каучуком и взамен токсичного полиэтиленполиамина в композицию с использованием отходов меднопиритной руды вводился этилацетат, а при использовании отходов баритосодержащих руд в композицию наряду с эпоксидной смолой, карбоксилатным каучуком и метилсиликонатом натрия вводился оксипропилированный эфир сорбита, что позволило улучшить эластичность,

адгезию, водонепроницаемость и технологичность использования герметика.

Для исследования свойств бетона, обработанного композициями, содержащими в качестве наполнителя отходы обогащения руд различного состава, были изготовлены образцы размером  $7 \times 7 \times 7$  см. Отформованные бетонные образцы подвергались тепловлажностной обработке при температуре  $90^\circ$  в течение 6 ч. В качестве контрольного был использован образец, изготовленный в тех же условиях и обработанный фабричной композицией по стандартной методике.

Т а б л и ц а 2

Составы композиций с использованием отходов обогащения в качестве наполнителей

Наименование компонентов	Содержание компонентов, %	
	Состав 1	Состав 2
Эпоксидная смола	12	14
Карбоксилатный каучук СКН—18—1А	—	50
Метилэтилсиликонат натрия	—	12
Этилацетат	25	—
Оксиэтилированный эфир сорбита	—	9
Карбоксилатный каучук СКН—26—1А	48	—
Отходы обогащения медно-пиритной руды	15	—
Отходы обогащения баритовой руды	—	15

Сравнительные испытания образцов проводились по следующим показателям: относительное изменение при растяжении, адгезионная прочность к поверхности конструкции, водонепроницаемость и химическая стойкость в 4,4%-ном растворе сульфата натрия и 10%-ном растворе соляной кислоты. Составы и результаты сравнительных испытаний образцов приведены в таблицах 2 и 3.

Т а б л и ц а 3

Сравнительные испытания композиций различного состава

Наименование показателей	Состав 1	Состав 2	Контрольный образец
Водонепроницаемость, МПа	2,4	2,2	1,9
Относительное удлинение при растяжении, %	350	320	105
Адгезионная прочность на отрыв, МПа			
по бетону,	1,8	1,2	1,0
стали,	1,7	1,4	1,1
дереву	1,9	1,8	1,2
Удлинение образцов в 4,4% растворе $\text{Na}_2\text{SO}_4$ за 28 сут, мм/м	0,16	—	0,34
Константа скорости коррозии К в 10% растворе $\text{HCl}$ , см/год	0,15	—	0,45
Водопоглощение	—	0,10	0,5

Как видно из результатов, приведенных в таблице 3, предложенные новые составы композиций отличаются улучшенными показателями по водонепроницаемости, деформационным и адгезионным свойствам покрытий по отношению к строительным конструкциям, что повышает эксплуатационные свойства и позволяет снизить трудоемкость работ при гарантированном качестве. Использование дешевых наполнителей — отходов обогащения руд не только снижает стоимость



герметиков, но благодаря наличию в их составе серы и оксида бария способствует улучшению их физико-механических показателей за счет образования дополнительных мостиковых связей при взаимодействии с молекулами карбоксилатного каучука.

Кавказский институт  
минерального сырья, г. Тбилиси

Поступило 15.03.1991

О. სარიშვილი, ო. მდივნისვილი, ლ. ურიდია, გ. მჭედლიშვილი

გამდიდრების ნარჩენების გამოყენება უმავსებლად  
მაჰერმეტიზებალ კომპოზიციებში

რეზიუმე

შესწავლილია მადნეულის საბადოს სპილენძ-პირიტის და ბარიტშემცველი მადნების ნარჩენების გამოყენება უმავსებლად ეპოქსიდის ფისების და კარბოქსილური კაუჩუკის შემცველ მაჰერმეტიზებელ კომპოზიციებში. აღნიშნული ნარჩენები შეიცავენ 70—75 % კაჰმიწას.

დადგენილია, რომ გამდიდრების ნარჩენების გამოყენება საშუალებას იძლევა შემცირდეს ჰერმეტიკების თვითღირებულება და ამასთანავე გაიზარდოს მისი საექსპლოატაციო თვისებები წყალშეუღწევადობის, ელასტიურობისა და ადგეზიური უნარის ხარჯზე.

I. G. SARISHVILI, O. M. MDIVNISHVILI, L. Ya. URIDIYA,  
G. S. MCHEDLISHVILI

THE USE OF CONCENTRATION WASTES AS FILLERS  
OF HERMETIZING COMPOSITIONS

S u m m a r y

The wastes of copper-pyrite and barytacontaining ores of Madneuli deposits, with silicè content 70—75%, have been investigated as the fillers of hermetizing compositions, on the base of epoxide resin and carboxylate rubber.

It was established, that the use of concentration wastes cuts the costs of hermetic and improves its operation quality, due to improvement of water-proofing, elasticity and adhesiveness.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Мчедლიшვილი Г. С., Мдивнишвили О. М., Саришвили И. Г. Экспресс-информация. Сер. 6, вып. 3. ВНИИЭМС, М.: 1984, 2—5.
2. Мчедлишვილი Г. С., Саришвили И. Г., Мдивнишვილი О. М., Горшков В. С., Лапин С. А. Изв. АН ГССР, сер. хим., 1989, 15, 1, 66—69.

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 543.544

Т. Г. АНДРОНИКАШВИЛИ, Н. А. ОСИПОВА, Н. О. БУРКИАШВИЛИ,  
К. И. САКОДЫНСКИЙ

### РОЛЬ БИНАРНОГО СОСТАВА ПОДВИЖНОЙ ФАЗЫ В ПРОЦЕССЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

В работе [1] было показано влияние состава подвижной фазы, состоящей из ацетонитрила и воды, на характер разделения низших насыщенных карбоновых кислот  $C_2-C_7$ . Найден оптимальный состав подвижной фазы, позволяющий достичь наилучшего разделения вышеуказанной смеси.

В данном сообщении приведены данные исследования, где в состав подвижной фазы вместо ацетонитрила введен метанол, при этом сохранено то же процентное соотношение компонентов, что и в предыдущей работе [1].

Метанол характеризуется большей элюирующей силой ( $\epsilon^0=0,95$ ), чем ацетонитрил ( $\epsilon=0,65$ ), и меньшей полярностью ( $P=5,1$ ) [2]. По Снайдеру метанолу свойственна более ярко выраженная селективность, чем ацетонитрилу [3].

Опыты проводились на жидкостном хроматографе Милихром-555 с УФ-детектором (220 нм), колонка из нержавеющей стали (64×2 мм), заполненная сорбентом марки «Сирасорб С-18» с размером частиц 4,8 мкм, т. е. был использован вариант обращенно-фазовой хроматографии. Подача подвижной фазы осуществлялась в изократическом режиме, скорость потока 50 мкл/мин, количество вводимой пробы 0,1 мкл.

С уменьшением содержания метанола в подвижной фазе происходит рост времен удерживания карбоновых кислот  $C_2-C_7$ , причем в

Т а б л и ц а 1

Коэффициенты равномерности  $\Delta$  шестикомпонентной смеси карбоновых кислот

Подвижная фаза	Состав фазы	$\Delta$
Ацетонитрил — вода	75—25	0,15
»	65—35	0,12
»	60—40	0,31
»	55—45	0,19
Метанол — вода	75—25	0,18
»	65—35	0,15
»	60—40	0,38
»	55—45	0,20

большей степени, чем в случае подвижной фазы, состоящей из ацетонитрила и воды [1]. Особенно четко это проявляется в случае капроновой и энантовой кислот, где времена удерживания возрастают в полтора раза, что свидетельствует о повышении коэффициента емкости (K) под влиянием состава подвижной фазы.

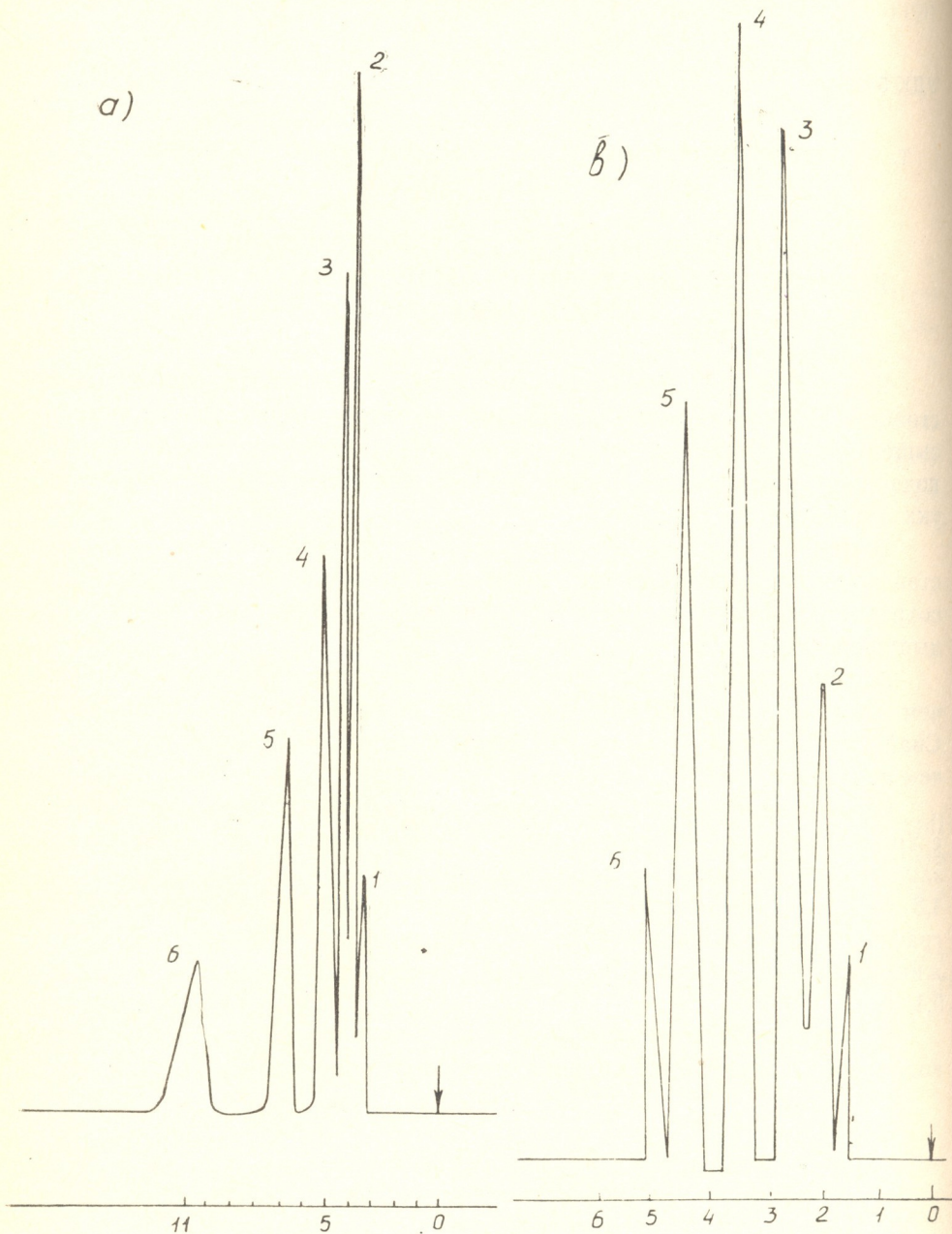


Рис. 1. Хроматограмма разделения карбоновых кислот: а) подвижная фаза: метанол—вода (60 : 40) б) подвижная фаза: ацетонитрил — вода (60 : 40), 1 — уксусная кислота, 2—пропионовая кислота, 3—масляная кислота, 4—валериановая кислота, 5—капроновая кислота, 6—энантовая кислота.

Наиболее четкое и полное разделение смеси происходит при использовании подвижной смеси, состоящей из 60% метанола и 40% воды (рис. 1). На рис. 1 приведены хроматограммы разделения вышеуказанной смеси с использованием подвижных фаз: а) ацетонитрил-вода, б) метанол-вод. Процентный состав 60 : 40.

Как видно из табличных данных (табл. 1), более четкое разделение вышеуказанной смеси имеет место при использовании подвижной фазы, состоящей из метанола и воды в процентном отношении 60 : 40.

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

Поступило 14.04.1990

თ. ანდრონიკაშვილი, ნ. ოსიპოვა, ნ. ბურკიაშვილი, კ. საკოდინსკი

მოდრავი ფაზის ბინარული შედგენილობის როლი კარბოქსიკის  
კრომატოგრაფიული მეთოდით დაყოფის პროცესში

რ ე ზ ი უ მ ე

შესწავლილია მოძრავი ფაზის მეთანოლი : წყალი ბუნების და პროცენტუ-  
ლი შედგენილობის გავლენა ნაჯერი კარბოქსიკების დაყოფის პროცესზე. დად-  
გენილია მოძრავი ფაზის ოპტიმალური შედგენილობა (60 : 40), რომელიც ზე-  
მოაღნიშნული ნარევის უკეთესი დაყოფის საშუალებას იძლევა.

T. G. ANDRONIKASHVILI, N. A. OSIPOVA, N. O. BURKIASHVILI,  
K. I. SAKODYNSKY

## THE ROLE OF MOBILE PHASE BINARY COMPOSITION IN THE CHROMATOGRAPHIC SEPARATION PROCESS OF CARBOXYLIC ACIDS

S u m m a r y

The influence of the mobile phase percentage and nature (methanol : water) on the separation process of the mixture of saturated carboxylic acids  $C_2-C_7$  has been investigated.

The optimal composition of mobile phase (60 : 40), which allows to carry out the best separation of the above named mixture, has been found.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

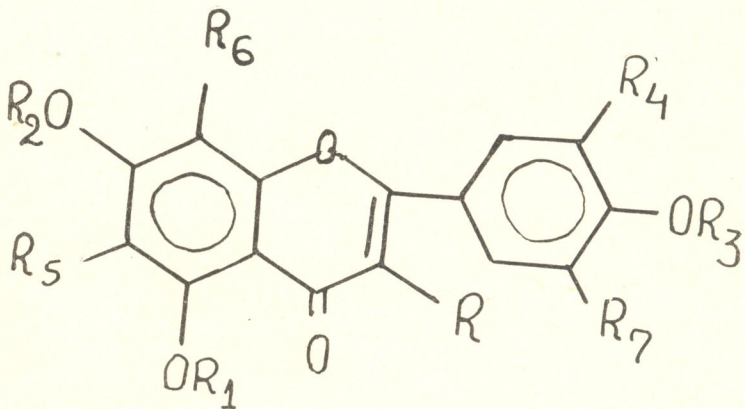
1. Осипова Н. А., Буркиашвили Н. О., Сакодынский К. И. Изв. АН Грузии, сер. химич., 1990, 17, 3, 192.
2. Стыскин Е. Л., Ицксон Л. Б., Брауде Е. В. Практическая высокоэффективная жидкостная хроматография. М.: Химия, 1986, 287 с.
7. Snyder L. B. J. Chromat. Sci., 1978, 16, 223.

УДК 547.972

Э. П. КЕМЕРТЕЛИДЗЕ, Л. Н. ГВАЗАВА, М. Д. АЛАНИЯ

**МЕТОКСИЛИРОВАННЫЕ ФЛАВОНОИДЫ ЛИСТЬЕВ  
DIGITALIS CILIATA**

Кроме ранее выделенных нами из листьев *Digitalis ciliata* Trautv. флавоноидов, в основном группы флавона, в частности: апигенина (I), лутеолина (II) и их гликозидов — цинарозида и дракоцефалозида (III, IV) [1—3], в них обнаружено значительное число метоксилированных производных (V—X) [4, 5].



- |   |                       |
|---|-----------------------|
| I. $R = R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = R_6 = R_7 = H$                                    | апигенин              |
| II. $R = R_1 = R_2 = R_3 = R_5 = R_6 = R_7 = H$<br>$R_4 = OH;$                          | лутеолин              |
| III. $R = R_1 = R_2 = R_3 = R_5 = R_6 = H$<br>$R_4 = OH; R_7 = D$ - глюкоза;            | цинарозид             |
| IV. $R = R_1 = R_2 = R_3 = R_5 = R_6 = R_7 = H$<br>$R_4 = D$ - глюкоза;                 | дракоцефалозид        |
| V. $R = R_1 = R_3 = R_6 = R_7 = H$<br>$R_2 = D$ -глюкоза; $R_4 = OH;$<br>$R_5 = OCH_3;$ | непетрин              |
| VI. $R = R_1 = R_3 = R_4 = R_6 = R_7 = H$<br>$R_2 = D$ -глюкоза<br>$R_5 = OCH_3;$       | гиспидулин-7-глюкозид |
| VII. $R = R_5 = R_6 = R_7 = OCH_3$<br>$R_1 = H; R_2 = R_3 = CH_3;$<br>$R_4 = OH;$       | диититрин             |

VIII.  $R=R_1=R_3=R_6=R_7=H$

жекозид

$R_2=D$ -глюкоза

$R_4=R_5=OCH_3$ ;

IX.  $R=R_1=R_2=R_5=R_6=R_7=H$

диосметин

$R_3=CH_3$ ;  $R_4=OH$ ;

X.  $R=R_1=R_5=R_6=R_7=H$

диосметин-7-глюкозид

$R_2=D$ -глюкоза;  $R_3=CH_3$ ;

$R_4=OH$ ;

В настоящем сообщении мы остановились на соединениях IX, X минорных флавоноидах листьев.

0,5 кг воздушно-сухих листьев экстрагировали 80% этанолом, спирт упаривали, водную часть очищали хлороформом, а затем флавоноиды извлекали этилацетатом, растворитель отгоняли. Полученную сумму флавоноидов хроматографировали на колонке с силикагелем марки «КСК» с использованием в качестве подвижной фазы хлороформа и его смеси с метанолом. Рехроматографией полученных фракций достигли выделения двух индивидуальных веществ.

Одно из них состава  $C_{15}H_{12}O_6$ , т. пл. 254—255°;  $\lambda \frac{C_2H_5OH}{max}$  ;

нм: 344,267,252;  $+AlCl_3$  389,365,296,273,265;  $+NaOAc$  371,322,274;  $+NaOAc/H_3BO_3$  348,268, под действием разведенных растворов кислот и щелочи не меняется. Реакция по Bruant [6] указывает на его агликоновую природу. На бумажной хроматограмме в разных системах подвижность идентична таковым монометоксифлавона — гиспидулина. Однако он отличается от последнего температурой плавления, данным УФ-спектров и по продуктам щелочного сплавления. Вещество это нами охарактеризовано как 5,7,3'-триокси-4'-метокси-флавоон или диосметин (IX) [7].

Другой флавоноид имеет состав  $C_{21}H_{22}O_{11}$ , т. пл. 266—268°;  $\lambda \frac{C_2H_5OH}{max}$ , нм: 356, 256, 250;  $+AlCl_3$  385,290;  $+NaOAc$  357, 257,

$+NaAc/H_3BO_3$  350, 262. Под действием водных растворов щелочи и кислоты расщепляется на D-глюкозу и агликон с т. пл. 254—255°, который оказался диосметином. УФ-спектры и продукты щелочного гидролиза указывают на присоединение одной D-глюкозы по C<sub>7</sub>-агликона.

На основании полученных данных этот флавоноид охарактеризован как 5,3'-диокси-4'-метокси-7-0-β-D-глюкопиранозид или диосметин-7-0-β-D-глюкопиранозид (X) [8].

Флавоноиды диосметин и диосметин-7-0-β-D-глюкопиранозид из наперстянки реснитчатой выделены и описаны впервые.

Институт фармакохимии

им. И. Г. Кутателадзе АН Грузии

Поступило 27.11.1990

ა. ჯემბერელიძე, ლ. გვახავა, მ. ალანია

მედიკალირებადანი ფლავონოიდები წამყაროვანი

სათითურას ფოთლეზიდან

რეზიუმე

წამყაროვანი სათითურას ფოთლებიდან იზოლირებულია ორი ფლავონოიდური ბუნების ნივთიერება.

ფიზიკურ-ქიმიური თვისებებით, სპექტრალური ანალიზის მეთოდებით ერთი მათგანი დახასიათებულია, როგორც 5, 7, 3'-ტრიოქსი-4'-მეტოქსი-ფლავონი ანუ დიოსმეტინი, ხოლო მეორე დიოსმეტინი — 7-0-β-D-გლუკოპირანოზიდი.

METHOXYLATED FLAVONOIDS FROM THE LEAVES OF  
*DIGITALIS CILIATA*

## Summary

Two yellow coloured crystal substances have been isolated from the leaves of *Digitalis ciliata* Traytv. (from the alcoholic water extract).

On the basis of physical-chemical properties and UV spectra analysis, the first of the isolated substances is identified as diosmetin or 5, 7, 3-trioxy-4-methoxyflavon, while the second—as diosmetin-7-O- $\beta$ -D-glucopyranosid or 5, 3, 3-dioxy-4-methoxy-7-O- $\beta$ -D-glucopyranosid.

## ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Кемертелидзе Э. П. Химия природ. соедин., 1969, 5, 440.
2. Кемертелидзе Э. П. Химия природ. соедин., 1975, 5, 653—654.
3. Гвазава Л. Н. Химия природ. соедин., 1976, 6, 818—819.
4. Гвазава Л. Н., Алания М. Д., Кемертелидзе Э. П. Химия природ. соедин., 1987, 3, 448—449.
5. Кемертелидзе Э. П., Гвазава Л. Н., Алания М. Д. Известия АН ГССР, сер. химическая, 1991, т. 17, 4, 309—310.
6. Bruant E. T. J. Amer Chem. Soc., 1950, v. 39, p. 481.
7. Hiermann A., Karrinig T., Seligman C., Wagner H. Planta medica, 1977, v. 32, № 1, p. 24—26.
8. Бандюкова В. А., Череватый В. С., Озимина И. И., Андреева О. А., Лебедева А. И., Давыдов В. С., Вазенко Т. Н., Постникова Н. В. Растительные ресурсы, 1987, XXIII, выпуск 4, 607—612.

УДК 541.127

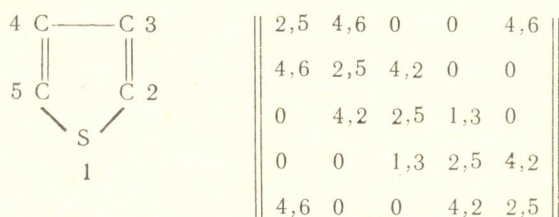
Г. Г. ГАМЗИАНИ, И. М. ГВЕРДЦИТЕЛИ

### АЛГЕБРАИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА НУКЛЕОФИЛЬНОСТИ ПЯТИЧЛЕННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ

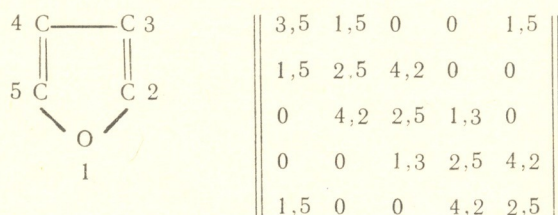
Реакционноспособность пятичленных гетероциклических соединений по отношению к электрофильным агентам уменьшается в последовательности: пиррол, фуран, тиофен.

Разработан метод алгебраической характеристики нуклеофильности молекул, который основан на записи молекул в виде квадратных симметричных матриц, диагональными элементами которых являются электроотрицательности входящих в молекулу атомов, недиагональными элементами — поляризуемости соответствующих связей [1] (ЭП — матрицы).

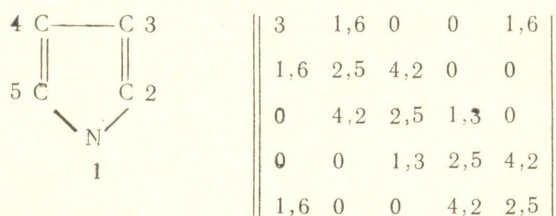
Ниже приведены графические формулы тиофена, фурана и пиррола (без учета атомов водорода — как принято для топологических графов молекул [2]) с нумерацией входящих в молекулу атомов, соответствующие ЭП-матрицы и значения их детерминантов.



$$\Delta = 2652,27$$



$$\Delta = 667,44$$



$$\Delta = 642,34$$

Оказалось, что значения детерминантов ЭП-матриц меняются антибатно с нуклеофильностью рассмотренных выше пятичленных гетероциклических соединений. Таким образом, значение  $\Delta$  можно рас-



смотреть в качестве топологического индекса электрофильности этих веществ. Данный подход можно распространить и на другие классы органических веществ.

საქართველოს  
საბუნებისმეტყველო  
მეცნიერებათა  
აкадеმიის  
გამომცემი

Тбилисский государственный университет  
им. И. Джавахишвили

Поступило 12.12.1989

ბ. ზამზიანი, ი. გვერდსიტელი

ხუთწევრიანი ჰეტეროციკლური მოლეკულების ნუკლეოფილურობის  
ალგებრული დასასიათება

რ ე ზ ი უ მ ე

შემუშავებულია ორგანული მოლეკულების ჩაწერის ალგებრული ხერხი კვადრატული სიმეტრიული მატრიცების სახით, რომლის დიაგონალური ელემენტებია მოლეკულაში შემავალი ელემენტების ატომების ელექტროუარყოფითობები, ხოლო არადიაგონალური ელემენტებია შესაბამისი ბმების პოლარიზებადობა (ეპ-მატრიცები).

ამ მატრიცების გამოყენებით ალგებრულად შეფასებულია ხუთწევრიანი ჰეტეროციკლური მოლეკულების ნუკლეოფილურობა.

G. A. GAMZIANI, I. M. GVERDTSITELI

## ALGEBRAIC CHARACTERISTICS OF NUCLEOPHILITY OF FIVE-MEMBERED HETEROCYCLIC MOLECULES

S u m m a r y

The algebraic method for recording of organic molecules in terms of square symmetric matrix was worked out; the diagonal elements of which are electronegativities of atoms of chemical elements, while nondiagonal elements — polarizability of chemical bonds (EP-matrix).

The nucleophilicity of five-membered heterocyclic molecules was given in terms of these matrix by algebraic method.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Темникова Т. И. Курс теоретических основ органической химии. Л.: 1968.
2. Chemical applications of graph theory/Ed. A. T. Balaban. — NY: Acad. Press, 1976.

## К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

1. В журнале «Известия АН Грузии», серия химическая публикуются статьи в основном на грузинском и русском языках, в которых содержатся результаты исследований теоретического и экспериментального характера по ведущим направлениям современной химии и технологии, а также обзорные статьи.

Периодически публикуется 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, русском и английском языках, не должен превышать 12 страниц машинописного текста, отпечатанного через два интервала. С левой стороны оставляются поля шириной 3 см.

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

3. Объем кратких сообщений не должен превышать 4 страницы машинописного текста. Сообщения могут быть иллюстрированы 1—2 рисунками.

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

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

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

6. Формулы и буквенные обозначения должны быть вписаны тушью. Особое внимание следует обратить на изображение индексов и показателей степеней. Во избежание ошибок следует делать ясное различие между прописными и строчными буквами латинского и греческого алфавита.

7. Рисунки должны быть исполнены на белой бумаге или на кальке тушью. На обороте каждого рисунка карандашом пишутся фамилии авторов, заглавие статьи. Рисунки и таблицы должны быть пронумерованы и представлены в двух экземплярах.

8. Цитируемая литература приводится на отдельной странице. Все ссылки даются в написании оригинала. Иностранные фамилии в статье даются в транскрипции основного текста.

Цитируемая литература приводится в следующем порядке:

а) для журнальных статей: фамилии и инициалы авторов, название журнала, год, том, номер (серия), страница;

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

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

9. Обозначение и сокращение физических величин должны соответствовать Международной системе единиц.

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

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

12. Редакция согласовывает с автором одну корректуру статьи, в которой исправлению подлежат только ошибки типографии, никакие дополнения или изменения первоначального текста не допускаются.

Редакция бесплатно выдает авторам 12 отдельных оттисков статьи.

Цена 2 руб. 50 к.

Индекс 76203



6 37/76

ISSN - 0132-6074 Изд. АН Грузии. сер. химическая, 1992, т. 18, № 2, 81-160