

784-ქ  
1988



ISSN—0132—6074

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

ქიმიკი

სერია  
СЕРИЯ

ХИМИЧЕСКАЯ

1988 N2

თბილისი - ტომი  
ТБИЛИСИ - ТОМ  
TBILISI VOL.

14



საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე  
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИНСКОЙ ССР



# ქიმიის სერია СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ტომი 14, № 2  
Том

ჟურნალი დაარსდა 1975 წელს  
Журнал основан в 1975 году

გამომცემლობა „მეცნიერება“ თბილისი  
ИЗДАТЕЛЬСТВО «МЕЦНИЕРЕБА» ТБИЛИСИ 1988



რედაქციის მისამართი:

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

Адрес редакции:

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

Корректор Н Ахобадзе

Сдано в набор 23.02.1988; подписано к печати 29.04.1988; формат  
бумаги 70×108<sup>1</sup>/<sub>16</sub>; бумага № 1; высокая печать; усл. печ. л. 7,0; уч.-изд. л. 5,8;  
УЭ 09837; тираж 1100; заказ 669; цена 90 коп.

---

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

---

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

სარედაქციო კოლეგია

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

პასუხისმგებელი მდივანი ვ. შუბლაძე

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

Ответственный секретарь В. В. Шубладзе

EDITORIAL BOARD

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

Executive Secretary V. V. Shubladze

ჟურნალი გამოდის 3 თვეში ერთხელ  
Журнал выходит раз в 3 месяца

ხუხუნია ც., მგალობლიშვილი ზ., გვახარია თ., გიგაური რ.,  
გვახარია ვ. კატიონში დარიზხანშემცველი კობალტისა (II) და რკინის (III)  
როდანიდული კომპლექსების სინთეზი და გამოკვლევა . . . . . 90

ორგანული ქიმია

სამსონია შ., სმირნოვა თ., შოგენოვი ვ., ცალოევა ნ., კოზ-  
ლოვი გ., მიკიტაევი ა. ბისფენოლ-A, ტრიპტიცენდიოლ-2,5 და ბისფე-  
ნოლ A-ს ბისქლორფორმიატის საფუძველზე მიღებული პოლიკარბონატ-პოლი-  
კარბონატული თანაპოლიმერების რენტგენოდიფრაქტომეტრული კვლევა . . . . . 96

ძიგვაშვილი თ., ხარსონი მ., კოსტიუკოვსკი მ., დოლიძე ა.,  
კიპერმანი ს. ნ-ჰექსანისა და მისი ნ-პენტანთან ნარევის იზომერიზაციის კი-  
ნეტიკა პლატონის კატალიზატორზე . . . . . 103

ბუაჩიძე მ., გუნცაძე თ. სილიციუმ- და გერმანიუმშემცველი ეთილენური და  
ვინილაციტილენური გლიკოლების სინთეზი და ეთერიფიკაცია . . . . . 108

მორჩილაძე ზ., ჩხაიძე მ., კიკნაძე ლ., ზოტოვა ლ. C-13 სტაბილური  
იზოტოპით ნიშანდებული აცეტონიტრილის სინთეზის გაუმჯობესებული მეთო-  
დი და ანალიზი. . . . . 112

ჯაყელი ე., მიხალავეიჩი ე., ვაჩნაძე ვ., იავეიჩი ბ. მცენარე ვეგლის  
სუროს ფესვებიდან ალკალიიდების ექსტრაქციის პროცესის შესწავლა . . . . . 116

ფიზიკური ქიმია

გველესიანი გ., ბარათაშვილი ი., თშიაძე ი., ნადირაძე ა.  
 $Nd_2WO_6$ ,  $Eu_2WO_6$ ,  $Er_2WO_6$  და  $Eu_2(WO_4)_3$  მაღალტემპერატურული ენთალპია და  
სითბოტევადობა . . . . . 121

ცაგარეიშვილი დ., ცაგარეიშვილი გ., ჯობაევა ჯ., ბაირამაშვი-  
ლი ი. α-რომბოედრული ბორის ენთალპია და სითბოტევადობა 298,15—  
714,5K ტემპერატურულ ინტერვალში . . . . . 127

დონინა რ., ურიდია ლ., მდივნიშვილი თ. მინერალური სორბენტების  
ზედაირული მყავიანობის შედარებითი შესწავლა ბუთილამინური ტიტრაციის  
მეთოდით . . . . . 134

სიღამონიძე შ., ციციშვილი გ., სილაგაძე მ. ნახშირბადის ოქსიდების  
აღსორბციის მიკროკალორიმეტრული გამოკვლევა კობალტშემცველი L და  
მორდენიტის ტიპის ცეოლითებზე . . . . . 138

ტიჰნოლოგია

ბანდალოვა მ., ლომაძე ი., ბასმანი ა., თავაძე ლ., წიქარიძე ტ.  
 $X18H2O$  ტიპის უჟანგავი ფოლადების დაქარბული ელექტროქიმიური გამო-  
ცდები პიტინგური კოროზიისადმი მდგრადობაზე . . . . . 142

თოფურიძე ლ., ხეცურიანი ნ., ხიტირი გ. ტემპერატურის გავლენა საქარ-  
თველოს ნაფთობების მასუთების კოაგულაციური დესფალტიზაციის პროდუქ-  
ტების თვისებებზე . . . . . 142

ფეიქარიშვილი გ., სიხარულიძე ნ., გვასალია ლ. ექსპერიმენტის მა-  
თემატიკური დაგეგმვა ფოსფორშემცველი ცეოლითშირებულ სასუქების  
მიღებისას . . . . . 150

მოკლე შერილები

ბროუჩეკი ფ., ბერიშვილი ლ., ორლოვა თ. ურანილ-იონების სორბცია  
ანიონიტების ტარტრატულ ფორმებზე . . . . . 153

აკობია მ., ჭეშმარიტაშვილი მ., კაჭილაშვილი ხ., ჭირაქა-  
ძე გ. სილიკატის ზედაირზე ინდოლშემცველი აზოპიგმენტების სინთეზი . . . . . 155

ბენაშვილი ე., ბაიდოშვილი თ. რიფორმინგენზინის ქსილოლური ფრაქციის  
იზომერიზაცია მყავათა მოდიფიცირებულ კლინობტილოლით- და მორდენიტ-  
შემცველი ტუფების თანდასწრებით . . . . . 158

## СОДЕРЖАНИЕ

### НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Хухуния Ц. В., Мгалоблишвили З. И., Гвахария Т. А., Гигаури Р. Д., Гвахария В. Г. Синтез и исследование роданидных комплексов кобальта (II) и железа (III), содержащих мышьяк в катионе . . . . . 87

### ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Самсония Ш. А., Смирнова О. В., Шогенов В. Н., Цалоева Н. Г., Козлов Г. В., Микитаев А. К. Рентгенодифрактометрическое исследование поликарбонат-поликарбонатных сополимеров на основе бисфенола А, триптицидиола-2,5 и бисхлорформата бисфенола А . . . . . 92
- Дзигвашвили Т. Р., Харсон М. С., Костюковский М. М., Долидзе А. В., Киперман С. Л. Кинетика изомеризации n-гексана и его смесей с n-пентаном на платиновом катализаторе . . . . . 98
- Буачидзе М. А., Гуцадзе Т. П. Синтез и этерификация кремний- и германийсодержащих этиленовых и винилацетиленовых гликолей . . . . . 105
- Морчиладзе З. Н., Чхадзе М. Б., Кикнадзе Л. О., Зотова Л. Г. Усовершенствованный метод синтеза и анализ ацетонитрила, меченного стабильным изотопом C-13 . . . . . 109
- Джакели Э. З., Михалевич Е. И., Вачнадзе В. А., Явич П. А. Изучение процесса экстракции алкалоидов из корней барвинка травянистого . . . . . 113

### ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Гвелесиани Г. Г., Бараташвили И. Б., Омнадзе И. С., Надирадзе А. А. Высокотемпературная энтальпия и теплоемкость  $Nd_2WO_6$ ,  $Eu_2WO_6$ ,  $Er_2WO_6$  и  $Eu_2(WO_4)_3$  . . . . . 117
- Цагарейшвили Д. Ш., Цагарейшвили Г. В., Джобава Д. Ш. Байрамашвили И. А. Энтальпия и теплоемкость  $\alpha$ -ромбоэдрического бора в интервале температур от 298,15 до 714,5 К... . . . . 123
- Донина Р. М., Уридия Л. Я., Мдивнишвили О. М. Сравнительное изучение поверхностей кислотности минеральных сорбентов методом бутиламинного титрования . . . . . 129
- Сидамонидзе Ш. И., Цицишвили Г. В., Силагадзе М. Д. Микрокалориметрическое исследование адсорбции оксидов углерода на кобальтсодержащих цеолитах типа L и морденита . . . . . 135

### ТЕХНОЛОГИЯ

- Бандалова М. М., Ломадзе И. А., Басман А. Р., Тавадзе Л. Ф., Цикаридзе Т. С. Ускоренные электрохимические испытания нержавеющей стали типа X18H20 на стойкость против питтинговой коррозии . . . . . 139
- Топуридзе Л. Ф., Хецуриани Н. Т., Хитири Г. Ш. Влияние температуры на свойства продуктов коагуляционной деасфальтизации мазутов грузинских нефтей . . . . . 143
- Пейкришвили Г. М., Сихарулидзе Н. Г., Гвасалия Л. И. Математическое планирование эксперимента при получении фосфорсодержащих цеолитизированных удобрений . . . . . 147

### КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

- Броучек Ф. И., Беришвили Л. А., Орлова О. В. Сорбция уранилионов на анионитах, модифицированных анионами винной кислоты . . . . . 151
- Акобия М. М., Чешмариташвили М. Г., Каджилашвили Х. К., Чиракадзе Г. Г. Синтез индолсодержащих азопигментов на поверхности силикагеля . . . . . 154
- Бенашвили Е. М., Бандошвили О. С. Изомеризация ксилольной фракции бензина риформинга в присутствии кислотно-модифицированных клиноптилолит- и морденитсодержащих туфов . . . . . 157

Ts. V. Khukhunia, Z. I. Mgaloblishvili, T. A. Gvakharia, R. D. Gigauri, V. G. Gvakharia	Synthesis and study of rhodanic complexes of arsenic-containing cobalt (II) and iron (III) in a cation . . . . .	91
---	--	----

ORGANIC CHEMISTRY

Sh. A. Samsonia, O. V. Smirnova, V. N. Shogenov, N. G. Tsaloeva, G. V. Kozlov, A. K. Mikitaev	The X-ray diffraction studies of polycarbonate-polycarbonate copolymers based on bisphenol A, triptitsendiol-2,5 and bischlorophormiate bisphenol A . . . . .	97
T. R. Dzigvashvili, M. S. Kharson, M. M. Kostyukovski, A. V. Dolidze, S. L. Kiperman	Kinetics of isomerization of N-hexane and its mixture with N-pentane on platinum catalyst . . . . .	103
M. A. Buachilze, T. P. Guntsadze	Syntheses and esterification of silikon and germanium containing ethylenic and vinylacetylene glycols . . . . .	108
Z. N. Morchiladze, M. B. Chkhaidze, L. O. Kiknadze, L. G. Zotova	An advanced method of synthesis and analysis of acetonitril labelled by the stable isotope C <sup>13</sup> . . . . .	112
E. Z. Jakeli, E. I. Mikhalevich, V. A. Vachnadze, P. A. Yavich	The study of the process of alkaloids extraction from the roots of herbaceous periwinkle . . . . .	116

PHYSICAL CHEMISTRY

G. G. Gvelesiani, I. B. Baratashvili, I. S. Omiadze, A. A. Nadi-radze	High - temperature enthalpy and heat capacity of Nd <sub>2</sub> WO <sub>6</sub> , Er <sub>2</sub> WO <sub>6</sub> and Eu <sub>2</sub> (WO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> . . . . .	122
D. Sh. Tsagareishvili, G. V. Tsagareishvili, D. Sh. Jobava, I. A. Bairamashvili	Enthalpy and heat-capacity of α-rhombohedral boron in the temperature range from 298,15 to 714,5 K. . . . .	127
R. M. Donina, L. I. Uridia, O. M. Mdivnishvili	A comperative study of superficial acidity of mineral sorbents by butilamine titration method . . . . .	133
Sh. I. Sidamonidze, G. V. Tsitsishvili, M. D. Silagadze	Microcalorimetric study of carbon oxides adsorbtion on cobaltcontaining zeolites of L tupe and mordenites . . . . .	138

TECHNOLOGY

M. M. Bandalova, I. A. Lomadze, A. R. Basman, L. F. Tavadze, T. S. Tsikaridze	Accelerated electrochemical tests of X18H20 stainless steels for resistance to pitting corrosion . . . . .	142
L. F. Topuridze, N. T. Khetsuriani, G. Sh. Khitiri	The effect of temperature on the properties of the products of coagulation deasphalting of mazuts from the oils of Georgia . . . . .	146
G. M. Peikrishvili, N. G. Sikharulidze, L. I. Gvasalia	Mathematical planning of experiment in producing zeolitized fertilizers with regulated release of phosphorus . . . . .	150

SHORT COMMUNICATIONS

F. I. Brouchek, L. A. Berishvili, O. V. Orlova	The sorption of uranyl-ions on anionites, modified by anions of wine acid . . . . .	153
M. M. Akobia, M. G. Cheshmaritashvili, Kh. K. Kadzhilashvili, G. G. Chirakadze	Synthesis of indole-containing azo pigments on the surface of silicagel . . . . .	156
E. M. Benashvili, O. S. Baidoshvili	Izomerization of the xylol fraction of reforming petrol in the presence of acid-modified clinoptilolite- and mordenite-containing tufts . . . . .	159

CHRONICLE





## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.49:546.19

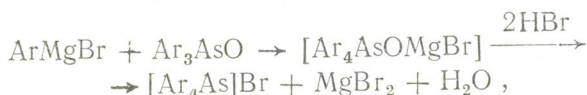
Ц. В. ХУХУНИЯ, З. И. МГАЛОБЛИШВИЛИ, Т. А. ГВАХАРИЯ,  
 Р. Д. ГИГАУРИ, В. Г. ГВАХАРИЯ

### СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ РОДАНИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА (II) И ЖЕЛЕЗА (III), СОДЕРЖАЩИХ МЫШЬЯК В КАТИОНЕ

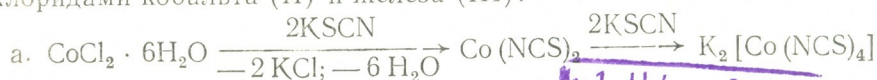
Соли арсониев типа  $[R(R')(R'')(R''')As]^+X^-$ , где R, R', R'' и R''' — радикалы насыщенных, неперелыхных или ароматических углеводородов и их производных, характеризуются большой реакционной способностью. Так, катионы арсониев со многими анионами образуют не растворимые в воде соединения, из-за чего соответствующие соли были предложены в качестве осадителей в аналитической практике [1]. Ранее [2] нами было показано, что при взаимодействии нодидных этилди-м-толилалкиларсониев с нодидом ртути (II) вместо ожидаемых тетранодомеркуратов (II) получаются триодомеркураты (II) соответствующих арсониев. Этот факт указывает на то, что при применении органических производных мышьяка в качестве лигандов влияет на степень координации комплексообразователя, по-видимому, и внешняя сфера комплекса. Особый интерес вызывают роданидные комплексы переходных металлов [3]. Дело в том, что роданогруппа является амбидентным лигандом [4], который способен образовывать связь с атомом металла-комплексообразователя или через атом азота (M—NCS, где M — металл), или через атом серы (M—SCN), либо с обоими атомами (M—NCS—M). В некоторых же комплексах NCS — группа координационно не связана с атомом металла и имеет ионный характер [5]. Очевидно, выявление особенности в поведении мышьяксодержащих лигандов и установление закономерности — актуальная проблема координационной химии.

Продолжая исследования [2, 3] в этой области, настоящая работа посвящена изучению взаимодействия бромистых тетраариларсониев с роданидными комплексами кобальта (II) и железа (III). С целью определения места локализации координационной связи роданогруппы с металлом-комплексообразователем в синтезированных соединениях была применена ИК-спектроскопия.

Исходные бромиды тетраариларсониев были синтезированы взаимодействием реактива Гриньяра с соответствующими оксидами триариларсина по методике [6]:



где Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, м — CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, п — CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, н — C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>. Температуры плавления синтезированных соединений совпадают с данными литературы [6]. Тетра(тиоцианато-N)кобальтат (II) и гекса(тиоцианато-N)феррат (III) калия получали взаимодействием роданида калия с хлоридами кобальта (II) и железа (III):



საქ. სსრ კ. მეცნიერების  
 საბ. საბ. რესპუბ.  
 ბიბლიოთეკა



Как оказалось, при добавлении водно-спиртовых растворов ионистых тетраариларсониев к водным растворам упомянутых кобальтата (II) и феррата (III) сразу же образуются осадки с хорошими выходами независимо от величины и природы ариловых радикалов у атома мышьяка. Следует однако отметить, что для осаждения целевых продуктов реагирующие вещества брали в эквивалентных количествах.

Кобальтсодержащие соединения представляют собой крупнокристаллические вещества голубого цвета, а железосодержащие — красновато-коричневого цвета. Они не растворяются в воде, бензоле, гексане, диэтиловом эфире и в других неполярных растворителях, однако относительно хорошо растворимы в ацетоне.

Так как прямое количественное определение роданогруппы оказалось невозможным, в исследуемых соединениях серу определяли по методике [7], мышьяк — методом Эвинса [6], а кобальт — комплексонометрическим методом трилоном-Б с применением в качестве металл-индикатора эриохрома черного [8].

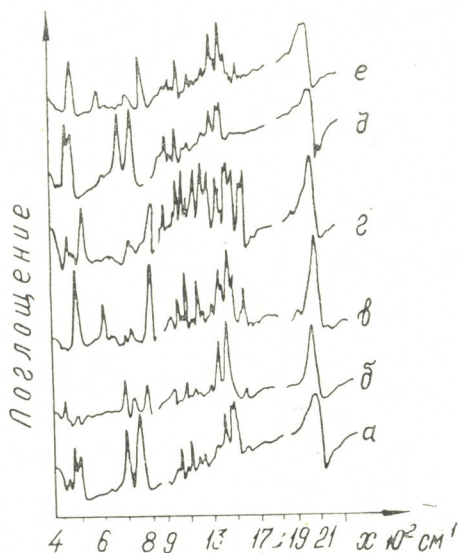


Рис. 1. ИК-спектры синтезированных соединений: а—тетра(тиоцианато-N)кобальтата (II) тетрафениларсония, б—тетра(тиоцианато-N)кобальтата (II) тетра(м-толил)арсония, в — тетра(тиоцианато-N)кобальтата (II) тетра(п-толил)арсония, г—тетра(тиоцианато-N)кобальтата (II) тетра(п-этоксифенил)арсония, д—гекса(тиоцианато-N)феррата (III) тетрафениларсония, е—гекса(тиоцианато-N)феррата (III) тетра(п-толил)арсония

Проведено ИК-спектроскопическое исследование синтезированных комплексов. Спектры записывались на спектрофотометре UR-20 в области 400—3600 см<sup>-1</sup> с использованием обычной методики растирания образцов в вазелиновом масле. ИК-спектры синтезированных комплексов приведены на рис. 1.

Результаты химического анализа и некоторые физико-химические константы  
синтезированных комплексов

Комплексы	Цвет	Выход, %	T пл., °C	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
				M	As	S		M	As	S
$[(C_6H_5)_4As]_2[Co(NCS)_4]$	Голубой	80,7	227—229	5,70	14,06	12,23	$C_{32}H_{40}As_2CoN_4S_4$	5,58	14,19	12,11
$[(m-CH_3C_6H_4)_4As]_2[Co(NCS)_4]$	"	66,7	61—63	4,60	12,83	10,69	$C_{60}H_{56}As_2CoN_4S_4$	5,05	12,83	10,95
$[(n-CH_3C_6H_4)_4As]_2[Co(NCS)_4]$	"	70,0	193—195	4,60	12,64	10,77	$C_{60}H_{56}As_2CoN_4S_4$	5,05	12,85	10,95
$[(n-C_2H_5OC_6H_4)_4As]_2[Co(NCS)_4]$	"	69,2	71—73	3,90	10,37	9,33	$C_{68}H_{72}As_2CoN_4S_4O_4$	4,19	10,65	9,08
$[(C_6H_5)_4As]_3[Fe(NCS)_6]$	Красновато-коричневый	71,4	210—212	3,71	13,84	12,52	$C_{78}H_{60}As_3FeN_6S_6$	3,61	14,49	12,36
$[(n-CH_3C_6H_4)_4As]_3[Fe(NCS)_6]$	"	63,1	129—131	3,29	12,61	11,07	$C_{60}H_{84}As_3FeN_6S_6$	3,25	13,07	11,16



Анализ ИК-спектров исследуемых веществ показывает, что они в основном идентичны с ИК-спектрами катионов исходных солей арсенида. В отличие от этих последних в спектрах синтезированных соединений частоты  $\nu(\text{CN})$  группы NCS найдены в области  $2070 \text{ см}^{-1}$  и находятся в более высокочастотной области по сравнению с  $\nu(\text{CN})$  иона  $\text{HCS}^-$ . Идентифицированы также  $\delta(\text{NCS})$ ,  $\nu(\text{CS})$  и слабое поглощение  $2\delta(\text{NCS})$  около  $480\text{--}490$ ,  $835\text{--}840$ ,  $960 \text{ см}^{-1}$  соответственно. Эти значения частот указывают на то, что группы  $\text{SCN}^-$  имеют монодендантный характер, входят во внутреннюю сферу комплекса [9], причем они связаны с кобальтом (II) и железом (III) через атом азота [10].

Принимая во внимание вышеизложенное, можно заключить, что взаимодействием бромистых тетраариларсений с тетра(тиоцианато-N)кобальтом (II) и гекса(тиоцианато-N)ферратом (III) калия получают соответствующие катионно-анионные комплексы, образование которых объясняется протеканием следующих реакций:



Результаты химического анализа и некоторые физико-химические константы синтезированных комплексов приведены в таблице 1.

Синтез тетра(тиоцианато-N)кобальтата (II) тетрафениларсония. К  $0,52 \text{ г CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , растворенному в  $10 \text{ мл}$  воды, при перемешивании добавляли  $0,84 \text{ г KSCN}$ , растворенного в  $10 \text{ мл}$  воды, и насыщенный водно-спиртовой раствор (объемное соотношение вода:этиловый спирт— $1:1$ )  $2,0 \text{ г}$  бромид тетрафениларсония. Выпадал голубой осадок, который оставляли при комнатной температуре в маточном растворе. На другой день выделившиеся кристаллы отделяли, тщательно промывали бидистиллятом и сушили до постоянной массы в вакуум-эксикаторе над оксидом фосфора (V) и парафином. Получили  $1,9 \text{ г}$  ( $80,8\%$ ) тетра(тиоцианато-N)кобальтата (II) тетрафениларсония в виде голубого вещества с т. пл.  $221\text{--}223^\circ$ . Найдено, %: Co  $5,70$ ; As  $14,06$ ; S  $12,23$ .  $\text{C}_{52}\text{H}_{40}\text{As}_2\text{CoN}_4\text{S}_4$ . Вычислено, %: Co  $5,58$ ; As  $14,19$ ; S  $12,11$ .

Таким же путем получены и другие катионно-анионные комплексы кобальта (II) и железа (III), приведенные в таблице 1.

Геологический институт им. А. И. Джанелидзе  
АН ГССР,

Тбилисский государственный университет

Поступило 18.07.1986

ვ. ხუხუნია, ზ. მგალობლიშვილი, თ. გვახარია, რ. გიგაური, ვ. გვახარია

კაბინოზში დარიზხანშემცველი კობალტისა და (II) და რკინის (III) როდანიდული კომპლექსების სინთეზი და გამოკვლევა

რეზიუმე

სინთეზირებულია კობალტისა (II) და რკინის (III) როდანიდული კომპლექსები დარიზხანშემცველ ლიგანდებთან. დადგენილია, რომ კობალტისა (II) და რკინის (III) ქლორიდების სპირტ-წყალხსნარებში ჭარბი კალიუმის როდანიდის თანაობისას ტეტრაარლარსონიუმის ბრომიდებთან წარმოქმნიან  $[\text{Ar}_4\text{As}]_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$  და  $[\text{Ar}_4\text{As}]_3[\text{Fe}(\text{NCS})_6]$  ტიპის კომპლექსებს, სადაც

$\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$  და  $p\text{-C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4$ . იწ-სპექტრების ანალიზის  
 ზი ცალსახად მიანიშნებს, რომ სინთეზირებულ კომპლექსებში  $\text{SCN}^-$  ჯგუფებს  
 აქვთ მონოდენტანტური ხასიათი, შედიან კომპლექსის შიდა სფეროში და,  
 ამასთან, კომპლექსწარმოქმნელებს უკავშირდებიან აზოტის ატომის მეშ-  
 ვეობით.

Ts. V. KHUKHUNIA, Z. I. MGALOBILISHVILI, T. A. GVAKHARIA, R. D. GIGAURI,  
 V. G. GVAKHARIA

## SYNTHESIS AND STUDY OF RHODANIC COMPLEXES OF ARSENIC— CONTAINING COBALT (II) AND IRON (III) IN A CATION

### S u m m a r y

Rhodanic complexes of cobalt (II) and iron (III) have been synthesized with arsenic-containing ligands. It has been established that in the case of excess of potassium rhodanide in spirit-aqueous solutions, cobalt (II) and iron (III) chlorides form with tetra-aryl-arsonium bromides the complexes of  $[\text{Ar}_4\text{As}]_2 [\text{Co}(\text{NCS})_4]$  and  $[\text{Ar}_4\text{As}]_3 [\text{Fe}(\text{NCS})_6]$  type where  $\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$  and  $p\text{-C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4$ .

The analysis of IR spectra show quite definitely that the  $\text{SCN}$  groups in synthesized complexes have monodentate character, enter the inner sphere of the complex and are bonded with complex-formers by means of a nitrogen atom.

### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Gibson [N. A. Pure and Appl. Chem., 4, 1954, 101; РЖХим, 1955, 16512.
2. Гигаური Р. Д., Годердзишвили Л. И., Чернокальский Б. Д., Инджия М. А., Сабин-Гусс И. А., Шатакишвили Т. Н. Сообщ. АН СССР, 1980, 99, № 3, 605.
3. Гигаური Р. Д., Доксопуло Э. П., Натидзе Н. В., Манья М. М. Сообщ. АН СССР, 1984, 115, № 1, 77.
4. Порай-Кошиц М. А., Цинцадзе Г. В. Кристаллохимия тио- и селеноцианатных соединений. М.: Химия, 1967, 28.
5. Цинцадзе Г. В. Смешанные псевдогалогенидо-аминные соединения некоторых металлов. Тбилиси: изд. ГПИ, 1974, 53.
6. Фрейдлина Р. Х. Синтетические методы в области металлоорганических соединений мышьяка. М.—Л.: изд. АН СССР, 1945, 21, 164.
7. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М.: «Химия», 1967, 52.
8. Пршибил Р. Комплексоны в химическом анализе. М.: ИЛ. 1960, 303.
9. Джашнашвили Т. К., Цинцадзе Г. В., Харитонов Я. Я., Смольников Ю. П., Абашидзе М. М., Челидзе Т. П. Коорд. химия, 1983, 6, вып. 4, 573.
10. Квезерели Э. А., Сирбиладзе Э. Г. Коорд. химия, 1982, 8, вып. 5, 647.

## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

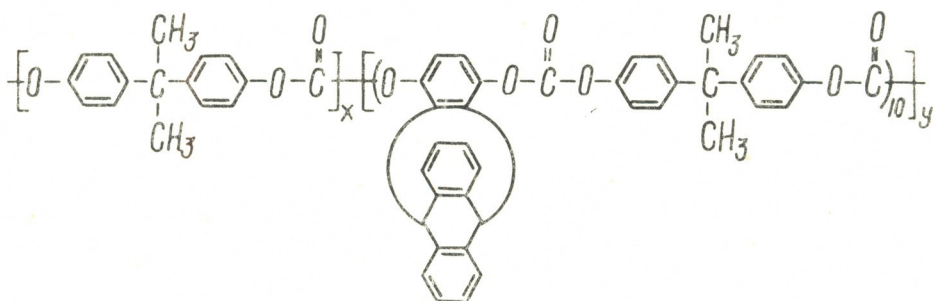
УДК 541.64:539(107+26)

Ш. А. САМСОНИЯ, О. В. СМИРНОВА, В. Н. ШОГЕНОВ, Н. Г. ЦАЛОЕВА,  
 Г. В. КОЗЛОВ, А. К. МИКИТАЕВ

### РЕНТГЕНОДИФРАКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИКАРБОНАТ-ПОЛИКАРБОНАТНЫХ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ БИСФЕНОЛА А, ТРИПТИЦЕНДИОЛА-2,5 И БИСХЛОРФОРМИАТА БИСФЕНОЛА А

Хотя молекулярная структура полимеров и не является единственным фактором, определяющим их свойства, но ее влияние на ряд важных характеристик полимеров велико. Одним из широко используемых методов исследования молекулярной структуры является рассеяние рентгеновских лучей. Наиболее полную информацию о структуре вещества можно получить, используя обращение Фурье экспериментальной кривой интенсивности [1]. Однако интерпретация кривой радиального распределения достаточно сложна и в настоящее время вызывает значительные трудности [2]. В настоящей работе сделана попытка исследования поликарбонат-поликарбонатных сополимеров на основе бисфенола А, триптицендиола-2,5 и бисхлорформиата бисфенола А наиболее простыми рентгенодифрактометрическими методиками с учетом специфики строения макромолекул сополимера, а именно, их достаточно высокой жесткости.

Использованы сополимеры со степенью поликонденсации  $n=10$  и содержанием блоков триптицендиола-2,5 (ТД-2,5) от 5 до 45 мольн. %\*, имеющие следующую химическую структуру:



Пленочные образцы получены поливом 5% растворов сополимеров в хлороформе на целлофановую подложку. Для удаления остатков растворителя пленки сушились в вакууме при температуре  $\sim 373$  К в течение 72 ч. Приведенная вязкость, измеренная для 0,5% растворов сополикарбонатов в хлороформе при 295 К на вискозиметре Убеллоде, находилась в пределах  $0,06 \div 0,09$  м<sup>3</sup>/кг. Толщина полученных пленок равнялась  $\sim 0,1$  мм.

\* Сополимеры с более высоким содержанием ТД-2,5 оказались нерастворимыми в применяемых для получения пленок растворителях, поэтому исследовать их с помощью вышеупомянутых методик не представлялось возможным.

Параметры растворимости  $\delta$  сополимеров получены методом турбидиметрического титрования [3] на приборе ФЭК-56М с использованием двух осадителей: пентана и метилового спирта. Величины энергии когезии сополимеров рассчитаны, исходя из величины  $\delta$  и молярной массы мономерного звена. Плотность  $\rho$  определена флотационным методом.

Экспериментальные кривые интенсивности в больших углах получены на автоматическом дифрактометре ДРОН-3 в режиме шагового сканирования. Использовано излучение  $\text{CoK}_{\alpha}$  с длиной волны  $1,7889 \text{ \AA}$ .

Для расчета межмолекулярного расстояния  $a_{\text{мр}}$  (между основными цепями) непосредственно использовано уравнение Вульфа—Брэгга. Для поликарбоната марки «Дифлон» (ПК), использованного для сравнения, величина  $a_{\text{мр}}$ , рассчитанная таким образом, равна  $5,30 \text{ \AA}$ , что очень близко к полученным ранее величинам [1, 2]. Использование уравнения Вульфа—Брэгга без каких-либо поправочных коэффициентов возможно потому, что жесткие макромолекулы исследуемых сополимеров и ПК можно рассматривать как одномерную дифракционную решетку [2]. Зависимость  $a_{\text{мр}}$  от содержания ТД-2,5 в сополимерах показана на рис. 1. Характерной особенностью этой зависимости является минимум  $a_{\text{мр}}$  для сополимеров с 25 мольн. % ТД-2,5, который, вероятно, соответствует наиболее плотной из возможных упаковок сополимеров.

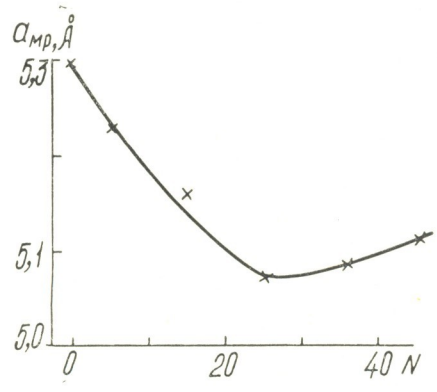


Рис. 1. Зависимость межмолекулярного расстояния  $a_{\text{мр}}$  от содержания ТД-2,5 N в сополимерах

Межмолекулярное расстояние является очень важной характеристикой полимеров и естественно ожидать, что изменение  $a_{\text{мр}}$  будет сказываться и на других характеристиках сополимеров. Как известно, межмолекулярное взаимодействие, характеристикой которого является энергия когезии  $E_{\text{ког}}$ , зависит от межмолекулярного расстояния как  $E_{\text{ког}} = f(a^{-\frac{1}{6}})$  согласно потенциалу Леннарда—Джонса [4]. Показанная на рис. 2 соответствующая зависимость подтверждает корректность этого вывода. Следует предположить, что усиление межмолекулярного взаимодействия уменьшает  $a_{\text{мр}}$  до некоторого возможного минимума при содержании в сополимерах 25 мольн. % ТД-2,5, после чего влияние стерических ограничений начинает превалировать.

Линейное увеличение обнаружено также и для плотности сополимеров  $\rho$  по мере уменьшения межмолекулярного расстояния

(рис. 3). Поскольку величины  $E_{\text{ког}}$  и  $\rho$  оказывают существенное влияние на теплофизические и механические свойства полимеров следует сделать вывод, что по крайней мере для исследуемых сополимеров величина  $a_{\text{мр}}$  оказывает непосредственное влияние на эти свойства.

Кривая интенсивности рассеяния рентгеновских лучей для ПК отличается по форме от кривых рассеяния для исследуемых сополимеров. Это отличие выражается наличием на кривых рассеяния со-

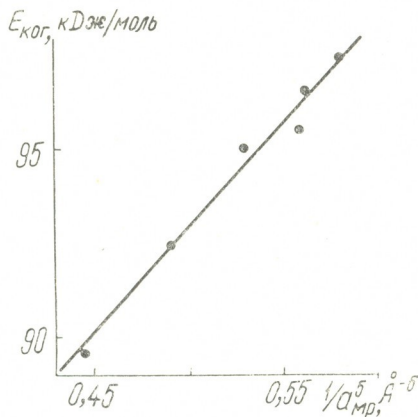


Рис. 2. Корреляция между энергией когезии  $E_{\text{ког}}$  сополимеров и величиной  $1/a_{\text{мр}}^3$

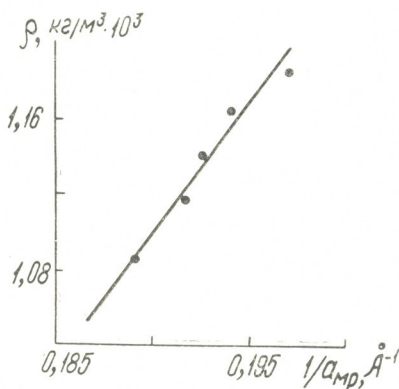


Рис. 3. Корреляция между плотностью  $\rho$  сополимеров и величиной  $1/a_{\text{мр}}$

полимеров плеча, появляющегося примерно при  $2\theta = 22 \div 23^\circ$  и отражающего ярко выраженную суперпозицию максимумов. Такого рода асимметричность закономерно усиливается с увеличением содержания ТД-2,5 в сополимерах. Иначе говоря, в исследуемых сополимерах имеется еще одно достаточно определенное межмолекулярное расстояние, по абсолютной величине меньшее, чем расстояние между основными цепями. Можно предположить, что второй максимум обусловлен рассеянием от областей упаковки мезогенных групп. На рис. 4 показаны разностные кривые интенсивности рассеяния рентгеновских лучей между кривыми для сополимеров, имеющих благодаря наличию ТД-2,5 объемные боковые группы, и кривой для поликарбоната. При построении разностных кривых предполагалось, что ввиду сходства химических структур сополимеров и ПК и отсутствию в послед-



нем боковых групп, разностные кривые представляют рассеяние от областей упаковки боковых групп. Кривые, представленные на рис. 4, позволяют сделать два вывода. Во-первых, по мере увеличения содержания звеньев ТД-2,5 в сополимерах разностные кривые приобретают все более размытый характер, и диффузность максимума свиде-

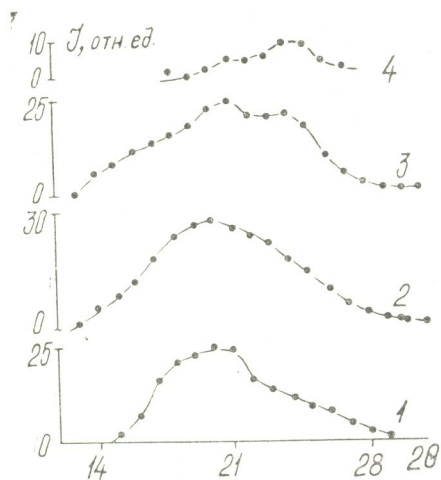


Рис. 4. Разностные кривые интенсивности как функция угла рассеяния  $2\theta$  рентгеновских лучей для сополимеров с содержанием ТД-2,5 (мольн. %): 5 (1), 15 (2), 25 (3) и 45 (4)

тельствуем о приближении упаковки боковых групп к жидкостной. Во-вторых, по мере увеличения содержания ТД-2,5 в сополимерах максимум разностной кривой смещается в сторону больших углов, что соответствует уменьшению расстояния между боковыми группами звеньев ТД-2,5. Такой ход зависимости очевиден, исходя из увеличения

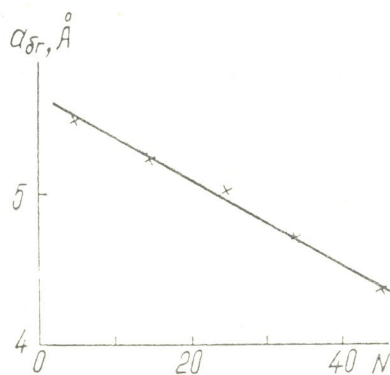


Рис. 5. Зависимость расстояния между боковыми группами  $a_{бр}$  от содержания ТД-2,5  $N$  в сополимерах

числа (или концентрации) боковых групп вдоль основной цепи в сополимерах, вызванного ростом содержания звеньев ТД-2,5 в макромолекулах. Еще один довод в пользу того, что максимум разностной кривой отражает расстояние между боковыми группами, дает рис. 5, где показана зависимость расстояния между боковыми группами  $a_{бр}$ ,

рассчитанного по уравнению Вульфа—Брэгга с использованием положений максимумов разностных кривых, от содержания ТД-2,5 в сополимерах. В отличие от расстояния между основными цепями (рис. 1), величина  $a_{gr}$  систематически уменьшается по мере увеличения содержания ТД-2,5 в сополимерах при линейной зависимости.

Рассмотрим зависимость интенсивности максимумов кривых рассеяния от содержания ТД-2,5 в сополимерах, показанную на рис. 6. Как известно [2], увеличение высоты максимума отражает увеличение размера когерентных областей. Эта зависимость для сополимеров имеет максимум при 15 мольн.% ТД-2,5. Очевидно, увеличение плотности боковых групп вдоль основной цепи сополимеров снижает вероятность образования упорядоченных областей, начиная с некоторого критического содержания ТД-2,5. Отметим, что сильное развитие разностных кривых также начинается с сополимера, имеющего 25 мольн.% ТД-2,5.

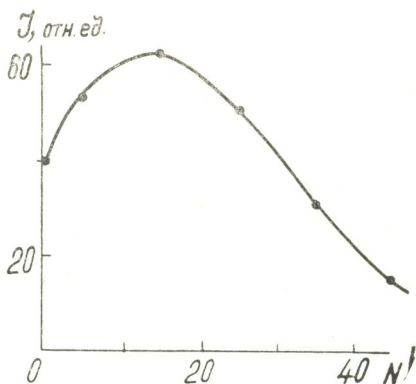


Рис. 6. Зависимость интенсивности максимумов кривых рассеяния I от содержания ТД-2,5 N в сополимерах

Таким образом, в настоящей работе оценены основные молекулярные размеры серии жесткоцепных сополимеров — расстояние между основными цепями и расстояние между объемными боковыми группами ТД-2,5. При этом использованы довольно простые методики рентгеновской дифрактометрии. Межмолекулярное расстояние  $a_{mp}$  хорошо коррелируется с такими свойствами сополимеров, как энергия когезии и плотность.

Тбилисский государственный университет

Поступило 23.07.1986

МХТИ им. Д. И. Менделеева, г. Москва

Кабардино-Балкарский государственный университет, г. Нальчик.

შ. სამსონია, ო. სმირონოვი, ვ. ზოგენოვი, ნ. ცალოვა, ზ. კოზლოვი, ა. მიკუტაევი

ბისფენოლ-А, ტრიპტიცენდიოლ-2,5 და ბისფენოლ А-ს ბისპლოროგრაფიის საფუძველზე მიღებული პოლიკარბონატ-პოლიკარბონატული თანაპოლიმერების რენტგენოდიფრაქტომეტრული კვლევა

რეზიუმე

შესწავლილია ბისფენოლ-А, ტრიპტიცენდიოლ-2,5 (ტდ-2,5) და ბისფენოლ-А საფუძველზე მიღებული პოლიკარბონატ-პოლიკარბონატული თანაპოლიმერების მოლეკულური სტრუქტურა. ნაჩვენებია, რომ თანაპოლიმერებ-

ში ტდ-2,5-ის შემცველობისას 25 მოლურ%-მდე მოლეკულათშორის ურთიერთქმედება ძლიერდება, რის შემდეგაც იწყება სტერიული ფაქტორების დომინირება. მიღებულია კორელაციები მოლეკულათშორის მანძილების სიდიდებისა და პოლიმერის ისეთ მახასიათებლებს შორის, როგორცაა კოგზიის ენერგია და სიმკვრივე. შესწავლილი პოლიმერების რენტგენული სხივების გაბნევის მრუდზე ნაპოვნია ორი მაქსიმუმი, რაც მოწმობს ორ მოლეკულათშორის მანძილის არსებობას. დადგენილია, რომ გვერდითი ჯაჭვების სიმკვრივის ზრდა თანაპოლიმერების ძირითადი ჯაჭვის გასწვრივ ამცირებს მოწესრიგებული უბნების წარმოქმნის შესაძლებლობას.

Sh. A. SAMSONIA, O. V. SMIRNOVA, V. N. SHOGENOV, N. G. TSALOEVA,  
G. V. KOZLOV, A. K. MIKITAEV

THE X-RAY DIFFRACTION STUDIES OF POLYCARBONATE—  
POLYCARBONATE COPOLYMERS BASED ON BISPHENOL A,  
TRIPITSENDIOL-2,5 AND BISCHLOREPHORMIATE BISPHENOL A

S u m m a r y

The molecular structure of polycarbonate-polycarbonate copolymers based on bisphenol A, tripititsendiol-2,5 (TD-2,5), and bischlorephormiate bisphenol A has been investigated. It is shown, that intermolecular action increases at TD-2,5 content up to 25 mole% in copolymers, after which the effect of steric hindrance prevails. Correlations between the intermolecular distance and such parameters of polymers, as cohesion energy and density have been obtained. Two peaks were found on the curve of X-ray scattering, which pointed to two intermolecular distances in the copolymers. It has been established that an increase of side groups density along the main chain of the copolymers reduces the probability of forming the ordered regions, starting from a certain critical content of TD-2,5.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Wignall G. D., Longman G. W. J. Mater. Sci., 1973, v. 8, № 10, p. 1439.
2. Овчинников Ю. К., Антипов Е. М., Маркова Г. Г. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 8, с. 1806.
3. Marco G., Bello A., Fatou J. C. Eur. Polymer J., 1981, v. 17, № 1, p. 41.
4. Haward R. N., Mac Callum J. R. Polymer, 1971, v. 12, № 3, p. 189.
5. Batzer H., Kreibich U. T. Angew. Makromol. Chem., 1982, v. 105, № 1661, p. 113.

УДК 541.128

Т. Р. ДЗИГВАШВИЛИ, М. С. ХАРСОН, М. М. КОСТЮКОВСКИЙ, А. В. ДОЛИДЗЕ,  
С. Л. КИПЕРМАН**КИНЕТИКА ИЗОМЕРИЗАЦИИ n-ГЕКСАНА И ЕГО СМЕСЕЙ  
С n-ПЕНТАНОМ НА ПЛАТИНОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ**

Кинетическое описание процессов превращения смесей веществ в однопипных реакциях имеет существенное значение для теории и практики катализа. Ключевым вопросом является наличие или отсутствие соответствия между кинетическими закономерностями индивидуальных и совмещенных процессов, что определяется, в конечном счете, характером взаимного влияния реагирующих веществ на поверхности катализатора.

Имеющиеся в литературе данные по глубокому окислению углеводородов [1—3], дегидрированию линейных парафинов [4, 5], гидрированию олефинов  $C_6—C_9$  [6] свидетельствуют о проявлении простого взаимного влияния [7], при этом последнее не является исключением, а имеет место в большинстве случаев совместного превращения соединений одного и того же класса. Сложное взаимное влияние наблюдалось в [1, 8—10].

Ранее нами были изучены кинетика и механизм изомеризации n-пентана на платиновых катализаторах в интервале температур 400—450° [11—13]. В настоящем исследовании для оценки характера взаимного влияния изучена кинетика каталитических превращений n-гексана и его смесей с n-пентаном в широком интервале составов смесей.

Получена кинетическая модель процесса изомеризации n-гексана и его смесей с n-пентаном на алюмоплатиновом катализаторе.

**МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА**

Все эксперименты проведены в проточно-циркуляционной системе в интервале температур 380—420° в присутствии водорода при атмосферном давлении. Был использован промышленный платиновый катализатор ИП-62, содержащий 0,5% Pt на  $\gamma-Al_2O_3$ . Катализатор перед опытами восстанавливали в токе водорода (10 л/ч) в течение 6 ч. Навеска катализатора составляла 2—5 г. Предварительными опытами с варьированием размеров гранул катализатора было показано, что в условиях реакции применение гранул с размерами <1 мм позволяет осуществлять процесс в кинетической области. Эксперименты были проведены с размером гранул 0,25—0,5 мм.

Анализ продуктов реакции проводили хроматографически с использованием пламенно-ионизационного детектора и колонки с дибутиратом натрия на цеолите. Применяли углеводороды марки х. ч. Водород и гелий (разбавитель) подвергали тщательной очистке от следов кислорода и воды.

Парциальные давления n-гексана ( $P_{n-C_6}$ ) и его смесей с n-пентаном ( $P_{n-C_5}$ ) варьировали от 7 до 100 мм рт. ст., соотношение компонентов—от 0,5 до 3. Исследованный температурный интервал 380—420° определялся условиями протекания совместного превращения  $C_5$  и  $C_6$ -углеводородов.

Изомеризация *n*-гексана на платиновом катализаторе в интервале температур 380—420° сопровождается одновременным протеканием процессов гидрогенолиза и ароматизации, доля которых максимально составляла 3—5%. Хроматографически обнаружено также образование до 2% олефинов.

Использование соотношений  $P_{H_2}/P_{C_6} < 6$  приводит к падению активности катализатора вследствие зауглероживания поверхности.

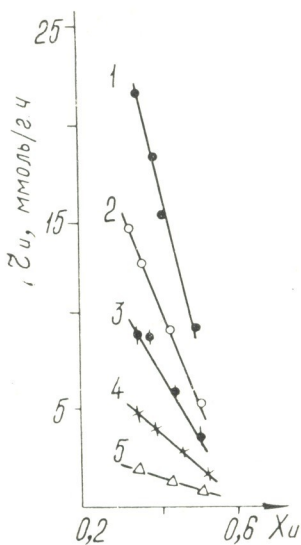


Рис. 1. Зависимость скорости изомеризации *n*-гексана от степени превращения при 400° и  $P_{n-C_6}$ , гПа: 1 — 133; 2 — 80; 3 — 53,3; 4 — 26,6; 5 — 13,3.

На рис. 1 представлена зависимость скорости реакции изомеризации *n*-гектана при 400° от степени превращения в изогексаны ( $x$ ) при различных парциальных давлениях  $P_{n-C_6}$  (конверсионные кривые). Наблюдаемая линейная форма свидетельствует об отсутствии торможения процесса продуктами реакции. Отсутствие торможения реакции большими количествами бензола было показано в специальных экспериментах. При добавлении в исходную смесь бензола (соотношение  $[C_6H_{14}]/[C_6H_6]=1$ ) скорости изомеризации, гидрогенолиза и ароматизации практически не изменяются. Варьирование парциального давления *n*-гексана от 9 до 80 гПа показало, что скорость реакции изомеризации линейно возрастает с ростом  $P_{C_6}$  (рис. 2а). В то же время изменение  $P_{H_2}$  в пределах 435—920 гПа свидетельствует о том, что скорость реакции практически не зависит от  $P_{H_2}$  во всем исследованном интервале (рис. 2б).

Для выяснения соотношения скоростей стадий были измерены кинетические изотопные эффекты ( $\rho$ ) при замене водорода на дейтерий. В табл. 1 представлены данные о величинах кинетических изотопных эффектов ( $\rho = r_H/r_D$ ).

Кинетические изотопные эффекты в процессах превращения n-гексана

Реакция	T, °C	x	г, ммоль/г. ч в присутствии:		
			H <sub>2</sub>	D <sub>2</sub>	ρ
Изомеризация	400	0,47	3,8	8,4	0,45
	420		5,3	10	0,53
Гидрогенолиз	400	0,04	0,15	0,17	0,90
	420		0,30	0,31	0,97
Ароматизация	400	0,02	0,12	0,40	0,29
	420		0,30	0,98	0,30

Из данных следует, что в реакции изомеризации наблюдается значительный обратный кинетический изотопный эффект, что согласуется с данными [12]. Обратный кинетический изотопный эффект наблюдается и в реакции ароматизации n-гексана.

Экспериментальные зависимости скорости реакции изомеризации n-гексана от парциальных давлений компонентов, отсутствие торможе-

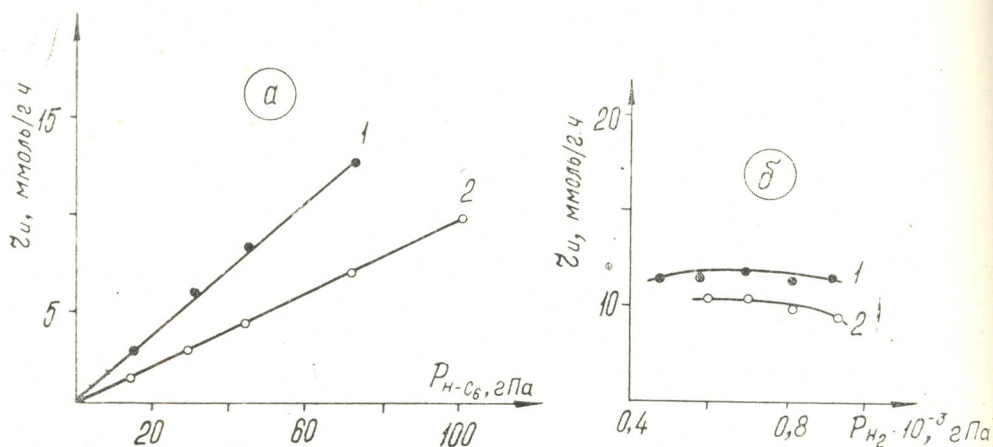


Рис. 2. Зависимость скорости изомеризации n-гексана от P<sub>n-C<sub>6</sub></sub> (а), P<sub>H<sub>2</sub></sub> (б) при T, °C: 1—400, 2—380

ния реакции бензолом и продуктами гидрогенолиза, наличие кинетического изотопного эффекта делают оправданным применение при описании кинетики процесса ранее полученного [11] уравнения для скорости изомеризации n-пентана (ближайшего гомолога гексана) на Pt—Pb:

$$\gamma = \frac{K_1 \cdot P_{n-C_5} \cdot P_{H_2}^{0,25} \cdot \gamma'}{[P_{H_2} + K_2(P_{n-C_5} + P_{\text{изо-C}_5})]^{0,5}} \quad (1)$$

Проведенные расчеты на ЭВМ «Искра 226» по аналогичному уравнению [13]:

$$\gamma = \frac{K'_1 \cdot P_{n-C_6} \cdot P_{H_2}^{0,25} \cdot \gamma'}{[P_{H_2} + K'_2(P_{n-C_6} + P_{\text{изо-C}_6})]^{0,5}} \quad (2)$$

где P<sub>H<sub>2</sub></sub>, P<sub>n-C<sub>6</sub></sub>, P<sub>изо-C<sub>6</sub></sub> — парциальные давления, K'<sub>1</sub> и K'<sub>2</sub> — константы, γ' — поправка на обратимость (при стехиометрическом числе лимитирую-

щей стадии, равном единице), показали, что среднеквадратичное отклонение экспериментальных данных от расчетных значений составляет  $\sim 16\%$  при следующих значениях констант;

T, °C		380	400	420
K <sub>1</sub> ' } , ммоль/г·ч·ГПа	0,75	1,43	1,88	2,42
		1,24	1,40	1,56

Так как наблюдаемые закономерности изомеризации н-пентана совпадают с найденными в [11, 13], то были рассчитаны значения констант уравнения (1) для непротитированного платинового катализатора. Ниже приведены их значения:

$$K_1 = 9,55 \exp[-5960/T]$$

$$K_2 = 48,85 \exp[-3600/T]$$

Перейдем к рассмотрению результатов, полученных для процесса изомеризации смесей н-пентан—н-гексан. Эксперименты были проведены при варьировании в широких пределах состава смесей и общего парциального давления. Основные экспериментальные данные представлены в таблице 2. Если в данной системе реализуется простое взаимное влияние, то при описании скорости изомеризации н-гексана и н-пентана уравнениями (1) и (2) можно ожидать выполнения следующего кинетического уравнения для изомеризации н-гексана в смеси:

$$r_{C_6}^{CM} = \frac{K_1'' \cdot P_{H_2}^{0,95} \cdot P_{H-C_6}}{[P_{H_2} + K_2(P_{H-C_5} + P_{изо-C_5}) + K_2'(P_{H-C_6} + P_{изо-C_6})]^{0,5}} \quad (3)$$

с теми же значениями констант  $K_1'$  и  $K_2'$ , что и в уравнениях (1) и (2). Аналогично уравнение и для  $r_{C_5}^{CM}$ . Расчетами на ЭВМ показано, что среднеквадратичные отклонения экспериментальных и расчетных значений скорости процессов для всего массива 55 точек составляют для  $r_{C_6}^{CM}$  — 23,1% и для  $r_{C_5}^{CM}$  — 27,4%.

Таким образом, получается удовлетворительное описание процесса совместной изомеризации пентана и гексана. В то же время, в ряде работ (см. [14]) отмечается, что на алюмоплатиновых катализаторах, протитированных фтором (близки нашей системе), взаимного влияния пентана и гексана при изомеризации не наблюдается. Расчеты, проведенные в предположении отсутствия взаимного влияния компонентов при изомеризации пентан-гексановых смесей, показали несколько худшее описание процесса (25,2 и 29,6% соответственно), однако обе модели получаются статистически неотличимыми. Взаимное влияние компонентов смеси может не наблюдаться, если покрытия платины углеводородами малы по сравнению с покрытиями водородом. Тогда в уравнениях (1)—(3), вследствие малых значений констант  $K_2$  и  $K_2'$ , соответствующими слагаемыми знаменателя можно пренебречь, и эти уравнения приобретают степенную форму.

В данной ситуации случаи наличия или отсутствия взаимного влияния будут неотличимы как это, по-видимому, и наблюдалось в [14]. Сложное взаимное влияние при изомеризации пентан-гексановой сме-

ბაქ. სსრ კ. მეცნიერ  
სსრ, სსრ. გეგმვა  
საქართველოს

Данные по скоростям (ммоль/г.ч) изомеризации смесей н-пентана и н-гексана на платиновом катализаторе

V, ч <sup>-1</sup>	P <sub>H<sub>2</sub></sub>	P <sub>H-C<sub>6</sub></sub>	P <sub>ИЗО-C<sub>6</sub></sub>	P <sub>H-C<sub>5</sub></sub>	P <sub>ИЗО-C<sub>5</sub></sub>	x <sub>C<sub>6</sub></sub>	x <sub>C<sub>5</sub></sub>	γ <sub>C<sub>6</sub></sub>	γ <sub>C<sub>5</sub></sub>	r <sub>C<sub>6</sub></sub>		r <sub>C<sub>5</sub></sub>			
										гПа		эксп.	расч.	эксп.	расч.
										гПа	гПа	гПа	гПа		
T=440°C															
184	967	10,5	6,40	6,90	2,00	0,36	0,22	0,83	0,79	3,3	3,3	1,0	1,3		
368	944	21,7	12,1	14,4	3,30	0,34	0,19	0,84	0,83	6,3	6,9	1,8	2,8		
581	917	31,1	19,7	20,1	6,50	0,37	0,25	0,82	0,76	11	9,5	3,5	3,6		
797	890	42,4	26,3	27,7	7,90	0,37	0,22	0,82	0,79	14	13	4,3	5,1		
1030	864	52,4	32,0	34,4	10,0	0,36	0,23	0,83	0,78	18	16	5,7	6,2		
582	916	32,0	19,2	20,4	6,30	0,36	0,24	0,85	0,77	10	10	3,4	3,7		
582	763	29,5	21,1	20,0	6,70	0,39	0,25	0,79	0,75	11	9,1	3,6	3,7		
582	611	32,3	17,6	21,3	5,30	0,33	0,20	0,84	0,81	9,4	11	2,8	4,4		
582	458	30,1	18,9	20,3	6,10	0,36	0,23	0,82	0,78	10	11	3,4	4,3		
183	969	12,3	6,60	5,20	1,40	0,33	0,21	0,85	0,80	3,3	3,9	0,7	1,0		
377	943	22,3	14,7	10,8	2,60	0,37	0,20	0,82	0,82	7,7	7,9	1,4	2,1		
800	889	48,9	28,0	21,3	5,30	0,35	0,20	0,84	0,81	15	15	2,9	4,0		
582	916	34,1	22,5	15,9	4,10	0,38	0,21	0,81	0,81	12	10	2,2	3,0		
582	763	35,6	21,0	16,1	3,90	0,35	0,20	0,83	0,82	11	11	2,1	3,2		
582	611	34,1	21,6	15,6	4,40	0,36	0,22	0,82	0,79	11	11	2,3	3,1		
582	458	35,9	19,9	16,7	3,70	0,33	0,19	0,84	0,83	10	13	2,0	3,7		
369	964	6,00	2,20	35,3	9,10	0,25	0,21	0,89	0,81	1,1	2,0	4,6	6,8		
569	937	7,60	4,70	48,7	17,9	0,35	0,27	0,82	0,73	2,5	2,4	9,4	8,5		
1013	877	14,5	6,70	86,4	25,1	0,30	0,22	0,87	0,78	3,7	4,8	14	16		
777	915	10,0	6,40	63,9	24,9	0,36	0,28	0,82	0,71	3,4	3,1	13	11		
569	937	8,20	4,20	50,1	16,7	0,32	0,25	0,84	0,75	2,2	2,6	8,7	9,0		
569	781	8,80	3,70	55,3	13,3	0,28	0,20	0,88	0,81	2,0	3,1	7,0	11		
569	625	8,00	3,60	50,9	16,0	0,27	0,24	0,87	0,77	1,9	2,9	8,4	10		
569	469	6,90	4,40	48,5	18,0	0,33	0,27	0,82	0,72	2,3	2,5	9,4	9,7		
367	972	7,50	5,00	28,0	12,0	0,38	0,30	0,81	0,68	2,5	2,3	6,1	4,5		
565	945	13,1	5,80	45,0	15,0	0,29	0,25	0,87	0,75	3,0	4,3	7,8	8,0		
769	924	16,9	8,30	60,9	18,7	0,31	0,23	0,86	0,77	4,4	5,4	10	11		
992	897	20,5	10,7	73,6	25,6	0,32	0,26	0,85	0,74	5,8	6,6	14	12		
581	917	13,0	5,60	45,0	15,0	0,28	0,25	0,88	0,75	3,0	4,4	8,0	8,1		
581	764	12,0	6,40	42,6	17,4	0,32	0,29	0,85	0,69	3,4	4,0	9,3	7,3		
581	612	12,7	5,60	45,6	14,4	0,28	0,24	0,87	0,76	3,0	4,6	7,7	9,1		
581	459	11,8	6,10	47,4	12,6	0,31	0,21	0,85	0,80	3,3	4,4	6,7	11		
185	799	7,40	5,10	10,4	2,90	0,38	0,22	0,80	0,79	2,6	2,3	1,5	2,1		
185	639	6,20	5,90	9,50	3,90	0,44	0,29	0,73	0,69	3,0	1,9	2,0	1,7		
185	479	6,60	4,90	9,10	4,30	0,37	0,32	0,74	0,65	2,5	2,2	2,2	1,7		
382	621	8,60	3,60	30,4	9,60	0,27	0,24	0,88	0,76	1,9	3,2	5,1	6,1		
382	466	5,70	5,10	28,8	11,2	0,38	0,28	0,74	0,71	2,7	1,9	5,9	5,8		
569	937	19,8	14,7	29,2	10,8	0,37	0,27	0,77	0,72	7,70	7,7	5,7	7,4		
782	911	28,8	18,7	38,9	14,4	0,35	0,27	0,80	0,72	10,0	12	7,8	9,8		
179	991	6,90	5,10	8,80	4,50	0,38	0,34	0,77	0,62	2,5	2,7	2,3	1,9		
369	964	12,0	11,2	17,9	8,80	0,42	0,33	0,71	0,63	5,7	4,3	4,5	4,0		
1004	884	32,4	26,7	47,7	19,1	0,40	0,29	0,75	0,70	5	12	11	12		
566	943	20,7	14,0	28,4	10,8	0,35	0,27	0,79	0,71	17,4	8,3	5,6	7,1		
565	759	23,6	12,0	29,3	9,90	0,30	0,25	0,84	0,75	6,2	11	5,1	8,1		
571	622	10,6	6,20	43,9	16,2	0,31	0,27	0,82	0,72	3,3	4,9	8,5	12		
571	467	8,80	6,60	40,8	19,3	0,33	0,32	0,77	0,65	3,5	4,0	20	11		
569	937	5,30	4,70	44,1	22,0	0,36	0,33	0,73	0,62	2,5	2,0	12	9,8		
782	911	8,30	7,10	56,4	31,9	0,40	0,36	0,74	0,57	3,8	3,1	17	11		
376	947	3,80	3,20	29,6	14,7	0,36	0,33	0,74	0,63	1,7	1,5	7,6	6,7		
1026	867	12,9	6,90	77,5	33,3	0,31	0,30	0,84	0,68	3,9	5,6	19	19		
567	917	6,60	4,50	52,3	14,4	0,34	0,22	0,79	0,79	2,4	2,7	7,7	15		
567	764	5,70	4,90	42,7	24,0	0,37	0,36	0,74	0,58	2,6	2,3	13	9,3		
567	612	6,10	4,50	45,3	21,3	0,34	0,32	0,77	0,65	2,4	2,6	11	12		
567	459	6,30	3,90	43,6	23,1	0,29	0,35	0,81	0,0	2,1	3,1	12	11		

си наблюдали лишь в случае использования цеолитных катализаторов [15].

Институт физической и органической химии  
им. П. Г. Меликишвили АН ГССР  
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского  
АН СССР

Поступило 26.10.1986



რეზიუმე

შემუშავებულია პლატინის კატალიზატორზე ИП-62 ნ-ჰექსანისა და მისი ნ-პენტანთან ნარევის იზომერიზაციის პროცესის კინეტიკური მოდელი. კინეტიკის შესასწავლად გამოყენებულია ნაკადურ-ცირკულაციური მეთოდი. პროცესის კინეტიკის აღწერისას განხილულია მონაცემები ნარევის კომპონენტების ურთიერთქმედების შესახებ.

ნაჩვენებია, რომ ნარევის იზომერიზაციის დროს კომპონენტებს შორის ადგილი აქვს მარტივ ურთიერთქმედებას.

T. R. DZIGVASHVILI, M. S. KHARSON, M. M. KOSTYUKOVSKI, A. V. DOLIDZE,  
S. L. KIPERMAN


KINETICS OF ISOMERIZATION OF N-HEXANE AND ITS MIXTURE  
WITH N-PENTANE ON PLATINUM CATALYST

Summary

A kinetic model of the isomerization process of n-hexane and its mixture with n-pentane on aluminium-platinum catalyst IP—62 has been obtained. Kinetics was studied by the flow—circulating method. The data on the interaction of the mixture components were discussed while describing the process of kinetics. It has been shown that, while the isomerization of the mixture a simple interaction between the components takes place.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Дряхлов А. С., Киперман С. Л. Докл. АН СССР, 1981, т. 256, № 4, с. 931.
2. Дряхлов А. С., Жданович Н. В., Кисаров В. М., Бесков В. С., Карташев В. Р., Киперман С. Л. Изв. АН СССР, сер. хим., 1981, № 8, с. 1729.
3. Дряхлов А. С., Улыбин Б. Е., Калинин Л. И., Кисаров В. М., Бесков В. С., Киперман С. Л., Изв. АН СССР, сер. хим., 1982, № 4, с. 861.
4. Садыхова З. А., Некрасов Н. В., Гуревич В. Р., Киперман С. Л. Кинетика и катализ, 1981, т. 22, № 2, с. 396.
5. Киперман С. Л., Кинетика и катализ, 1982, т. 23, № 6, с. 1429.
6. Матвеева Т. М., Некрасов Н. В., Киперман С. Л. В сб.: Труды V Международного симпозиума по гетерогенному катализу. Варна, 1983, ч. I, с. 207.
7. Киперман С. Л. В сб.: Теоретические вопросы кинетики каталитических реакций. Черноголовка, 1984, с. 12. Изв. АН СССР, сер. хим., 1984, № 1, с. 51.
8. Дряхлов А. С., Жданович Н. В., Калинин Л. И., Фокша Г. А., Кисаров В. М., Киперман С. Л. В сб.: Каталитическая очистка отходящих газов. Новосибирск, 1981, ч. I, с. 65.
9. Дряхлов А. С., Киперман С. Л. Кинетика и катализ, 1983, т. 24, № 6, с. 1406.
10. Чашечникова И. Т., Голодец Г. И. Кинетика и катализ, 1983, т. 24, № 1, с. 130.

- 
11. Вартанов И. А., Харсон М. С., Костюковский М. М., Липович В. Г., Киперман С. Л. Кинетика и катализ, 1984, т. 25, № 1, с. 142.
  12. Вартанов И. А., Гудков Б. С., Харсон М. С., Киперман С. Л. Кинетика и катализ, 1985, т. 26, № 1, с. 238.
  13. Вартанов И. А., Дзигвашвили Т. Р., Харсон М. С., Долидзе А. В., Киперман С. Л. В сб.: Химическая кинетика в катализе. Кинетические модели органических реакций. Черноголовка, 1986, с. 143.
  14. Бурсиан Н. Р. В кн.: Технология и изомеризации парафиновых углеводородов. Л.: Химия, 1985, с. 34.
  15. Splvey J. I., Bryant Ph. Ind. Eng. Chem. Proccess Des. Develop., 1982, v. 21, 4, p. 750.

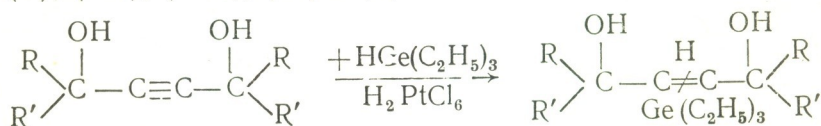
УДК 547.362+547.345

М. А. БУАЧИДЗЕ, Т. П. ГУНЦАДЗЕ

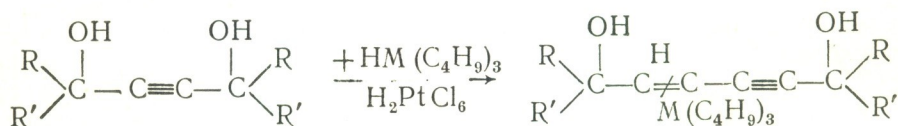
## СИНТЕЗ И ЭТЕРИФИКАЦИЯ КРЕМНИЙ- И ГЕРМАНИЙСОДЕРЖАЩИХ ЭТИЛЕНОВЫХ И ВИНИЛАЦЕТИЛЕНОВЫХ ГЛИКОЛЕЙ

При взаимодействии гидридов кремния и германия с непредельными оксисоединениями, как правило, в основном получают продукты присоединения гидридов по кратным связям.

В настоящем сообщении описывается гидросилилирование и гидрогермилирование некоторых ацетиленовых (I), (II) и диацетиленовых (III), (IV) гликолей в присутствии катализатора Спейера. Во всех случаях реакция протекает за счет тройных связей с образованием (V), (VII), (VIII), (IX) и (X)

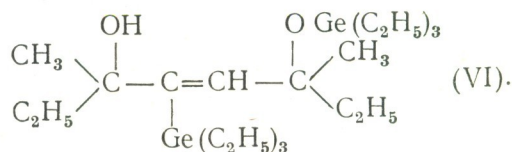


где  $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$  (I) и (V);  $\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{C} = \boxed{\text{H}} \\ | \\ \text{R}' \end{array}$  (II) и (VII)



где  $\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{C} = \boxed{\text{H}} \\ | \\ \text{R}' \end{array}$  (III) и (VIII),  $\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{C} = \langle \text{H} \rangle \\ | \\ \text{R}' \end{array}$  (IV), (IX) и (X);  $\text{M} = \text{Si}$  (VIII) и (IX),  $\text{G}$  (X)

Кроме того, в одном случае, помимо аддукта выделен продукт присоединения — дегидроконденсации

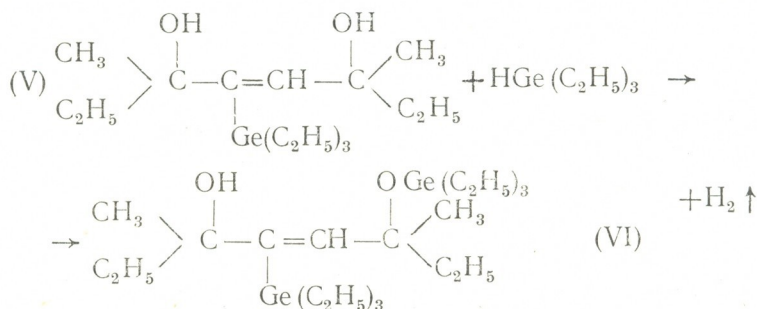


Строение полученных веществ подтверждено спектральным анализом. В ИК-спектре соединений (V) и (VII) имеется полоса поглощения при  $3200\text{--}3600 \text{ см}^{-1}$ , соответствующая —ОН группе, полоса поглощения  $1590 \text{ см}^{-1}$ , что соответствует —C=C— связи, также полосы поглощения в области  $580 \text{ см}^{-1}$  и  $1220 \text{ см}^{-1}$ , что указывает на наличие C—Ge связи и —Ge(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> группы.

В спектре соединений (VIII), (IX) и (X) наблюдается интенсивное поглощение в области  $3400\text{--}3600 \text{ см}^{-1}$ , что указывает на наличие

—ОН группы, также интенсивное поглощение в областях 2930, 2860 см<sup>-1</sup>, что обусловлено колебанием СН<sub>2</sub> групп в циклогексильных радикалах, а также поглощение в области 1640 см<sup>-1</sup>, соответствующее —С=C—C=C— связи. Кроме того, в спектре соединений (VIII) и (IX) имеется полоса поглощения при 760 см<sup>-1</sup>, соответствующая Si—C связи, а в спектре соединения (X) — полосы поглощения при 580 см<sup>-1</sup> и 1200 см<sup>-1</sup> (связи Ge—C и Ge—C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>).

В спектре соединения (VI) наблюдаются полосы поглощения в области 3200—3600 см<sup>-1</sup>, 580 см<sup>-1</sup> и 1220 см<sup>-1</sup>, соответствующие —ОН, C—Ge и —Ge(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> группам. Кроме того, в отличие от спектра (V), дополнительно имеется полоса поглощения при 840 см<sup>-1</sup> (C—O—Ge). По нашему мнению, сначала идет гидрогермилирование, а затем — дегидроконденсация полученного продукта (V). Такое мнение подтверждается тем, что с увеличением продолжительности реакции гидрогермилирования повышается выход продукта дегидроконденсации (VI) и, соответственно, до минимума снижается выход аддукта (V). Реакцию можно выразить схемой:



С целью установления структуры и изучения реакционной способности синтезированных нами соединений мы провели этерификацию триметилхлорсиланом соединений (VII) и (X).

Из литературы [1] известно, что кремнийорганические винилацетиленовые гликоли с хлорсиланом образуют моно- и диэферы, а германийорганические — лишь моноэферы [2], притом, в более жестких условиях. В данном случае, как и ожидалось, получены моноэферы (XI) и (XII), что подтверждается ИК-спектрами. В спектре соединений (XI) и (XII) сохраняются полосы поглощения, соответствующие ОН и C—Ge связям в области 3200—3400 см<sup>-1</sup>, кроме того, дополнительно имеются полосы поглощения, характерные для Si—O—C и Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-связей при 1040 см<sup>-1</sup>, 1090 см<sup>-1</sup> и 1260 см<sup>-1</sup>.

Константы синтезированных соединений приведены в таблице 1.

Взаимодействие триэтилгермана с гликолем (I). Смесь 4,25 г ацетиленового гликоля (I), 4,1 г триэтилгермана и 0,2 мл катализатора Спейера нагревали на кипящей водяной бане в течение 2,5 ч, после чего перегоняли в вакууме. Выделены продукты (V) и (VI).

Гидрогермилирование гликоля (II). Смесь 4,8 г гликоля (II), 5 г триэтилгермана и 0,3 мл катализатора Спейера нагревали на кипящей водяной бане в течение 3-х ч. Выделен аддукт (VII).

Гидросилилирование гликоля (II). Смесь 4,8 г гликоля (II), 5 г триэтилгермана и 0,3 катализатора Спейера нагревали на кипящей водяной бане в течение 3-х ч. Выделен аддукт (VII).

Гидросилилирование гликоля (III). К 3 г гликоля (III) после расплавления добавляли 3 г трибутилсилана и 0,2 мл катализатора Спейера. Смесь нагревали на кипящей водяной бане в течение 7 ч.

Выделена густая жидкость (VIII).

Гидросилилирование гликоля (IV). Смесь 6 г гликоля (IV), 5 г трибутилсилана и 0,2 мл катализатора Спейера нагрева-

Константы полученных соединений

№№ соедине- ний	Выход, %	Температура кипения/P, мм	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	$MR_D$	Найдено, %			Формула	$MR_D$	Вычислено, %		
						C	H	Ge, Si			C	H	Ge, Si
V	26	168—170°/6	1,4799	1,1224	88,615	58,52 58,48	10,34 10,70	21,65 21,87	$C_{16}H_{34}GeO_2$	89,69	58,077	10,285	21,958
VI	16	189—192°/8	1,4772	1,1081	124,79	53,78 53,32	9,63 9,43	29,39 29,44	$C_{22}H_{48}Ge_2O_2$	128,23	53,75	9,75	29,56
VII	75	т. пл. 54—55°	—	—	—	60,90 60,53	9,62 9,27	20,51 20,64	$C_{18}H_{34}GeO_2$	—	60,77	6,67	20,35
VIII	18	171°/1	1,4902	0,9520	126,77	74,41 74,85	10,64 10,48	6,80 6,58	$C_{26}H_{46}SiO_2$	125,79	74,67	11,00	6,70
IX	20	192°/1	1,5070	0,9536	139,9	75,83 75,58	11,39 11,83	6,27 6,63	$C_{28}H_{50}SiO_2$	138,44	75,34	11,20	6,28
X	52	242—244°/1	1,5247	1,0567	138,42	67,40 67,75	10,44 10,51	15,35 15,63	$C_{28}H_{50}GeO_2$	140,42	67,14	10,62	15,42
XI	40	164°/1	1,5151	1,0767	119,49	58,90 58,64	9,89 9,56	22,70 22,96	$C_{21}H_{42}SiGeO_2$	120,05	59,1	9,85	23,56
XII	25	235°/1,5	1,5052	1,038	160,62	66,52 66,39	10,50 10,42	17,71 17,60	$C_{31}H_{58}SiGeO_2$	163,11	66,12	10,31	17,88



ლი сначала 2 ч на кипящей водяной бане, а затем 4 часа — при температуре 130°. Выделен продукт (IX).

Гидрогермилирование гликоля (IV). Смесь 6,15 г гликоля (IV), 6,15 г трибутилгермана и 0,2 мл катализатора нагревали 2 ч при температуре 130°. Перегонкой в вакууме выделена густая желтая жидкость (X).

Взаимодействие триметилхлорсилана с гликолями (VII) и (X). К смеси 2,5 г (VII) и 1,5 г пиридина по каплям добавляли 2 г хлорсилана, после чего нагревали на кипящей водяной бане в течение 2-х ч. Затем разлагали водой, экстрагировали эфиром, высушивали и перегоняли. Получен моноэфир (XI).

Аналогично из гликоля (X) получен соответствующий мономер (XII).

Тбилисский государственный университет

Поступило 03.02.1987

ა. ბუაჩიძე, თ. გუნცაძე

სილიციუმ- და გერმანიუმფენიციკალი ეთილენური და ვინილაცეტილენური გლიკოლების სინთეზი და ეთერიფიკაცია

რეზიუმე

აღწერილია აცეტილენის და დიაცეტილენის რიგის ზოგიერთი გლიკოლის ჰიდროსილილირებისა და ჰიდროგერმილირების რეაქციები. იდენტიფიცირებულია და შესწავლილია ეთილენური და ვინილაცეტილენური გლიკოლები, აგრეთვე მიერთება-დეჰიდროკონდენსაციის პროდუქტი.

ჩატარებულია სინთეზირებული ოქსინაერთების ეთერიფიკაცია ტრიმეთილქლორსილანით. მიღებულია შესაბამისი მონოეთერები.

M. A. BUACHIDZE, T. P. GUNTSADZE

SYNTHESIS AND ESTERIFICATION OF SILICON AND GERMANIUM CONTAINING ETHYLENIC AND VINYLACETYLENE GLYCOLS

Summary

The reactions of hydrosilization and hydrogermilation of some acetylene and diacetylene glycols are described. Ethylenic and vinylacetylene glycols and products of addition-dehydrocondensation are isolated and studied.

The esterification of synthesized oxy-compounds by trimethylchlorosilane is carried out and the corresponding monoesters are isolated.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Гвердцители И. М., Доксопуло Т. П. ДАН СССР, 1963, т. 150, № 5.
2. Гвердцители И. М., Буачидзе М. А., ДАН СССР, 1954, т. 159, № 1. (147—150); Сообщ. АН ГССР, 1965, XXXVII, 2.

УДК 543.544.45.547.262.4.261

З. Н. МОРЧИЛАДЗЕ, М. Б. ЧХАИДЗЕ, Л. О. КИКНАДЗЕ, Л. Г. ЗОТОВА

## УСОВЕРШЕНСТВОВАННЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА И АНАЛИЗ АЦЕТОНИТРИЛА, МЕЧЕННОГО СТАБИЛЬНЫМ ИЗОТОПОМ С-13

Ацетонитрил относится к числу наиболее широко применяемых исходных реагентов, используемых в различных реакциях синтеза органических соединений. Многие технологические процессы получения целого ряда сложных меченых соединений также основаны на применении ацетонитрила, меченного изотопами кислорода, азота, углерода, дейтерия. В связи с этим особое значение приобретает наличие простого и эффективного процесса синтеза ацетонитрила, обеспечивающего возможность введения нужного изотопа в состав того или иного соединения в зависимости от поставленной цели.

Многие классические методы синтеза в принципе легко реализуются и при работах с мечеными соединениями, однако, сравнительно высокая стоимость изотопных материалов ставит конкретные задачи по минимизации потерь разрабатываемых процессов.

В практике органической химии известны различные методические подходы к синтезу меченого ацетонитрила, основным недостатком которых является сравнительно низкий выход конечного продукта, а также необходимость проведения дополнительных операций по обезвоживанию в случае применения водных растворов реагирующих компонентов [1].

В литературных источниках описаны синтезы нитрилов в диметилсульфоксиде, в частности, для динитрилов и алифатических нитрилов, начиная с  $C_4$  и выше [2, 3]. В наших экспериментах в качестве среды реакции между йодистым метилом и цианистым калием также испытан диметилсульфоксид.

В процессе исследования особое внимание уделялось вопросу избежания потерь из-за большой летучести йодистого метила и ацетонитрила, а также отработке условий температурного режима.

С этой целью реакцию проводили в условиях дополнительного охлаждения (кроме обратного холодильника) охлаждающей смесью в пределах  $-20 \div -25^\circ$ . В этих условиях полностью исключалась возможность проскока паров как исходных, так и образующихся продуктов. На рис. 1 представлены результаты изучения зависимости выхода продуктов от температуры реакции.

Следует отметить, что реакция между  $CH_3I$  и  $KCN$  является сильно экзотермичной, и приведенные на рис. 1 значения температуры выражают не истинные температурные условия протекания реакции, а лишь начальные параметры процесса, которые в значительной степени могут быть повышены за счет собственных термических эффектов. Эксперименты показали резкую зависимость скорости реакции от начальной температуры, оптимальное значение которой составляет  $80^\circ$ . Дальнейшее повышение начальной температуры приводит к такому же резкому понижению эффективности процесса, что объясняется экзотермичностью реакции и нестабильностью диметилсульфоксида, подвергающегося разложению при  $150-160^\circ$ . Экспериментально

показано, что именно в таких условиях протекает реакция при начальном значении температуры выше  $80^{\circ}$ .

Исследованы также зависимости скорости реакции от взаимного количественного соотношения «реагирующие компоненты: реакционная среда». Данные приведены на рис. 2.

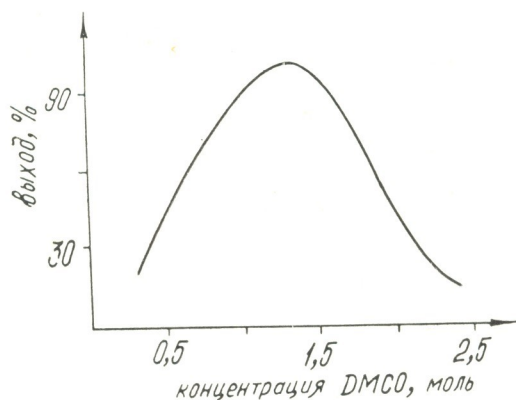


Рис. 1. Зависимость выхода продукта от концентрации ДМСО

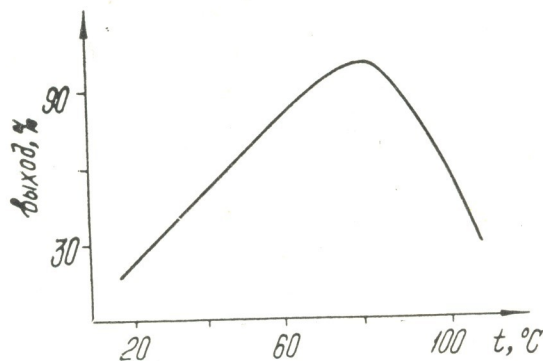


Рис. 2. Зависимость выхода продукта от температуры

Как видно из рис. 2, по мере увеличения количества диметилсульфоксида, используемого в качестве реакционной среды, увеличивается и выход продукта.

Одновременно следует отметить, что при достижении определенного количества диметилсульфоксида наблюдается понижение скорости реакции цианирования. По-видимому, при этих условиях из-за разбавленности реакционной системы, заметным становится протекание конкурентной реакции, а именно, реакции взаимодействия иодистого метила с диметилсульфоксидом. Последняя реакция установлена различными авторами, а проведенные нами эксперименты в условиях отсутствия КСН в реакционной среде также показали возможность взаимодействия иодистого метила с диметилсульфоксидом уже при  $30^{\circ}$ .

Следовательно, можно заключить, что при начальной концентрации доминирующей является реакция между иодистым метилом и цианистым калием из-за их высокой реакционной способности, которая при сильном разбавлении становится менее эффективной.



Таким образом, путем оптимизации условий проведения реакции удалось в значительной степени улучшить основные технологические параметры процесса, в частности, выход ацетонитрила составляет 95% по отношению к KCN и 98% — в пересчете на  $^{13}\text{C}\text{H}_3\text{I}$ ; производительность 1 г/ч.

Как видно из вышеизложенного, при синтезе ацетонитрила основными примесями могут быть вода и иодистый метил, поэтому анализ ацетонитрила, меченного стабильным изотопом углерод-13, проводился по методике, разработанной в Государственном институте прикладной химии [4]. Согласно методике, определение основного вещества и примесей проводится при  $120^\circ$  с использованием сорбента Полисорб-1 и при длине колонки 2 м.

Полученные результаты показали, что вода и йодистый метил при таком температурном режиме плохо разделяются, поэтому для более полного и четкого разделения нами была доработана методика количественного анализа. Хорошие результаты получены при снижении температуры до  $70^\circ$  и увеличении длины колонки до трех метров (рис. 3). Анализ был проведен на отечественном хроматографе «Цвет 4—67», при следующих оптимальных условиях: адсорбент —

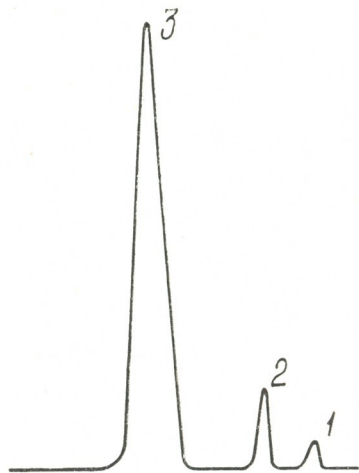


Рис. 3. Хроматограмма ацетонитрила и примесей:  
1—вода, 2—йодистый метил, 3—ацетонитрил

Полисорб-1; скорость газа-носителя (гелия), мл/мин — 60; температура колонки,  $^\circ\text{C}$ —70; температура испарителя,  $^\circ\text{C}$ —120; длина колонки, м—3; диаметр колонки, мм—3; ток моста катарометра, мА—190; время выхода воды, мин—5,45; время выхода йодистого метила, мин—15,55; время выхода ацетонитрила, мин—23,20. Относительное среднее квадратическое отклонение по основному компоненту 0,01%. Чувствительность прибора по каждому компоненту 0,001.

C-18 სტაბილური იზოტოპით ნიზანდვაული აცეტონიტრილის კინეტიკის  
გაუმჯობესებული მეთოდი და ანალიზი

რეზიუმე

აღწერილია აცეტონიტრილის მიღების მეთოდი ნახშირბადით ნიზანდ-  
ბული კალიუმის ციანიდისა და იოდთან მეთილისაგან.

დადგენილია, რომ აღნიშნული რეაქციისათვის ყველაზე პერსპექტიუ-  
ლია სარეაქციო არედ დიმეთილსულფოქსიდის გამოყენება.

შესწავლილია და განსაზღვრული რეაქციის ჩატარების ოპტიმალური  
პირობები.

ტემპერატურული რეჟიმის დადგენასთან ერთად შესწავლილია სარე-  
აქციო არესა და მორეაგირე კომპონენტების ურთიერთრადენობრივი თა-  
ნაფარდობა დიმეთილსულფოქსიდისა და იოდთან მეთილს შორის მოსალო-  
დნელი ურთიერთქმედების გათვალისწინებით.

აცეტონიტრილის მიღების რეაქციის პირობების ოპტიმიზაციის შედე-  
გად მიღებულია ძირითადი ტექნიკური პარამეტრების მაღალი მაჩვენებლები,  
კერძოდ, რეაქციის გამოსავალი არის 95—98%, ხოლო ძირითადი ნივთი-  
ერების შემცველობა 99,5%.

აცეტონიტრილის მიღების პროცესის კონტროლისათვის აპრობირებუ-  
ლია გაზურ-თხევადი ქრომატოგრაფიის მეთოდის სორბენტ პოლისორბ-1 გა-  
მოყენებით.

მეთოდის მგრძობიარობა თითოეული კომპონენტის მიმართ არის  
0,01%, ხოლო ფარდობითი კვადრატული ცდომილება ძირითადი ნივთიერე-  
ბის მიმართ 0,001%.

Z. N. MORCHILAZE, M. B. CHKHAIDZE, L. O. KIKNADZE, L. G. ZOTOVA

AN ADVANCED METHOD OF SYNTHESIS AND ANALYSIS OF  
ACETONITRIL LABELLED BY THE STABLE ISOTOPE C<sup>13</sup>

S u m m a r y

A method of producing acetonitril from potassium cyanide and methyl  
iodide in dimethyl sulphoxide labelled by C<sup>13</sup> has been studied. The effect  
of temperature regime and initial reagents proportion on the product yield  
is analysed. The experiment on complete extraction of the resulted aceto-  
nitril from the reaction mixture has been realized.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Геттерман Л., Виланд Г. Практические работы по органической химии. Госхимиздат, 1948, 179 с.
2. Срттер Л., Райхель Л. Практикум по органической химии. Гостехиздат. 1931, 76 с.
3. Либ Г., Шелигер В. Синтезы органических препаратов из малых количеств веществ. Госхимиздат, 1957, 59 с.
4. Сборник методик по определению химической и изотопной чистоты соединений со стабильными изотопами. Л., 1966, разд. IV, 264 с.



УДК 547.944/945

Э. З. ДЖАКЕЛИ, Е. И. МИХАЛЕВИЧ, В. А. ВАЧНАДЗЕ, П. А. ЯВИЧ

## ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ЭКСТРАКЦИИ АЛКАЛОИДОВ ИЗ КОРНЕЙ БАРВИНКА ТРАВЯНИСТОГО

Из корней барвинка травянистого (*Vinca perbacea* W. K.) выделено и идентифицировано более 20 алкалоидов, относящихся к хромоформным группам индола,  $\alpha$ -метилениндолина, индолина и оксиндола. Исследование химических и биологических свойств алкалоидов барвинка травянистого позволило выявить специфическую фармакологическую активность некоторых фракций и индивидуальных оснований [1, 2].

В связи с вероятностью создания препарата на основании суммы индольных алкалоидов, возникла необходимость исследования процесса экстракции алкалоидов из сырья. Этому вопросу посвящается настоящее сообщение.

Экстракцию проводили в аппарате с мешалкой, постоянную температуру экстракционной среды поддерживали термостатированием с точностью до  $\pm 2^\circ$ . Исследовалось влияние природы экстрагента, степени измельченности материала, температурного фактора, соотношения фаз, интенсивности перемешивания и числа сливов [3].

В качестве растворителя были опробованы малополярные экстрагенты — этиловый эфир, экстракционный бензин, хлороформ, дихлорэтан, а также водные растворы кислот. Оказалось, что водные экстрагенты наряду с целевой суммой алкалоидов извлекают значительные количества и других сопутствующих веществ, освобождение от которых требует дополнительных стадий очистки. Это является нежелательным, так как усложняет дальнейшую переработку, делает процесс многостадийным.

Сопоставление экстракционных свойств этилового эфира, хлороформа, экстракционного бензина и дихлорэтана показало, что по избирательности экстракции алкалоидов, необходимых для достижения нужного биологического эффекта, наиболее оптимальными являются этиловый эфир и хлороформ.

Однако, учитывая технологические требования, для проведения дальнейших исследований остановились на хлороформе.

В данном случае, наряду с высоким выходом продукта, на стадии экстракции сырья, в органическую фазу переходит сумма алкалоидов, содержащая весь комплекс компонентов, необходимых для создания нужного биологического эффекта.

Исследование кинетических закономерностей экстракции показало, что данный процесс следует отнести к медленнопротекающим. Состояние равновесия достигается не менее чем за 5 ч.

Предварительный ситовой анализ измельченного материала позволил выявить 4 основных фракции (табл. 1), содержание суммы алкалоидов в которых было практически одинаково.

При изучении влияния дисперсности частиц сырья на процесс экстракции выяснилось, что определенный эффект наблюдается при снижении размера частиц ниже — 2,0 мм (табл. 2).

Менее явный эффект наблюдается при изменении температуры экстракции в диапазоне 20—40°. Незначительное увеличение выхода при 40° (табл. 3) никак не может компенсировать неизбежные потери растворителя из-за его высокой летучести.

Таблица 1

Ситовой анализ сырья

№№ фракций	Размер частиц материала, мм	Процентное соотношение фракции к исходному количеству сырья
1	0,5—1	24,4
2	0,5—2,0	38,5
3	2,0—3,0	23,4
4	3,0—5,0	8,5

Таблица 2

Влияние дисперсности сырья на выход суммы алкалоидов

№№ фракции	Выход суммы алкалоидов (в процентах к содержанию в сырье)
1	51,8
2	40,00
3	37,24
4	37,24

Примечание: экстракция однократная; Т:Ж=1:8; t=20°C.

В связи с этим, более целесообразно проведение экстракции при температуре не выше 25°.

Таблица 3

Влияние температурного режима на выход суммы алкалоидов

Температура экстрагента	Выход суммы алкалоидов к содержанию в сырье, %
20	38,59
25	38,59
40	41,01

Примечание: экстракция однократная; Т:Ж=1:8; d<sub>3</sub>=1,5—2,0 мм

Значительное влияние на ход процесса оказывает величина соотношения Т/Ж.

При изучении влияния этого параметра в диапазоне Т/Ж=1/5—1/15 оказалось, что переход к верхнему значению параметра способствует повышению количества экстрагируемого продукта более чем в два раза.

Влияние соотношения фаз на выход суммы алкалоидов

Соотношение фаз Т:Ж	Выход суммы алкалоидов в процентах к содержанию в сырье
1:5	20,00
1:8	38,59
1:15	47,90

Примечание: экстракция однократная; t=20°C  
d<sub>3</sub>=1,5—2,0 мм

Столь резкий переход обусловлен тем, что при соотношении менее  $T/J=1/8$  образуется густая, плохоперемешиваемая масса, диффузия алкалоидов в которой, видимо, затруднена.

По нашим данным, при переходе от настаивания сырья к перемешиванию с интенсивностью 60 об/мин, наблюдаются как улучшенные кинетических характеристик, так и некоторое повышение выхода продукта.

На основании полученных данных процесс следует относить к медленнопротекающим; при нормальном гидродинамическом режиме доминирующим фактором следует считать скорость диффузии молекул.

В оптимальных условиях за одну экстракцию удается извлечь не более 50% суммы алкалоидов от содержания их в сырье.

При увеличении числа экстракций происходит сдвиг равновесия (табл. 5).

Таблица 5

Влияние числа сливов на выход суммы алкалоидов	
Число экстракций	Выход суммы алкалоидов (% к содержанию в сырье)
1	47,90
2	62,50
3	73,15
4	87,78
5	99,75

При 5-ти сливах практически вся сумма алкалоидов переходит в органический экстрагент, так как первые 2 слива, сравнительно концентрированные, идут на дальнейшую переработку, остальные сливы используются для экстракции свежих порций сырья.

Для создания модели процесса при 4-х входных параметрах общее уравнение задавалось в виде:

$$\widehat{y} = \lambda f_1(x_1) f_2(x_2) \dots f_n(x_n) = \lambda \prod_{i=1}^n f_i(x_i)$$

$$\lambda = \text{const}$$

Расчет коэффициентов регрессии был проведен по методу Брандтона [4]. Программа составлена на алгоритмическом языке PL/1. Реализация ее осуществлена на ЭВМ М 4030.

Получено уравнение:

$$\widehat{y} = 49,597 (0,4325 - 0,3309x_1) \cdot (1,1201 + 0,649x_2) \cdot (0,7319 - 0,0123x_3) \cdot (0,129 - 6,974x_4),$$

где  $x_1$  — число сливов;  $x_2$  — размер частиц экстрагируемого материала, мм;  $x_3$  — температура процесса,  $^{\circ}\text{C}$ ;  $x_4$  — соотношение фаз  $T/J$ .

Уравнение с удовлетворительной точностью описывает процесс экстракции и может быть использовано для соответствующих расчетов.

მცენარე გველის სუროს ფესვებიდან ალკალოიდების ექსტრაქციის პროცესის  
შესწავლა

რეზიუმე

შესწავლილია მცენარე გველის სუროს ფესვებიდან ალკალოიდების ექსტრაქციის პროცესი.

დადგენილია სხვადასხვა ფაქტორების გავლენა მიღებულ ალკალოიდების ჯამის რაოდენობაზე.

განსაზღვრულია ექსტრაქციის პროცესის ოპტიმალური პარამეტრები.

გამოყვანილია რეგრესიის განტოლება, რომელიც საშუალებას იძლევა განისაზღვროს პროდუქტის გამოსავალი ექსტრაქციის პროცესის ცალკეული პარამეტრის ცვლილების პირობებში.

E. Z. JAKELI, E. I. MIKHALEVICH, V. A. VACHNADZE, P. A. YAVICH

THE STUDY OF THE PROCESS OF ALKALOIDS EXTRACTION FROM  
THE ROOTS OF HERBACEOUS PERIWINKLE

Summary

The process of extraction of the alkaloids sum from the roots of herbaceous periwinkle (*Vinca herbacea*) has been studied.

The effect of a number of factors on the yield of the end product is established. Optimal parameters of the process are determined.

The regression equation allowing to calculate the product yield in the case of individual parameters variation is introduced.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Джакели Э. З., Вацнадзе В. Ю., Муджири М. М., Муджири К. С. Материалы I съезда фармацевтов Грузии, Тбилиси, 1978, с. 15.
2. Вацнадзе В. Ю., Муджири М. М., Джакели Э. З., Чхиквадзе Г. В., Муджири К. С. Хим. фарм. журнал, 1984, № 1, с. 67.
3. Касаткин Н. М. Процессы и аппараты химической технологии. М.: Наука, 1976, 475 с.
4. Бондарь А. Г. Математическое моделирование в химической технологии. Киев: Вицне, 1973, 273 с.

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 536.63+549.76/546.65

Г. Г. ГВЕЛЕСИАНИ, И. Б. БАРАТАШВИЛИ, И. С. ОМИАДЗЕ А. А. НАДИРАДЗЕ

### ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ И ТЕПЛОЕМКОСТЬ

$\text{Nd}_2\text{WO}_6$ ,  $\text{Eu}_2\text{WO}_6$ ,  $\text{Er}_2\text{WO}_6$  и  $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$

Предлагаемая работа является продолжением цикла исследований по изучению термодинамических свойств вольфраматов редкоземельных элементов [1]. В ней изложены результаты экспериментального определения высокотемпературной энтальпии и теплоемкости метавольфраматов неодима, европия, эрбия и нормального вольфрамата европия.

Исследуемые соединения синтезированы керамическим методом [1], путем длительного прокалывания при повышенных температурах (1000—1400К) таблеток, спрессованных из стехиометрических смесей порошков соответствующего оксида редкоземельного элемента и вольфрамового ангидрида. На основании химических анализов и рентгенографических измерений [2—4] подтверждено получение индивидуальных веществ.

Энтальпию  $\text{Nd}_2\text{WO}_6$ ,  $\text{Eu}_2\text{WO}_6$ ,  $\text{Er}_2\text{WO}_6$  и  $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$  измеряли методом смешения в массивном калориметре с изотермической оболочкой ( $298,15 \pm 0,01$  К); описание калориметрической установки, методика ее градуирования и последовательность проведения опытов изложены в [1].

При опытах масса образцов исследуемых вольфраматов составляла:  $\text{Nd}_2\text{WO}_6$ —12,2738 г,  $\text{Eu}_2\text{WO}_6$ —11,4355 г,  $\text{Er}_2\text{WO}_6$ —14,3829 г и  $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$ —11,9801 г.

Предварительными опытами было установлено фазовое превращение  $\text{Nd}_2\text{WO}_6$  и  $\text{Eu}_2\text{WO}_6$  соответственно в интервале температур 800—900 К и 900—1000 К. Поэтому для них в указанной области опыты проводили с шагом 20—30°.

Результаты экспериментального измерения энтальпии  $H_T - H_{298,15}$   $\text{Nd}_2\text{WO}_6$ ,  $\text{Eu}_2\text{WO}_6$ ,  $\text{Er}_2\text{WO}_6$  и  $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$  приведены в табл. 1, в которой даны также численные значения их средней теплоемкости ( $\bar{C}_p$ ), рассчитанные из соотношения

$$\bar{C}_p = \frac{H_T - H_{298,15}}{T - 298,15} \quad (1)$$

Экспериментальные значения энтальпий и средних теплоемкостей метавольфраматов неодима, европия, эрбия и нормального вольфрамата европия

T, K	$H_T - H_{298,15}$ кал/моль	$\bar{C}_p$ кал/моль·K	T, K	$H_T - H_{298,15}$ кал/моль	$\bar{C}_p$ кал/моль K
<b>Nd<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> (M=568,3264)</b>					
382,0	3820	45,50	883,0	33000	56,42
467,0	7990	47,30	913,9	34090	55,35
576,5	13730	49,32	974,5	36260	53,61
664,1	18540	50,65	1067,8	42000	54,56
765,6	24520	52,44	1161,3	47140	54,61
795,7	26120	52,50	1277,1	53960	55,11
837,5	29400	54,50	1358,9	58830	55,46
852,5	30530	55,07	1499,4	66740	55,56
855,5	31270	56,09			
<b>Eu<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> (M=583,7664)</b>					
386,2	4370	49,62	957,2	37660	57,13
465,7	8540	50,94	1000,6	39960	55,88
567,7	14140	52,44	1088,1	45390	57,46
670,5	20020	53,75	1168,6	50710	58,25
780,8	26470	54,83	1265,8	55360	57,20
823,6	29310	55,78	1395,9	63730	58,05
885,9	32890	55,95	1498,6	68020	56,56
925,4	35530	56,63			
<b>Eu<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (M=1047,4600)</b>					
379,8	7170	87,73	871,4	57060	99,53
469,5	15300	89,29	982,0	68740	100,52
589,3	26850	92,19	1069,6	76580	99,97
673,7	36000	95,81	1168,6	88300	101,44
782,8	47080	97,13			
<b>Er<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> (M=614,3664)</b>					
383,6	3870	45,22	982,9	35510	51,87
475,6	8310	46,80	1072,3	40480	52,26
571,1	13250	48,54	1171,3	45670	52,30
674,8	18530	49,20	1270,2	51200	52,67
771,8	23930	50,51	1372,5	57340	53,36
874,4	29390	51,00	1503,5	63770	52,90

Температуру превращения Nd<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> и Eu<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> определяли из зависимости  $H_T - H_{298,15}$  от T (рис. 1а,б), за которую принимали точку перегиба кривой энтальпии [5].

По данным рис. 1 переход Nd<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>(α) ⇌ Nd<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>(β) осуществляется при 848±5 K, а Eu<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>(α) ⇌ Eu<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>(β) — 936±5 K. Ход кривой средней теплоемкости Nd<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> (рис. 2а) показывает, что условный тепловой эффект наблюдаемого перехода при T = T<sub>пр</sub> приблизительно равен нулю. Для Eu<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> эту величину можно оценить как ~450 кал/моль (рис. 2б).

На основании равновесности  $\bar{C}_p$  (1), методом наименьших квадратов обрабатывались данные по средним теплоемкостям; в результате найдены коэффициенты в интерполяционных уравнениях Майера — Келли [6,7]:

$$H_T - H_{298,15} = aT + bT^2 + cT^{-1} + d \quad (2)$$

$$C_p = a + 2bT - cT^{-2} \quad (3)$$

$$\bar{C}_p = a' + bT + c'T^{-1}, \quad (4)$$

где  $a' = a + 298,15 \cdot b$ , а  $c' = -c/298,15$ .

Их значения приводятся в табл. 2.



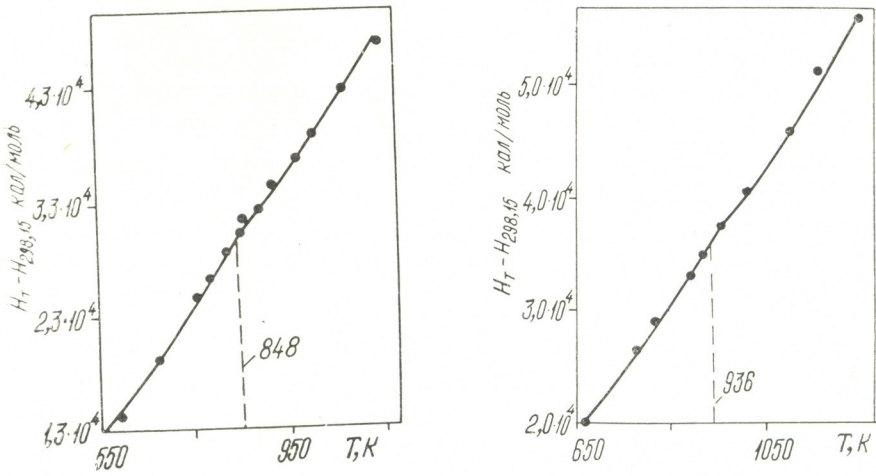


Рис. 1. Зависимость энтальпии  $Nd_2WO_6$  (а) и  $Eu_2WO_6$  (б) от температуры в области термического превращения

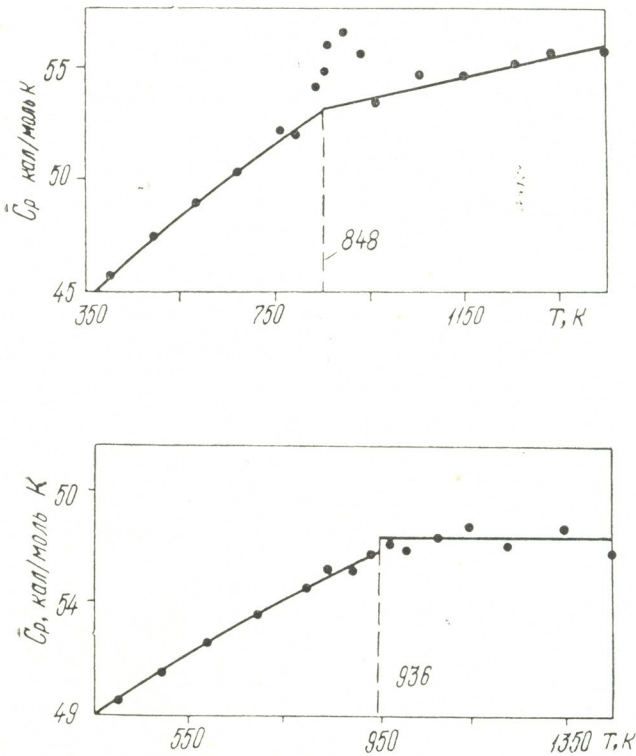


Рис. 2. Зависимость средней теплоемкости  $Nd_2WO_6$  (а) и  $Eu_2WO_6$  (б) от температуры

Значения коэффициентов  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  уравнений (2) — (4) для метавольфраматов неодима, европия, эрбия и нормального вольфрамата европия

Соединения	$a$	$b \cdot 10^{-3}$	$c \cdot 10^{-5}$	$-d$	Интервал температур, К
$Nd_2WO_6$ ( $\alpha$ )	42,47	11,40	5,40	15490	298,15—848,0
$Nd_2WO_6$ ( $\beta$ )	49,45	3,53	—	15060	848,0—1499,4
$Eu_2WO_6$ ( $\alpha$ )	47,52	8,72	4,47	16440	298,15—936,0
$Eu_2WO_6$ ( $\beta$ )	57,38	—	—	17110	936,0—1498,6
$Eu_2(WO_4)_3$	97,07	6,51	16,52	35060	298,15—1168,6
$Er_2WO_6$	54,86	0,60	11,75	20350	298,15—1503,5

На основании этих данных в интервале 298,15—1500 К для метавольфраматов неодима, европия и эрбия и 298,15—1200 К — нормального вольфрамата европия с шагом 100° рассчитаны сглаженные значения  $H_T - H_{298,15}$ ,  $\bar{C}_p$  и  $C_p$ , которые приведены в табл. 3. В ней же даны величины доверительного интервала этих функций, рассчитанные по схеме [1].

Таблица 3

Сглаженные значения энтальпий, средней и истинной теплоемкостей метавольфраматов неодима, европия и эрбия и нормального вольфрамата европия

T, К	$\bar{C}_p$	$S(\bar{C}_p)$	$H_T - H_{298,15}$	$S(H)$	$C_p$	$S(C_p)$
	кал/моль · К		кал/моль		кал/моль · К	
$Nd_2WO_6$ ( $\alpha$ ) $t_{0,05} (K=3)=3,1825$ ; *) $S_0=0,16$ кал/моль · К						
298,15	43,20	1,42	0	0	43,20	1,42
400	45,91	0,40	4680	40	48,22	0,57
500	47,95	0,34	9680	70	51,71	0,64
600	49,69	0,33	15000	100	54,65	0,45
700	51,26	0,25	20600	100	57,33	1,13
800	52,73	0,38	26460	190	59,87	2,18
848	53,40	0,55	24360	300	61,05	3,63
$Nd_2WO_6$ ( $\beta$ ) $t_{0,05} (K=4)=2,7764$ ; *) $S_0=0,27$ кал/моль · К						
848	53,49	0,71	29420	390	55,43	0,42
900	53,68	0,63	32310	380	55,80	0,56
1000	54,03	0,48	37920	340	56,51	0,87
1100	54,38	0,37	43610	290	57,22	1,19
1200	54,74	0,30	49370	270	57,92	1,53
1300	55,09	0,33	55190	330	58,63	1,86
1400	55,44	0,43	61090	470	59,33	2,20
1500	55,80	0,56	67060	670	60,04	2,53
$Eu_2WO_6$ ( $\alpha$ ) $t_{0,05} (K=5)=2,5706$ ; *) $S_0=0,18$ кал/моль · К						
298,15	47,69	1,13	0	0	47,69	1,13
400	49,86	0,39	5080	40	51,70	0,40
500	51,48	0,29	10390	60	54,45	0,55
600	52,85	0,30	15950	90	56,74	0,38
700	54,08	0,26	21730	100	58,80	0,44
800	55,22	0,22	27710	110	60,77	0,93
900	56,30	0,29	33890	180	62,66	1,54
936	56,68	0,76	36150	490	63,33	1,81

$\text{Eu}_2\text{WO}_6(\beta)$		$t_{0,05} (K=6)=2,4469; *) S_0 = 0,59$ კალ/მოლ·K				
936	57,38	1,44	36600	920	57,38	1,44
1000	57,38	1,44	40270	1010	57,38	1,44
1100	57,38	1,44	46010	1150	57,38	1,44
1200	57,38	1,44	51750	1300	57,38	1,44
1300	57,38	1,44	57490	1440	57,38	1,44
1400	57,38	1,44	63220	1590	57,38	1,44
1500	57,38	1,44	68960	1730	57,38	1,44

$\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$		$t_{0,05} (K=6)=2,4469 *) S_0=1,03$ კალ/მოლ·K				
298,15	82,37	4,65	0	0	82,37	4,65
400	87,76	1,92	8940	200	91,95	1,49
500	91,19	1,25	18410	250	96,97	2,24
600	93,68	1,30	28280	390	100,29	2,03
700	95,65	1,29	38440	520	102,81	1,60
800	97,29	1,15	48830	580	104,90	1,98
900	98,71	1,04	59410	630	106,75	3,25
1000	99,98	1,11	70170	780	108,44	4,88
1100	101,13	1,47	81100	1180	110,03	6,67
1200	102,21	2,04	92170	1330	111,55	8,56

$\text{Er}_2\text{WO}_6$		$t_{0,05} (K=9)=2,2622; *) S_0=0,29$ კალ/მოლ·K				
298,15	42,00	1,05	5	0	42,00	1,05
400	45,43	0,50	4630	50	48,00	0,31
500	47,46	0,31	9580	60	50,76	0,43
600	48,83	0,28	14740	90	52,32	0,46
700	49,83	0,28	20020	110	53,30	0,39
800	50,60	0,27	25390	140	53,98	0,30
900	51,20	0,25	30820	150	54,49	0,30
1000	51,70	0,21	36280	150	54,89	0,44
1100	52,12	0,19	41790	150	55,21	0,65
1200	52,48	0,19	47320	170	55,48	0,89
1300	52,79	0,23	52890	230	55,72	1,15
1400	53,07	0,30	58470	330	55,94	1,41
1500	53,31	0,39	64070	470	56,14	1,68

Институт металлургии им. 50-летия СССР  
АН ГССР

Поступило 29.01.1986

ბ. გველესიანი, ი. ბარათაშვილი, ი. ოშიაძე, ა. ნადირაძე

$\text{Nd}_2\text{WO}_6$ ,  $\text{Eu}_2\text{WO}_6$ ,  $\text{Er}_2\text{WO}_6$  და  $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$   
მაღალტემპერატურული ენთალპია და სითბოტევადობა

რეზიუმე

იზოთერმული გარსაცმის მქონე მასიურ კალორიმეტრში 298,15 — 1500K ინტერვალში შერევის მეთოდით გაზომილია  $\text{Nd}_2\text{WO}_6$ ,  $\text{Eu}_2\text{WO}_6$ ,  $\text{Er}_2\text{WO}_6$  ენთალპიები ( $H_T - H_{298,15}$ ), საშუალო ( $\bar{C}_p$ ) და კემპარიტი ( $C_p$ ) სითბოტევადობები, ხოლო  $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$  - თვის კი 298,15 — 1200 K ინტერვალში. ამ ფუნქციებისათვის მიღებულია მათი ტემპერატურისაგან დამოკიდებულების ინტერპოლაციური განტოლებები. დადგენილია, რომ  $\text{Nd}_2\text{WO}_6$  განიცდის ფაზურ გარდაქმნას  $848 \pm 5$  K, ხოლო  $\text{Eu}_2\text{WO}_6$  — კი  $936 \pm 5$  K ტემპერატურებზე.

\*)  $S_0$  — среднеквадратичное отклонение отдельного измерения средней теплоемкости.

HIGH-TEMPERATURE ENTHALPY AND HEAT CAPACITY OF  
 $\text{Nd}_2\text{WO}_6$ ,  $\text{Eu}_2\text{WO}_6$ ,  $\text{Er}_2\text{WO}_6$  AND  $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$ 

## Summary

High-temperature enthalpy ( $H_T - H_{298.15}$ ), average ( $\bar{C}_p$ ) and true ( $C_p$ ) heat capacity of  $\text{Nd}_2\text{WO}_6$ ,  $\text{Eu}_2\text{WO}_6$ ,  $\text{Er}_2\text{WO}_6$  and  $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$  have been determined in a massive isothermal calorimeter by mixing method in the temperature range 298.15—1500 K,  $\text{Nd}_2\text{WO}_6$  and  $\text{Eu}_2\text{WO}_6$  were found to undergo phase transition at  $848 \pm 5$  K and  $936 \mp 5$  K, respectively. The effective enthalpy of the phase transition  $\text{Nd}_2\text{WO}_6 \alpha \rightleftharpoons \beta$  is approximately equal to 0, while that of  $\text{Eu}_2\text{WO}_6 \alpha \rightleftharpoons \beta$  is 450 cal/mole. Interpolation equations of temperature dependence of the named functions have been derived for the studied compositions.

## ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Гвелесиани Г. Г., Цагарейшвили Д. Ш., Надирадзе А. А. Термодинамика кислородных соединений редкоземельных металлов при высоких температурах. Тбилиси: Мецниереба, 1983, 240 с.
2. Templeton D. H., Zalkin A. Acta Cryst., 1963, 16, 762.
3. Трунов В. К., Тюшевская Г. И., Афонский И. С. Ж. неорган. химии, 1968, 13, № 4, 936.
4. Покровский А. И., Рыбаков В. К., Трунов В. К. Ж. неорган. химии, 1969, 14, № 9, 2344.
5. Акопян А. А. Химическая термодинамика. М., 1963, 260 с.
6. Maier G., Kelley K. K., Amer. Chem. Soc., 1932, 52, 3243.
7. Kelley K. K., U.S. Bur. Mines., Bull, 1960, 584.



УДК 541.11

Д. Ш. ЦАГАРЕИШВИЛИ, Г. В. ЦАГАРЕИШВИЛИ,  
 Д. Ш. ДЖОБАВА, И. А. БАЙРАМАШВИЛИ

### ЭНТАЛЬПИЯ И ТЕПЛОЕМКОСТЬ $\alpha$ -РОМБООДРИЧЕСКОГО БОРА В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР ОТ 298,15 ДО 714,5 К

В настоящее время в литературе отсутствуют экспериментальные данные по высокотемпературным энтальпиям и теплоемкостям  $\alpha$ -ромбодрического бора. В данной работе задались целью в определенной степени восполнить этот пробел.

Экспериментальное определение значений высокотемпературных энтальпий  $\alpha$ -бора методом смешения проводили в массивном калориметре с изотермической оболочкой ( $298,1 \pm 0,01$  К). Конструкция калориметра, методика проведения опытов и способ его градуировки по эталонному веществу — высокочистому плавленному корунду, подробно описаны в [1].

В опытах использовали образцы  $\alpha$ -бора, в котором содержание основного вещества превышало 99,9%. Из порошкообразного  $\alpha$ -бора изготовляли цилиндрический брикет длиной ~18 мм и диаметром ~10 мм. Брикет снаружи был покрыт тонким слоем  $\alpha$ - $Al_2O_3$ , перемешанного с незначительным количеством силикатного клея с целью предохранения образца  $\alpha$ -бора от взаимодействия с воздухом при опытах. Изготовленный таким путем и высушенный далее при  $100^\circ$  образец помещали в платиновую ампулу, которая не герметизировалась. Навеска образца  $\alpha$ -бора при опытах равнялась 2,0640 г, а масса обмазки составляла 0,4900 г.

Опыты проводили с шагом ~ $50^\circ$ , а при достижении 714,5 К измерения были прекращены, так как выше этой температуры наблюдалось нарушение герметизации образца и значительное возрастание его массы, вызванное взаимодействием  $\alpha$ -бора с воздухом. Из общей энтальпии ампулы с образцом вычитались энтальпии обмазки и ранее определенная эффективная энтальпия пустой ампулы [1].

В табл. 1 приведены при различных температурах Т значения энтальпии ( $H_T - H_{298,15}$ )  $\alpha$ -бора, а также даны величины его средних теплоемкостей  $\bar{C}_p$ , вычисленные из соотношения (1) (при этом принято 1 кал = 4,184 Дж).

$$C_p = (H_T - H_{298,15}) / (T - 298,15) \quad (1)$$

Таблица 1

Экспериментальные значения энтальпии и средней теплоемкости  $\alpha$ -бора в интервале 383 — 714,5 К

Т, К	$H_T - H_{298,15}$ , кал/моль	$\bar{C}_p$ , кал/моль·К	$\Delta$ , %
383	279,2	3,29	-1,3
413,1	405,8	3,53	+0,3
463,1	638,4	3,97	+1,9
509,3	853,0	4,04	+0,4
579,2	1205,7	4,29	-0,8
617,1	1438,5	4,51	+0,8
673,7	1731,3	4,61	-1,5
714,5	2006,8	4,82	0

Обработка экспериментальных данных  $\bar{C}_p(T)$  выполнена с использованием стандартной процедуры метода наименьших квадратов, так как вычисленные из (1) значения  $\bar{C}_p$  являются равноточными в широком интервале температур [1]. В качестве аппроксимирующего уравнения  $\bar{C}_p = f(T)$  использован полином Майера-Келли [2]. В число исходных (т. е. подлежащих обработке) данных была включена истинная стандартная (т. е. при  $T=298,15\text{ К}$ ) теплоемкость  $\alpha$ -бора, равная 2,66 кал/моль. К, согласно измерениям, проведенным в работе [3] на низкотемпературном калориметре. При этом следует отметить, что в [3] данные  $C_p(T)$  приведены для 0,9178 моля  $\alpha$ -бора.

Относительное отклонение ( $\Delta$ ) точек от сглаженной кривой  $\bar{C}_p = f(T)$  колеблется в пределах  $\pm 1,9\%$  (см. табл. 1).

Полученные уравнения  $H_T - H_{298,15} = f_1(T)$  и  $\bar{C}_p = f_2(T)$  для  $\alpha$ -бора имеют вид:

$$H_T - H_{298,15} = 3,69 T + 2,04 \cdot 10^{-3} T^2 + 2,0 \cdot 10^5 T^{-1} - 1952 \text{ кал/моль} \quad (2)$$

$$\bar{C}_p = 4,30 + 2,04 \cdot 10^{-3} T - 0,67 \cdot 10^3 T^{-1} \text{ кал/моль. К} \quad (3)$$

С использованием соотношения

$$C_p = \bar{C}_p + (T - 298,15) (d\bar{C}_p/dT) \quad (4)$$

получено уравнение, выражающее температурную зависимость истинной теплоемкости ( $C_p$ )  $\alpha$ -бора от температуры:

$$C_p = 3,69 + 4,08 \cdot 10^{-3} T - 2,0 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ кал/моль. К} \quad (5)$$

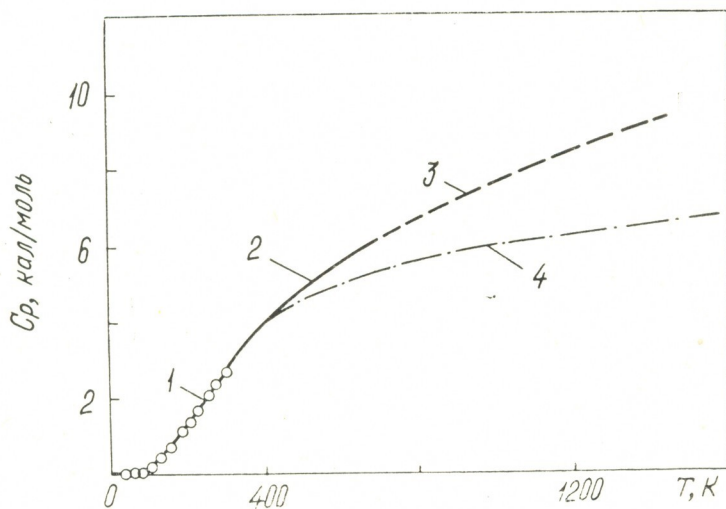


Рис. 1. Зависимость истинной теплоемкости  $\alpha$ -и  $\beta$ -ромбэдрического бора от температуры. 1 — данные по  $C_p$   $\alpha$ -бора из [3]; 2 — данные по  $C_p$   $\alpha$ -бора настоящей работы. 3 — экстраполированные значения  $C_p$   $\alpha$ -бора по уравнению (5); 4 — данные по  $C_p$   $\beta$ -бора из [4].

Вычисленные из уравнений (2), (3) и (5) сглаженные значения величин энтальпии, средних и истинных теплоемкостей  $\alpha$ -бора в интервале температур 298,15—750 К с шагом 50 К приведены в табл. 2.

Сглаженные значения величин энтальпии, средних и истинных теплоемкостей  $\alpha$ -бора в интервале температур 298,15 — 750 К

T, К	$H_T - H_{298,15}$ , кал/моль	$\bar{C}_p$ , кал/моль·К	$C_p$ , кал/моль·К
298,15	0	2,66	2,66
350	161	3,10	3,49
400	350	3,44	4,07
450	566	3,73	4,54
500	803	3,98	4,93
550	1058	4,20	5,27
600	1330	4,41	5,58
650	1616	4,60	5,87
700	1916	4,77	6,14
750	2230	4,94	6,39

На рис. 1 представлены высокотемпературная ( $T > 298$  К) кривая 2  $C_p = f(T)$   $\alpha$ -бора, построенная с использованием данных табл. 2 и его низкотемпературная ( $T < 298$  К) кривая 1  $C_p(T)$ , полученная в работе [3]. На этом же рисунке изображена также зависимость  $C_p$   $\beta$ -бора от температуры согласно данных [4]. Выше 700 К кривая 2 (пунктир) построена на основании уравнения (5).

Из рис. 1 видно, что высокотемпературная кривая  $C_p = f(T)$   $\alpha$ -бора удовлетворительно стыкуется с низкотемпературной кривой 1, а выше 350 К  $C_p$  ( $\alpha$ -бора)  $>$   $C_p$  ( $\beta$ -бора) и  $dC_p/dT$  ( $\alpha$ -бора)  $>$   $dC_p/dT$  ( $\beta$ -бора).

Вышеуказанные неравенства также указывают на неустойчивость структуры  $\alpha$ -модификации бора по сравнению со структурой его

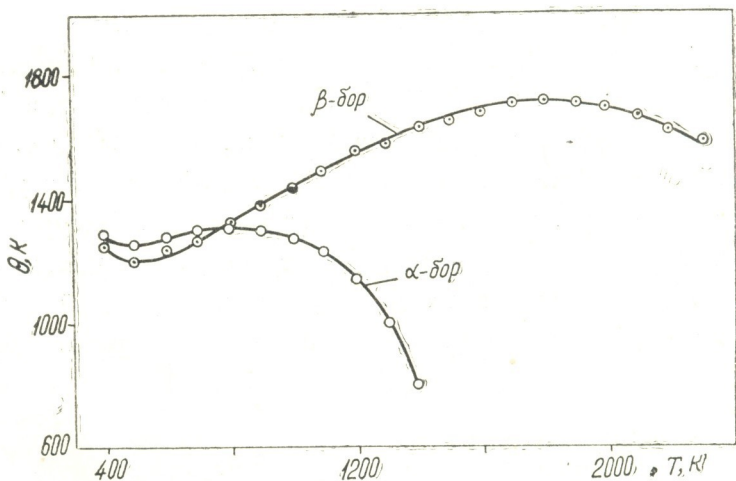


Рис. 2. Зависимость характеристической температуры Дебая  $\alpha$ - и  $\beta$ -ромбэдрического бора от температуры

$\beta$ -модификации, вследствие чего вблизи 1400 К происходит переход  $\alpha$ -бора в  $\beta$ -модификацию [5].

Таким образом, экспериментальные данные по высокотемпературной теплоемкости  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций бора хорошо описывают относительную устойчивость их структур при высоких температурах.

Представляет интерес найти на основании данных  $C_p(T)$  величин характеристических температур Дебая —  $\Theta$  для обеих модификаций бора при высоких температурах и сопоставить их значения.

Для построения функции  $\Theta=f(T)$  необходимо располагать данными  $C_v(T)$ , где  $C_v$  — изохорная теплоемкость кристалла. Однако расчет величин  $C_v(T)$  с помощью данных  $C_p(T)$  по точному термодинамическому уравнению [6] для  $\alpha$ -бора наталкивается на существенные затруднения, так как сведения по его упругим свойствам в литературе отсутствуют, а для  $\beta$ -бора аналогичные данные весьма ограничены. Поэтому для исследования функции  $\Theta=f(T)$  обеих модификаций бора использованы введенные в работе [6] понятия о приведенной изобарной и изохорной теплоемкостях кристалла, определяемые из соотношений:

$$\tilde{C}_p = C_p / [1 + (\partial \ln C_p / \partial \ln T)_p] \quad (6)$$

$$\tilde{C}_v = C_v / [1 - (\partial \ln C_v / \partial \ln T)_v] \quad (7)$$

В [6] показано, что в широком интервале температур, в частности, от 0 К вплоть до температуры плавления справедливо равенство

$$\tilde{C}_p = \tilde{C}_v \quad (8)$$

Функция  $\tilde{C} = f(\Theta/T)$  в приближении Дебая протабулирована в [6]. Используя далее равенство (8), уравнения  $C_p = f(T)$  и данные по функции  $\tilde{C}_v = f(\Theta/T)$  из [6], нами были рассчитаны величины  $\tilde{C}_p$  для обеих модификаций бора, а по величине  $\tilde{C}_p$  определены значения их характеристических температур Дебая при высоких температурах ( $T \geq 400$  К). Результаты расчетов приведены в табл. 3 и 4. На рис. 2 изображены кривые  $\Theta = f(T)$  для  $\alpha$ - и  $\beta$ -бора, построенные на основании данных табл. 3 и 4. Как видно из рис. 2, кривая  $\Theta = f(T)$   $\alpha$ -бора при  $T > 800$  К является убывающей функцией температуры; при этом с приближением температуры фазового перехода  $\alpha \rightarrow \beta$  ( $\sim 1400$  К)  $\Theta$   $\alpha$ -бора начинает быстро уменьшаться. Кривая  $\Theta = f(T)$   $\beta$ -бора в основном является возрастающей функцией температуры и лишь с приближением  $T$  плавления начинает сильно уменьшаться.

Таблица 3

Результаты расчетов величины  $\tilde{C}_p$  и  $\Theta$  для  $\alpha$ -бора в интервале 400—1400 К

T, К	$\tilde{C}_p$ , кал/моль. К	$\Theta$ , К	T, К	$\tilde{C}_p$ , кал/моль. К	$\Theta$ , К
400	2,02	1288	1000	4,76	1271
500	2,84	1260	1100	5,00	1229
600	3,41	1273	1200	5,24	1138
700	3,84	1291	1300	5,47	998
800	4,19	1302	1400	5,68	799
900	4,49	1296			





Результаты расчетов величин  $\tilde{C}_p$  и  $\Theta$  для  $\beta$ -бора в интервале 400—2300 К

T, К	$\tilde{C}_p$ , кал/моль.К	$\Theta$ , К	T, К	$\tilde{C}_p$ , кал/моль.К	$\Theta$ , К
400	2,12	1250	1400	4,93	1629
500	2,95	1220	1500	5,02	1658
600	3,49	1240	1600	5,09	1685
700	3,88	1276	1700	5,16	1711
800	4,15	1322	1800	5,23	1721
900	4,35	1375	1900	5,31	1702
1000	4,50	1438	2000	5,36	1707
1100	4,63	1488	2100	5,43	1685
1200	4,72	1558	2200	5,50	1622
1300	4,85	1583	2300	5,56	1581

Значительные изменения  $\Theta$  с температурой, наблюдаемые для обеих модификаций бора, указывают на то, что ангармонические вклады в термодинамические функции  $\alpha$ - и  $\beta$ -бора составляют значительную величину при высоких температурах.

Институт металлургии  
им. 50-летия СССР АН ГССР

Поступило 29.01.1986

დ. ტაგარეიშვილი, გ. ტაგარეიშვილი, ჯ. ჯობავა, ი. ბაირამაშვილი

$\alpha$ -რომბოედრული ბორის ენთალპია და სითბოტევადობა 298,15—714,5K ტემპერატურულ ინტერვალში

რეზიუმე

მასიურ კალორიმეტრში შერევის მეთოდით გამოკვლეულია  $\alpha$ -რომბოედრული ბორის ენთალპია და სითბოტევადობა 298,15÷714,5K ტემპერატურულ ინტერვალში.

შედგენილია ინტერპოლაციური განტოლებები, რომლებიც გამოსახავენ  $\alpha$ -ბორის ენთალპიის საშუალო და ჭეშმარიტი სითბოტევადობების დამოკიდებულებას ტემპერატურისაგან.

მიღებული ექსპერიმენტული მონაცემების საფუძველზე შესწავლილია  $\alpha$ -ბორის დებაის მახასიათებელი ტემპერატურის დამოკიდებულება ტემპერატურისაგან.

D. Sh. TSAGAREISHVILI, G. V. TSAGAREISHVILI, D. Sh. JOBAVA,  
I. A. BAIRAMASHVILI

ENTHALPY AND HEAT-CAPACITY OF  $\alpha$ -RHOMBOHEDRAL BORON  
IN THE TEMPERATURE RANGE FROM 298,15 TO 714,5 K

Summary

The enthalpy and heat-capacity of  $\alpha$ -rhombohedral boron have been investigated in a massive calorimeter by mixing method in the temperature range from 298,15 to 714,5 K. The interpolation equations have been constructed expressing the dependence of the enthalpy of average and true heat-capacity of  $\alpha$ -boron on temperature.

The dependence of Debye characteristic temperature for  $\alpha$ -boron on temperature has been studied on the basis of the obtained data.

1. Гвелеснани Г. Г., Цагарейшвили Д. Ш., Надирадзе А. А., Термодинамика кислородных соединений редкоземельных металлов при высоких температурах. Тбилиси: Мецниереба, 1983, 240 с.
2. Maier G., Kelley K. K. J. Am. Chem. Soc., 1932, v. 52, p. 3243.
3. Цагарейшвили Г. В., Наумов В. Н., Ногтева В. В., Пауков И. С., Байрамашвили И. А., Джобава Д. Ш. Сб.: Проблемы калориметрии и химической термодинамики. Черноголовка, 1984, т. 2, 430—432 с.
4. Kubaschewski O., Alcock C. V. Metallurgical Thermochemistry, Oxford, 1979.
5. Decker V. F., Kasper J. S. Acta Crystallogr., 1959, v. 12, p. 503—506
6. Цагарейшвили Д. Ш. Методы расчета термических и упругих свойств кристаллических неорганических веществ. Тбилиси: Мецниереба, 1977, 264 с.



УДК 541.128

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

## СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ КИСЛОТНОСТИ МИНЕРАЛЬНЫХ СОРБЕНТОВ МЕТОДОМ БУТИЛАМИННОГО ТИТРОВАНИЯ

Поверхностные кислотные центры алюмосиликатов изучаются различными методами — термодесорбции [1—3], ИК-спектроскопии [4—7], адсорбционной калориметрии [8—10], термопрограммированной десорбции [11, 12], ЯМР [13], ЭПР [14] и др. Полную характеристику кислотности можно получить, используя комплексные данные, полученные в результате применения различных методов.

Настоящая работа посвящена изучению поверхностных кислотных центров природных сорбентов различных минералогических типов — глины, цеолита, диатомита — и их модифицированных форм методом бутиламинного титрования.

Метод состоит в титровании кислотных центров на поверхности сорбентов, суспендированных в бензоле, *n*-бутиламином в присутствии индикатора. Для изучения распределения кислотных центров по силе пользуются набором индикаторов с различными значениями  $pK_3$  (константа ионизации сопряженной кислоты). С помощью индикаторов Гаммета определяется суммарная кислотность — бренstedовская и льюисовская ( $H_0$ ), арилметанола же позволяют определить лишь сильные протонные центры ( $H_R$ ).

Определение кислотных центров методом бутиламинного титрования проводили после откачивания в течение 4 ч образца в виде фракции 0,25 мм — 0,5 мм при  $133 \cdot 10^{-4}$  Па и температуре  $550^\circ$ , а глины — при  $300^\circ$  [15].

Объектами исследования служили образцы бентонита Асканского месторождения, клиноптилолита месторождения Хекордзула и диатомита Кисатибского месторождения ГССР. Для получения их модифицированных форм проводили обработку исследуемых образцов кислотами, а клиноптилолита — также хлористым аммонием при температуре  $95^\circ$ — $100^\circ$ ; аммонийная форма клиноптилолита прокаливалась при  $400^\circ$  в течение 3 ч.

Таблица 1

Типы структур и отношения  $SiO_2/Al_2O_3$  в природных и модифицированных образцах

Наименования проб	$SiO_2/Al_2O_3$	Структура
Бентонит природный	5,4	слоистая
Бентонит + $H_2SO_4$	13,3	
Клиноптилолит природный	8,1	каркасная
Клиноптилолит + HCl	11,8	
Клиноптилолит + $NH_4Cl$	8,3	рентгеноаморфная, опало-кристобаллитовая порода
Диатомит природный	60,5	
Диатомит + HCl	88,0	

Исследуемые объекты относятся к разным минералогическим типам, различаются структурой и соотношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (табл. 2).

По данным определения поверхностной кислотности методом бутамина титрования строились графики интегрального распределения кислотных центров по силе, дифференцированием которых получены более наглядные кривые распределения.

Кривые дифференциального распределения кислотных центров по силе (рис. 1) в природных образцах бентонита, клиноптилолита, диатомита показывают, что во всех трех минералогических типах преобладают очень слабые центры, наблюдается также небольшой пик в области кислотных центров средней силы; обращает на себя внима-

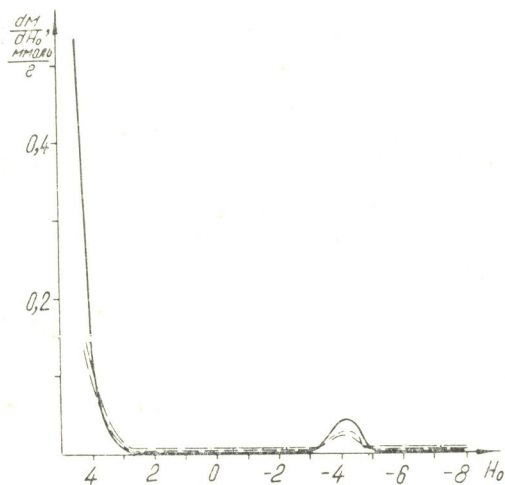


Рис. 1. Дифференциальное распределение кислотных центров по силе в природных образцах: — бентонит прир.; — — — клиноптилолит прир.; ····· диатомит прир.; M — концентрация кислотных центров, функция кислотности которых меньше или равна данному значению  $H_0$

ние полное отсутствие сильных кислотных центров. Наибольшим общим количеством кислотных центров характеризуется природный бентонит, а кривые клиноптилолита и диатомита совпадают.

Спектры кислотных центров модифицированных образцов (рис. 2) показывают, что: 1) кислотная обработка бентонита ведет к росту концентрации слабых и средних кислотных центров; распределение кислотных центров по силе становится более однородным; 2) две водородные формы клиноптилолита дают совпадающие почти по всему спектру кривые дифференциального распределения кислотных центров по силе; в H-форме по сравнению с исходным образцом резко возрастает концентрация очень слабых центров; 3) кислотная обработка диатомита не влияет на спектр его кислотных центров.

При сравнении спектров кислотных центров по их общему количеству модифицированные образцы можно расположить в ряд: бентонит > клиноптилолит > диатомит.

Концентрация сильных брэнстедовских центров, определенная с помощью арилметанолов (табл. 2), во всех исследуемых образцах, кроме модифицированного бентонита, оказалась очень мала — 0,05 ммоль/г, а в природном клиноптилолите эти центры отсутствуют.

В бентоните после обработки кислотой появилось большое количество протонных центров ( $0,80$  ммоль/г) в интервале  $-6,6 \leq H_R \leq -4,0$ .

Представляет интерес сопоставление приведенных данных с полученными ранее результатами определения поверхностных кислотных центров методом термодесорбции аммиака (рис. 3). При этом необхо-

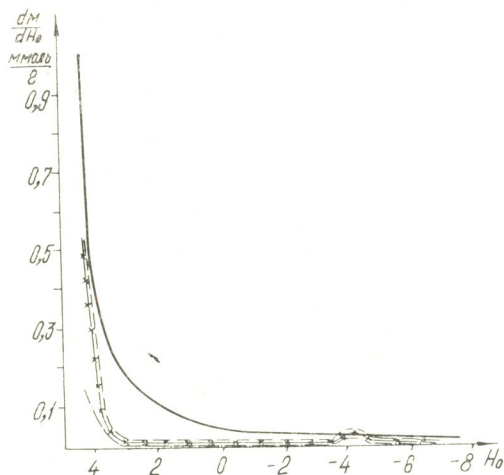


Рис. 2. Дифференциальное распределение кислотных центров по силе в модифицированных образцах: — бентонит +  $H_2SO_4$ ; --- клиноптилолит +  $HCl$ ; -x-x- клиноптилолит +  $NH_4Cl$ ; - · - · - диатомит +  $HCl$ .  $M$  — концентрация кислотных центров, функция кислотности которых меньше или равна данному значению  $H_0$

димо учесть, что индикаторы, вследствие больших размеров своих молекул, могут адсорбироваться лишь на внешней поверхности узкопористых адсорбентов, в то время как молекула аммиака, благодаря малым размерам, может проникать в микропоры.

Таблица 2

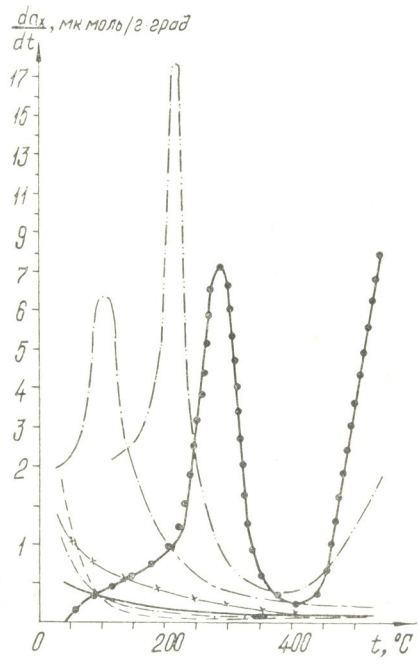
Кислотность природных и модифицированных образцов

Наименование проб	Кислотность по арилметанолам, ммоль/г				Кислотность по индикаторам Гаммета, ммоль/г, $\Sigma H_0$
	$H_R < -13,3$	$-13,3 \leq H_R < -6,6$	$-6,6 \leq H_R < -4,0$	$\Sigma H_R$	
Бентонит природ.	0	0	0,05	0,05	0,25
Бентонит + $H_2SO_4$	0,05	0	0,80	0,85	0,95
Клиноптилолит природ.	0	0	0	0	0,15
Клиноптил. + $HCl$	0	0	0,05	0,05	0,35
Клиноптил. + $NH_4Cl$	0	0	0,05	0,05	0,25
Диатомит природ.	0	0	0,05	0,05	0,15
Диатомит + $HCl$	0	0	0,05	0,05	0,15

Во всех трех образцах клиноптилолита — природном и двух водородных формах — на внешней поверхности располагается лишь часть слабых и незначительное количество кислотных центров средней силы. Основная же часть слабых центров, преобладающих в природном образце, а также средние и сильные центры в водородных фор-

მახ კლინოტილოლიტა (რის. 3) რასპოლოჟენი, ოჩევიდნი, ვ მიკროპორა  
 ნე დოსტუპნიხ დია კრუპნიხ მოლეკულ ინდიკატორიხ.

В спектрах кислотных центров природного и модифицированного образцов бентонита, полученных обоими методами, наблюдается качественное, а в диатомите — и количественное соответствие.



რის. 3. სრავნილენი ხარაქტერიტიკა კისლოტნიხ სოიხეი პრიოდნიხ დ მოდიფიციროვანიხ ობრაძოვ პო დანიხ მეთოდი თეროდერსორბიცი ამნიაკა: ————— დიატომიტი პრიოდნი; ————— ბენტონიტი პრიოდნი; ————— კლინოტილოლიტი პრიოდნი; — · · · · · დიატომიტი + HCl; x-x-x-x- ბენტონიტი + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; — o — o — o — კლინოტილოლიტი + HCl; — · · · · · კლინოტილოლიტი + NH<sub>3</sub>Cl; a<sub>x</sub> — ველიჩინა ხემოსორბიცი ამნიაკა, რავნიი კონცენტრაციი პოვრეხნიხ კისლოტნიხ ცენტრიხ, დერსორბირუიუნი ამნიაკ ვ ტემპერატურნი ინტერვალე ოტ კომნატნი დო დანიი ტემპერატურა t

Таким образом, метод бутиламинного титрования подтверждает и дополняет данные метода термодесорбции аммиака.

კავკაზსკი ინსტიტუტი მინერალნიო სურუა  
 გ. ტბილისი

Поступило 28.11.86

გ. ღონისა, ლ. შრიღია, ო. გივინოვილი

**მიწერალური სორბენობის ზედაპირული მჟავიანობის ზედაპირითი შესწავლა  
 გუთილამინური ტიტრაციის მეთოდით**

**რეზიუმე**

სხვადასხვა მინერალური შედგენილობის ბუნებრივი სორბენტებისა და მათი წყალბადური ფორმების მჟავური ცენტრების ბუთილამინური ტიტრაციით განსაზღვრის შედეგად დადგენილია, რომ კლინოტილოლიტის მჟა-

ვური დამუშავება და მისი ამონიური ფორმის გახურება იწვევს მჟავური ცენტრების კონცენტრაციის ზრდას  $pK_a$  + 4,4-დან — 33,3-მდე ინტერვალში.

შედგენის დაპირისპირებამ ადრე მიღებულ მონაცემებთან მჟავური ცენტრების ამიაკის თერმოდესორბციული მეთოდით განსაზღვრისას გვიჩვენა, რომ ორივე მეთოდით განსაზღვრის შემთხვევაში ბუნებრივ და მოდიფიცირებულ ბენტონიტურ თიხებში შეინიშნება მჟავური ცენტრების ხარისხობრივი, ხოლო დიატომიტში — რაოდენობრივი შესაბამისობა. ბუნებრივ და მოდიფიცირებულ კლინოპტილოლითში მჟავური ცენტრების ძირითადი ნაწილი მიუწვდომელია ინდიკატორის დიდი მოლეკულებისათვის, ამიტომ მათი ფიქსირება ბუთილამინური ტიტრაციის მეთოდით გაძნელებულია, რაც განაპირობებს ამ მეთოდებით მიღებული შედეგების არაერთმნიშვნელობას.

R. M. DONINA, L. I. URIDIA, O. M. MDIVNISHVILI

## A COMPERATIVE STUDY OF SUPERFICIAL ACIDITY OF MINERAL SORBENTS BY BUTILAMINE TITRATION METHOD

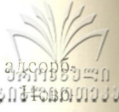
### Summary

The determination of acid sites of different mineral types and their hydrogenous forms by butylamine titration method showed, that the acid treatment of clinoptilolite, the same as calcination of its ammonium form leads to the increase of acid sites concentration in the interval  $pK_a$ , from +4,4 to +3,3. The increase of acid sites in the interval  $pK_a$ , from +4,4 to—3,0 is observed in modified bentonite.

The comparison of given results with the earlier obtained data of acid sites determination by ammonia thermodesorption method showed qualitative correlation of acid centres in natural and modified bentonite samples, where as the quantitative correlation of acid centres was observed in diatomite. The basic part of acid sites in natural and modified clinoptilolite is almost inaccessible for big molecules of indicators, so their fixation by butylamine titration becomes difficult. It causes the ambiguity of results, obtained by these methods.

### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Ющерко В. В., Топчиева К. В., Мегедь Н. Ф., Трунова В. И., Мегедь А. А. Ж. физ. химии, 1985, 59, № 8, 1937—1940.
2. Ющенко В. В., Топчиева К. В., Мегедь Н. Ф., Лимова Т. В. Ж. физ. химии, 1985, 59, № 6, 1404—1408.
3. Коробицына Л. Л., Ерофеев В. И. Всес. конф. Развитие производит. сил Сибири и задачи ускорения научн.-техн. прогресса, 1985. Тез. докл. секц. Хим. пром-сть. Томск, 1985, 70—71.
4. Kalló D., Bankó L., Parr J. Acta phys. et chem., Szeged, 1985, 31, № 1—2, 329 — 337.
5. Chukin G. D., Kulikov A. S., Sergienko S. A. React, Kinet. and Catal. Lett., 1985, 27, № 2, 287—291.
6. Datka J., Tuznik E. Zeolites, 1985, 5, № 4, 230—232.
7. Datka J., Tuznik E. Acta phys. et chem. Szeged, 1985, 31, № 1—2, 1973—179.
8. Клячко А. Л., Капустин Г. И., Глonti Г. О., Бруева Т. Р., Рубинштейн А. М. Кинет. и катализ, 1985, 26, № 3, 706—710.

- 
9. Клячко А. Л., Бруева Т. Р., Капустин Г. И. Калориметрия в кинетике и катализе. 2 Всесоюз. симп. Новосибирск, 26—29 июля 1983 г. Новосибирск, 1984, 76—78.
10. Goncharuk V. V., Karakhim S. A., Pankratiev Yu. D., Balabanova O. P., Oleinik L. M. *React. Kinet. and Catal. Lett.*, 1985, 27, № 1, 163—166.
11. Nakano Masao, Hironaka Toshio, Fujii Satoshi, Sekizawa Kazuhiko, *Sci. Rept. Toyo Soda Manuf. Co., Ltd.* 1985, 29, № 1, 3—11.
12. Чаданай Н. М., Романовский Б. В. *Кинет. и катализ*, 1982, 23, № 3, 677—680.
13. Lunsford Jack H., Rothwell William P., Shen Wenxia. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1985, 107, № 6, 1540—1547.
14. Grzechowiak I. *Wiad. chem.*, 1981, 35, № 10, 667—684.
15. Ющенко В. В., Мегедь Н. Ф., Топчиева К. В., Лимова Т. В., Мирский Я. В. *Ж. физ. химии*, 1981, 55, № 3, 738.



УДК 541.11.541.183.661.183.6

Ш. И. СИДАМОНИДЗЕ, Г. В. ЦИЦИШВИЛИ, М. Д. СИЛАГАДЗЕ

### МИКРОКАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ОКСИДОВ УГЛЕРОДА НА КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТАХ ТИПА L И МОРДЕНИТА

Исследование адсорбционной способности цеолитов различных структурных типов и их катионзамещенных форм относительно оксидов углерода имеет важное практическое значение для очистки выхлопных газов от токсичных компонентов и получения особо чистых углеводородов и других газообразных веществ без примесей оксидов углерода. Сравнение адсорбционных величин для двух оксидов с различным кинетическим диаметром и строением может внести также ясность в выяснение природы адсорбционных взаимодействий и роли его отдельных составляющих в суммарном адсорбционном потенциале.

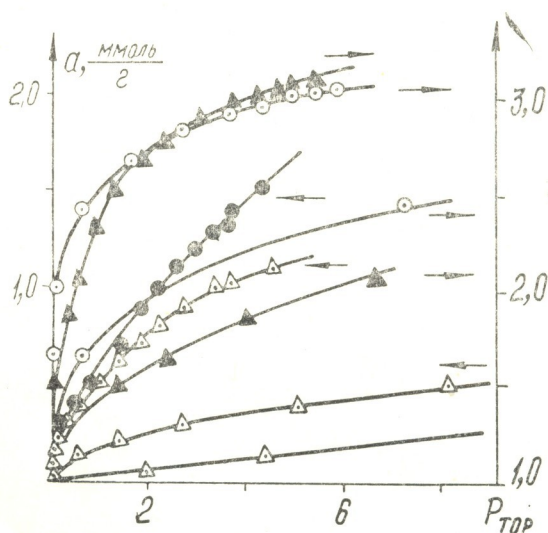


Рис. 1. Изотермы адсорбции для систем:

- |                                  |                    |
|----------------------------------|--------------------|
| ▲ — CO <sub>2</sub> —Co (max) KL | ○ — CO—Co (max) KL |
| ● — CO <sub>2</sub> —Co (max) M  | △ — CO—Co (max) M  |

В литературе имеются данные по изучению адсорбции CO<sub>2</sub> на различных цеолитах типа фозажита, L, морденита, клиноптилолита, офретита и пентасила [1—4], но не изучена микрокалориметрическим методом адсорбция CO на этих цеолитах, а также кобальтсодержащие формы вышеуказанных образцов.

Настоящая работа посвящена изучению адсорбции CO и CO<sub>2</sub> на кобальтсодержащих цеолитах типа L и морденита методом микрокалориметрии.

В качестве исходных образцов использовались синтетические цеолиты типа L и морденита. Кобальтзамещенные формы получали ионным обменом путем многократной обработки исходных цеолитов аммиачным комплексом кобальта (II). Степень замещения и химический состав определяли с помощью элементного и фотометрического анализов. В качестве адсорбатов использовали оксиды углерода марки х. ч.

Измерение величин адсорбции проводили объемным методом на вакуумной адсорбционной установке. Дифференциальные теплоты адсорбции определяли на микрокалориметре типа Тиана—Кальве фирмы «Setaram» при 302 К.

Как видно из рис. 1, изотермы адсорбции CO<sub>2</sub> расположены выше, чем изотермы адсорбции CO как для кобальтсодержащих морденитов, так и для L цеолитов. Хотя кинетический радиус молекулы CO несколько меньше по сравнению с CO<sub>2</sub>, видимо, этот параметр не играет важной роли в данном случае, и решающим является электростатическое взаимодействие молекулы CO<sub>2</sub> с адсорбционными центрами за счет ее квадрупольного момента.

Высказанное выше предположение о более сильном взаимодействии молекулы CO<sub>2</sub> с адсорбционными центрами по сравнению с CO подтверждается также микрокалориметрическими измерениями дифференциальных теплот адсорбции (рис. 2) этих адсорбатов на ко-

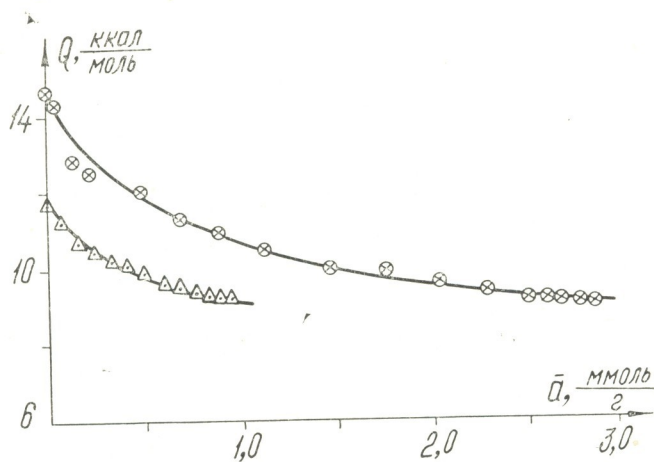


Рис. 2. Дифференциальные теплоты адсорбции для систем:  
 ⊗—CO<sub>2</sub>—Co (min) NaM и Δ—CO—Co (min) NaM

бальтсодержащих цеолитах типа морденита. Можно сказать, что более высокие значения дифференциальных теплот адсорбции в случае CO<sub>2</sub> по сравнению с CO обусловлены большим вкладом электростатической составляющей в суммарный адсорбционный потенциал в первом случае, чем во втором. Такая же картина наблюдается и кобальтсодержащих цеолитах типа L, хотя она описывается здесь в узком интервале и имеет нечеткий вид в области низких степеней заполнения поверхности (рис. 3).

Следует обратить внимание также на то, что в случае цеолита типа L (рис. 3), величины дифференциальных теплот адсорбции в зависимости от степени заполнения поверхности для CO меняется зна-

чительно резче, чем для  $\text{CO}_2$ . Это можно объяснить тем, что величина дифференциальных теплот адсорбции  $\text{CO}_2$  в основном обусловлена электростатической составляющей адсорбционного потенциала, менее чувствительной к местам локализации катионов, чем дисперсионная составляющая, которая в преобладающей степени определяет суммар-

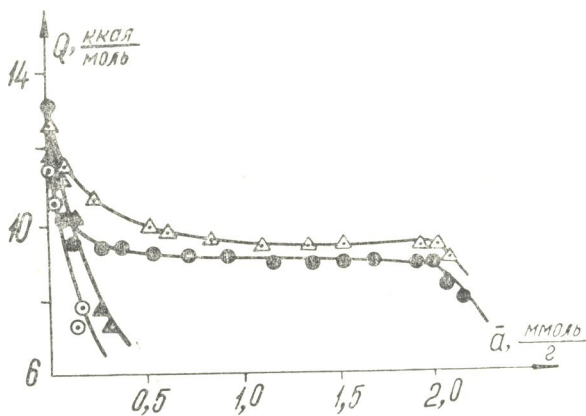


Рис. 3. Дифференциальные теплоты адсорбции для систем:  
 $\Delta$ — $\text{CO}_2$ —Co (max) KL;  $\bullet$ — $\text{CO}_2$ —Co (min) KL;  
 $\blacktriangle$ —CO—Co (max) KL и  $\circ$ —CO—Co (min) KL

ный адсорбционный потенциал в случае CO. Таким образом, энергетическую неоднородность мест локализации катионов (т. е. адсорбционных центров) лучше изучать с применением в качестве молекулярного зонда CO, чем  $\text{CO}_2$ .

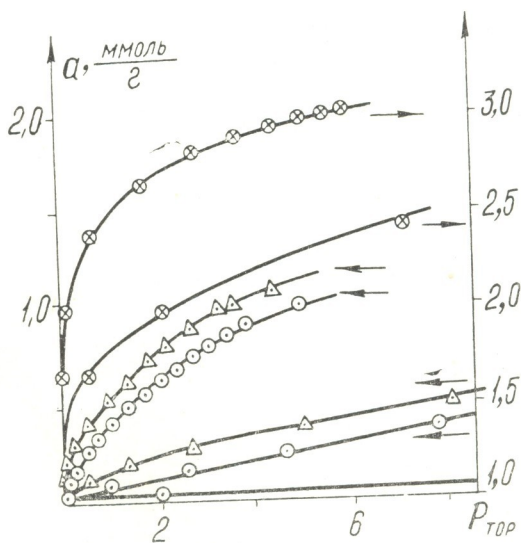


Рис. 4. Изотермы адсорбции для систем:  
 $\Delta$ —CO—Co (max) NaM;  $\circ$ —CO—Co (min) NaM и  
 $\otimes$ —CO—Co (max) NaM

Как изотермы адсорбции (рис. 1,4), так и зависимости дифференциальных теплот адсорбции от степени заполнения явно показы-

вают (рис. 2, 3), что адсорбционные объемы цеолитов обоих структурных типов по  $\text{CO}_2$  больше, чем по  $\text{CO}$ , а для данного адсорбата, как и предполагалось, адсорбционная емкость кобальтсодержащих морденитов выше, чем кобальтсодержащих цеолитов типа L. Аналогичные результаты на исходных цеолитах типа L были получены раньше для  $\text{CO}_2$  [2].

Результаты сравнения изотерм адсорбции  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  при различных степенях обмена на ионы кобальта, приведенные на рис. 4, показывают, что с увеличением степени обмена количество адсорбированных газов меняется не сильно, что с одной стороны может быть обусловлено равноценностью присутствующих в исходных цеолитах катионов (щелочных металлов и катионов кобальта), как адсорбционных центров, а с другой стороны — размещением катионов кобальта после определенной степени ионного обмена в местах, недоступных для адсорбата.

Тбилисский государственный университет

Поступило 15.12.1986

შ. სიღამონიძე, ზ. ციციშვილი, მ. სილაგაძე

ნახშირბადის ოქსიდების ადსორბციის მიკროკალორიმეტრული განოკვლევა კობალტსაშემცველი L და მორდენიტის ტიპის ცეოლითებზე

### რეზიუმე

შესწავლილია L და მორდენიტის ტიპის ცეოლითებზე  $\text{CO}$  და  $\text{CO}_2$ -ის ადსორბცია და ადსორბციის დიფერენციალური სითბოები.

ორივე ტიპის ცეოლითისათვის  $\text{CO}_2$ -ის ადსორბციისა და ადსორბციის დიფერენციალური სითბოების მნიშვნელობები ხასიათდება უფრო მაღალი მნიშვნელობებით, ვიდრე  $\text{CO}$ -ს შემთხვევაში.

ცეოლითის ენერგეტიკული რელიეფის დახასიათებისათვის უფრო მიზანშეწონილად არის მიჩნეული  $\text{CO}$ -ს გამოყენება.

Sh. I. SIDAMONIDZE, G. V. TSITSISHVILI, M. D. SILAGADZE

## MICROCALORIMETRIC STUDY OF CARBON OXIDES ADSORPTION ON COBALTCONTAINING ZEOLITES OF L TYPE AND MORDENITES

### Summary

The adsorption of  $\text{CO}$  and  $\text{CO}_2$  and differential heats of the adsorption have been studied on cobaltcontaining zeolites of L type and mordenites.

The values of  $\text{CO}_2$  adsorption and its differential heats are characterised by more high meanings than those of  $\text{CO}$ .

On the base of done measurings it can be concluded, that the use of  $\text{CO}$  is preavailable for the characteristic of energetical heterogeneity of the zeolite.

### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Цицишвили Г. В., Сидамонидзе Ш. И., Девдариани О. Г., Силагадзе М. Д., Коридзе З. И. Сообщ. АН ГССР, 1977, т. 87, № 3, с. 629—632.
2. Цицишвили Г. В., Девдариани О. Г., Сидамонидзе Ш. И. Сообщ. АН ГССР, 1977, т. 87, № 1, с. 93—96.
3. Цицишвили Г. В., Сидамонидзе Ш. И., Силагадзе М. Д., Мирский Я. В. Сообщ. АН ГССР, 1981, т. 104, № 2, с. 350—352.
4. Цицишвили Г. В., Сидамонидзе Ш. И., Марчилашвили К. М., Девдариани О. Г., Силагадзе М. Д. Сообщ. АН ГССР, 1983, т. 110, № 2, с. 317—320.

## ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 620.199

М. М. БАНДАЛОВА, И. А. ЛОМАДЗЕ, А. Р. БАСМАН, Л. Ф. ТАВАДЗЕ,  
Т. С. ЦИКАРИДZE

### УСКОРЕННЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ НЕРЖАВЕЮЩИХ СТАЛЕЙ ТИПА Х18Н20 НА СТОЙКОСТЬ ПРОТИВ ПИТТИНГОВОЙ КОРРОЗИИ

Электрохимические испытания для определения относительной стойкости нержавеющей стали (НС) на стойкость против питтинговой коррозии (ПК) сводятся обычно к определению тех или иных граничных потенциалов ПК, т. е. потенциалов, разделяющих области пассивности и ПК. Такие испытания начали проводиться в 30-х годах [1] и в настоящее время широко распространены. Существуют различные граничные потенциалы, отвечающие различным этапам процесса ПК-зарождения, стабильного роста и репассивации. Следовательно стойкость НС против ПК целесообразно характеризовать не каким-то одним граничным потенциалом, а набором последних.

В работе [2], посвященной вопросу унификации методов ускоренных электрохимических испытаний НС на стойкость против ПК, показано, что в общем случае целесообразно использование трех граничных потенциалов ПК — одного основного и двух дополнительных.

В качестве основного граничного потенциала рекомендован минимальный гальваностатический потенциал ПК ( $E_{ПК}^{мин}$  — потенциал электрода, устанавливаемый во времени при анодной поляризации минимальной плотностью тока  $i_{мин}$ , при которой имеет место образование устойчивых питтингов). Потенциал  $E_{ПК}^{мин}$  соответствует процессу стабильного развития питтингов и согласно [3—5] разделяет области потенциалов ПК и устойчивой пассивности.

В качестве дополнительных характеристик рекомендуется использование потенциала питтингообразования  $E_{по}$  и потенциала репассивации  $E_{рп}$ .  $E_{по}$  — наименее положительный потенциал, при котором возможно зарождение стабильных питтингов в процессе повышения потенциала при заданных условиях анодной поляризации.  $E_{рп}$  — наименее положительный потенциал, при котором еще может развиваться питтинг, сформированный в заданных условиях анодной поляризации. Потенциалы  $E_{по}$  и  $E_{рп}$  определяются из анодных потенциодинамических поляризационных кривых прямого и обратного хода, и их величины зависят от режимов поляризации. Величины всех перечисленных граничных потенциалов определялись в основном по методике, изложенной в [2].

Целью данной работы было определение возможностей и ограничений разработанной [2] унифицированной методики ускоренных электрохимических испытаний НС на стойкость против ПК для случая высоколегированных НС повышенной стойкости.

Испытания проводились в трех растворах:  
 1) 0,5М NaCl при 25°; 2) 0,3 г/л Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0,4 г/л NaCl при 25° 3) 0,5М NaCl при 50°.

Первый раствор, который можно рассматривать как модель морской воды, почти не отличается от широко используемых в различных коррозионных испытаниях раствора 3% NaCl. Второй раствор представляет собой модель загрязненной хлоридами оборотной воды. Третий раствор рекомендован [2] для испытаний НС, обладающих повышенной стойкостью против ПК, а именно такие материалы использовались в данной работе (химический состав испытанных НС приведен в табл. 1).

Таблица 1

Химический состав сталей (вес %)

Сталь	C	Cr	Ni	Si	Mo	Cu	Nb
X18H20	0,041	17,37	19,19	0,29	—	—	—
X18H20C3	0,053	17,60	19,35	2,61	—	—	—
X18H20Д3	0,035	17,73	19,75	0,14	—	2,5	—
X18H20Б	0,053	17,75	19,75	0,38	—	—	0,39
X18H20М3	0,045	18,0	19,75	0,14	2,8	—	—

Значения потенциалов определялись относительно электрода Ag/AgCl и пересчитывались на шкалу нормального водородного электрода. Величины граничных потенциалов ПК испытанных материалов приведены в табл. 2—4.

Таблица 2

Раствор № 1; 0,5М NaCl при 25°

Сталь	E <sub>кор</sub> , В	E <sub>ПК</sub> <sup>МИН</sup> , В	E <sub>по</sub> , В	E <sub>рп</sub> , В	$\Delta E_{ПК} = E_{ПК}^{МИН} - E_{кор}, В$	$\Delta E_{по} = E_{по} - E_{кор}, В$	$\Delta E_{рп} = E_{рп} - E_{кор}, В$
X18H20	+0,030	+0,177	+0,417	+0,045	+0,147	+0,387	+0,015
X18H20C3	+0,046	+0,082	+0,475	+0,040	+0,036	+0,429	-0,006
X18H20Д3	+0,080	+0,204	+0,492	+0,225	+0,124	+0,412	+0,145
X18H20Б	-0,180	—	+0,342	-0,062	—	+0,522	+0,242
X18H20М3	-0,220	—	—	—	—	—	—

Таблица 3

Раствор № 2; 0,3 г/л Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,4 г/л NaCl при 25°

Сталь	E <sub>кор</sub> , В	E <sub>ПК</sub> <sup>МИН</sup> , В	E <sub>по</sub> , В	E <sub>рп</sub> , В	$\Delta E_{ПК} = E_{ПК}^{МИН} - E_{кор}, В$	$\Delta E_{по} = E_{по} - E_{кор}, В$	$\Delta E_{рп} = E_{рп} - E_{кор}, В$
X18H20	+0,068	+0,295	+1,033	+0,183	+0,227	+0,965	+0,115
X18H20C3	+0,150	+0,193	+0,577	+0,018	+0,043	+0,427	-0,132
X18H20Д3	+0,140	+0,332	+0,492	+0,256	+0,192	+0,352	+0,116
X18H20Б	+0,140	+0,272	+0,650	+0,018	+0,137	+0,510	-0,122
X18H20М3	-0,100	+0,313	+1,000	+0,100	+0,413	+1,100	+0,200

Раствор № 3; 0,5М NaCl при 50°

Сталь	$E_{кор}, В$	$E_{ПК}^{мин}, В$	$E_{по}, В$	$E_{рп}, В$	$\Delta E_{ПК} = E_{ПК}^{мин} - E_{кор}, В$	$\Delta E_{по} = E_{по} - E_{кор}, В$	$\Delta E_{рп} = E_{рп} - E_{кор}, В$
X18H20	-0,062	+0,075	+0,311	+0,134	+0,137	+0,373	+0,199
X18H20C3	-0,150	+0,035	+0,292	+0,055	+0,185	+0,442	+0,205
X18H20Д3	+0,146	+0,157	+0,393	+0,168	+0,011	+0,247	+0,022
X18H20Б	-0,190	+0,143	+0,291	+0,050	+0,333	+0,481	+0,240
X18H20М3	-0,225	+0,176	+0,625	+0,375	+0,401	+0,850	+0,600

Величины, приведенные в табл. 2—4, получены усреднением результатов не менее чем пяти параллельных опытов.

Согласно [2] стойкость НС к ПК тем выше, чем больше так называемый противопиттинговый базис  $\Delta E_{ПК}$ :

$$\Delta E_{ПК} = E_{ПК}^{мин} - E_{кор}, \quad (1)$$

где  $E_{кор}$  — потенциал коррозии образца, установленный в испытуемом растворе без поляризации.

Для более полного описания стойкости НС против ПК рекомендуется использование дополнительных критериев:

$$\Delta E_{по} = E_{по} - E_{кор} \quad (2)$$

и

$$\Delta E_{рп} = E_{рп} - E_{кор} \quad (3)$$

Сравнение критериев стойкости, вычисленных по уравнениям 1—3 и приведенных в таблицах 2—4, позволило расположить испытанные НС по их стойкости против ПК в следующие ряды по возрастанию стойкости:

## Раствор № 1

- по  $E_{ПК}$  X18H20C3 < X18H20Д3  $\lesssim$  X18H20  
 по  $E_{по}$  X18H20C3 < X18H20  $\lesssim$  X18H20Д3 < X18H20Б  
 по  $E_{рп}$  X18H20C3 < X18H20 < X18H20Д3 < X18H20Б

## Раствор № 2

- по  $E_{ПК}$  X18H20C3 < X18H20Б < X18H20Д3  $\lesssim$  X18H20 < X18H20М3  
 по  $E_{по}$  X18H20Д3 < X18H20C3 < X18H20Б < X18H20 < X18H20М3  
 по  $E_{рп}$  X18H20C3  $\lesssim$  X18H20Б < X18H20  $\lesssim$  X18H20Д3 < X18H20М3

## Раствор № 3

- по  $E_{ПК}$  X18H20Д3 < X18H20 < X18H20C3 < X18H20Б < X18H20М3  
 по  $E_{по}$  X18H20Д3 < X18H20 < X18H20C3 < X18H20Б < X18H20М3  
 по  $E_{рп}$  X18H20Д3 < X18H20  $\lesssim$  X18H20C3 < X18H20Б < X18H20М3

Анализ полученных данных показывает, что раствор № 1 не может быть рекомендован для ускоренных электрохимических испытаний на относительную стойкость высоколегированных хромоникелевых НС против ПК в силу отсутствия активации некоторых сталей.

Сравнение данных, полученных после испытаний в растворах № 2 и № 3, позволяет отдать предпочтение последнему раствору.

Таким образом, выполненная работа показывает, что разработан-

ная ранее [2] унифицированная методика ускоренных электрохимических испытаний НС на стойкость против ПК может быть использована и для случая высоколегированных хромоникелевых НС с повышенной стойкостью против ПК.

Институт металлургии  
им. 50-летия СССР АН ГССР

Поступило 17.11.1986

ა. ბანდალოვა, ი. ლომაძე, ა. ბასმანი, ლ. თავაძე, ტ. წიკარიძე

X18H20 ტიპის უჟანგავი ფოლადების დანაწარმებული ელექტროქიმიური  
გამოცდები პიტინგური კოროზიისადმი მდგრადობაზე

### რეზიუმე

განხილულია უჟანგავი ფოლადების პიტინგური კოროზიისადმი შედარებითი მდგრადობის დაჩქარებული ელექტროქიმიურ გამოცდების ადრე შემუშავებული მეთოდის გამოყენების შესაძლებლობა მაღალ-ლეგირებული ქრომონიკელიანი ფოლადებისათვის.

ნაჩვენებია, რომ შემუშავებული მეთოდიკა სავსებით მისაღებია იმ მასალებისთვისაც, რომლებიც გამოირჩევიან პიტინგური კოროზიისადმი მაღალი მდგრადობით.

M. M. BANDALOVA, I. A. LOMADZE, A. R. BASMAN, L. F. TAVADZE,  
T. S. TSIKARIDZE

## ACCELERATED ELECTROCHEMICAL TESTS OF X18H20 STAINLESS STEELS FOR RESISTANCE TO PITTING CORROSION

### Summary

Accelerated electrochemical tests of X18H20 stainless steels for relative resistance to pitting corrosion have been carried out in accordance with a unified method previously developed within the limits of a joint work of the CMEA countries.

It has been shown that the worked out method is applicable to materials with increased resistance to pitting corrosion.

### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Brenner S., J. Iron and Steel Inst., 1937, v. 135, № 1, p. 101.
2. Фрейман Л. И. Защита металлов, 1986 г., т. XXII, № 2, с. 179—195.
3. Колотыркин Я. М. Усп. химии, 1962, т. 31, № 3, с. 322.
4. Колотыркин Я. М. Химическая промышленность, 1963, № 9, с. 678.
5. Материалы рабочего совещания специалистов стран-членов СЭВ по стандартизации методов ускоренных коррозионных испытаний и приборов для коррозионно-электрохимических исследований. Тбилиси, ноябрь 1981 г. Приложения 5 и 6.



УДК 665.637:541.18.046

Л. Ф. ТОПУРИДZE, Н. Т. ХЕЦУРИАНИ, Г. Ш. ХИТИРИ

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ КОАГУЛЯЦИОННОЙ ДЕАСФАЛЬТИЗАЦИИ МАЗУТОВ ГРУЗИНСКИХ НЕФТЕЙ

Для глубокого освоения нефтяного сырья, в основном высококипящих остатков перегонки нефти, важное значение имеет отделение содержащейся в них смолистой части от углеводородной.

В этом отношении представляет интерес возможность коагуляционной деасфальтизации мазутов, разработанная нами ранее [1, 2].

В результате коагуляционной деасфальтизации растворов мазутов в легких углеводородных растворителях (петролейный эфир, бензин) разбавленной серной кислотой или другими электролитами получали так называемую углеводородную и смолистую части.

В настоящей работе исследовалось влияние температуры на процесс сернокислотной коагуляции и на свойства продуктов коагуляционной деасфальтизации.

Объектом исследования были высококипящие остатки мазутов самгорской, норийской и супсинской нефтей при температуре выше 350°. В качестве коагулянта применялась 40% серная кислота. Опыты проводились при 20 и 100°C в растворе петролейного эфира (40—70°) и бензина (30—200°). При 100° опыты проводились в стальном автоклаве, так как из-за низкой температуры кипения и высокой упругости паров растворителя провести опыт в присутствии легкокипящих

Таблица 1

Условия процесса коагуляционной деасфальтизации  
 мазутов грузинских нефтей

Исследуемый мазут	Растворитель	Темпе- ратура, °С	Р, кг/см <sup>2</sup>	Выход, масс. %	
				углевод. часть	смолист. часть
Мазут самгорской нефти	Петролейный эфир	20	атм.	78	22
"	"	100	3,6	92,4	7,6
"	Бензин	20	атм.	93,3	6,7
"	"	100	1,2	96,3	3,7
Мазут норийской нефти	Петролейный эфир	20	атм.	66,3	33,7
"	"	100	3,2	91,9	8,1
"	Бензин	20	атм.	83,1	16,9
"	"	100	1,2	95,3	4,7
Мазут супсинской нефти	Петролейный эфир	20	атм.	50	50
"	"	100	3,4	78,6	21,4
"	Бензин	20			
"	"	100			

Коагуляционное разделение не имеет места

Физико-химическая характеристика продуктов коагуляционной деасфальтизации мазутов грузинских нефтей, полученных в растворе петролейного эфира и бензина

Исследуемый продукт	Температура опыта, °С	Молекулярная масса продукта в		Температура каплепадения продукта, °С в		Коксуемость продукта, %, в		Условная вязкость продукта при 100° в	
		петролейном эфире	бензине	петролейном эфире	бензине	петролейном эфире	бензине	петролейном эфире	бензине
Мазут самгорской нефти	—	394		62		6,8		2,8	
Углеводородная часть	20	377	381,9	51	32	3,86	4,5	1,8	2,0
	100	380	391	53	34	4,0	5,2	2,0	2,2
Смолистая часть	20	510	527	70,5	84	14,2	16,7	—	—
	100	747	—	116	>160	42,1	34,8	—	—
Мазут норийской нефти	—	406		46,5		6,9		11,7	
Углеводородная часть	20	383,6	393	38,0	36	4,7	5,0	5,5	8,2
	100	395	398	40,0	39,5	5,2	5,2	5,9	8,7
Смолистая часть	20	490	502	56,0	57	22,0	22,8	—	—
	100	747	780,6	124	139	41,3	38,9	—	—
Мазут супсинской нефти	—	512,6		72,0		13,6		19,7	
Углеводородная часть	20	482	—	62	—	11,0	—	10,5	—
	100	508	—	55	—	12,1	—	11,7	—
Смолистая часть	20	987	—	97,5	—	28,8	—	—	—
	100	1000	—	>160	—	37	—	—	—

растворителей при высокой температуре и атмосферном давлении не представляется возможным. Для поддержания требуемой температуры автоклав снабжен рубашкой, через которую пропускается подогреваемая жидкость — глицерин. Температура в автоклаве проверялась стабилизацией давления по манометру, приспособленному к автоклаву.

Результаты и условия коагуляционной деасфальтизации приведены в таблице 1.

Как видно из данных таблицы 1, при проведении процесса коагуляционной деасфальтизации при 100°C выход смолистой части уменьшается, а углеводородной — увеличивается по сравнению с результатами, полученными при 20°, что можно объяснить уменьшением концентрации коллоидной дисперсной фазы из-за большей степени ее растворения при высокой температуре.

Для образцов, полученных сернокислотной коагуляцией при 20 и 100°, а также для исходных мазутов определялись физико-химические показатели (молекулярная масса — методом эбулиоскопии в бензоле, температура каплепадения по ГОСТ 6793—53, коксуюемость по ГОСТ 19932—74, условная вязкость по ГОСТ 6258—52).

Результаты исследований приведены в таблице 2.

При изучении физико-химических свойств сернокислотной коагуляции видно, что углеводородная часть, полученная как при 20°, так и при 100°C, обладает более низкой молекулярной массой, температурой каплепадения и меньшей коксуюемостью, чем исходный мазут. Значения физико-химических показателей для углеводородной части, полученной при 100°C, незначительно выше, чем при 20°C.

Для смолистой части, полученной в результате сернокислотной коагуляции, с повышением температуры процесса наблюдается резкое увеличение молекулярной массы, температуры каплепадения и коксуюемости.

Таким образом, из приведенных исследований видно, что процесс коагуляционной деасфальтизации при высокой температуре дает меньшую степень облагораживания углеводородной части исследуемых мазутов, чем при комнатной температуре.

Установлено, что более эффективным растворителем с точки зрения степени деасфальтизации углеводородной части является петролейный эфир.

Углеводородная часть, полученная в результате коагуляционной деасфальтизации, по своим физико-химическим показателям является более благоприятным сырьем для вторичной переработки, чем исходный мазут.

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

Поступило 19.12.1986

ლ. თოფურიძე, ბ. ხეცურიანი, ზ. ხიტირი

ბავკარაბაძურის გავლენა საქართველოს ნავთობების მახუთების კოაგულაციური დეასფალტიზაციის პროცესის შედეგად მიღებული პროდუქტებისათვის განსაზღვრულია ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლები — მოლეკულური მასა, წვეთვარდნის ტემპერატურა, კოქსიანობა, პირობითი სიბლანტე.

რ ე ზ ი მ ე

შესწავლილია საქართველოს ნავთობების მახუთების კოაგულაციური დეასფალტიზაცია პეტროლენის ეთერში და ბენზინში 20 და 100°C ტემპერატურაზე. დეასფალტიზაციის შედეგად მიღებული პროდუქტებისათვის განსაზღვრულია ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლები — მოლეკულური მასა, წვეთვარდნის ტემპერატურა, კოქსიანობა, პირობითი სიბლანტე.

ნახევრებია, რომ დეასფალტიზაციის შედეგად მიღებული ნახშირწყალბადური ნაწილი თავისი ფიზიკურ-ქიმიური თვისებებით წარმოადგენს უფრო ხელსაყრელ ნედლეულს მეორადი გადამუშავებისათვის, ვიდრე გამოსავალი მახუთი.

THE EFFECT OF TEMPERATURE ON THE PROPERTIES OF THE PRODUCTS OF COAGULATION DEASPHALTING OF MAZUTS FROM THE OILS OF GEORGIA

Summary

Physico-chemical properties of the products of coagulation deasphalting of mazuts from the oils of Georgia have been investigated at 20 and 100°C in the petroleum ether-petroleum solution.

It has been shown that the hydrocarbon portion obtained as a result of a coagulation deasphalting of mazuts due to physico-chemical indices (molecular mass, drop point, coking capacity, relative viscosity) is a more suitable raw material for the secondary processing than the initial mazut.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Меликадзе Л. Д., Топуридзе Л. Ф., Хитири Г. Ш., Хецуриани Н. Т. Сообщения АН ГССР, 116, № 1, 105 (1984).
2. Меликадзе Л. Д., Топуридзе Л. Ф., Хитири Г. Ш., Хецуриани Н. Т. Сообщения АН ГССР, 117, № 2, 293 (1985).

УДК 66.094.173

Г. М. ПЕИКРИШВИЛИ, Н. Г. СИХАРУЛИДЗЕ, Л. И. ГВАСАЛИЯ

## МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ПЛАНИРОВАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТИЗИРОВАННЫХ УДОБРЕНИЙ

Из химических средств интенсификации сельского хозяйства, повышения его продуктивности и эффективности все большее значение приобретают природные цеолиты, особенно при производстве удобрений пролонгированного действия. Их получают либо обменом катионов цеолита на противоионы аммония или калия [1], либо механическим смешением природного цеолита с готовыми минеральными удобрениями [2].

Ряд исследований, проведенных в СССР, США, Японии, Венгрии и в некоторых других странах, показали, что внесение природных цеолитов в почву улучшает ее качество, увеличивает урожайность сельскохозяйственных культур с одновременным уменьшением расхода минеральных удобрений.

Наиболее интересным с точки зрения агрохимической эффективности является получение цеолитовых удобрений с регулируемой скоростью отдачи как катионных, так и анионных форм питательных элементов путем обработки природных цеолитов фосфорсодержащими растворами.

В работе [3] предложены физико-химические аспекты процесса получения удобрений на базе природных цеолитов, в основе которого лежит извлечение природными цеолитами фосфат-ионов из растворов азотнокислотного выщелачивания фосфатных руд.

В работе [4] показана эффективность применения цеолитовых субстратов, известных под названием «Балканин». Качество этих субстратов обеспечивает их применение в разных областях растениеводства.

В работе [5] показана возможность обогащения природных клиноптилолитов грузинских месторождений питательными элементами и их применения в качестве минеральных удобрений под субтропические культуры.

В настоящей работе приведены результаты исследований поглощения фосфат-ионов природными цеолитами Тедзамского месторождения ГССР.

Для определения оптимальных параметров процесса извлечения фосфат-ионов из фосфорсодержащих растворов было применено математическое планирование эксперимента.

Была исследована степень извлечения ( $У$ ) фосфора из фосфорсодержащих растворов природными цеолитами, как функция температуры  $^{\circ}\text{C}$ , соотношения фаз жидкая:твердая ( $Ж:Т$ ), концентрации хлористого калия ( $C_{\text{KCl}}$ ), фосфорной кислоты ( $C_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ ), а также кислотности ( $\text{pH}$ ) раствора.

С добавлением хлористого калия в фосфорсодержащий раствор повышается поглотительная способность цеолитов по отношению к  $\text{PO}_4^{3-}$ . Это может быть обусловлено полимеризацией  $\text{H}_3\text{PO}_4$  в при-

существовании солей калия [6]. При этом катализатором полимеризации по-видимому, является водородная форма клиноптилолита, образующаяся при взаимодействии ортофосфорной кислоты с клиноптилолитом.

На первом этапе для линейного описания поглощения природными цеолитами фосфора из фосфорсодержащих растворов был использован дробный факторный эксперимент типа  $2^{5-2}$ . Условия планирования эксперимента приведены в таблице 1.  $C_{NH_4NO_3} = 6\%$ , время контактирования 2 ч.

Таблица 1

Условия планирования эксперимента

Факторы	-1	0	+1	Интервал варьирования
T°С	65	70	75	5
Ж:Т	35:1	40:2	45:1	5
C <sub>KCl</sub>	1	2	3	1
C <sub>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub>	3	5	7	2
pH	1	2	3	1

За исходную точку исследования была принята точка с координатами: T°=70°, Ж:Т=40:1, C<sub>KCl</sub> = 2%, C<sub>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub> = 5%, pH = 2.

Для составления матрицы планирования был осуществлен переход от натуральных переменных T, Ж:Т, C<sub>KCl</sub>, C<sub>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub>, pH к безразмерным кодированным X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub>, X<sub>4</sub>, X<sub>5</sub>: Согласно условиям кодирования:

$$X_1 = \frac{T - 70}{5}; X_2 = \frac{\text{Ж:Т} - 40:1}{5}; X_3 = \frac{C_{KCl} - 2}{1};$$

$$X_4 = \frac{C_{H_3PO_4} - 5}{2}; X_5 = \frac{pH - 2}{1}; \text{ где } X_4 = X_1 \times X_2, X_5 = X_2 \times X_3 \quad (1)$$

План эксперимента в кодированных переменных приведен в таблице 2, средние результаты опытов приведены в столбце У°.

Таблица 2

План эксперимента в кодированных переменных

№	Кодированный уровень факторов					Уровень факторов					У°
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	Σ <sub>1</sub>	Σ <sub>2</sub>	Σ <sub>3</sub>	Σ <sub>4</sub>	Σ <sub>5</sub>	
1	-	-	-	-	+	65	35:1	1	7	3	3,5
2	+	+	-	-	-	75	45:1	1	3	1	2,2
3	-	-	+	-	-	65	35:1	3	3	1	1,4
4	+	-	+	+	-	75	35:1	3	7	1	6,3
5	-	+	+	-	+	65	45:1	3	3	3	4,95
6	+	-	-	-	+	75	35:1	1	3	3	4,7
7	-	+	-	+	-	65	45:1	1	7	1	3,45
8	+	+	+	+	+	75	45:1	3	7	3	4,0

По данным дробного факторного эксперимента типа  $2^{5-2}$ , были оценены коэффициенты линейного регрессионного уравнения в кодированных переменных:

$$Y = 3,813 + 0,488X_1 - 0,1625X_2 + 0,35X_3 + 0,5X_4 + 0,475X_5 \quad (2)$$

Из уравнения (2) следует, что с увеличением уровня  $X_1, X_3, X_4, X_5$  и с уменьшением уровня  $X_2$  поглощение фосфат-ионов природными цеолитами увеличивается, а изменение соотношения Ж:Т в данной области не влияет на процесс.

Проверка полученного уравнения на адекватность осуществлялась по F критерию. Оценка дисперсии опыта  $9^2(Y)$  вычислена по данным двухкратного повторения опытов. Так как расчетное значение критерия Фишера меньше табличного значения, уравнение регрессии было признано адекватным [7]. Коэффициенты уравнения (2) кроме  $X_2$  значимы, т. к. по абсолютной величине превышают доверительный интервал.

Таким образом, математическая модель процесса может быть описана уравнением:

$$Y = 3,813 + 0,488 X_1 + 0,35 X_3 + 0,5 X_4 + 0,475 X_5 \quad (3)$$

Для увеличения поглощения цеолитами фосфат-ионов по данным уравнения (3) было реализовано крутое восхождение. Расчет направления крутого восхождения производился согласно известной методике [7]. Результаты реализации крутого восхождения приведены в таблице 3.

Таблица 3

Реализация крутого восхождения

Исходные показатели	T	$C_{KCl}$	$C_{H_3PO_4}$	pH
Исходный уровень факторов	70	2	5	2
Коэффициент регрессии $B_i$	0,488	0,35	0,5	0,475
Интервал варьирования $\rho_i$	5	1	2	1
Произведение $B_i \times \rho_i$	2,44	0,35	1,0	0,475
Шаг $B_i \cdot \rho_i \times 2$	4,88	0,7	2,0	0,95
Округление $B_i \cdot \rho_i \times 2$	5,0	0,7	2,0	1,0

Таблица 4

Шаг реализации крутого восхождения

Опыт	T	$C_{KCl}$	$C_{H_3PO_4}$	pH	$P_2O_5$ на цеолите, %
1	75	2,7	7,0	3,0	6,5
2	80	3,4	9,0	4,0	9,5
3	85	4,1	11,0	5,0	13,8
4	90	4,8	13,0	6,0	13,1

Таким образом, найдена оптимальная точка максимального извлечения фосфора из фосфорсодержащих растворов природными цеолитами Тедзамского месторождения ГССР, которая соответствует 13,8%  $P_2O_5$  с координатами: температура 85°, концентрация хлористого калия 4,1%, концентрация фосфорной кислоты — 11,0%, pH=5,0.

Дальнейшее продолжение опытов не имеет смысла, т. к. значение  $Y$  уменьшается.

Тбилисская комплексная научно-исследовательская лаборатория Государственного института горнохимического сырья.

Грузинский политехнический институт  
им. В. И. Ленина

Поступило 22.07.1986

რეზიუმე

ექსპერიმენტის მათემატიკური დაგეგმვის დახმარებით გამოკვლეულია ოპტიმალური პირობები და დადგენილია თედამის ბუნებრივი ცეოლითების ფოსფორუმის ხსნარებიდან ფოსფორის ამოკრეფის პროცესის პარამეტრები. პროცესის ოპტიმიზაციას ვახდენდით აღმასვლის მეთოდით. მოქმედი იყო ბუნებრივი ცეოლითებით ფოსფორუმის ხსნარებიდან ფოსფორის ამოკრეფის ოპტიმალური პირობები: ტემპერატურა — 85°C, კალიუმქლორის კონცენტრაცია—4,1%, ფოსფორმეცის კონცენტრაცია—11,0%, ხსნარის pH=5,0, რა დროსაც ცეოლითების მიერ შთანქმული ფოსფორის რაოდენობა (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ზე გადათვლით) შეადგენს 13,8%-ს.

G. M. PEIKRISHVILI, N. G. SIKHARULIDZE, L. I. GVASALIA

MATHEMATICAL PLANNING OF THE EXPERIMENT IN PRODUCING  
ZEOLITIZED FERTILIZERS WITH REGULATED RELEASE OF  
PHOSPHORUS

Summary

The optimal conditions and parameters of the process of phosphate-ions absorption by natural zeolites have been established by means of mathematical planning of the experiment. The optimal conditions for the maximum extraction of phosphorus from Tedzami deposit (Georgian SSR) have been found; the process temperature 85°, potassium chloride concentration 4.1%, phosphoric acid concentration 11.0%, pH—5.0, phosphorus content in zeolites makes 13.8% in terms of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Челищев Н. Ф., Володин В. В., Челищева Р. В., Авторское свидетельство № 793964. Способ получения удобрения длительного действия Б. И. № 1 от 07.01.1981 г.
2. Лян П. М., Горохов В. К., Исаева Е. Н., Третьякова А. И., Быков В. Т. Авторское свидетельство № 611898. Способ получения медленно действующих удобрений. Б. И. № 23 от 25.06.1978 г.
3. Аренс В. Ж., Кнубовец Р. Г., Курицина Л. И., Гридин О. М., Гнедкова В. Т., Кахнашвили Т. С., Тр. конференции и симпозиума по применению природных цеолитов в животноводстве и растениеводстве. Тбилиси, 1981. Сухуми, 1982. Тбилиси, Мецниереба, 1984, с. 128.
4. Стоилов Г., Попов Н., Тр. конференции и симпозиума по применению природных цеолитов в животноводстве и растениеводстве. Тбилиси, 1981. Сухуми, 1982. Тбилиси, Мецниереба, 1984, с. 117.
5. Сихарулидзе Н. Г., Цанава Г. М., Пеикришвили Г. М., Капанაძე Э. С., Тезисы докладов IV Болгаро-Советского симпозиума «Природные цеолиты», 3—7 июля 1985, г. Бургас, с. 15.
6. Продан Е. А., Продан И. Л., Ермоленко Н. Ф., Триполифосфаты и их применение, Минск: Наука и техника, 1969, с. 533.
7. Ахназарова С. А., Кафаров В. В., Методы оптимизации эксперимента в химической технологии, М.: Высшая школа, 1985, с. 174.





## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 543.544

Ф. И. БРОУЧЕК, Л. А. БЕРИШВИЛИ, О. В. ОРЛОВА

### СОРБЦИЯ УРАНИЛ-ИОНОВ НА АНИОНИТАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ АНИОНАМИ ВИННОЙ КИСЛОТЫ

В настоящей статье приводятся результаты, полученные нами при изучении сорбции уранил-ионов на тартратных формах (Т-форма) анионитов АН-2Фг, АВ-17 и АВ-16 в виде тартратных комплексов, образующихся непосредственно в фазе ионита при взаимодействии

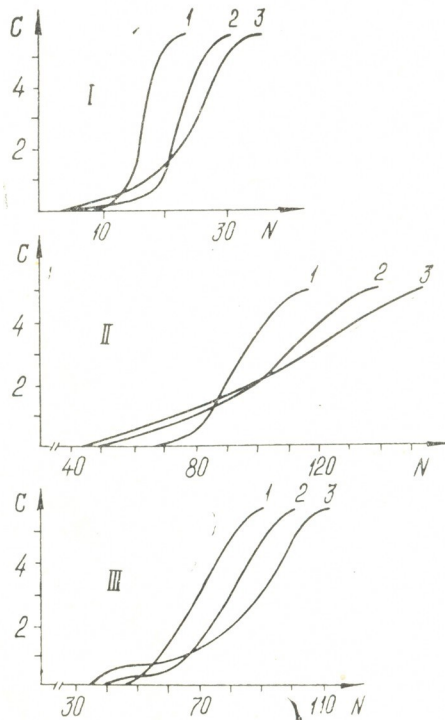


Рис. 1. Выходные кривые сорбции урана на Т-формах анионитов АН-2Фг, АВ-16 и АВ-17 при различных скоростях потока ( $U$ ).  $C$ —содержание урана во фракциях фильтрата на выходе из колонки, мг/10 мл;  $N$ —номера фракций фильтрата (по 10 мл); I—анионит АН-2Фг, II—анионит АВ-16; III—анионит АВ-17; 1— $U=0,5$  см/мин; 2— $U=2,5$  см/мин; 3— $U=5$  см/мин

уранил-ионов с анионами винной кислоты, входящими в состав активных групп этих сорбентов.

Винная кислота образует со многими металлами тартратные комплексы, состав и устойчивость которых в значительной степени зависят

от природы металла и величины рН [1]. Это свойство винной кислоты обусловило ее широкое применение при хроматографических разделениях целого ряда металлов [2—4].

Для выявления возможности применения исследуемых Т-форм анионитов в аналитической химии урана в первую очередь необходимо знать величины их динамической сорбционной емкости (ДСЕ) до начала проскока уранил-ионов. Определения этих параметров производились нами методом построения выходных кривых сорбции при различных скоростях потока урансодержащего раствора.

Перевод анионитов в Т-форму осуществлялся путем обработки их ОН-форм в колонках (диаметр 1,6 см, высота слоя ионита — 9 см) не менее чем 30-кратным (по объему) количеством 5%-ной винной кислоты.

Количественные определения урана производились фотометрическим методом [5].

Через ионообменные колонки с виннокислыми формами вышеперечисленных анионитов со скоростями фильтрации 1,5 и 10 мл/мин пропускаться урансодержащий раствор (с концентрацией 0,5 мг/мл, рН-2) до полного проскока уранил-ионов в фильтрат. Сорбция урана контролировалась путем отбора фракций по 10 мл, в каждой из которых определялось его содержание.

Результаты приведены на рисунке 1.

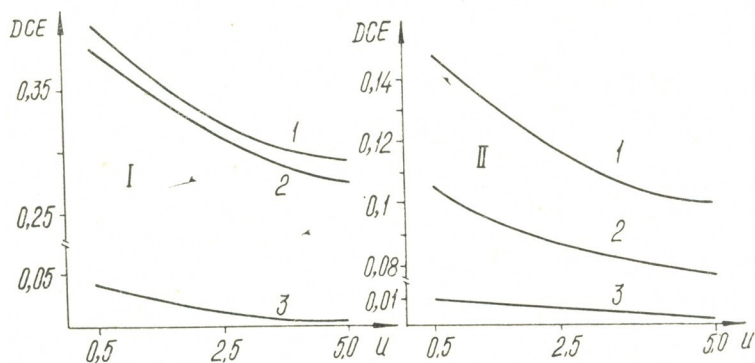


Рис. 2. Зависимость ДСЕ виннокислых форм анионитов по урану от скорости потока урансодержащего раствора. 1 — анионит АВ-16; 2 — анионит АВ-17; 3 — анионит АН—2Фг. I — ДСЕ, мг - экв/мл. II — ДСЕ, мг - экв/г.

По выходным кривым рис. 1 были рассчитаны величины динамических сорбционных емкостей (ДСЕ) изученных сорбентов до начала проскока урана в фильтрат.

Таблица I  
Зависимость ДСЕ виннокислых форм анионитов по урану от скорости потока урансодержащего раствора

Марка анионита	Линейная скорость потока (U), см/мин					
	0,5		2,5		5,0	
	Д С Е					
	мг-экв/мл	мг - экв/г	мг-экв/мл	мг - экв/г	мг-экв/мл	мг - экв/г
АН-2 Фг	0,011	0,041	0,007	0,026	0,002	0,007
АВ-16	0,149	0,403	0,114	0,308	0,098	0,265
АВ-17	0,105	0,382	0,088	0,320	0,077	0,280

Зависимость этих величин от скорости потока приведена на рис. 2 и в таблице 1.

Как видно из табл. 1 и рис. 2, величины ДСЕ изученных Т-форм анионитов при прочих равных условиях заметно зависят от скорости потока. Оптимальными для данных условий можно считать скорость потока урансодержащего раствора, равную 2,5 см/мин.

Приведенные выше материалы позволяют сделать заключение о возможности использования всех трех исследованных Т-форм анионитов в аналитической химии урана. Перспективность этого использования, судя по величинам ДСЕ, возрастает в ряду: АН-2Фг < АВ-17 < АВ-16.

Грузинский политехнический институт  
им. В. И. Ленина

Поступило 17.05.1986

ფ. ბროუჩეკი, ლ. ბერიშვილი, ო. ორლოვა

ურანილ-იონების სორბცია ანიონიტების ტარტრატულ ფორმებზე

რეზიუმე

დინამიკურ პირობებში გამოკვლეულია ურანილ-იონების სორბცია ურანილის ნიტრატის წყალხსნარებიდან АН-2Фг, АВ-17 და АВ-16 ანიონიტების ტარტრატულ ფორმებზე pH-2-ის დროს. განსაზღვრულია ანიონიტების დინამიკური სორბციული ტევადობა, დადგენილია სორბციის ოპტიმალური პირობები და ანიონიტების ეფექტურობის რიგი: АН-2Фг < АВ-17 < АВ-16.

F. I. BROUCHEK, L. A. BERISHVILI, O. V. ORLOVA

THE SORPTION OF URANYL - IONS ON ANIONITES, MODIFIED BY ANIONS OF WINE ACID

S u m m a r y

The sorption of uranyl-ions from water solution (at pH-2) is investigated in dynamic conditions on tartrate forms of anionites АН-2Фг, АВ-16 and АВ-17. The dynamic sorption of anionites, was determined; the optimal conditions of sorption and the effectiveness series of anionites were established: АН-2Фг < АВ-17 < АВ-16.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА -- REFERENCES

1. Пятницкий И. В. Успехи химии, 1963, т. 32, вып. 1, 93.
2. Алимарин И. П., Степанюк Е. М. Заводская лаборатория, 1956, 22, 1149.
3. Алимарин И. П., Цинцевич Е. П. Заводская лаборатория, 1956, 22, 1276.
4. Юрист И. М. ЖАХ, 1971, т. 26, вып. 5, 975.
5. Бусев А. И., Типцова В. Г., Иванов В. М. Практическое руководство по аналитической химии редких элементов. М., 1966.

УДК 557.566.3:547.75:661.183.7

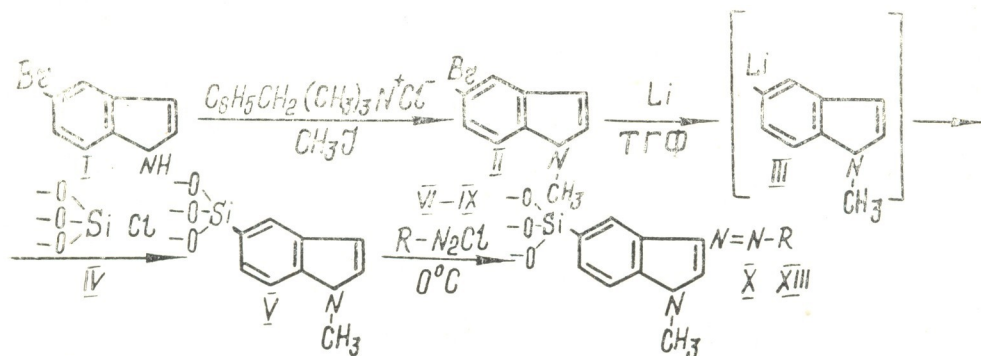
М. М. АКОБИЯ, М. Г. ЧЕШМАРИТАШВИЛИ, Х. К. КАДЖИЛАШВИЛИ,  
 Г. Г. ЧИРАКАДЗЕ

## СИНТЕЗ ИНДОЛСОДЕРЖАЩИХ АЗОПИГМЕНТОВ НА ПОВЕРХНОСТИ СИЛИКАГЕЛЯ

Как уже сообщалось ранее [1, 2], в поисках высококачественных красителей и пигментов для природных гидросиликатов на их поверхности за счет образования химической связи между атомами матрицы и органическими красителями получены различные по составу азопигменты, характеризующиеся широким спектром цветовых оттенков, высокой светопрочностью и стойкостью к различным видам мокрой обработки.

Представляет интерес использование в качестве органического фрагмента, присоединяемого к поверхности оксида кремния, индола и его производных, широко используемых в синтезе синтетических красителей [3].

Синтез индолсодержащих азопигментов на поверхности силикагеля осуществлен по схеме:



где R=(VI, X) фенил—; (VII, XI) п-нитрофенил—; (VIII, XII) п-хлорфенил—; (IX, XIII) 2-нафтил—.

Индолированный силикагель использовался в качестве азокомпонента [4, 5].

Исходным соединением выбран 5-броминдол, полученный по методике [6].

Как видно из схемы, одним из этапов синтеза является реакция литирования (III). Учитывая кислотный характер N—H группы индола, становится очевидным необходимость его алкилирования (для предотвращения образования связи Si—N [7]). Соединение II получено межфазным алкилированием I по методике [8].

Синтез 5-литий-1-броминдола (III). К 0,25 М измельченного лития в среде азота добавляли по каплям раствор 0,01 М соединения II в 30 мл абсолютного тетрагидрофурана при охлаждении ледяной баней. Смесь нагревали на водяной бане и перемешивали в течение 2 ч до полного растворения лития. Избыток лития разрушали добавлением абсолютного этанола. Для установления строения литийорганического соединения, его подвергали карбонизации [9]. Для выделенной 1-метил-5-индолкарбоновой кислоты устанавливали физико-химические константы, а также титровали 0,01 н раствором гидроксида натрия.

Одновременно готовили хлорированный силикагель (IV) по методике [1].

Синтез индолированного силикагеля (V). К соединению (IV) добавляли по каплям со скоростью, предотвращающей бурное течение реакции, и при охлаждении реакционной смеси ледяной баней раствор (III). Затем смесь, перемешивая, нагревали до 60° в течение 1 ч. Соединение V отфильтровывали, тщательно промывали этанолом, ацетоном и водой, и сушили в течение 1 ч при  $T=60^{\circ}\text{C}/3,2 \text{ кПа}$ .

Синтез азопигментов на поверхности силикагеля (X—XIII). К охлажденной взвеси соединения (V) в воде добавляли по каплям заранее приготовленные и охлажденные растворы диазокомпонент, синтезируемые диазотированием анилина, *p*-нитроанилина, *p*-хлоранилина и 2-аминонафталина. На поверхности силикагеля образуются азопигменты: X—красный, XI—оранжевый, XII—коричневый, XIII—фиолетовый.

Строение V, X—XIII подтверждено данными ИК-спектров, которые сняты на приборе UR-10. Образцы исследуемых соединений в тонкоизмельченном виде смешивались с бромидом калия в соотношении 1:100, и полученные смеси таблетировались ( $P=150 \text{ кгс/см}^2$ , продолжительность 3 с).

Спектр соединения V имеет полосу поглощения в области  $1420 \text{ см}^{-1}$ , характерную для связи матричной Si—C фенильной группы. В спектрах соединений X—XII, помимо ярко выраженной полосы при частоте  $1420 \text{ см}^{-1}$ , появляется слабая полоса поглощения в области  $1410 \text{ см}^{-1}$ , обусловленная валентными колебаниями азогрупп [10].

Окрашенный силикагель (X—XIII) проявляет устойчивость к обработке водой, растворами щелочей и кислот, органическими растворителями, в том числе пиридином, а также светостойкостью.

Грузинский политехнический институт  
им. В. И. Ленина

Поступило 29.12.1986

ა. აკობია, ა. ჰუმარბაშვილი, ხ. კაჯილაშვილი, ზ. შირაქაძე

სილიკატების ჯელოზირება ინდოლფენოლური აზოპიგმენტების სინთეზი

### რეზიუმე

ინდოლირებული სილიკატებისა და სხვადასხვა არომატული ამინების, როგორც დიაზოკომპონენტების აზოშეუღლებით მიღებულია შეღებილი სილიკატები. ორგანოსილიკატული სინთეზირებულია ქლორირებული სილიკატების ურთიერთქმედებით 5-ლითიუმ — 1-მეთილინდოლოან, რომლის მიღება თავის მხრივ განხორციელებულია შემდეგი სქემის მიხედვით: 5-ბრომინდოლი → 5-ბრომ-1-მეთილინდოლი → 5-ლითიუმ-1-მეთილინდოლი.

## SYNTHESIS OF INDOLE-CONTAINING AZO PIGMENTS ON THE SURFACE OF SILICAGEL

### Summary

Dyed silicagel has been obtained as a result of the reaction of azo-coupling of indolinized silicagel and various aromatic amines used as diazocomponents. Organosilicagel has been obtained from chlorinated silicagel and 5-lithium-1-methylindole synthesized according to the scheme: 5-bromindole  $\rightarrow$  5-bromine-1-methylindole  $\rightarrow$  5-lithium-1-methylindole.

The dyed silicagel is characterized by high light-fastness and resistance to wet processing.

### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Чиракадзе Г. Г., Лонгурашвили Н. Т., Сагинашвили М. Г., Хома суридзе Ж. Ф. Изв. АН ГССР, сер. хим., 1986, т. 12, № 2, с. 103—107.
2. Чиракадзе Г. Г., Каркусашвили Т. Г., Акобия М. М., Лонгурашвили Н. Т. Тезисы докл. I Всесоюзн. конференции «Химия, биохимия и фармакология производных индола», Тбилиси, 1986, с. 168.
3. Степанов Б. И. Введение в химию и технологию органических красителей. М.: Химия, 1984, с. 443—446.
4. Авраменко В. Г., Казина В. Д., Суворов Н. Н. Химия гетероциклических соединений, 1970, № 8, с. 1071—1075.
5. Vinke J. H., Ridd J. H. J. Chem. Soc., 1957, № 5, p. 2398—2402
6. Жунгиету Г. И., Будылин В. А., Кост А. Н. Препаративная химия индола. Кишинев: Штиинца, 1975, с. 166.
7. Джоуль Дж., Смит Г. Основы химии гетероциклических соединений. М.: Мир, 1975, 398 с.
8. Суворов Н. Н., Смушкевич Ю. И., Вележева В. С. Химия гетероциклических соединений, 1976, № 2, с. 191—193.
9. Бюлер Н., Пирсон Д. Органические синтезы (перев. с англ.), М.: Мир, 1973, ч. 2, с. 255—2457.
10. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул, М.: ИЛ, 1963, с. 390.



УДК 541.128:665.656

Е. М. БЕНАШВИЛИ, О. С. БАИДОШВИЛИ

## ИЗОМЕРИЗАЦИЯ КСИЛОЛЬНОЙ ФРАКЦИИ БЕНЗИНА РИФОРМИНГА В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОТНО- МОДИФИЦИРОВАННЫХ КЛИНОПТИЛОЛИТ- И МОРДЕНИТСОДЕРЖАЩИХ ТУФОВ

В нашей предыдущей работе [1] исследованы процессы последовательного адсорбционного разделения ксилольной фракции бензина риформинга (122—150°) на синтетических цеолитах СаА и СаНаХ и показано, что при этом содержание алкилбензолов в катализате риформинга повышается от 68,9 до 93%, в том числе ксилолов — до 81%. При разделении на СаНаХ показано, что в зависимости от строения, алкилбензолы избирательно адсорбируются на цеолите. Так, для *о*- и *м*-ксилолов характерна преимущественная адсорбция, тогда как *п*-ксилол и этилбензол слабо сорбируются цеолитом и переходят в основном в неадсорбированную часть фракции.

В работах [2, 3] показано, что кислотномодифицированные водородно-декатонированные формы клиноптилолит- и морденитсодержащих туфов (ДкКлХ и ДкМТ соответственно) являются активными и селективными катализаторами изомеризации индивидуальных *о*-, *м*- и *п*-ксилолов.

Немаловажное теоретическое и практическое значение имеет изучение изомерных превращений технической фракции ксилолов, представляющей собой сложную смесь алкилбензолов состава  $C_8$ . Этому вопросу и посвящено данное исследование.

Проведена изомеризация технической фракции ксилолов, выделенной из бензина риформинга, производимого на Батумском НПЗ в аппарате АРН-2. Фракция предварительно подвергалась депарафинированию на синтетическом цеолите СаА.

Изомерные превращения указанной фракции проводились в присутствии ДкКлХ и ДкМТ, полученных модифицированием 10% соляной кислотой, в интервале температур 500—600°, с объемной скоростью 0,6 ч<sup>-1</sup> в течение одного часа. Анализы продуктов катализа проводили на хроматографе ЛХМ-8МД на колонке длиной 200 см, диаметром 0,2 см, заполненной 2,25% ДМОДА (диметилдодециламмоний) вермикулита, 7,4% вазелинового масла на Хроматоне N—AW зернением 0,1—0,125 мм. Температура колонки 82°, испарителя — 150°, газ-носитель — гелий, детектор по теплопроводности.

Хроматографическое исследование *н*-парафиновых углеводородов производили на хроматографе ЛХМ-8МД; длина колонки 200 см, диаметр 0,3 см, неподвижная фаза — апиезон-N в количестве 15% на цветохроме ИК с размерами зерен 0,25—0,32 мм, температура колонки 200°, газ-носитель — гелий, детектор по теплопроводности.

Из экспериментальных данных видно (см. табл. 1), что изомеризации подвергается в основном мета-ксилол с образованием пара- и орто-изомеров. Содержание орто- и пара-ксилолов в катализатах повышается до 45,6—46,0%, т. е. на 11,4—12,1%, в том числе пара-ксилола — на 6,8—7,1% (см. табл.). В случае ДКМТ почти одинаковая глубина прев-

Результаты катализа фракции 122—150° бензина риформинга на модифицированных клиноптилолит и морденитсодержащих туфах

Содержание углеводородов, масс. %	Фракция 122—150° бензина риформинга	Та же фракция после депарафинирования (исходная)	Депарафинированная фракция после каталитических превращений в присутствии					
			ДкКлХ			ДкМТ		
			500°	550°	600°	500°	550°	600°
Бензол	—	—	—	—	1,8	—	—	4,1
3-метилгептан	2,5	2,9	2,6	2,3	2,1	2,2	2,4	2,5
Толуол	3,7	4,3	4,4	5,1	7,0	4,8	5,0	5,8
n-октан	2,4	—	—	—	—	—	—	—
2,6-диметилоктан	4,1	4,8	4,5	3,9	3,6	4,2	4,0	3,5
Этилбензол	15,6	18,2	18,0	17,1	12,8	17,5	17,0	11,8
p-ксилол	14,2	16,6	19,2	22,7	23,7	19,8	23,4	21,8
m-ксилол	29,2	34,1	30,2	25,5	21,5	30,2	21,8	20,4
n-нонан	11,9	—	—	—	—	—	—	—
o-ксилол	14,8	17,3	18,9	20,2	22,3	18,1	22,2	22,2
Стирол	—	—	—	—	1,5	—	0,8	4,3
Нафты, C <sub>8</sub>	1,6	1,8	2,2	3,2	3,7	3,1	3,4	3,6
Выход депарафинированной фракции и жидких катализаторов на исходную фракцию, масс. %	—	84,2	96,5	95,9	93,8	96,3	95,0	92,0

ращения получена при более низкой температуре (550°), а при повышении температуры до 600° в присутствии указанных катализаторов увеличивается содержание толуола, и в катализаторах появляются бензол и стирол, в основном, за счет дегидрирования этилбензола и частичного деалкилирования этилбензола и ксилолов.

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

Поступило 16.01.1986

ბ. ბანაშვილი, ო. ბაილოშვილი

რიფორმინგბენზინის კლინოლური ფრაქციის იზომერიზაცია მჟავათა მოდიფიცირებულ კლინოპტილოლით- და მორდენიტმემცველი ტუფების თანდასწრებით თანდასწრებით

რეზიუმე

შესწავლილია რიფორმინგბენზინის წინასწარ დეპარაფინირებული 122—150°C ფრაქციის კატალიზური იზომერიზაცია მჟავათი მოდიფიცირებულ კლინოპტილოლით- და მორდენიტმემცველი ტუფების თანდასწრებით 500÷600°C პირობებში 0,6 სთ<sup>-1</sup> მოცულობითი სიჩქარით. ნაჩვენებია, რომ მეტაქსილოლის იზომერიზაციის შედეგად მიღებული პროდუქტების (პარა- და ორთოქსილოლის) შემცველობა კატალიზატებში იზრდება 11,4-12,1%-მდე, მათ შორის პარაქსილოლისა — 6,8—7,1%-ით.



ISOMERIZATION OF THE XYLOL FRACTION OF REFORMING PETROL  
IN THE PRESENCE OF ACID-MODIFIED CLINOPTILOLITE- AND  
MORDENITE-CONTAINING TUFFS

Summary

A reaction of isomerization of the preliminarily deparaffined fraction of 122—150° reforming petrol in the presence of acid-modified forms of clinoptilolite- and mordenite-containing tuffs has been investigated at 500—600° and space velocity 0,6 h<sup>-1</sup>. It was shown that due to isomerization of meta-xylol in catalisates the content of isomerization products rises by 11,4÷11,1%, with the para-xylol content increased by 6,8÷7%.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Бенашвили Е. М., Байдосшвили О. С., Учачанеишвили Т. Г. Сообщения АН ГССР, 1981, т. 104, № 2, с. 373.
2. Бенашвили Е. М., Байдосшвили О. С. Сообщения АН ГССР, 1981, т. 101, № 2, с. 349.
3. Бенашвили Е. М., Байдосшвили О. С. Изв. АН ГССР, сер. хим., 1983, т. 9, № 1, с. 11.

## შ რ ო ნ ი კ ა

საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემია საბუნებისმეტყველო, ტექნიკურ და საზოგადოებრივ მეცნიერებათა დარგში ახალგაზრდა მეცნიერთა საუკეთესო ნამუშევრების გამოსავლინებლად 1988 წლისათვის აცხადებს კონკურსს.

კონკურსში გამარჯვებულთათვის დაწესებულია ორი მედალი და ფულადი პრემია, თითოეული 200 მანეთის ოდენობით, რომელსაც ყოველწლიურად დეკემბერში ანიჭებს საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემია ახალგაზრდა მეცნიერებს საუკეთესო მეცნიერული ნამუშევრებისათვის.

მედლები და პრემიები მიენიჭებათ ცალკეულ მეცნიერებს საუკეთესო მეცნიერული ნამუშევრებისათვის (მეცნიერულ ნაშრომთა სერიისათვის ერთიანი თემატიკის მიხედვით), აღმოჩენებისათვის, გამოგონებებისათვის.

მედლებისა და პრემიების მოსაპოვებლად კონკურსში მონაწილეობისათვის დაიშვებიან სამეცნიერო-კვლევითი დაწესებულებების, უმაღლესი სასწავლებლების, საწარმოებისა და ორგანიზაციების მეცნიერი და სამეცნიერო-ტექნიკური თანამშრომლები, მასწავლებლები, სტაჟიორ-მკვლევარები, ასპირანტები, რომელთა ასაკიც არ აღემატება 33 წელს.

კანდიდატების წამოყენების უფლება აქვთ:

ა) სამეცნიერო დაწესებულებებისა და უმაღლესი სასწავლებლების სამეცნიერო საბჭოებს;

ბ) სამინისტროებს, უწყებებს;

გ) სამრეწველო საწარმოთა და საკონსტრუქტორო ბიუროების ტექნიკურ საბჭოებს.

ორგანიზაციები, რომლებიც წამოაყენებენ კანდიდატებს, ვალდებული არიან არა უგვიანეს ოქტომბრისა, საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის სათანადო განყოფილებაში წარწერით „საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მედლის პრემიითურთ მოსაპოვებლად“ წარმოადგინონ:

ა) მოტივირებული წარდგენა, რომელიც შეიცავს ნამუშევრის მეცნიერულ დახასიათებას;

ბ) გამოქვეყნებული სამეცნიერო ნამუშევრის (ნაშრომთა სერიის), აღმოჩენის ან გამოგონების მასალები 3 ეგზემპლარად;

გ) ცნობები ავტორის შესახებ (ძირითადი სამეცნიერო ნაშრომების, აღმოჩენების, გამოგონებების სია, სამუშაო ადგილი და თანამდებობა, დაბადების წელი, ბინის მისამართი).

ცნობები ტელეფონით: 93-29-86, 93-88-89.

## К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Цитируемая литература приводится в следующем порядке:

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

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

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

Ссылки на неопубликованные работы (кроме диссертаций) не допускаются.

Использованная литература должна быть расположена в порядке последовательности цитирования.

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

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

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

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

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

Редакция бесплатно выдает авторам 12 отдельных оттисков статьи.

6<sup>14</sup>/116



Цена 90 коп.

Индекс 76203