

784-ქ  
1990

ISSN—0132—6074



საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИНСКОЙ ССР  
PROCEEDINGS OF THE ACADEMY OF SCIENCES  
OF THE GEORGIAN SSR

1-2

145  
784-ქ

ქიმიკა

სერია  
СЕРИЯ

ХИМИЧЕСКАЯ

1990 N1

თბილისი • ტომი  
TBILISI • TOM  
VOL.

16



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

პერიოდულად თავსდება ჭრონიკა რესპუბლიკაში ჩატარებული კონფერენციების, თამბიურების, სემინარებისა და სხვა სამეცნიერო-საორგანიზაციო ღონისძიებათა შესახებ.

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

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

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

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

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

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

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

7. ნახატები უნდა შესრულდეს თეთრ ქაღალზე ან ცალკაზე ტუშით. ყველა ნახატი უნდა მზარეს ფანქრით უნდა ეწეროს ავტორთა გვარები და სტატიის სათაური. ნახატები და ცხრილები წარმოდგება ორ ვეზემალარად.

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


9. ფიზიკური ერთეულების აღნიშვნა უნდა შესესამებოდეს საერთაშორისო ერთეულების სისტემას.

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

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

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

ავტორს უფასოდ ეძლევა წერილის 12 ამონაბეჭდი.

საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე   
(Сакартвелოს ССР მეцნიერებათა აკადემიის  
მაცნე, ხიმის სერია)  
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИНСКОЙ ССР

# ქიმიის სერია СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ტომი 16, № 1  
Том

ჟურნალი დაარსდა 1975 წლის იანვარში  
Журнал основан в январе 1975 года

გამოდის წელიწადში 4-ჯერ  
Выходит 4 раза в год

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

Известия АН ГССР  
© Серия химическая, 1990

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

სარედაქციო კოლეგია

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

პასუხისმგებელი მდივანი ვ. შუბლაძე

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

Ответственный секретарь В. В. Шубладзе

EDITORIAL BOARD

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

Executive Secretary V. V. Shubladze



არაორგანული და ანალურული ქიმია

ლელეშაური ც., ბროუნეკი ფ., ბახტაძე ა., ბალაშვილი მ. ფილი-  
პიტზე სილიციის სორბციის კინეტიკის შესწავლა 10

ვარძელაშვილი ნ., მახარაშვილი მ. მიწისქვეშა წყლებში ურანისა და  
თორიუმის განსაზღვრა ტრეკული მეთოდით 14

ზოლოტოვი ი., შპიგუნე დ., ნაცვლიშვილი გ., ვოლოშჩუკი ი.,  
ჯაბიშვილი ნ. საქართველოს მინერალურ წყალში ქლორიდის და სულფატის იონ-  
კონცენტრაციული განსაზღვრა 18

ორგანული ქიმია

ანელაშვილი ე., მუქბაიანი ო., ლევინი ვ., მელაძე ს., იხა-  
რიძე ი., ხანანაშვილი ლ. თანაორგანული ციკლოპროპილითიანი  
ფრაგმენტებით დიმიტილილოქსანურ ჯაქვში 25

კაკაურიძე რ., კორშაკი ვ., რუსანოვი ა., ტულუში დ., კაჭარა-  
ვა ლ., ჩხუბიანიშვილი ნ., კურცხალია ც., გვერდწითე-  
ლი მ. აღდგენითი პოლიკონდენსაციის მეთოდით მიღებული პოლიბენზიმიდაზო-  
ლები დღეს წარმოებულების საფუძველზე 30

დოლიძე ა., ალავიძე თ., სულაძე მ., ვარდოსანიძე ი. ციკლოლე-  
ფინების კარბონილირება ნახშირბადის ოქსიდით შეკეთებულ კატალიზატორების  
თანობისას 35

პაპია გ., მგვლაძე ბ., ფხაკაძე ნ., გრიბკოვა პ., ბალიკოვა ტ.,  
პავლოვა ს., კორშაკი ვ., ჩიჩუა ნ. მელამინო-ფორმალდეჰიდური  
ოლიგომერისა და დიატომიტის საფუძველზე მიღებული პოლიმერული კომპოზი-  
ციის გაყარების პროცესის შესწავლა 40

ფიზიკური ქიმია

მდივნიშვილი ო. ბენტონიტური თიხების თვისებების პროგნოზირების საკითხისათვის 46

ანტოშინი გ., ვასერბერგი ვ., ბორისოვიჩი ი., ჩივაძე გ., მე-  
ტრეველი ბ., ზედგინიძე რ. ოქსილოლის გარდაქმნა რკინა-ქრომის  
შემდეგ კატალიზატორებზე 51

ბიოქიმია

ქარდავა მ., მიხაილოვა ნ., ციციშვილი გ., ანდრონიკაშვი-  
ლი თ., მაისურაძე გ., კოვალჩუკი ნ. ორგანო-ციკლიური სასუქ-  
ების შემდგომქმედების ეფექტი 56

ჯაფარიძე კ., თარაშვილი ნ., იოსავა ი., კარსანიძე ს. ფისოვანი  
ლიტობიოლოგის კონცენტრატის ენგვა 60

რუხაძე ჯ., გვასალია ლ., ჭვარელია ნ., სიგუა თ. დაფენილი სპილენძ-  
ქრომანგანუმიანი კატალიზატორის ნიმუშების ზედაპირულ-სტრუქტურული თვი-  
სებების ცვლილება გამოწვის ტემპერატურისა და სარეაქციო გარემოს შემო-  
ქმედებით 66

მოკლე წიგნიანი

აგლაძე რ., ჯალიაშვილი მ., მჭედლიშვილი გ., ქერეჭიაშვი-  
ლი მ., მალდონატო ს. ელექტროლიზით დამზადებული რკინის ოქსიდ-  
ების ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების შესწავლა 70

ტუცვაძე ე., ქოჩიაშვილი ლ. კლინობიტოლოგიის გავლენა კოლესტის დაბ-  
ლობის გაფორმების უნარის მქონე მძიმე თიხა-ნიადავების ფიზიკურ თვისებებზე 73

ჩივაძე გ., მაისურაძე გ., კეკელია დ. NaY ცეოლითის სპილენძის კატიონ-  
ჩანაცვლებული ფორმების კვლევა 74

გაჩევი მ. 2-ჰიდროქსის(ციტოლოგი)- და 3-ჰიდროქსი(პროპილითი)ალკილების ურ-  
თიერთქმედება ბენზალდეჰიდთან კატიონიტის KV-2 თანობისას 79

## СОДЕРЖАНИЕ



## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Гудушаури Ц. Н., Броучек Ф. И., Бахтадзе А. Г., Багашвили М. В. Изучение кинетики сорбции меди на филлипсите	7
Вардзелашвили Н. С., Масхарашвили М. Д., Определение урана и тория в подземных водах треквым методом	11
Золотов Ю. А., Шнигун О. А., Нацвлишвили Г. О., Волощук И. Н., Джабшвили Н. А. Исохроматографическое определение хлорида и сульфата в минеральной воде Грузии	15

## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ачелашвили В. А., Мукбаиани О. В., Левин В. Ю., Меладзе С. М., Инаридзе И. А., Хананашвили Л. М. Сополимеры с циклокарбосилоксановыми фрагментами в диметилсилоксановой цепи	20
Какауридзе Р. Г., Коршак В. В., Русанов А. Л., Тугуши Д. С., Качарава Л. Ш., Чхубанишвили Н. Г., Курцхалия Ц. С., Гвердцители М. Г. Полибензимидазолы на основе производных ДДТ, полученные методом восстановительной поликонденсации	27
Долидзе А. В., Алавидзе Т. Г., Суладзе М. Б., Вардосанидзе И. Э. Карбонилирование циклических олефинов оксидом углерода в присутствии кислотных катализаторов	32
Палава Г. Ш., Мгеладзе Б. М., Пхакадзе Н. С., Грибкова П. Н., Балькова Т. Н., Павлова С. А., Коршак В. В., Чичуа Н. О. Изучение процесса отверждения полимерной композиции на основе меламино-формальдегидного олигомера и диатомита	36

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Мдивнишвили О. М. К вопросу о прогнозировании свойств бентонитовых глин	42
Антошин Г. В., Вассерберг В. Э., Борисович И. Г., Чивадзе Г. О., Мегревели В. Г., Зедгинидзе Р. Ш. Превращение О-ксилола на железохромсодержащих катализаторах	47

## ТЕХНОЛОГИЯ

Кардава М. А., Михайлова Н. Н., Цицишвили Г. В., Андришкшвили Т. Г., Майсурадзе Г. В., Ковальчук И. И. Эффект последствия органо-цеолитовых удобрений	53
Джaparидзе К. К., Тарашвили Н. А., Иосава И. Г., Карсанидзе С. Г. Окисление концентрата смоляного лигнобиолита	57
Рухадзе Д. А., Гвасалия Л. И., Джварелия Н. А., Сигуа Т. И. Изменение поверхностно-структурных свойств образцов нанесенного медь-хроммарганцевого катализатора в зависимости от температуры прокаливания и воздействия реакционной среды	61

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Агладзе Р. И., Джалишвили М. Н., Мчедlishvili Г. Н., Керечашвили М. Б., Мальдонато С. В. Изучение физико-химических свойств оксидов железа, изготовленных электролизом	68
Туквадзе Э. Д., Кочишвили Л. Ш. Влияние клиноптилолита на физические свойства тяжелых набухающих глин Колхидской низменности	71
Чивадзе Г. О., Майсурадзе Г. В., Кекелия Д. В., Исследование NaY цеолита медьзамещенной формы	76
Гаджиев М. К. Взаимодействие 2-гидроксн (этилтио)- и 3-гидроксн (пропилтио)алкилов с бензальдегидом в присутствии катионита КУ-2	77

საქ. სსრ-ის მეცნიერებათა აკადემია

# CONTENTS



## INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

Gudushauri Ts. N., Broucheck F. I., Bakhtadze A. G., Bagashvili M. V. The study of kinetics of copper sorption on phillipsit . . . . .	10
Vardzelashvili N. S., Maskharashvili M. D. U and Th determination in underground waters by track method . . . . .	14
Zolotov Yu. A., Shpigun O. A., Natsvlishvili G. O., Voloschook I. N., Jabishvili N. A. Ionochromatographic determination of chloride and sulphate in mineral water of Georgia . . . . .	19

## ORGANIC CHEMISTRY

Achelashvili V. A., Mukbaniani O. V., Levin V. Yu., Meladze S. M., Inaridze I. A., Khananashvili L. M. Copolymers with cyclocarboxiloxanes fragments in dimethylsiloxan . . . . .	25
Kakauridze R. G., Korshak V. V., Rusanov A. L., Turgushi D. S., Kacharava L. Sh., Chkhubianishvili N. G., Kurtskhalia Ts. S., Gverdtsiteli M. G., Polibenzimidazols on the base of DDT derivatives obtained by method of reducing polyheterocyclization . . . . .	31
Dolidze A. V., Alavidze T. G., Suladze M. B., Vardosanidze I. E. Carbonylation of cyclic olefins by carbon oxide in the presence of acid catalysts . . . . .	35
Papava G. Sh., Mgeladze B. M., Pkhakadze N. S., Gribkova P. N., Balykova T. N., Pavlova S. A., Korshak V. V., Chichua N. O. The study of hardening process of polymer composition on the base of melamine-formaldehyde oligomer and diatomite . . . . .	41

## PHYSICAL CHEMISTRY

Mdivnishvili O. M. On the prognosing of the bentonite clays properties . . . . .	46
Antoshin G. V., Wasserberg V. E., Borisovich I. G., Metreveli V. G., Chivadze G. O., Zedgenidze R. Sh. Conversion of O-xylene over ferrous and chrome catalysts . . . . .	51

## TECHNOLOGY

Kardava M. A., Mikhailova N. N., Tsitsishvili G. V., Andronikashvili T. G., Maisuradze G. V., Kovalchok N. I. The after-effect of organo-zeolitic fertilizers . . . . .	56
Japaridze K. K., Tarashvili N. A., Iosava I. G., Karsanidze S. G. Oxidation of wax lipthobiolite concentrate . . . . .	60
Rukhadze D. A., Gvasalia L. I., Jvarelia N. A., Sigua T. I. Transformation of surface structural properties of the samples of in-laid cuprum-manganese catalyst depending on the temperature of tempering and the influence of reactionary medium . . . . .	67

## SHORT COMMUNICATIONS

Agladze R. I., Jaliashvili M. N., Mchedlishvili G. N., Kerechashvili M. B., Maldonato S. V. Study of the physicochemical properties of the iron oxides obtained by electrolysis . . . . .	70
Tukvadze E. D., Kochiashvili L. Sh. The influence of clynoptilolite on physical properties of heavy swelling clays from Kolkhida lawland . . . . .	73
Chivadze G. O., Maisuradze G. V., Kekelia D. V. Investigation on copper-substituted forms of zeolite NaY . . . . .	76
Gajiev M. K. The interaction of 2-hydroxy (ethylthio) and 3-hydroxy-(propylthio) alkyls with benzaldehyde in the presence of cationite KY-2 . . . . .	79



## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.544

Ц. Н. ГУДУШАУРИ, Ф. И. БРОУЧЕК, А. Г. БАХТАДЗЕ, М. В. БАГАШВИЛИ

### ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ СОРБЦИИ МЕДИ НА ФИЛЛИПСИТЕ

При выяснении вопроса о том, какой механизм — химический или диффузионный — является определяющим в кинетике ионообменной сорбции, наиболее наглядным показателем могут быть результаты, полученные при изучении зависимости процессов ионного обмена от размера зерна сорбента. Действительно, если скорость определяющей стадией является химическая реакция, то кинетика процесса не будет зависеть от размера зерен. Наоборот, зависимость скорости обмена от зернения сорбента однозначно свидетельствует о решающей роли одного из диффузионных процессов [1].

Для выяснения влияния размера зерен на кинетику сорбции меди на филлипсите месторождения Ахалцихе ГССР эксперименты проводились в статических условиях по следующей методике: по 1 г модифицированного ионами натрия филлипсита с размером зерен 0,25; 0,5 и 1,0 мм помещали в конические колбы, добавляли по 100 мл медьсодержащего раствора с концентрацией 0,2 мг/мл, pH-6 и встряхивали в течение 2 мин. Через каждые 2 минуты отбирали аликвотную часть раствора и в ней проверяли количество меди, оставшейся в растворе. Процесс продолжали до полного насыщения сорбента.

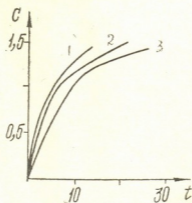


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции меди на филлипсите при различных размерах зерен сорбента. 1 — 0,25 мм; 2 — 0,5 мм; 3 — 1,0 мм

По экспериментально полученным данным были построены кинетические кривые сорбции, которые представлены на рис. 1.

Как видно из рис. 1, размер зерен оказывает существенное влияние на скорость сорбции, в частности, с увеличением размера зерен скорость сорбции уменьшается, что свидетельствует о том, что кинетический процесс является диффузионным.

тика сорбции меди на филлипсите лимитирована диффузионным процессом.

Для изучения влияния концентрации медьсодержащего раствора на кинетику сорбции меди на филлипсите эксперименты проводились в статических условиях: по 1 г модифицированного ионами натрия филлипсита с размером зерен 0,5 мм помещали в конические колбы, приливали по 100 мл медьсодержащих растворов с концентрациями 0,1; 0,2 и 0,5 мг/мл, pH-6 и встряхивали в течение 2 мин. Через каждые 2 минуты отбирали аликвотную часть раствора и в ней определяли количество меди, оставшейся в растворе. Процесс продолжали до полного насыщения сорбента.

Полученные данные в виде кинетических кривых сорбции представлены на рис. 2.

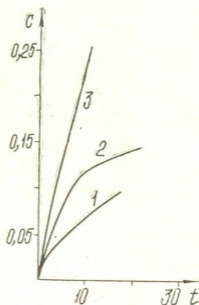


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции меди на филлипсите при различных концентрациях медьсодержащего раствора. 1 — 0,1 мг/мл; 2 — 0,2 мг/мл; 3 — 0,5 мг/мл

Как видно из рис. 2, с увеличением концентрации медьсодержащего раствора скорость сорбции возрастает.

Для выяснения влияния pH медьсодержащего раствора на кинетику сорбции меди на филлипсите эксперименты проводились в статических условиях по следующей методике: по 1 г модифицированного ионами натрия филлипсита с размером зерен 0,5 мм помещали в конические колбы, приливали по 100 мл медьсодержащего раствора с концентрацией 0,2 мг/мл, варьируя pH (2, 6, 10) с помощью растворов серной кислоты или аммиака, и встряхивали в течение 2 мин. Через каждые 2 мин отбирали аликвотную часть раствора и в ней проверяли количество меди, оставшейся в растворе. Процесс продолжали до полного насыщения сорбента.

По экспериментально полученным данным были построены кинетические кривые сорбции, которые представлены на рис. 3.

Как видно из рис. 3, максимальная скорость сорбции наблюдается при pH-6. Что же касается pH-10, при котором медь в растворе

находится в виде комплексного аммиаката, скорость сорбции уменьшается, что объясняется увеличением радиуса комплексного иона по сравнению с ионами меди в растворе, вследствие чего диффузия внутрь зерна сорбента затрудняется.

При pH=2 сорбция меди практически не происходит, что можно объяснить конкурирующим действием ионов водорода, находящихся в растворе.

Данные о влиянии pH раствора дают информацию о том, что кинетика сорбции меди на филлипсите лимитирована диффузией внут-

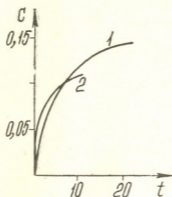


Рис. 3. Кинетические кривые сорбции меди на филлипсите при различных pH раствора. 1—pH=6; 2—pH=10

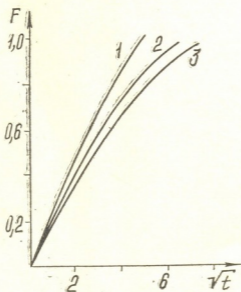


Рис. 4. Кривые зависимости  $F=f(\sqrt{t})$  при различных размерах зерен сорбента. 1—0,25 мм; 2—0,5 мм; 3—1,0 мм

ри зерна сорбента. Для подтверждения данного предположения на основании экспериментально полученных результатов были построены кинетические кривые сорбции в координатах:  $F-\sqrt{t}$ , где F представ-

ляет степень обмена, а  $t$  — время для тех серий экспериментов, при которых было изучено влияние размера зерен на кинетику сорбции. Полученные результаты представлены на рис. 4.

Как видно на рис. 4, кинетические кривые сорбции, построенные в данных координатах, в начале представляют прямую линию, а затем искривляются, что подтверждает предположение о том, что в изученных системах в рамках параметров экспериментов кинетика сорбции меди на филлипсите лимитирована диффузией внутри зерна сорбента.

Полученные в статических условиях данные о внутридиффузионном механизме кинетики сорбции меди на филлипсите совпадают с полученными ранее в динамических условиях данными с прерыванием процесса сорбции на 24 ч.

На основании полученных данных оптимальными условиями сорбции следует считать: размер зерна сорбента — 0,5 мм, концентрация медьсодержащего раствора — 0,2 мг/мл, pH раствора — 6.

Грузинский политехнический институт

Поступило 06.09.88

ც. ლუღუშაური, ფ. ბროუჩეკი, ა. ბახტაძე, მ. ბაღაშვილი

შილიპისზე სპილენძის სორბციის კინეტიკის შესწავლა

რეზიუმე

სტატიკურ პირობებში შესწავლილია საქართველოს საბადოს ფილიპსიტზე სპილენძის სორბციის კინეტიკის დამოკიდებულება სორბენტის მარცვლის ზომასა, სპილენძის შემცველი ხსნარის კონცენტრაციასა და pH-ზე. დადგენილია სორბციის ოპტიმალური პირობები.

შესწავლილ სისტემებში ექსპერიმენტების ჩატარების პირობებში სორბციის კინეტიკა ლიმიტირებულია დიფუზიით სორბენტის მარცვლის შიგნით.

Ts. N. GUDUSHAURI, F. I. BROUCHECK, A. G. BAKHTADZE,  
M. V. BAGASHVILI

## THE STUDY OF KINETICS OF COPPER SORPTION ON PHILLIPSIT

### Summary

Kinetic dependence of copper sorption on the grain size of sorbent, concentration and pH of copper-containing solutions has been studied in stationary conditions on the sodium form of phillipsit, from Akhaltsikhe deposits (Georgia). The limiting mechanism of sorption kinetics is diffusion inside the sorbent grain of the studied systems in the experimental conditions.

### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Сенявин М. М. Ионный обмен в технологии и анализе неорганических веществ. М.: Химия, 1980, 87.
2. Гудушаури Ц. Н., Броучек Ф. И., Пиранишвили Н. В. Изв. АН ГССР, серия химич., 1984, т. 10, № 4.



УДК 551.49:546.841+523.47

Н. С. ВАРДЗЕЛАШВИЛИ, М. Д. МАСХАРАШВИЛИ

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ УРАНА И ТОРИЯ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ  
ТРЕКОВЫМ МЕТОДОМ**

Настоящая работа посвящена разработке методики одновременного определения ультрамалых содержаний U и Th по следам осколков деления в слабо- и среднеминерализованных подземных водах. Предлагаемый нами метод в отличие от ранее применяемых методик определения урана в речных и морских водах [1—4] дает возможность одновременно с ураном определять также и торий. Метод характеризуется простотой обработки (без химической) и экспрессностью. Метод основан на одновременном облучении тепловыми нейтронами широкого спектра образцов и эталонов U и Th (в виде тонких пластинок [5]), сравнение которых позволяет без градуировки абсолютной величины нейтронного потока определить содержание этих элементов.

Аликвоты подкисленных исследуемых вод, содержащих U и Th, высушивали на подложках под инфракрасной лампой, на тонкие слои сухого остатка накладывали детекторы искусственной слюды (флогопита), заворачивали в алюминиевую фольгу, помещали в контейнеры (для определения урана — алюминиевый, а для тория — кадмиевый) и облучали в реакторе тепловыми нейтронами дозой  $1 \cdot 10^{16}$  п/см<sup>2</sup>. Облученные детекторы протравливали 40% HF при 20°, и плотность выявленных треков осколков деления U и Th подсчитывали на микроскопе «Люмам-ИЗ».

Аналогично образцам готовили мишени на основе эталонных растворов азотнокислого уранила и тория, содержащих  $1 \cdot 10^{-10}$ — $5 \cdot 10^{-8}$  г/мл U и Th, и облучали параллельно с образцами. Для каждой концентрации готовили 3—5 мишеней. В кадмиевом контейнере, помимо ториевых, облучали и урановые мишени для учета доли распавшегося замедленными нейтронами после отсеечения медленных нейтронов кадмиевым фильтром. Эталонные растворы, содержащие  $1 \cdot 10^{-10}$ — $1 \cdot 10^{-8}$  г/мл U и Th, готовили методом последовательного разбавления из более концентрированных стандартных растворов содержащих 1 мг/мл урана и 0,02 мг/мл тория. Поправочный коэффициент концентрации разбавления находили графически по зависимости  $\rho = f(m)$ , где  $\rho$  — число треков, зарегистрированных на детекторе;  $m$  — масса U и Th на мишенях [6]. Нанесение эталонных растворов и образцов воды на подложки проводили весовым методом. Вес U и Th на эталонных мишенях составлял соответственно 2—30 и 5— $70 \cdot 10^{-12}$  г, а вес сухого остатка образцов воды — 2— $7 \cdot 10^{-2}$  г. Плотность треков образцов и эталонных мишеней подсчитывали по всей площади детектора.

Концентрацию урана определяли по уравнению:

$$C_U = \frac{\rho_{обр}}{K_U m_{обр}} \dots \dots \dots (1),$$

где  $\rho_{обр}$  — плотность треков на детекторе от образца;  $m_{обр}$  — масса исследуемого

дуемого образца;  $K_U = \frac{\rho_{ЭТ}}{\rho_{ЭТ}}$  -- градуировочный коэффициент.

При облучении образцов и эталонных мишеней без фильтра в спектре от  $^{238}\text{U}$  и  $^{232}\text{Th}$  можно пренебречь, поскольку плотность треков от  $^{238}\text{U}$  составляет  $\sim 98\%$ .

При облучении образцов и эталонных мишеней с кадмиевым фильтром каждый из трех изотопов  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  и  $^{232}\text{Th}$  дает измеримый вклад в общую плотность треков. Поэтому уравнение для определения тория имеет следующий вид:

$$C_{\text{Th}} = \frac{1}{K_{\text{Th}}} \left( \frac{\rho_{\text{Обр}}}{m_{\text{Обр}}} - C_U K'_U \right) \dots (2), \text{ где } \rho_{\text{Обр}} \text{ -- плотность треков на детекторе от образца; } m_{\text{Обр}} \text{ -- масса исследуемого образца; } C_U \text{ -- концентрация урана, рассчитанная по формуле (1); } K_{\text{Th}} \text{ и } K'_U \text{ -- градуировочные коэффициенты для U и Th.}$$

Разработанная методика была опробована на 100 различных подземных источниках Грузии различной минерализации и химического и газового состава. Как следует из табл. 1, в исследованных подземных водах концентрация урана и тория варьирует соответственно в пределах  $0,09\text{--}13,55 \cdot 10^{-7}$  г/л и  $0,20\text{--}59,00 \cdot 10^{-9}$  г/л и не коррелирует с химическим и газовым составом.

Таблица 1  
Содержание урана и тория в подземных водах некоторых районов Грузии

Район исследования	Тип воды	К-во образцов	Содержание	
			U. $10^{-7}$ г/л	Th. $10^{-9}$ г/л
Восточная периферия Дзирульского массива	неуглекислые	2	1,95	1,10
			0,67--3,23	0,90--1,30
Западное погружение Грузинской глыбы	неуглекислые, слабосероводородные	33	4,04	11,94
			0,41--6,04	9,60--59,00
"	неуглекислые, высокосероводородные	2	3,69	1,30
Граница Груз. глыбы и складчатой системы ЮСБК	неуглекислые	7	3,82	13,71
			2,12--4,97	1,50--24,00
Южный склон Большого Кавказа (Ниж. Сванетия, Рача)	углекислые	21	3,58	4,39
			2,10--5,07	1,00--7,60
Аджаро-Триалетская складч. зона	"	22	4,19	7,52
			0,55--13,55	0,30--47,00
"	неуглекислые	10	4,50	9,58
			0,09--9,86	3,10--40,40

Неуглекислые воды восточной периферии Дзирульского массива содержат меньше урана и тория, чем аналогичные воды Аджаро-Триалетской складчатой зоны и вод, выходящих на границе Грузинской глыбы и складчатой системы Южного склона Большого Кавказа. Углекислые воды Аджаро-Триалетской складчатой зоны содержат срав-

нительно больше U и Th, чем воды Южного склона Большого Кавказа (нижняя Сванетия, Рача). Слабосероводородные неуглекислые воды западного погружения Грузинской глыбы содержат больше U и Th, чем высокосероводородные неуглекислые воды того же района.

В связи с заниженной миграционной способностью тория в подземных водах, по сравнению с ураном, концентрация последнего в исследованных водах на два порядка превышает концентрацию тория. Поэтому, ввиду низкой чувствительности существующих методов, требующих большого объема анализируемых вод, практически содержание тория в подземных водах Грузии не определялось.

Для сравнения полученных результатов в восьми образцах исследуемых вод уран определяли люминесцентным [7], а торий — колори-

Таблица 2

Сравнение аналитических методов определения урана в природных водах

№ образца	Место взятия	Содержание урана, $10^{-7}$ г/л	
		трековый метод	люминесцентный метод
2852	Лиси, № 5, г. Тбилиси	$1,10 \pm 0,04$	$0,96 \pm 0,01$
2855	Сабуртало, № 1, г. Тбилиси	$1,10 \pm 0,05$	$0,80 \pm 0,01$
2839	Чравели, Южная Грузия	$6,27 \pm 0,05$	$4,95 \pm 0,03$
2845	Нокалакеви, Зап. Грузия	$0,82 \pm 0,03$	$1,20 \pm 0,03$
2727	Зугдиди, Зап. Грузия	$3,86 \pm 0,03$	$2,20 \pm 0,01$
2729	Киндга, Зап. Грузия	$2,35 \pm 0,02$	$1,21 \pm 0,02$
2747	Охурей, Зап. Грузия	$3,08 \pm 0,03$	$3,40 \pm 0,02$
2738	Цаши, Зап. Грузия	$3,70 \pm 0,02$	$3,90 \pm 0,02$

метрическим [8] методами, после их концентрирования из 10 л воды на гидроокиси железа. Ввиду низкой чувствительности колориметрического метода ( $1 \cdot 10^4$  мкг) определить торий не удалось. Как видно из табл. 2 содержание урана, определенные трековым и люминесцентным методами, при одинаковой точности анализа, хорошо согласуются между собой. Однако преимущество предложенного нами трекового метода заключается в том, что из объема 0,05—0,10 мл анализируемой воды одновременно (при чувствительности  $1 \cdot 10^{-10}$  г/л) определяются как уран, так и торий, тогда как люминесцентным методом из объема 1—10 л воды, определяется только уран, а колориметрическим методом (из объема  $\sim 1000$  л) определяются оба элемента.

Таким образом, предложенная нами методика определения ультрамалых содержаний U и Th в слабо- и среднеминерализованных природных водах, в отличие от ранее применяемых методик, характеризуется простотой обработки (без химической), экспрессностью и высокой чувствительностью. Метод позволяет с точностью 10—15% определить как уран, так и торий; его успешно можно применять также для анализа высокоминерализованных вод, после предварительного их разбавления так, чтобы вес слоя сухого остатка не превышал  $3-7 \cdot 10^{-2}$  г.

რეზიუმე

დამუშავებულია ურანის და თორიუმის ულტრადაბალ კონცენტრაციების განსაზღვრის მეთოდიკა დაბალ და საშუალო მინერალიზაციის მიწისქვეშა წყლებში. იგი ემყარება ნიმუშებისა და ეტალონების მშრალი ნაშთების სითბური ნეიტრონებით ერთდროულ გასხივებას. გასხივების დოზა შეადგენს  $1.10^{16}$  n/cm<sup>2</sup>.

ურანის განსაზღვრისათვის ნიმუშებისა და ეტალონების გასხივება ხდება უფილტროდ, ხოლო თორიუმის — კადმიუმის ფილტრით. დეტექტორად გამოიყენება ხელოვნური ქარსი — ფლოგოპიტი, რომლის მოწამელისა და ტრეკების სიმკვრივების დათვლის შემდეგ, ეტალონებისა და ნიმუშების შედარების მეთოდით გამოითვლება ურანისა და თორიუმის კონცენტრაციები. მეთოდის მგრძობიარობა შეადგენს  $n. 10^{-10}$  გ/ლ, სიზუსტე 10—15%.

N. S. VARDZELASHVILI, M. D. MASKHARASHVILI

U AND Th DETERMINATION IN UNDERGROUND WATERS  
BY TRACK METHOD

Summary

The method of simultaneous summary determination of ultrasmall U and Th contents by the tracks of fission in weakly and medium mineralized underground waters is suggested. This method is based on the simultaneous radiation (with or without Cd filter) of U and Th samples and patterns by means of thermal neutrons. The comparison of these samples makes it possible to determine the contents of these elements without graduation of the absolute value of the neutron current.

U and Th concentrations lower than  $1.10^{16}$  n/cm<sup>2</sup> can be determined by this method in dry residuum of underground waters with weight — 3—7.10<sup>-2</sup> gr, sensitivity threshold —  $n.10^{-10}$ gr/l and accuracy — 10—15%.

This method can be applied for highly mineralized waters as well, at the prediluting.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Fleisher R. L., Lovett D. B. Geochim. et Cosmochim. Acta, 1968, v. 32, p. 1126—1129.
2. Bertim K. K., Chan L. H. Turekian K. K. Geochim. et Cosmochim. Acta, 1970, v. 34, p. 641—642.
3. Hashimoto T. Analitica Chimica Acta, 1971, v. 56, p. 347—354.
4. Takehayashi T., Matsuda H., Umemoto S. Talanta, 1973, v. 2 p. 892—895.
5. Сыромятников Н. Г., Иванова Э. И., Трофимова Л. А. — Радиоактивные элементы как геохимические индикаторы породы- и рудообразования, М.: Атомиздат, 1976, 10.
6. Флеров Е. Г., Берзина И. Г. — Радиография минералов, горных пород и руд, М.: Атомиздат, 1979, 73.
7. Методы определения радиоактивных элементов в минеральном сырье. М.: Госгеолтехиздат, 1931, 41.
8. Методологические рекомендации по определению возраста горных пород радиогеологическими (изотопными) методами. М., 1983, 77.





УДК 543.544:615.327

Ю. А. ЗОЛОТОВ, О. А. ШПИГУН, Г. О. НАЦВЛИШВИЛИ, И. Н. ВОЛОШУК,  
Н. А. ДЖАБИШВИЛИ

## ИОНОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРИДА И СУЛЬФАТА В МИНЕРАЛЬНОЙ ВОДЕ ГРУЗИИ

Определение неорганических анионов является сложной аналитической задачей. Ионный состав минеральных вод влияет на целебные свойства воды, поэтому быстрое и селективное определение этого состава крайне важно. Существующие для этой цели классические методы, как правило, недостаточно чувствительны и селективны, требуют много времени и большое количество химических реактивов. В настоящее время только несколько работ посвящено ионохроматографическому определению неорганических анионов в минеральных водах. Работа [1] показывает преимущества ионной хроматографии по сравнению с другими методами определения неорганических анионов. Метод ионной хроматографии проще, быстрее и чувствительнее.

В работе [2] предложено определять  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  в минеральных водах одноклоночным вариантом ионной хроматографии с кондуктометрическим детектором. Разделение осуществляли на колонке ( $4 \times 250$  мм) с анионитом Nucleosil 10-Anion при элюировании 0,01 М раствором бифталата калия с рН-7,0 (расход 1,5 мл/мин). Перед анализом пробу дегазировали для удаления растворенного  $\text{CO}_2$  и осаждали мешающий ион  $\text{Ca}^{2+}$  в виде  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ .

Целью данной работы являлось определение неорганических анионов в минеральных водах Грузии по сравнению с вышеуказанной статьей методом двухколоночной ионной хроматографии с использованием отечественного анионита ХИКС-1. Элюирование осуществляли  $2 \cdot 10^{-3}$  моль/л раствором карбоната натрия. Была разработана методика определения неорганических анионов с использованием отечественного прибора ХПИ (хроматограф переносной ионный). Для нейтрализации мешающего влияния избытка гидрокарбоната была предложена специальная методика, отличающаяся от уже существующих способов ионохроматографического определения.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование проводили на ионном хроматографе ХПИ отечественного производства ДОКБА НПО «Химвавтоматика».

Использовали разделяющую колонку размером  $4 \times 100$  мм. Разделяющим ионообменником служил поверхностно-модифицированный анионит ХИКС-1, содержащий в качестве функциональных групп четвертичные аммониевые основания. Синтез анионита осуществлен в Институте химии АН ЭССР. Удельная емкость вышеуказанного анионита —  $3,6 \cdot 10^{-3}$  мг-экв/мл. Определение проводили в двухколоночном варианте ионной хроматографии, подавляющая колонка  $6 \times 100$  мм была заполнена катионитом Dowex —  $50 \times 8$  со средним размером ча-

стиц 200 мкм. Детектирование осуществляли кондуктометрически. В качестве элюента использовали  $2 \cdot 10^{-3}$  моль/л раствор  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . В качестве следующего образцом служила минеральная вода «Митарби», близкая по составу к другим гидрокарбонатным минеральным водам Грузии.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для идентификации неорганических анионов, присутствующих в минеральной воде «Митарби», предварительно было осуществлено разделение модельной смеси, состоящей из пяти анионов ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) (рис. 1).

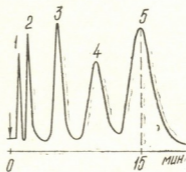


Рис. 1. Проба, содержащая стандартную смесь анионов: 1.  $\text{F}^-$ , 2.  $\text{Cl}^-$ , 3.  $\text{NO}_3^-$ , 4.  $\text{PO}_4^{3-}$ , 5.  $\text{SO}_4^{2-}$  ионов.

После этого в аналогичных экспериментальных условиях была проанализирована проба минеральной воды «Митарби». Как следует из хроматограммы (рис. 2), определению неорганических анионов ме-

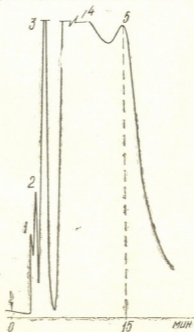


Рис. 2. Хроматограмма минеральной воды «Митарби» до обработки: 1, 2. не идентифицированы, 3.  $\text{Cl}^-$ , 4.  $\text{HCO}_3^-$ , 5.  $\text{SO}_4^{2-}$ .

19.631

шает большой пик гидрокарбоната, что вызвано анионным составом лечебно-столовой воды «Митарби» (гидрокарбонат 1600—1900 мг/л, сульфат 50 мг/л, хлор 20—60 мг/л), в котором преобладает содержание гидрокарбоната. Для удаления мешающего аниона гидрокарбоната подогревание пробы не привело к положительному эффекту. Обработка пробы катионитом КУ-2 в Н-форме способствовала переходу пробы в кислотную форму, из которой избыток  $\text{CO}_2$  удаляется в виде газа. В процессе определения  $\text{Cl}^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  в минеральной воде была изучена зависимость результатов анализа от количества добавленного в пробу катионита: к 5 мл пробы соответственно добавляли 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8 и 0,9 г катионита. Наиболее оптимальный режим анализа был установлен при добавлении к 5 мл пробы 0,5 г катионита КУ-2 в Н-форме. Хроматограмма пробы минеральной воды «Митарби», обработанной катионитом КУ-2, представлена на рис. 3.

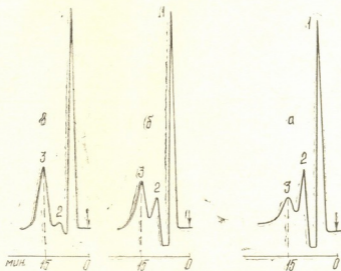


Рис. 3. Зависимость результатов анализа от количества добавляемого в пробу (минеральная вода «Митарби») катионита КУ-2. а. 0,3 г (1.  $\text{Cl}^-$ , 2.  $\text{HCO}_3^-$ , 3.  $\text{SO}_4^{2-}$ ). б. 0,4 г (1.  $\text{Cl}^-$ , 2.  $\text{HCO}_3^-$ , 3.  $\text{SO}_4^{2-}$ ). в. 0,5 г (1.  $\text{Cl}^-$ , 2.  $\text{HCO}_3^-$ , 3.  $\text{SO}_4^{2-}$ ).

Для удаления избытка карбоната, помимо статического метода, можно использовать динамический метод. В этом случае анализируемая проба пропускается через колонку, заполненную катионитом КУ-2 в Н-форме.

Как видно из хроматограммы (рис. 3), после удаления гидрокарбоната в пробе остаются только два основных компонента:  $\text{Cl}^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ , что позволяет проводить их определение. Для проведения количественного определения  $\text{Cl}^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  были построены градуированные графики (рис. 4).

В результате проведенных анализов было установлено, что в минеральной воде «Митарби»; концентрация  $\text{Cl}^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  составляет:  $\text{Cl}^-$  —  $44,0 \pm 1,8$  мг/мл;  $\text{SO}_4^{2-}$  —  $55,0 \pm 1,2$  мг/мл.

Методика характеризуется хорошей воспроизводимостью результатов. Относительное стандартное отклонение результатов не превышает 0,02, для  $\text{SO}_4^{2-}$  — 0,01 при  $P=0,95$  и  $n=4$  ( $P$  — доверительная вероятность,  $n$  — количество вводимых проб).

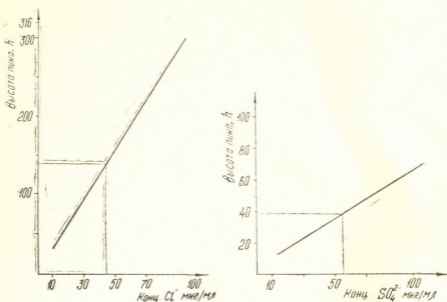


Рис. 4. Градуировочные графики зависимости высоты пика от концентрации определяемых анионов.

Таким образом, разработана методика ионохроматографического определения  $\text{Cl}^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  в гидрокарбонатных минеральных водах на отечественном приборе ХПИ.

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

Поступило 06.06.88

0. ზოლოტოვი, დ. უკიბუნი, ბ. ნაცვლიშვილი, ი. ვოლოჯაჰი,  
ბ. ჯაბიშვილი

საქართველოს მინერალურ წყალში კლორიდის და სულფატის  
იონორომატოგრაფიული განსაზღვრა

რ ე ზ ი ე მ ე

შემუშავებულია მინერალურ წყლებში ქარბი ჰიდროკარბონატის თანაობისას,  $\text{Cl}^-$  და  $\text{SO}_4^{2-}$ -ის იონების განსაზღვრის მეთოდი სამამულო წარმოების დანადგარზე.

არსებული მეთოდიკა ხასიათდება მაღალი მგრძობიარობით, ექსპრესულობით (ანალიზის დრო 15 წთ) და მიღებული შედეგების სიზუსტით.



IONOCHROMATOGRAPHIC DETERMINATION OF CHLORIDE  
AND SULPHATE IN MINERAL WATER OF GEORGIA

Summary

Methodic of ionochromatographic determination  $\text{Cl}^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  in mineral waters has been worked out on home device ХПИ at impiding influence of hydrocarbonate surplus.

Good results are achieved when using cationite KY-2 in H-form for the removing of hydrocarbonate. The most satisfactory results were obtained by treatment of 5 ml of the sample of 0.5g of cationite. Chromatographic column of  $4 \times 100$  mm dimensions, was filled with surface modified anyonite (specific capacity  $3,6 \cdot 10^{-3}$  mg. equiv/ml)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  solution ( $2 \cdot 10^{-3}$  m/l) was the eluent. The suggested methodic is characterised by high sensativity, expressivness (time of analysis—15 min) and good reproduction (a relative standard deviation of results for  $\text{Cl}^-$  doesnt exceed 0.02, for  $\text{SO}_4^{2-}$  —0,01).

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Nakaoko Hisako, Umoto Fumiaki, Kasano Mitsuo, Ikeda Narihiro, Ichimura Kunitoshi, Ueda Oiji, Itano Tatsumitsu. *Bunseki kagaku*, 1981, 30, N. 10, T97—T101.
2. Schweizen A., Schwedt G. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1985, 320, 5, 480—484.

---

## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.64 : 547.1.128

В. А. АЧЕЛАШВИЛИ, О. В. МУКБАНИАНИ, В. Ю. ЛЕВИН, С. М. МЕЛАДЗЕ,  
 И. А. ИНАРИДЗЕ, Л. М. ХАНАНАШВИЛИ

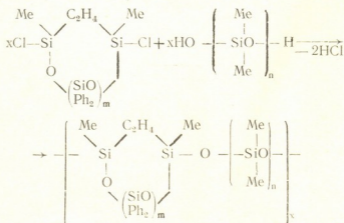
### СОПОЛИМЕРЫ С ЦИКЛОКАРБОСИЛОКСАНОВЫМИ ФРАГМЕНТАМИ В ДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВОЙ ЦЕПИ

В литературе имеются сведения о сополимерах, содержащих циклотетра-[1], цикlopenta-[2] и циклогексасилоксановые [3] фрагменты в диметилсилоксановой цепи.

С целью синтеза органосилоксановых сополимеров с циклокарбосилоксановыми фрагментами в диметилсилоксановой цепи нами исследована реакция гетерофункциональной конденсации (ГФК) 1,3-дихлор-1,3-диметил-2-этилен-5,5-дифенилциклокарботетрасилоксана (I) и 1,3-диметил-2-этилен-5,5,7,7-тетрафенилциклокарботетрасилоксана (II) с  $\alpha, \omega$ -дигидроксидиметилсилоксанами. Исходные дихлорсодержащие органоциклокарбосилоксаны синтезированы нами ранее по методике [4].

Реакцию дихлорсодержащих органоциклокарбосилоксанов (I и II) с  $\alpha, \omega$ -дигидроксидиметилсилоксанами проводили при 20—25° как в присутствии акцептора хлористого водорода — пиридина, так и без него.

В обоих случаях реакция, в основном, протекает по схеме:



$m=1, n=2$ (III)\*, 10(IV)\*;  $m=2, n=2$ (V)\*, 10(VI)\*  
 $m=1, n=2$ (VII), 4(VIII), 10(IX), 20(X), 37(XI)  
 $m=2, n=2$ (XII), 4(XIII), 10(XIV), 20(XV), 37(XVI)

В случае проведения реакции без акцептора установлено (рис. 1), что конверсия хлористого водорода с увеличением диметилсилоксановых звеньев в сополимерах снижается с 65—59% (сополимеры III и V) до 41—34% (сополимеры IV и VI). Увеличение объема цикла также приводит к некоторому уменьшению конверсии хлористого водорода (рис. 1).

\* Сополимеры получены без акцептора.

Как видно из табл. 1, выход сополимеров III—VI, полученных ГФК органициклокарбосилоксанов с  $\alpha,\omega$ -дигидроксидиметилсилоксанами в отсутствие акцептора HCl достаточно низок. К тому же, результаты элементного анализа несколько отличаются от вычисленных значений. Все это свидетельствует о том, что в условиях реакции

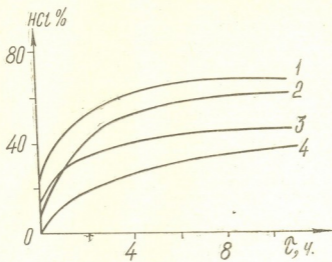


Рис. 1. Скорость выделения HCl при ГФК соединений 1 и 2 с  $\alpha,\omega$ -дигидроксидиметилсилоксанами, где кривая 1 для сополимера III, 2—V, 3—IV, 4—VI.

наряду с основными процессами имеет место и протекание побочной реакции гомофункциональной конденсации.

Таблица 1

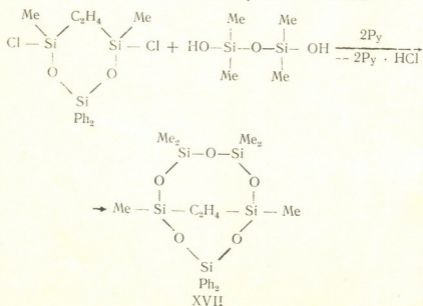
Физико-химические данные и элементный анализ сополимеров с циклокарбосилоксановыми фрагментами в цепи

№	Выход, %	$\eta$ уд. 10 <sup>3</sup> /г-го р-ра в толуоле при 25°	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
			C	H	Si		C	H	Si
III	54,3	0,05	46,92	6,09	30,01	C <sub>20</sub> H <sub>32</sub> O <sub>5</sub> Si <sub>5</sub>	48,78	6,50	28,46
IV	63,0	0,08	38,22	7,79	34,72	C <sub>36</sub> H <sub>80</sub> O <sub>13</sub> Si <sub>13</sub>	39,85	7,38	33,58
V	53,9	0,05	56,41	5,22	24,30	C <sub>90</sub> H <sub>36</sub> O <sub>5</sub> Si <sub>5</sub>	58,44	5,84	22,73
VI	61,2	0,07	44,32	7,45	31,16	C <sub>16</sub> H <sub>84</sub> O <sub>13</sub> Si <sub>13</sub>	45,70	6,95	30,13
VII	77,6	0,08	48,02	6,41	28,20	C <sub>20</sub> H <sub>32</sub> O <sub>5</sub> Si <sub>5</sub>	48,78	6,50	28,46
VIII	79,0	0,11	44,19	7,22	31,22	C <sub>24</sub> H <sub>44</sub> O <sub>7</sub> Si <sub>7</sub>	45,00	6,88	30,63
IX	85,6	0,18	39,03	7,12	34,32	C <sub>36</sub> H <sub>80</sub> O <sub>13</sub> Si <sub>13</sub>	39,85	7,38	33,58
X	87,2	0,25	35,64	7,46	36,16	C <sub>56</sub> H <sub>140</sub> O <sub>23</sub> Si <sub>23</sub>	36,84	7,68	35,31
XI	89,8	0,29	32,13	8,51	37,01	C <sub>90</sub> H <sub>232</sub> O <sub>46</sub> Si <sub>40</sub>	32,86	8,12	37,56
XII	77,2	0,09	57,28	5,29	21,98	C <sub>30</sub> H <sub>36</sub> O <sub>5</sub> Si <sub>5</sub>	58,44	5,84	22,73
XIII	79,9	0,12	54,06	6,14	25,99	C <sub>34</sub> H <sub>48</sub> O <sub>7</sub> Si <sub>7</sub>	53,40	6,28	25,65
XIV	84,7	0,18	45,02	7,11	30,84	C <sub>16</sub> H <sub>84</sub> O <sub>13</sub> Si <sub>13</sub>	45,70	6,95	30,13
XV	86,6	0,26	39,73	7,52	32,21	C <sub>66</sub> H <sub>133</sub> O <sub>23</sub> Si <sub>23</sub>	40,66	7,39	33,06
XVI	88,9	0,30	37,03	7,84	35,64	C <sub>106</sub> H <sub>250</sub> O <sub>40</sub> Si <sub>40</sub>	37,43	7,67	34,93
VIII <sup>1</sup>	23,2	0,14	44,81	7,09	30,56	C <sub>24</sub> H <sub>44</sub> O <sub>7</sub> Si <sub>7</sub>	45,00	6,88	30,63
VIII <sup>2</sup>	17,1	0,12	44,39	6,93	30,92	C <sub>24</sub> H <sub>44</sub> O <sub>7</sub> Si <sub>7</sub>	"	"	"
VIII <sup>3</sup>	26,7	0,10	44,13	6,84	31,32	C <sub>24</sub> H <sub>44</sub> O <sub>7</sub> Si <sub>7</sub>	"	"	"
VIII <sup>4</sup>	33,0	0,08	44,03	6,91	31,28	C <sub>24</sub> H <sub>44</sub> O <sub>7</sub> Si <sub>7</sub>	45,00	6,88	30,63

С целью увеличения выхода сополимеров и глубины ГФК нами использован акцептор хлористого водорода — пиридин и реакцию проводили в 60—70%-ом растворе толуола. Ранее было показано, что гомоконденсация 1,3-дигидрокситетраметилдисилоксана даже в присутствии более основных аминов не идет с образованием октаметилциклотетрасилоксана.

Пониженные выходы при малых значениях диметилсилоксизвеньев ( $n=2,4$ ), как ранее было показано [2], видимо, объясняется процессом внутримолекулярной циклизации с образованием бициклических соединений. Газо-жидкостный хроматографический анализ продуктов, полученных при поликонденсации соединения и 1 с 1,3-дигидрокситетраметилдисилоксаном показал, что исходные соединения отсутствуют, отсутствует и октаметилциклотетрасилоксан, который может образоваться при гомоконденсации вышеуказанного дисилоксандиола в кислой среде. Однако присутствуют продукты с более высокой температурой кипения. При исследовании реакции ГФК соединения и 1 с 1,3-дигидрокситетраметилдисилоксаном выход сополимера VII после переосаждения составляет  $\sim 77\%$ . При обработке маточного раствора получено соединение XVII с молекулярной массой  $\sim 530$ . Указанную молекулярную массу может иметь только продукт внутримолекулярной циклизации. Нами исследована реакция ГФК соединения 1 с 1,3-дигидрокситетраметилдисилоксаном в 5%-ом растворе толуола. Разгонкой 10 г реакционной смеси получено 4,3 г (43,0%) соединения XVII с  $T_{\text{кип}} = 165\text{—}168^\circ$  (при  $10^{-2}$  мм рт. ст.) и нерастворимый куб 5,7 г (57,0%). Соединение XVII идентифицировано на основе элементного анализа, определением молекулярной массы, ИК- и ПМР-спектрами. Для соединения XVII найдено, %: С—48,98; Н—6,32; Si—28,12;  $M=510$ ;  $C_{20}H_{32}Si_5O_5$ . Вычислено, %: С—48,78; Н—6,50; Si—28,46;  $M=492$ . Судя по сильнополюной части ПМР спектра соединения XVII, цис-транс изомерия в данной молекуле отсутствует. Синглет при 1,05 м.д. принадлежит метиленовым группам ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ), так как обе группы магнитно эквивалентны. Двум метильным группам  $\text{SiMe}_2$  принадлежат линии  $\delta=0,34$  и  $\delta=0,26$  м.д. Разница в химсдвигах вызвана их различным расположением в пространстве. Синглет с химсдвигом 0,12 м.д. принадлежит метильной группе в фрагменте  $-\text{CH}_2-\text{Si}-\text{Me}$ . Поскольку интегральная интенсивность всех трех линий метилов одинакова, изомерия молекулы исключается.

Реакция синтеза соединения XVII протекает по схеме:





Для доказательства того, что при ГФК получаются сополимеры с регулярным расположением циклокарбосилоксановых фрагментов в цепи нами проведено фракционирование сополимера VIII. Фракционирование проводили из толуольного раствора метанолом, выделено четыре фракции VIII<sup>1</sup>—VIII<sup>4</sup>. Элементный анализ фракций приведен в табл. 1. Как видно из таблицы, элементный анализ фракций мало отличается от вычисленных значений, что является подтверждением протекания реакции с образованием сополимеров регулярного строения.

В табл. 2 приведены характеристическая вязкость, молярная масса и некоторые физико-химические свойства для сополимера VII в растворе бензола.

Таблица 2

Некоторые физико-химические свойства для сополимеров VII

Характеристическая вязкость, $[\eta]A, \text{л/г}$	Коэффициент диффузии, $D, \text{см}^2/\text{с}$	Коэффициент седиментации, $S$	Удельный объем полимера, $\bar{v}, \text{см}^3/\text{г}$	Инкремент показателя преломления $\frac{dn}{dc}, \text{см}^2/\text{г}$	Молярная масса, $M_{SD}$
0,065	$28,7 \cdot 10^{-7}$	2,8	0,87	0,28	16500

На рис. 2 приведена зависимость температуры стеклования  $T_{ст}$  сополимеров VII—XVI от содержания циклокарбосилоксановых фрагментов в диметилсилоксановой цепи. Как и в случае диметилдифенилсилоксановых сополимеров [6] и исследованных нами [7] сополимеров, содержащих в полидиметилсилоксановой цепи дисилаиндановые

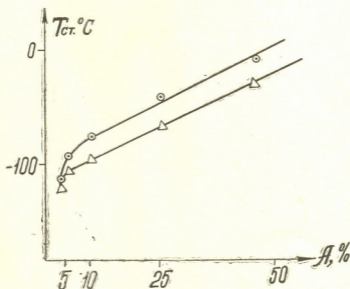


Рис. 2. Зависимость температуры стеклования  $T_{ст}$  от моль-%-ного содержания циклокарбосилоксановых фрагментов, где  $\Delta$  для  $R = \text{Me}$ ,  $\odot$  для  $R = \text{Ph}$ .

фрагменты, влияние звеньев, отличных от диметилсилоксановых, на  $T_{ст}$  в сополимерах с циклокарбосилоксановыми фрагментами в цепи начинает проявляться при содержании последних  $\sim 3\%$  моль. Кроме

того, из рисунка видно, что влияние цикла II ( $m=2$ ) на  $T_g$  следованных сополимеров проявляется в большей степени, чем влияние цикла I ( $m=1$ ).

Дифрактограммы сополимеров с циклокарбосилоксановыми фрагментами в диметилсилоксановой цепи характеризуются наличием двух дифракционных максимумов, типичных для аморфных сополимеров (рис. 3).

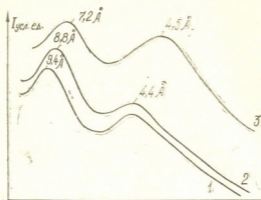


Рис. 3. Дифрактограммы сополимеров, где кривая 1 для сополимера XII, 2—VII и 3—XI.

Первый максимум, характеризующий межцепное расстояние  $d_1$ , закономерно смещается в сторону меньших значений  $d_1$  при увеличении диметилсилоксанового звена  $n=37$  и  $m=1$  (сополимер XI) величина  $d_1=7,2\text{Å}$  (для полидиметилсилоксана значение  $d_1=7,2\text{Å}$ ), тогда как при  $n=2$  и  $m=2$   $d_1$  сополимеров составляет  $9,4\text{Å}$ , а при  $m=2$

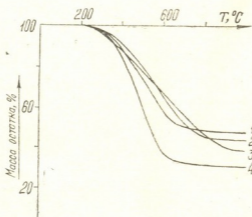


Рис. 4. Термогравиметрические кривые сополимеров, где кривая 1 для сополимера VII, 2—XII, 3—VIII и 4—XVI.

и  $n=1$  (сополимер VII) значение  $d_1$  составляет  $8,8\text{Å}$ . Следовательно увеличение количества фенильных групп в цикле сопровождается заметным увеличением  $d_1$ .

Значение межцепного расстояния  $d_1$  для сополимеров  $m=2$  приближается к значению  $d_1$  для сополимеров с органициклопентасилоксановыми фрагментами в цепи.

Термогравиметрические исследования полученных сополимеров (рис. 4) показали, что сополимеры обладают достаточно высокой термоокислительной стабильностью. Начальные потери массы для сополимеров наблюдаются при 240—260°. При 300° потери массы составляют ~ 5%. Основной процесс деструкции протекает в области 400—700°. При 700° наблюдаются за пределами кривых изменения массы. Конечные потери массы составляют 62—68%.

Общим для сополимеров является тот факт, что с увеличением длины диметилсилоксанового звена закономерно уменьшается термоокислительная стабильность сополимеров, и растут потери массы.

Таким образом, нами впервые синтезированы циклолинейные сополимеры с регулярным расположением циклокарбосилоксановых фрагментов в диметилсилоксановой цепи и показано, что введение указанных циклов в диметилсилоксановую цепь оказывает существенное влияние на свойства полученных сополимеров.

Тбилисский государственный университет  
им. И. Джавахишвили

Поступило 04.11.08

3. ახალაშვილი, ო. შუბანიანი, ვ. ლევინი, ს. მელაძე, ი. ინარიძე, ლ. ხანანაშვილი  
თანაგროვიმეტრიული ციკლოკარბოსილოქსანური ფრაგმენტებით დიფენილსილოქსანურ  
ჯაბჭვი

შესწავლილია 1,3-დიქლორ-1,3-დიმეთილ-2-ეთილენ-5,5-დიფენილციკლო-  
კარბოტრისილოქსანისა და 1,3-დიმეთილ-2-ეთილენ-5,5,7,7-ტეტრაფენილციკლო-  
კარბოტეტრასილოქსანი ჰეტეროფუნქციონალური პოლიკონდენსაციის რეაქ-  
ცია  $\alpha$ ,  $\omega$ -დიჰიდროდიმეთილსილოქსანებთან, როგორც აქცეპტორ-ამინის თა-  
ნაობისას, ასევე მის გარეშე.

ჩატარებულია სინთეზირებული პოლიმერების თერმომექანიკური, თერ-  
მოგრავეიმეტრიული და რენტგენოგრაფული ანალიზი.

ACHELASHVILI V. A., MUKBANIANI O. V., LEVIN V. Yu., MELADZE S. M.,  
INARIDZE I. A., KHANANASHVILI L. M.

## COPOLYMERS WITH CYCLOCARBOSILOXANES FRAGMENTS IN DIMETHYLSILOXAN CHAIN

### Summary

The reaction of heterofunctional polycondensation of 1,3-dichlor-1,3-dimethyl-2-ethylen-5,5-diphenyl cyclocarbotrisiloxan and 1,3-dimethyl-2-ethylen-5,5,7,7-tetraphenylcyclocarbotetrasiloxan with  $\alpha$ ,  $\omega$ -dihydroxodimethylsiloxans has been studied in the presence of the acceptor-amine, and without it.

The obtained copolymers with cyclocarbosiloxan fragments in the chain were studied by thermogravimetric, thermomechanical and rendgenographic analyses.



1. Андрианов К. А., Ногаидели А. И., Сломинский Г. Л., Левин В. Ю., Макарова Н. Н., Квачев Ю. П., Мукбаниани О. В. *Высокомолек. соед.*, 1976, Б. т. 18, № 5, с. 359—362.
2. Мукбаниани О. В., Коява Н. А., Хананашвили Л. М. *Высокомолек. соед.*, 1986, А, т. 27, № 11, с. 2261—2264.
3. Мукбаниани О. В., Меладзе С. М., Хананашвили Л. М. *Высокомолек. соед.*, 1984, Б. т. 26, № 4, с. 250—252.
4. Mukbaniani O. V., Achelashvili V. A., Meladze S. M., Khananashvili L. M. *Seventh International Symposium on Organosilicon Chemistry, 1984, Japan, Kyoto*, p. 216.
5. Южелевский Ю. А., Курлова Т. В., Каган Е. А., Суворова М. В. *ЖОХ*, 1972, т. 42, вып. 9, с. 2006—2010.
6. Андрианов К. А., Сломинский Г. Л., Левин В. Ю., Годовская Ю. К., Кузнецова И. К., Цванкии Д. Я., Москаленко В. А., Кутейникова Л. И. *Высокомолек. соед.*, 1970, А, т. 12, с. 1268—1271.
7. 31 <sup>st</sup> JUPAC Macromolecular Symposium, 1987, Merseburg., GDR, p. 155.





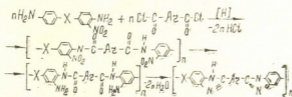
УДК 678.675

Р. Г. КАКАУРИДZE, В. В. КОРШАК, А. Л. РУСАНОВ, Д. С. ТУГУШИ,  
 Л. Ш. КАЧАРАВА, Н. Г. ЧХУБИАНИШВИЛИ, Ц. С. КУРЦХАЛИЯ,  
 М. Г. ГВЕРДЦИТЕЛИ

**ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛЫ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ДДТ,  
 ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ  
 ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ**

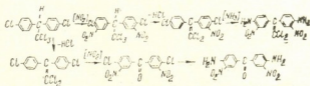
Ранее был разработан синтез полибензимидазолов с применением метода восстановительной полигетероциклизации [1, 2], свободного от ряда недостатков, присущих методам синтеза этих полимеров [3, 4].

Восстановительная полигетероциклизация применительно к синтезу полибензимидазолов осуществляется взаимодействием бис(о-нитроанилинов) с дихлорангидридами дикарбоновых кислот в среде амидных растворителей с последующим восстановлением и циклизацией образующихся поли(о-нитро)амидов:



Следует, однако, отметить, что бис(о-нитроанилины), используемые в реакциях восстановительной полигетероциклизации, получают на основе сравнительно дорогостоящих мономеров различных ароматических диаминов [5]. В рамках данного исследования мы предприняли попытку получения бис(о-нитроанилинов) на основе ДДТ — широко распространенного инсектицида, потерявшего свое практическое значение [6, 7], и использования их для синтеза полибензимидазолов.

Бис(о-нитроанилины) были получены в результате ряда последовательных превращений ДДТ, в соответствии со схемой:



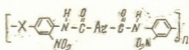
включающей с одной стороны нитрование ДДТ [8], дегидрохлорирование полученного 1,1,1-дихлор-2,2-бис(3-нитро-4-хлорфенил)этана [9], и аминирование 1,1-дихлор-2,2-бис(3-нитро-4-аминофенил)этана (ДХДНДАЭ), а с другой стороны — дегидрохлорирование [10], нитрование 1,1-дихлор-2,2-бис(4-хлорфенил)этилена с одновременным окислением 1,1-дихлорэтиленовой группы в карбонильную [11] и аминирование полученного 3,3'-динитро-4,4'-дихлорбензофенона с выходом 3,3'-динитро-4,4'-диаминобензофенона (ДНДАБФ) [12].







Синтез полибензимидазолов на основе полученных таким образом бис(о-нитроанилинов) осуществлялся в соответствии со схемой (1); в качестве дихлорангидридов дикарбоновых кислот использовались соответствующие производные терефталевой, изофталевой и 4,4'-дифенилоксиддикарбоновой кислот.

Поли(о-нитро)амиды получали при 25° в среде инертного газа в N-метил-2-пирролидоне (МП) в течение 15 ч. Реакции взаимодействия ДНДАБФ с изофталойлхлоридом протекали гомогенно, а с дихлорангидридами терефталевой и 4,4'-дифенилоксиддикарбоновой кислот — гетерогенно. С другой стороны, реакции взаимодействия ДХДНДАЭ с дихлорангидридами изофталевой и 4,4'-дифенилоксиддикарбоновой кислот протекали гомогенно, а с терефталойлхлоридом — гетерогенно.

Таблица 1

Некоторые характеристики поли(о-нитро)амидов общей формулы:



—X—	—Ar—	Вяз- кость $\eta_{\text{пр}}^*$ дл/г	Растворимость									Т <sub>разм.</sub> °C		
			H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	N—МП	DMCO	ТХЭФенол 3:1	M—крезол	CF <sub>3</sub> COOH	DMAA	HCOOH	DMФА		Т уменьшения исходной массы на 10%, °C	
-C(=O)-		0,46	р	н/р	н/р	н/р	н/р	н/р	н/р	н/р	н/р	н/р	360	198
		0,28	р	н/р	н/р	н/р	н/р	н/р	н/р	н/р	н/р	н/р	340	—
		0,08	р	н/р	н/р	н/р	н/р	р	р	н/р	н/р	н/р	340	196
-C(=O) NCCl <sub>2</sub>		0,72	р	р	р	р	р	н/р	н/р	р	р	—	198	—
		0,28	р	н/р	р	р	р	н/р	н/р	р	р	—	230	—
		0,36	р	р	р	р	р	н/р	н/р	р	р	—	360	170

\* приведена вязкость 0,5%-ного раствора полимера в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 25°.

р—полимер растворим при + 25°.

н/р—полимер не растворяется при кипячении.

\*\* определены по термомеханическим кривым.

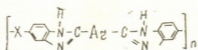
Строение поли(о-нитро)амидов было подтверждено данными ИК-спектрального анализа. В спектрах всех поли(о-нитро)амидов содержатся максимумы поглощения в областях 1350, 1530  $\text{см}^{-1}$  ( $\text{NO}_2$ ), 1690, 3350  $\text{см}^{-1}$  ( $\text{CO}$  и  $\text{NH}$  вторичного амида [13]).



Изучение зависимости растворимости от природы радикалов  $-\text{X}-$  и  $-\text{Ag}-$  (табл. 1) показало, что поли(о-нитро)амиды на основе 1,1-дихлор-2,2-бис(3-нитро-4-аминофенил)этилена растворимы лучше, чем поли(о-нитро)амиды на основе 3,3'-динитро-4,4'-диаминобензофенона, а зависимость растворимости этих полимеров от строения кислотного остатка согласуется с данными [14], свидетельствующими об увеличении растворимости с уменьшением симметричности цепи и введением «шарнирных» групп. Сравнительно низкие вязкостные характеристики (табл. 1) поли(о-нитро)амидов обусловлены, вероятно, низкой нуклеофильностью исходных бис(о-нитроанилинов).

Сравнение температур размягчения поли(о-нитро)амидов (табл. 1) показало, что системы на основе ДНДАБФ размягчаются выше соответствующих систем на основе ДХДНАЭ, что находится в согласии с данными, полученными применительно к полиимидам [15]. Особенно отчетливо это различие проявляется в системах на основе дихлорангида 4,4'-дифенилоксиддикарбоновой кислоты. Температуры умень-

Таблица 2

Некоторые характеристики полибензимидазолов общей формулы:



$-\text{X}-$ $-\text{Ag}-$	Вяз- кость, $\eta_{\text{пр}}^*$ дл/г	Растворимость									Т, уменьшение исходной массы на 10%, °C	Т <sub>разм.</sub> °C
		$\text{H}_2\text{SO}_4$	N-МП	DMSO	ТХЭ:Ф 5:1	M-крез.	$\text{CF}_3\text{COOH}$	$\text{HCOOH}$	DMAA	DMF		
$-\text{C}(\text{O})-$ 	0,44	р	р	р	н/р	н/р	р	р	р	р	360	—
	0,30	н/р	н/р	н/р	н/р	н/д	р	р	н/р	н/р	350	—
	0,28	р	н/р	н/р	н/р	н/р	р	р	н/р	н/р	410	300
$-\text{C}(\text{O})-$ $\text{CCl}_2$ 	0,28	р	н/р	р	н/р	н/р	р	р	р	р	380	—
	0,46	р	н/р	р	н/р	н/р	р	р	р	р	360	—
	0,30	р	р	р	н/р	н/д	н/р	н/р	р	р	410	—

шения исходной массы на 10% полимеров в условиях динамического ТГА на воздухе лежат в пределах 330—360°, что не позволяет провести четкий анализ зависимости термостойкости поли(о-нитро)амидов от их строения.

Синтез полибензимидазолов был осуществлен восстановлением и циклизацией поли(о-нитро)амидов непосредственно в реакционных растворах активированным железом и HCl при 170—180° [1,2]. Восстановительная полигетероциклизация поли(о-нитро)амидов на основе ДНДАБФ протекала гетерогенно независимо от природы кислотного остатка; циклизация поли(о-нитро)амидов на основе ДХДНАЭ и изофталогидрида протекала гомогенно, а полимеров на основе дихлорангидридов терефталевой и 4,4'-дифенилоксиддикарбоновой кислоты — гетерогенно. Строение синтезированных полибензимидазолов было подтверждено наличием в их ИК-спектрах максимумов поглощения в областях 800, 1445, 1595, 1620 см<sup>-1</sup> (C=N) и 2700—3400 см<sup>-1</sup> (NH), совпадающих с ранее описанными спектрами полимеров [2].

В ИК-спектрах всех полибензимидазолов наблюдается полное отсутствие максимумов поглощения, характерных для нитро-, карбонильных, амидных и аминных групп.

Некоторые характеристики синтезированных полибензимидазолов приведены в таблице 2. Как видно из табл. 2, растворимость полибензимидазолов меняется в зависимости от строения полимеров, согласно тем же общим закономерностям, что и растворимость поли(о-нитро)амидов.

Температуры уменьшения исходной массы на 10% полибензимидазолов в условиях динамического ТГА на воздухе лежат в пределах 350—410°. Более высокие температуры уменьшения исходной массы на 10% проявляются в системах на основе дихлорангидрида 4,4'-дифенилоксиддикарбоновой кислоты (табл. 2).

Тбилисский государственный университет

им. И. Джавахишвили

Поступило 24.06.87

რ. კაკაბერიძე, ზ. კორუაძი, ა. რუსანოვი, დ. ტულუში, ლ. კაკაბაშვილი,  
ბ. ჩხუბანიანი, ვ. კურცხალია, გ. გვარდუთელი

აღდგენითი პოლიმეროციკლიზაციის მეთოდით მიღებული პოლიბენზიმიდაზოლები  
დღტ-ს წარმოებასა და სარეაქტიულობას

რეზიუმე

აღდგენითი პოლიმეროციკლიზაციის გზით დღტ-ს თანმიმდევრობითი გარდაქმნის შედეგად მიღებული ბის-(ო-ნიტროანალინების) საფუძველზე სინთეზირებულია პოლიბენზიმიდაზოლები. ბის-(ორთო-ნიტროანალინების) ურთიერთმოქმედებით ტერეფტალმეჟავას, იზოფტალმეჟავას და 4,4'-დიფენილ-ოქსიდის დიკარბონმეჟავას დიქლორანჰიდრიდებთან N-მეთილპიროლიდონის არეში მიღებულია პოლი (ორთო-ნიტრო-) ამიდები, რომელთა შემდგომი აღდგენითი პოლიმეროციკლიზაციით სინთეზირებულია პოლიბენზიმიდაზოლები. პოლიმეროციკლიზაციის აღნაგობასა და მათ ძირითად მახასიათებლებს შორის აღდგენილია ურთიერთკავშირი.



## POLYBENZIMIDAZOLS ON THE BASE OF DDT DERIVATIVES OBTAINED BY METHOD OF REDUCING POLYHETEROCYCLIZATION

### Summary

Polybenzimidazoles have been synthesised by reducing method of polyheterocyclization on the base of bis-(*o*-nitroanilines) obtained as a result of consequent series of DDT changes. Reducing polyheterocyclization in conformity with the synthesis of polybenzimidazoles is realised by bis-(*o*-nitroanilines) interaction with dichlorineanhydrides-terephthalic, isophthalic and 4,4--diphenyloxydicarboxylic acids in the medium of *N*-methyl-pyrrolidone with the following reduction/cyclization of the obtained poly(*o*-nitro) amides.

The correlation between the structure of the synthesised polyheteroarenylenes and their basic characteristics has been analysed.

### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Коршак В. В., Русанов А. Л., Тугуши Д. С. Успехи химии, 1981, вып. 12, с. 2250.
2. Коршак В. В., Гвердцители И. М., Кипиани Л. Г., Тугуши Д. С., Русанов А. Л. ВМС, 1979, т. А 21, с. 122.
3. Vogel H. A., Marvel C. S. J. Polymer. Sci., 1961, v. 50, p. 511.
4. Iwakura, Uno K., Itai Y. J. Polymer, Sci., 1964, v. A 7, p. 2605.
5. Мономеры для поликонденсации. М.: Мир, 1976.
6. Мельников Н. Н. ЖВХО, 1978, т. 23, № 2, с. 208.
7. Коршак В. В., Русанов А. Л., Фидлер С. X., Тугуши Д. С., Какауридзе Р. Г., Маргалиятадзе Ю. Н., Зиновьев С. Н. Пласт. массы, 1984, № 10, с. 28.
8. Forrest J., Stephenson O., Waters W. A. J. Chem. Soc., 1946, № 5, p. 333.
9. Lesiak T., Nowakowski I. J. Prakt. Chem., 1979, B, 321, H. 6, S. 921.
10. Brzozowski Z. K., Petrus J. J. Makromol. Sci. Chem., 1979, A. V. № 7, p. 875.
11. Backeberg O. G., Marais T. L. J. Chem. Soc., 1945, v. 54, № 11, p. 803.
12. Montagne P. Ber. 1915, B. 48, № 10, S. 1027.
13. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: ИЛ, 1963.
14. Соколов Л. Б., Герасимов В. Д., Савинов В. М., Беляков В. К. Термостойкие ароматические полиамиды. М.: Химия, 1975.

УДК 542.97:547.313

А. В. ДОЛИДЗЕ, Т. Г. АЛАВИДЗЕ, М. Б. СУЛАДЗЕ, И. Э. ВАРДОСАНИДЗЕ

**КАРБОНИЛИРОВАНИЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ ОЛЕФИНОВ ОКСИДОМ УГЛЕРОДА В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ**

Карбоновые кислоты получают карбонилированием олефинов и спиртов оксидом углерода в присутствии кислотных катализаторов, например, конц.  $H_2SO_4$  при 0—30° и 30—80 атм [1, 2] и конц.  $H_3PO_4$  [3], или комплексов  $BF_3$  при 100—125° и 80—100 атм. В работе [4] показано, что карбонилирование олефинов может быть осуществлено при атмосферном давлении и температуре 25° в присутствии каталитической системы  $Cu$  (I) с  $CO$  и  $(BF_3 \cdot H_3PO_4)$ . Олефины с разветвлением у двойной связи карбонилируются с образованием  $\alpha$ -диметилалкановых кислот (неокислот) с выходом 70—94%.

В настоящей работе показано, что карбонилирование циклоолефинов, в частности, метилциклопентена-1 и смеси изомеров метилциклопентенов и циклогексена может быть осуществлено при атмосферном давлении и температурном интервале 5—65° в присутствии каталитической системы конц.  $H_2SO_4$ — $Cu_2O$ . Метилциклопентен карбонилируется с получением метилциклопентанкарбоновой кислоты и циклических кислот с более высокой молекулярной массой.

В коническую колбу емкостью 250 см<sup>3</sup>, с магнитной мешалкой, снабженную капельной воронкой, помещенную в водяную баню и присоединенную к склянке Тищенко, загружали катализатор — 50 мл конц.  $H_2SO_4$  (96%) с добавкой 0,02 моля  $Cu_2O$ , а в капельную воронку — субстрат — 1-метилциклопентен, или смесь изомеров метилциклопентенов (1-метил-, 3-метил- и 4-метилциклопентена в соотношении 60 : 15 : 25). Оксид углерода подавали в колбу из газометра и каталитическую систему нагревали до 80°, а затем охлаждали до температуры проведения опыта. После термостатирования к катализатору прибавляли в течение 3 ч субстрат при перемешивании смеси магнитной мешалкой, и затем смесь перемешивали дополнительно еще 1 ч. Образовавшиеся карбоновые кислоты выделяли из реакционной смеси экстракцией *n*-гексаном (50 мл). Карбоновые кислоты анализировали методом ГЖХ на хроматографе ЛХМ-80 с колонкой из нержавеющей стали (3 м×3 мм), заполненной хроматоном с 10% полиэтиленгликоль-сукцинатом. Детектор пламенно-ионизационный, газ-носитель — гелий, температура анализа 175°. Полное выделение карбоновых кислот достигается экстракцией *n*-гексаном или при разбавлении реакционной смеси большим количеством воды. Известно, что на 1 моль олефина достаточно взять 2 моля комплекса  $(BF_3 \cdot H_2O) \cdot 2(BF_3 \cdot H_3PO_4)$ , тогда как карбонилирование в присутствии комплекса  $Cu$  (I) с  $CO$  в конц.  $H_2SO_4$  на 1 моль олефина требует 10 молей  $H_2SO_4$  [4]. В присутствии комплекса  $(BF_3 \cdot H_2O) \cdot 2(BF_3 \cdot H_3PO_4)$  1 моль  $Cu$  (I) абсорбирует 2,5 моля  $CO$ , в то время как в конц.  $H_2SO_4$  1 моль  $Cu$  (I) абсорбирует только 1,35 моля  $CO$ . Циклические олефины, метилциклопентены и циклогексен в присутствии кислотного катализатора 96%  $H_2SO_4$  или 85%  $H_3PO_4$  (без добавки  $Cu_2O$ ) и атмосферном давлении взаимодействовали с оксидом углерода с образованием циклических кислот с низким выходом 5—10% (см. табл. 1).

Карбонилирование циклоолефинов оксидом углерода при атмосферном давлении в присутствии кислотных катализаторов (25°, время проведения опыта 4 ч)

Субстрат, 0,2 моль	Катализатор, 2 моль	Конверсия субстрата в кислоты, %	Образовавшиеся кислоты и их содержание в смеси, %		
			МЦПКК	ЦГКК	Высшие кислоты
1-метилциклопентен	конц. $H_2SO_4$	8	55	—	45
Смесь 1-МЦП:3МЦП:4МЦП : циклогексен = (60: 13: 13: 14)	конц. $H_2SO_4$	10	65	7	28
Циклогексен	конц. $H_2SO_4$	5	72	10	18
1-метилциклопентен	85% — $H_3PO_4$	5	60	—	40
1-метилциклопентен	$BF_3 \cdot H_2O$	7	71	—	29
1-метилциклопентен	конц. $H_2SO_4 - Cu_2O$	25	60	—	40
1-метилциклопентен	конц. $H_3PO_4 - Cu_2O$	28	64	—	36
1-метилциклопентен	$BF_3 \cdot H_2O - Cu_2O$	22	74	—	26

Таблица 2

Влияние температуры на карбонилирование 1-метилциклопентена (0,2 моль) при атмосферном давлении оксидом углерода в присутствии каталитической системы  $H_2SO_4 - Cu_2O$  (1:0,02)

Катализатор	Температура, °С	Конверсия олефина в кислоты, %	Образовавшиеся кислоты и их содержание в смеси, %	
			МЦПКК	Высшие кислоты
$H_2SO_4 - Cu_2O$ 1 — 0,01 моль	5	13	65	35
	25	32	59	41
	45	18	40	60
	65	5	15	85
$H_3PO_4 - Cu_2O$ 1 — 0,01 моль	5	11	70	30
	25	28	68	32
	45	22	51	49
	65	3	32	68

Как видно из таблицы 2, с повышением температуры конверсия циклоолефина в карбоновые кислоты повышается и проходит при 25° через максимум. Однако дальнейшее возрастание температуры реакции повышает обычную конверсию циклоолефина, но его конверсия в кислоту уже при 65° значительно уменьшается.

Более низкая конверсия циклоолефинов в присутствии кислотных катализаторов без добавки, по-видимому, обусловлена чрезвычайно легко протекающей полимеризацией исходных субстратов. Промо-тирование каталитической системы добавкой  $Cu_2O$  в количестве 0,02 моля позволяет увеличить превращение циклоолефинов в соответствующие кислоты в 4—6 раз.

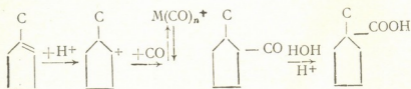
Ацилирующая активность каталитической системы значительно возрастает при увеличении концентрации добавки  $CuO$  с 0,005 моля до 0,2 моля. По-видимому, происходит образование соответствующих солей  $Cu$  (1), которые далее в атмосфере оксида углерода превраща-

Влияние добавки  $\text{Cu}_2\text{O}$  на выход циклических карбоновых кислот  
 $t=25^\circ$ , мольное соотношение Кт:циклоолефин=10:1

Катализатор $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Cu}_2\text{O}$ , моль	Конверсия циклоолефина в кислоту	Образовавшиеся циклические карбоновые кислоты и их содержание, %	
		МЦПКК	Высшие кислоты
$\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Cu}_2\text{O}$ 1 — 0,005 моль	18	70	30
$\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Cu}_2\text{O}$ 1 — 0,01 моль	26	63	37
$\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Cu}_2\text{O}$ 1 — 0,02 моль	32	59	41
$\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Cu}_2\text{O}$ 1 — 0,03 моль	33	58	42
$\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Cu}_2\text{O}$ 1 — 0,04 моль	32	61	39

ются в соединения типа карбониллов металлов. На основании этого можно предположить, что образующиеся из добавки активные соединения карбониллов металлов содержат в себе ионы  $\text{Me}(\text{CO})_n^+$ . Положительно заряженная карбонильная частица связана с анионной кислотной частью катализатора.

Известно, что карбонилирование олефинов в присутствии кислотных катализаторов и карбониллов  $\text{Cu}(\text{CO})_n^+$  можно представить по схеме:



Для достижения в этой реакции высокого выхода карбоновых кислот необходимо, чтобы стадии протонирования и ацилирования протекали со сравнимыми скоростями во избежание полимеризации и других побочных процессов. При карбонилировании циклоолефинов в присутствии катализатора конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  без добавок низкий выход кислот—8% обусловлен тем, что вследствие высокой кислотности в реакционной системе легко образуются карбоний-ионы.

В системе кислотного катализатора из олефинов образуется треткарбоний-ион, который далее может превращаться по направлениям. Во-первых, он может присоединить CO и воду с образованием карбоновой кислоты. Во-вторых, карбоний-ион может присоединить одну или две молекулы циклоолефина с образованием димерного и тримерного карбоний-иона и затем присоединить CO и воду с образованием соответствующих димерных и тримерных карбоновых кислот. В этих условиях реакция сопровождается значительной изомеризацией углеродного скелета и двойной связи, а также диспропорционированием по углероду и полимеризацией. Добавление в реакционную среду гексана, гидрохинона, а также метанола для подавления полимеризации циклоолефинов, не влияло на протекание процесса. Можно предположить, что если в реакционную систему предварительно



вводить изомеры алкилциклоолефинов по двойной связи в кислотных системах, может быть осуществлено карбонилирование циклоолефинов в мягких условиях. В этих условиях олефины с разветвлением двойной связи в смеси с  $\text{CH}_3\text{OH}$  или  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  карбонилируются с образованием метиловых или этиловых эфиров неокислот.

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

Поступило 02.02.88

ა. დოლიძე, თ. ალავიძე, მ. სულაძე, ი. ვარდოსანიძე

ციკლოოლეფინების კარბონილირება ნახშირბადის ოქსიდით  
მავაური კატალიზატორების თანაობისას

რ ე ზ ი მ ე

შესწავლილია ციკლოოლეფინების, კერძოდ, 1-მეთილციკლოპენტენის, მეთილციკლოპენტენების იზომერების ნარევისა და ციკლოპექსენის კარბონილირების რეაქცია მეფუფრი კატალიზური სისტემის კონც.  $\text{H}_2\text{SO}_4-\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$  თანაობისას. რეაქცია ხორციელდება ატმოსფერულ წნევაზე ნახშირბადის (II) ოქსიდის არეში ტემპერატურულ ინტერვალში 5—65°. მეთილციკლოპენტენი განიცდის კარბონილირებას მეთილციკლოპენტანკარბონმეაყისა და უფრო მაღალი მოლეკულური მასის მქონე ციკლური მეაყების წარმოქმნით. მეთილციკლოპენტენ-1-ის გარდაქმნა ციკლურ კარბონმეაყებად აღწევს 32%-ს, ხოლო მასში მეთილციკლოპენტანკარბონმეაყის შემცველობა — 70%. რეაქციის ჩატარების პირობებში, გარდა კარბონილირების პროცესისა, მიმდინარეობს ციკლოოლეფინის პოლიმერიზაციის რეაქცია, რომელიც მოქმედებს რეაქციის მიზნობრივი პროდუქტის — კარბონმეაყის გამოსავლიანობაზე.

A. V. DOLIDZE, T. G. ALAVIDZE, M. B. SULADZE, I. E. VARDOSANIDZE

CARBONYLATION OF CYCLIC OLEFINS BY CARBON  
OXIDE IN THE PRESENCE OF ACID CATALYSTS

Summary

The reaction of carbonylation of olefins, particularly, of 1-methylcyclopentene and the mixture of methylcyclopentene isomers and cyclohexene has been studied at atmospheric pressure and in the temperature range 5—65° in the presence of catalytic system of the concentrate  $\text{H}_2\text{SO}_4-\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ . Methylcyclopentene is carbonylated with obtaining of methylcyclopentene carbone acid and the cyclic acids with higher molecular mass. The conversion of methylcyclopentene into acids makes 32%, in which 1-methylcyclopentene carbon acid makes 70%. The reaction of polymerization, takes place besides carbonylation, influencing the yield of the aim product of the reaction.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Koch H. Brennstoff—Chemie, 1955, 36, 321.
2. Пузыцкий К. В., Эйдус Я. Т., Рябова К. Г., Гусева И. В., Докл. АН СССР, 1958, 129, 323.
3. Эйдус Я. Т., Пирожков С. Д., Пузыцкий К. В., Ж. орг. химии, 1968, 4, 36, 376, 580, 1214.
4. Пузыцкий К. В., Пирожков С. Д., Мышенкова Т. Н., Рябова К. Г., Эйдус Я. Т., Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 2, 445.



УДК 678.652 : 678.86

Г. Ш. ПАПАВА, Б. М. МГЕЛАДЗЕ, Н. С. ПХАКАДЗЕ, П. Н. ГРИБКОВА,  
 Т. Н. БАЛЫКОВА, С. А. ПАВЛОВА, В. В. КОРШАК, Н. О. ЧИЧУА

### ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ ПОЛИМЕРНОЙ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ МЕЛАМИНО- ФОРМАЛЬДЕГИДНОГО ОЛИГОМЕРА И ДИАТОМИТА

В работе [1] было показано, что отверждение композиции из эпоксидной смолы ЭД-20 при содержании в композиции значительного количества наполнителя (вискозного волокна, нитрона, лавсана) замедляется. Высказано предположение, что волокнистые наполнители, в зависимости от их содержания в полимерной композиции и других факторов, могут ускорять или замедлять отверждение содержащегося в полимерной композиции связующего.

Полимерные композиции аминопласта на основе меламино-формальдегидного олигомера и диатомита обладают способностью пере-

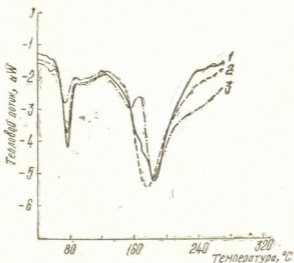


Рис. 1. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии композиций на основе меламино-формальдегидного олигомера и диатомита на воздухе. Скорость подъема температуры 5°C/мин. 1—чистый олигомер, 2 — композиция, содержащая 40 масс.% диатомита; 3—композиция, содержащая 50 масс.% диатомита

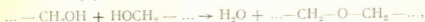
рабатываться методом литья под давлением. Для изучения этой особенности представляется важным как с теоретической, так и практической точек зрения выяснить характер влияния диатомита на перерабатываемость полимерной композиции аминопласта.

Предварительная оценка процесса отверждения меламино-формальдегидного олигомера была проведена с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). На рисунке 1 представ-

лены кривые ДСК как чистого олигомера, так и композиций, содержащих 20 и 50 масс.% наполнителя. На этих кривых отчетливо просматриваются два эндотермических пика. Первый — в области температуры 80°, характеризующий, по всей видимости, плавление мелано-формальдегидного олигомера. Различную интенсивность пиков можно объяснить разным содержанием олигомера в полимерной композиции.

Второй пик — в интервале температур 120—200° связан с отверждением чистого олигомера и полимерных композиций с различным содержанием олигомера.

Отверждение олигомера протекает по следующей схеме. В области температуры 130°, при взаимодействии метилольных групп образуются метилэфирные связи:



которые при более высокой температуре 150—180° вследствие выделения свободного формальдегида превращаются в метиленовые:



Важный вывод, который следует сделать из данных рисунка 1, заключается в том, что температурные интервалы процесса отверждения как чистого олигомера, так и полимерных композиций, совпадают. Величины тепловых эффектов также мало отличаются друг от друга. Если сопоставить интенсивности пиков как чистого олигомера, так и полимерных композиций с различным содержанием диатомита факторов, могут ускорять или замедлять отверждение содержащей чистого олигомера протекает менее интенсивно, чем композиций на

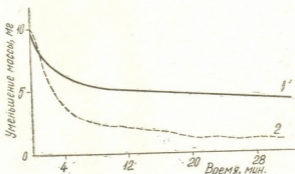


Рис. 2. Кривые изотермического анализа при 180°: 1 — мелано-формальдегидного олигомера; 2 — полимерной композиции, содержащей 50 масс.% диатомита

его основе; наполнитель влияет на скорость и глубину отверждения. Подтверждением вышеизложенного является и то обстоятельство, что в области температур 120—160° на кривой ДСК для полимерной композиции, содержащей 50 масс.% диатомита, появляется третий пик, что указывает на более интенсивное протекание процесса отверждения с повышением его содержания в полимерной композиции.

К аналогичному выводу приводят и результаты изотермического анализа процесса отверждения чистого олигомера и полимерной композиции, содержащей 50 масс.% диатомита, проведенного при 180° (рис. 2).

Как видно из приведенных на рисунке 2 кривых, уменьшение массы полимерной композиции вдвое превышает уменьшение массы чистого олигомера (содержание олигомера в навеске для анализа соответствовало навеске чистого олигомера).

С целью определения влияния состава полимерной композиции на процесс термического отверждения был исследован процесс термического отверждения полимерных композиций, содержащих различное количество диатомита (от 20 до 70 масс. %). Отверждение проводили в среде воздуха, в интервале температур 110—180°. Результаты исследования приведены на рисунках 3 и 4.

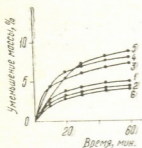


Рис. 3. Кинетические кривые отверждения полимерных композиций при 110°. Содержание в полимерной композиции диатомита, масс. %: 1—20, 2—40, 3—50, 4—60, 5—70, 6—0.

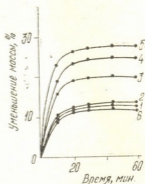


Рис. 4. Кинетические кривые отверждения полимерных композиций при 180°. Содержание в полимерной композиции диатомита, масс. %: 1—20, 2—40, 3—50, 4—60, 5—70, 6—0.

Для количественной оценки протекания процесса отверждения критерием служило уменьшение массы образца, вызванное выделением воды и формальдегида. Для подтверждения правомерности выбранного нами критерия количественной оценки протекания процесса отверждения полимерной композиции были сняты масс-спектры исследуемых полимерных композиций при их нагревании в интервале температур 120—200°. Исследование показало, что единственными летучими продуктами в этих условиях, как и предполагалось, являются вода и формальдегид. Было также установлено, что в этих условиях диатомит химически не меняется. Причем, предварительно было установлено, что как в чистом олигомере, так и в полимерных композициях, высушенных до постоянного веса, содержатся лишь следы воды и формальдегида.

Как следует из приведенных на рисунке 3 данных, кинетические кривые по уменьшению массы чистого олигомера и полимерных композиций, содержащих 20 и 40 масс. % диатомита, во всем интервале температур, в которых проводились исследования, практически мало отличаются друг от друга. При дальнейшем увеличении содержания в полимерной композиции диатомита уменьшение ее массы возрастает.

При температуре 110°, как из чистого олигомера, так и из полимерной композиции возможно лишь выделение воды. Поэтому, можно определить ее количество в различных композициях. Эти величины составляют 0,45—0,55 молей на одно звено олигомера как в чистом виде, так и в полимерных композициях, содержащих 20 и 40 масс. % диатомита; для полимерных композиций, содержащих 50 и 70 масс. % диатомита, они составляют 0,8—0,95 молей.



Из рисунков 3 и 4, где приведены кинетические кривые отверждения при 110 и 180°, видно, что с повышением содержания в полимерной композиции диатомита выше 40 масс.%, уменьшение массы резко возрастает. Также видно, что процесс отверждения проходит без индукционного периода и практически заканчивается за 20—30 минут. Исключение составляет проведение процесса при 110°, поскольку при этой температуре, как было указано выше, практически выделяется лишь вода.

Порядок реакции процесса колеблется от 1,54 до 1,78. Энергия активации, вычисленная по уравнению Аррениуса, для всех образцов с различным содержанием в композиции диатомита практически одинакова и составляет в среднем 10 ккал/моль (см. таблицу 1).

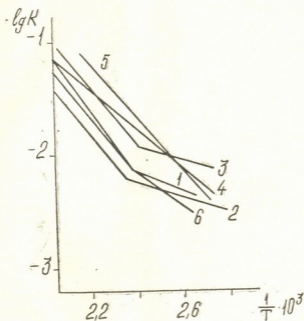


Рис. 5. Зависимости логарифмов констант скоростей от обратной абсолютной температуры полимерных композиций на основе меламино-формальдегидного олигомера и диатомита. Содержание в полимерной композиции диатомита, масс. %: 1—20, 2—40, 3—50, 4—60, 5—70, 6—6.

На рис. 5 приведены зависимости логарифма констант скоростей от обратной абсолютной температуры для чистого олигомера и полимерных композиций, содержащих 20—50 масс.% диатомита. Как видно из рисунка, кривые имеют два участка. Первому участку соответствует энергия активации 10 ккал/моль, второму, соответствующей интервалу температур 110—140°, соответственно энергия активации 3—6 ккал/моль. Это, очевидно, можно объяснить протеканием процесса отверждения в этих условиях в диффузионной области.

То, что значения энергий активации отверждения композиций практически равны для различных полимерных композиций с разным содержанием диатомита, свидетельствует о том, что при наличии диатомита в полимерной композиции механизм процесса не изменяется, а увеличивается лишь скорость процесса отверждения. Об этом свидетельствуют несколько более высокие значения предэкспоненциаль-

ных множителей в случае полимерных композиций, содержащих 50 и больше масс. % диатомита.

Таким образом, на основании полученных результатов можно заключить, что диатомит в полимерной композиции амидоформальдегида

Т а б л и ц а 1

Кинетические параметры процесса отверждения композиций на основе меламина-формальдегидного олигомера и диатомита

Содержание диатомита в полимерной композиции, масс, %	Энергия активации, ккаль/моль	Предэкспоненциальный множитель PZO, л/моль <sup>-1</sup> ·мин <sup>-1</sup>
0	11±2	5,13·10 <sup>4</sup>
20	11±2	1,24·10 <sup>4</sup>
30	12±2	3,24·10 <sup>4</sup>
50	11±2	8,13·10 <sup>4</sup>
60	10±2	8,50·10 <sup>4</sup>
70	9±2	1,30·10 <sup>5</sup>

процессе отверждения меламина-формальдегидного олигомера, играет существенную роль, выражающуюся в увеличении скорости и глубины отверждения, при определенном количественном составе полимерной композиции, а именно, при содержании в ней более 40 масс. % диатомита. Это определяется природой самого диатомита, его чрезмерно развитой пористостью, что способствует поглощению выделяющихся при отверждении продуктов — воды и формальдегида. Это вызывает сдвиг равновесия в сторону образования структурированного продукта. Кроме того, диатомит, по всей вероятности, оказывает и каталитическое действие на процесс отверждения. Аналогичное явление было отмечено для полимерных композиций фенопластов, наполненных алюминием [2]. По мнению автора, замеченное ускорение процесса отверждения полимерной композиции можно объяснить каталитическим действием наполнителя.

Институт физической и органической

химии им. П. Г. Меликишвили АН ГССР

Поступило 24.09.87

ბ. პაპავა, ბ. მბელაძე, ნ. ფხაკაძე, ვ. ზიზიკოვა, ტ. ბალიკოვა, ს. პავლოვა,  
ვ. კორუბაძე, ნ. ჩიჩუა

მელამინო-ფორმალდეჰიდური ოლიგომერისა და დიატომიტის საფუძველზე მიღებული პოლიმერული კომპოზიციების კინეტიკური პარამეტრების განსაზღვრის პროცესის შესწავლა

შესწავლილია დიატომიტისა და მელამინო-ფორმალდეჰიდური ოლიგომერის საფუძველზე მიღებული ამინოპლასტის პოლიმერული კომპოზიციების გამყარების პროცესი. ნაჩვენებია, რომ პოლიმერული კომპოზიციის გამყარების პროცესში, როდესაც დიატომიტის შემცველობა კომპოზიციაში 40%-ზე მეტია ის არსებით როლს ასრულებს გამყარების პროცესის აჩქარებაში.



THE STUDY OF HARDENING PROCESS OF POLYMER  
COMPOSITION ON THE BASE OF MELAMINE-FORMALDEHYDE  
OLYGOMER AND DIATOMITE

Summary

The hardening process of aminoplast polymer composition has been studied; the last containing various quantity of diatomite. On the base of the obtained results the conclusion is drawn, that diatomite plays a substantial role in the hardening process of melamino-formaldehyde oligomer, in the polymer composition. It's manifested in the rate and depth increase of hardening, at a definite quantitative composition of polymer composition, that's when the content of diatomite in it is more than 40 mas%. It's accounted for the nature of diatomite, it's extra porosity, which favours the absorption of water and formaldehyde, excreted while the hardening. It causes the equilibrium shear towards the formation of structural product.

Besides, diatomite affects the hardening process catalitically. Reaction sequence of hardening and activation energy were determined.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Студенцов В. Н., Артеменко С. Е., Есипова Л. Н. Пласт. массы, 1978, № 6, с. 76.
2. Сергеев В. А. Докторская диссертация. М., 1970.



## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.183

О. М. МДИВНИШВИЛИ

К ВОПРОСУ О ПРОГНОЗИРОВАНИИ СВОЙСТВ  
БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН

В минералах слюд и глин изоморфизм является основным фактором, определяющим ионообменные свойства этих минералов.

В отличие от слюд, где изоморфизм преимущественно сосредоточен в тетраэдрических позициях структуры, изоморфизм в глинистых минералах распределяется в тетраэдрических и октаэдрических слоях. Однако энергия взаимодействия обменного катиона с отрицательно заряженным активным центром в зависимости от того, в каком из структурных слоев имеет место нестехиометрическое замещение, различна, что отражается на энергии и степени диссоциации катионов, а следовательно, и свойствах глин. Высказывались соображения о связи активности глин, проявляемой ими в различных процессах, с нахождением иона алюминия преимущественно в тетраэдрической координации [1]. Это обстоятельство особенно важно для глин со сравнительно большой ионообменной способностью, к которым относятся бентонитовые глины монтмориллонитового состава. Поэтому, уже давно делается попытка увязки физико-химических свойств бентонитов с количественным определением изоморфизма в различных структурных позициях, как расчетным путем [2], так и экспериментально. Однако ни тот, ни другой метод часто не дают достаточно достоверных данных, первый — в силу некоторой условности предпосылок распределения атомов алюминия по октаэдрическим и тетраэдрическим позициям на основании данных общего химического анализа, а второй — в силу недостаточной хорошей воспроизводимости экспериментальных данных. Необходимо также учитывать, что бентонитовые глины являются, как правило, сложными образованиями, представляющими конгломерат не только кристаллических, но и аморфных веществ. Как показывают наши исследования и практика, свойства такой сложной системы в целом определяются балансом кислотных ( $\text{SiO}_2$ ) и основных ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) порообразующих окислов [3]. Однако химический метод разграничения свободного и связанного кремнезема также является недостаточно надежным, что вносит неточность в расчеты кристаллохимических формул монтмориллонита и затрудняет интерпретацию на основе таких формул физико-химических и технологических особенностей бентонитов различных месторождений.

Нами предлагается сравнительно простой метод расчета количества алюминия в тетраэдрических позициях, который, не претендуя на точность абсолютных значений расчетных величин, позволяет дать сравнительную оценку бентонитов различного типа. Мы исходим из того, что общее количество алюминия в структуре — ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) — слагается из алюминия в октаэдрических позициях, связанного с кремнекислородными тетраэдрами ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )<sup>VI</sup>, алюминия, связанного с алюмокислородными тетраэдрами ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )<sup>V</sup> и алюминия, находящегося в тетраэдрических позициях вместо кремния ( $\text{AlO}_2$ )<sup>IV</sup>, следова-

$$\text{AlO}_2^- = (\text{Al}_2\text{O}_3)_\Sigma - (\text{Al}_2\text{O}_3)^{\text{VI}} - (\text{Al}_2\text{O}_3)^{\text{IV}}$$

Для идеальной трехслойной диоктаэдрической структуры (цирро-филлит) процентное отношение  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 2,35$ , тогда

$$\text{AlO}_2^- = (\text{Al}_2\text{O}_3)_\Sigma - \frac{\text{SiO}_2}{2,35} - (\text{Al}_2\text{O}_3)^{\text{IV}},$$

но при условии, что изоморфизм равномерно распределен в тетраэдрических позициях трехслойной структуры  $(\text{Al}_2\text{O}_3)^{\text{IV}} = 0,5 \text{AlO}_2^-$

$$\text{и тогда } \text{AlO}_2^- = (\text{Al}_2\text{O}_3)_\Sigma - \frac{\text{SiO}_2}{2,35} - 0,5 \text{AlO}_2^-.$$

$$\text{откуда } 1,5 \text{AlO}_2^- = (\text{Al}_2\text{O}_3)_\Sigma - \frac{\text{SiO}_2}{2,35}$$

$$\text{или } 3,5 \text{AlO}_2^- = 2,35 (\text{Al}_2\text{O}_3)_\Sigma - \text{SiO}_2$$

$$\text{AlO}_2^- = 0,6714 \text{Al}_2\text{O}_3 - 0,2857 \text{SiO}_2 \quad (1)$$

Необходимо отметить, что обозначив тетраэдрический алюминий, как это принято, в виде  $\text{AlO}_2^-$ , расчет ведется по формуле (1) на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (в %).

Заряд тетраэдрического слоя диоктаэдрической структуры, выраженный в грамм-эквивалентных на 100 г вещества, находят из отношения —  $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Si}}$ . Эта величина рассчитанная нами для мусковита

(38,5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 45,2%  $\text{SiO}_2$ ) составила 0,253 г-экв/100 г, или в пересчете на компенсирующий катион калия составляет 11,8%  $\text{K}_2\text{O}$ , что совпадает с содержанием  $\text{K}_2\text{O}$  в структуре мусковита. Формула была проверена также на таком хорошо окристаллизованном глинистом минерале, в котором отсутствует изоморфизм, как пирофилит (39,5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 46,5%  $\text{SiO}_2$ ). В результате был получен нулевой заряд для тетраэдрического слоя. Таким образом, результаты расчетов на мономинеральных моделях подтверждают правомочность использования предложенной формулы для определения величины заряда в тетраэдрических слоях трехслойных минералов диоктаэдрической структуры слюд и глин.

Однако, определение тетраэдрического заряда в глинистых минералах с трехслойной структурой осложняется тем обстоятельством, что октаэдрический слой в структуре этих минералов содержит наряду с атомами алюминия, также атомы железа и магния. Тогда отношение  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 2,35$  для идеальной трехслойной диоктаэдрической структуры приобретает следующий вид:

$$\frac{\text{SiO}_2 + \text{AlO}_2^-}{\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlO}_2^- + 0,645 \text{Fe}_2\text{O}_3 + 1,275 \text{MgO}} = 2,35$$

где численные значения 0,645 и 1,275 являются переводными коэффициентами для пересчета  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{MgO}$  на эквивалентное количество  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

После соответствующих преобразований формула для расчета заряда тетраэдрического слоя приобретает окончательный вид:

$$\text{AlO}_2^- = 0,6714 \text{Al}_2\text{O}_3 - 0,2857 \text{SiO}_2 + 0,45 \text{Fe}_2\text{O}_3 + 0,89 \text{MgO} \quad (2)$$

По этой формуле были рассчитаны заряды тетраэдрических слоев в бентонитовых глинах различных месторождений Советского Союза. За основу для расчета были взяты химические анализы тонких фракций

этих глин. Породообразующие окислы ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ) суммировались и принимались за 100%, после чего производился пересчет их процентного содержания, и полученные данные вводятся в формулу (2). Для того, чтобы эти данные не были случайными, для каждого месторождения анализировалось не менее трех проб, характеризующих различные участки и типы.

Как показал анализ полученных результатов, наиболее близкие к реальным данные получены для бентонитов Таганского (Каз. ССР), Асканского, Гумбского (ГССР) и Черкасского (УССР) месторождений. Для глины Ахалцихского месторождения (ГССР) получены завышенные результаты, а для глин Саригюхского (Арм. ССР), Даш-Салахлинского (Аз. ССР), и Оглалийского (Туркм. ССР) месторождений получены отрицательные значения рассчитанных величин. Это, по-видимому, вызвано тем, что при выделении тонких фракций мы не гарантированы от того, что наряду с монтмориллонитом в тонкую фракцию не попадают тонкодисперсные примеси других кристаллических и аморфных веществ. Наиболее достоверные данные могут быть получены только при условии выделения мономинеральной фракции монтмориллонита, что, как правило, связано с известными экспериментальными трудностями. В то же время нельзя не учитывать, что технологические свойства глинистой породы определяются не только структурными особенностями основного порообразующего минерала, но также количеством и природой сопутствующих ему примесей. Учитывая это обстоятельство, можно использовать формулу (2) не только для оценки величины отрицательного заряда тетраэдрического слоя монтмориллонита, но и для сравнительной оценки бентонитовых глин различных месторождений. Так, на основании полученных данных бентониты различных месторождений могут быть дифференцированы на 6 групп (табл. 1).

Таблица 1

Распределение бентонитов различных месторождений по величине расчетного заряда тетраэдров

Группа	Заряд тетраэдров выраженный в мг-экв. на 100 г	Наименование месторождения	Расчетное количество свободного кремнезема, %
I	$> 100,0$	Ахалцихе	—
II	$20,0 \div 100,0$	Таганское	—
III	$10,0 \div 20,0$	Асканское	—
IV	$(-20,0) \div 10,0$	Гумбское, Черкасское	$0,5 \div 1,0$
V	$(-20,0) \div (-100,0)$	Саригюх, Даш-Салахлы	$3,0 \div 7,0$
VI	$< (-100,0)$	Оглали	$6,0 \div 15,0$

Исходя из приведенных в таблице данных, к первой группе относятся бентониты с наиболее высоким зарядом тетраэдрического слоя, представителем которых является бентонит Ахалцихского месторождения. Такое высокое значение заряда может быть обусловлено примесью смешаннослойных монтмориллолит-каолинитовых и гидрослюдистых структур, а также бейделлитовой природой этих глин. Ко второй группе относятся бентониты, некоторые типы которых также могут достигать сравнительно высоких значений заряда и в то же время приближаются к наиболее типичным, преимущественно монтмориллонитового состава, глинам. К таким относятся бентонитовые глины Таганского месторождения. Затем идут бентониты третьей и четвертой групп, заряд тетраэдрического слоя которых колеблется в довольно небольших пределах, что позволяет отнести их к бентонитовым глинам преимущественно монтмориллонитового состава. Представителем

таких глин являются бентониты Асканского, а также Гумбрского и Черкасского месторождений. Далее идут бентониты пятой группы, которые по величине заряда тетраэдрического слоя в отдельных своих разновидностях приближаются к преимущественно монтмориллонитовым глинам, а в других разновидностях имеют существенный дефицит заряда, выражающийся отрицательными величинами, когда оценка заряда, обусловленного изоморфизмом в тетраэдрических слоях, практически теряет физический смысл. К таким глинам относятся бентониты Саригюхского и Даш-Салахлинского месторождений. И, наконец, шестая группа бентонитов, характеризующаяся весьма высоким отрицательным значением расчетной величины заряда, свидетельствующим о значительном дефиците породообразующих окислов основного характера и значительном преобладании кремнезема, определенная часть которого, по-видимому, находится в свободном состоянии. Количество свободного кремнезема, которое может быть подсчитано

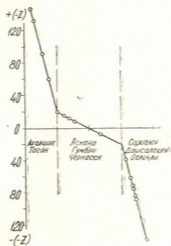


Рис. 1. Классификация бентонитов различных месторождений по величине рассчитанного отрицательного заряда

по формуле (2), приведено для различных типов бентонитов в таблице 1. Как видно из этой таблицы, несбалансированное количество кремнезема начинает проявляться только с IV-ой группы бентонитов. Обобщенные данные схематически представлены на рисунке 1, который позволяет более четко выделить три группы бентонитов. Как показала дополнительная проверка на большом числе проб, даже использование абсолютных значений химического анализа породообразующих элементов, без их суммирования и пересчета на 100%, дает практически те же результаты.

Таким образом, предлагаемый расчетный метод устанавливает определенную функциональную связь между валовым минералого-химическим составом бентонитов и условной величиной заряда тетраэдрических позиций, что может служить основой для выделения отдельных групп и прогнозирования физико-химических и технологических особенностей бентонитов различных месторождений.



რეზიუმე

განხილულია მკაფა და ფუქე ქანწარმომქმნელი ქანგეულების ბალანსის როლი ბენტონიტური თიხების ტექნოლოგიური ტიპების და კლასიფიკაციის შეფასებაში.

შემოთავაზებულია ფორმულა მონტმორილონიტში ტეტრაედრულ პოზიციაში არსებული სილიციუმის ალუმინით იზომორფული ჩანაცვლების შედეგად მუხტის სიდიდის შეფასებისათვის.

ნაჩვენებია შემოთავაზებული ფორმულის გამოყენება სხვადასხვა საბადოს ბენტონიტური თიხების ცალკეული ჯგუფების გამოყოფაში.

დადგენილია, რომ ბენტონიტები შეიძლება დაიყოს სამ ჯგუფად, რასაც საფუძვლად უდევს ფუქე და მკაფა ქანგეულების თანაფარდობა, განსაზღვრული მათი საერთო ქიმიური შედგენილობით შემოთავაზებული ფორმულის მიხედვით.

O. M. MDIVNISHVILI

ON THE PROGNOSING OF BENTONITE CLAYS PROPERTIES

Summary

The balance role of acid and basic rockforming oxides in the estimation of technological types and classification of bentonite clays, has been considered.

The formula for charge value, emerging in tetrahedral positions of montmorillonete, as a result of isomorphous replacement of silicon by aluminium, has been suggested.

The possibility of the suggested formula application for the extraction of separate groups of bentonite clays of various deposits has been shown.

It was established, that bentonites can be divided into three groups, in the base of which there is a correlation of basic and acid oxides, determined on the base of gross chemical composition of a sample by the suggested formula.

ლიტერატურა -- ЛИТЕРАТУРА -- REFERENCES

1. Мchedlishvili-Петросян О. П. Сообщен. АН ГССР, 1952, т. 13, № 6, 423.
2. Баталова Ш. Б., Пак Н. Д. В сб.: Глины, их минералогия, свойства и практическое значение, М., Наука, 1970, 135.
3. Мдйвნიშვილი О. М. Кристаллохимические основы регулирования свойств природных сорбентов, Тбилиси: Мецниереба, 1983.



УДК 547.313.661.253.

Г. В. АНТОШИН, В. Э. ВАССЕРБЕРГ, И. Г. БОРИСОВИЧ, Г. О. ЧИВАДЗЕ,  
В. Г. МЕТРЕВЕЛИ, Р. Ш. ЗЕДГИНИДЗЕ

## ПРЕВРАЩЕНИЕ О-КСИЛОЛА НА ЖЕЛЕЗОХРОМСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Железохромсодержащие катализаторы применяются в различных реакциях: окисление  $\text{NH}_3$  до  $\text{NO}$ , окислительное дегидрирование, окисление  $\text{CO}$ , для каталитической переработки технического сырья сложного состава, для очистки нефтяного сырья [1].

В нашей работе рассмотрена возможность получения бинарных  $\text{Fe/Cr}$ -катализаторов на носителе путем адсорбции летучих компонентов из газовой фазы. Газоадсорбционные методы введения активных компонентов известны сравнительно давно [2—6]. В настоящей работе мы пользовались разработанным в ИОХ АН СССР и уже описанным в ряде публикаций [2, 7] методом управляемой адсорбции из газовой фазы. Отличия нашей работы состоят в том, что во-первых, в качестве носителя был использован не только  $\theta$ -оксид алюминия, но и синтетический ( $\text{NaX}$  со связующим) и природный (клиноптилолит) цеолиты. Во-вторых, оба активных компонента — железо и хром — вводились из газовой фазы в виде своих летучих соединений —  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  и  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  соответственно. Общая методика работы и экспериментальная методика описаны в [2, 7]. В применении к рассматриваемому случаю принцип метода можно описать следующим образом. Сначала на тренированной в вакууме поверхности носителя проводили адсорбцию активного компонента до равновесного состояния при комнатной температуре, т. е. определяется полная адсорбционная емкость по данному веществу. Как известно, она представляет собой сумму хемосорбированных и физически адсорбированных молекул. После адсорбции первого активного компонента ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$  или  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ ) производили повторную откачку носителя при той же температуре для удаления физически адсорбированных молекул, поскольку в ранних исследованиях было показано [7], что активность получаемых газоадсорбционных катализаторов определяется в первую очередь не общим числом адсорбированных молекул, а только хемосорбированными молекулами. Затем либо после термического разложения оставшихся хемосорбированных молекул до окислов, либо без разложения проводят адсорбцию второго компонента и, наконец, разложение всех хемосорбированных веществ до окислов. Существенно отметить, что в первом случае возможно и дополнительное освобождение некоторых участков поверхности, пригодных для хемосорбции второго компонента.

В качестве адсорбентов-носителей были использованы  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  с удельной поверхностью  $70 \text{ м}^2/\text{г}$ , полученные из Института катализа СО АН СССР, цеолит  $\text{NaX}$  со связующим, производства «Салаватнефтеоргсинтез», и природный цеолит — клиноптилолит, месторождения Хекордзула, с содержанием цеолитной фазы 80%. Летучими соединениями являлись  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  и  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ . Экспериментальная установка и методика описаны в работе [7]. Тренировку носителя проводили при

$t = 400^\circ$  и вакууме  $1 \times 10^{-3}$  Торр, адсорбцию и десорбцию физически адсорбированных молекул проводили при  $t = 20^\circ$ .

Активность катализаторов оценивали в модельной реакции полного окисления примеси паров о-ксилола в воздухе ( $t_{\text{реакции}} = 300-400^\circ$ ), объемная скорость  $20000 \text{ ч}^{-1}$ ,  $C_0 = 3-4 \text{ мг/л}$ , определяя степень удаления о-ксилола из паровоздушной смеси [8].

Результаты, полученные в процессе приготовления катализаторов (табл. 1) показали, что при последовательной хемосорбции  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  и  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  на  $\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  (см. образцы 3 и 4) адсорбционная емкость по компоненту, введенному во вторую очередь, несколько снижается:

Таблица 1  
Зависимость  $C_{\text{Cr}}$  и  $C_{\text{Fe}}$  в газоадсорбционных Fe — Cr катализаторах  
от варианта введения активных компонентов

№ образцов	Адсорбент	Адсорбат	Адсорбционная емкость по адсорбату		Удержано адсорбата на носителе после откочки при адс.	
			мг/г носителя	ммоль/г носителя	мг/г носителя	ммоль/г носителя
1	NaX со связующим	1) $\text{Fe}(\text{CO})_5$	415,851	2,126	319,522	1,634
		2) $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$	10,046	0,065	5,222	0,034
2	"	1) $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$	273,511	1,776	180,075	1,169
		2) $\text{Fe}(\text{CO})_5$	39,559	0,202	1,359	0,007
3	$\Theta - \text{Al}_2\text{O}_3$	1) $\text{Fe}(\text{CO})_5$	452,802	2,315	52,337	0,267
		2) $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$	87,529	0,568	38,971	0,253
4	"	1) $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$	332,119	2,157	38,956	0,253
		2) $\text{Fe}(\text{CO})_5$	188,399	0,962	48,274	0,247
5	$\frac{2,13\% \text{ Fe}_2\text{O}_3}{\Theta - \text{Al}_2\text{O}_3}$	$\text{CrO}_2\text{Cl}_2$	312,493	2,029	52,545	0,341
6	$\frac{2,1\% \text{ Cr}_2\text{O}_3}{\Theta - \text{Al}_2\text{O}_3}$	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	272,331	1,390	46,545	0,238
7	$\frac{9,51\% \text{ Fe}_2\text{O}_3}{\text{NaX со связ.}}$	$\text{CrO}_2\text{Cl}_2$	267,998	1,740	86,691	0,563
8	$\frac{10,5\% \text{ Cr}_2\text{O}_3}{\text{NaX со связ.}}$	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	309,042	1,578	250,138	1,277
9	$\frac{0,52\% \text{ Fe}_2\text{O}_3}{\text{клиноптилолит}}$	$\text{CrO}_2\text{Cl}_2$	271,074	1,760	54,052	0,035
10	$\frac{1,01\% \text{ Cr}_2\text{O}_3}{\text{клиноптилолит}}$	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	212,143	1,083	30,889	0,158

для  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  в 3,7 раза, для  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  — в 2,4 раза приблизительно. Однако количество активных компонентов, оставшихся после десорбции на носителе, практически сохраняется при любой последовательности введения адсорбатов. На цеолите NaX со связующим (см. образцы 1 и 2) адсорбция первого соединения по существу блокирует адсорбцию второго, что видно из величин адсорбционных емкостей, снижающихся\* для второго компонента более, чем в 10 раз. Это явление, вероятно, связано с пространственными затруднениями, создаваемыми в цеолите адсорбцией первого компонента. В случае промежуточного превращения адсорбированного соединения в окисел наблюдали сле-

\* Сравнительно с величиной, получающейся при введении данного адсорбата в первую очередь.

дующее. На  $\Theta$ -окиси алюминия (ср. образцы 4 и 5 и 3, 6) при некотором снижении адсорбционной емкости по второму компоненту (для  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  — в 1,6 раз, для  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  — примерно в 0,9 раз) количество активных компонентов после десорбции, как и при последовательной хемосорбции без промежуточного разложения до окисла, сохраняется. На синтетическом цеолите (ср. образцы 2 и 7, 8 и 1) наблюдается лишь незначительное снижение адсорбционной емкости по адсорбату, введенному вторым; что касается хемосорбированного количества этого адсорбата, то в случае, если этим вторым адсорбатом является  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , то наличие соединения хрома в синтетическом цеолите почти не препятствует его хемосорбции. Присутствие окиси железа почти вдвое уменьшает количество хемосорбированного оксихлорида хрома, а на природном цеолите — примерно втрое (образцы 9 и 10). Увеличение адсорбционной емкости цеолита по второму активному компоненту, в случае превращения летучего соединения первого активного компонента в окисел, объясняется, по меньшей мере, частичным освобождением части поверхности при замене крупных молекул  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  или  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  на более мелкие молекулы окислов. Расчетная величина элементарной площади ( $\text{\AA}^2$  в  $\text{\AA}^2$ ) составляет  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  — 40,  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  — 29,0,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  — 17—18,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 15.

Снижение количества хемосорбированного Cr-соединения на цеолите, где  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  превращен в окисел, можно объяснить тем, что центры, где адсорбируется  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ , оказываются частично занятыми Fe-окислом, не взаимодействующим с  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ , тогда как адсорбция  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  на цеолите, содержащем  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ , превращенный в окисел, осуществляется на других центрах, или  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  взаимодействует с Cr-окислами. Различное влияние рассматриваемых факторов на ход адсорбции на цеолите и  $\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , вероятно, вызвано специфической структурой цеолита. По литературным данным адсорбция  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  на окиси алюминия и цеолите осуществляется через взаимодействие с поверхностной OH-группой [9—11].  $\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  обладает крупными порами (ср. радиус пор 400—500  $\text{\AA}$ ), а NaX на входе в большие полости имеет размер окна 0,75 [12], т. е. присутствие на поверхности носителя адсорбированных молекул летучего соединения активного компонента не будет затруднять доступ молекулам второго адсорбата к адсорбционным центрам  $\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; обратный результат — для NaX.

Результаты испытания полученных образцов вышеназванной модельной реакции приведены в табл. 2. Установлено, что активность железо-хром-алюминиевых образцов при температуре 350° сравнительно низка: конверсия о-ксилола порядка 40% и фактически не зависит от варианта введения активного компонента (под вариантом введения активного компонента подразумеваются и очередность введения активных компонентов и промежуточное разложение летучего соединения первого активного компонента до окисла или отсутствие разложения — любое изменение условий приготовления катализатора).

На Fe—Cr-катализаторах, полученных последовательной адсорбцией на синтетическом цеолите (см. образцы 1 и 2), при температуре 350° конверсия о-ксилола составляет примерно 90%, тогда как на образцах, полученных с промежуточным разложением до окисла первого компонента (см. образцы 7, 8), — около 80%. При температуре реакции 300° наибольшую активность проявили цеолитные образцы, в которые хромовое соединение было введено после адсорбции  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  (см. табл. 2, образцы 1; 7; 2; 8).

Повышение температуры реакции до 400° приводит к резкому росту конверсии о-ксилола на Fe—Cr—Al-катализаторах — 40% при 350° и более 80% — при 400°. Конверсия о-ксилола на аналогичных неактивных катализаторах при 400° в основном превышала 90% (табл. 2, разцы №№ 1—2 и 7—8).

Таблица 2

Зависимость активности газодсорбционных Fe—Cr катализаторов от варианта введения активных компонентов (объемная скорость

$$20 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}, C_{\text{о-ксилола}} = 3-4 \frac{\text{мг}}{\text{л}}).$$

№№ образцов	Исходный адсорбент	С акт. комп. / очередность введения акт. компонента				Степень конверсии о-ксилола, % масс.			Примечание
		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		300°	350°	400°	
		I	II	I	II				
1	NaX со связ.	11,5			0,228	70,2	87,5	89,4	
2	"		0,051	8,16		50,7	91,4	94,0	
3	θ — Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,03			1,84	29,0	31,1	83,4	парц. окисление 300—350°
4	"		1,91	1,87		—	37,9	86,3	
5	$\frac{2,13\% \text{ Fe}_2\text{O}_3}{\theta - \text{Al}_2\text{O}_3}$	2,08			2,53	21,3	35,4	85,1	крист. 300°
6	$\frac{2,10\% \text{ Cr}_2\text{O}_3}{\theta - \text{Al}_2\text{O}_3}$		1,86	2,06		24,1	43,0	87,3	крист. 300°
7	$\frac{9,51\% \text{ Fe}_2\text{O}_3}{\text{NaX со связ.}}$	9,12			4,10	76,5	84,6	95,8	
8	$\frac{10,5\% \text{ Cr}_2\text{O}_3}{\text{NaX со связ.}}$		9,25	9,53		49,8	78,0	92,2	глубокое окисление не идет
9	$\frac{0,52\% \text{ Fe}_2\text{O}_3}{\text{клиноптилолит}}$	0,515			0,27	—			
10	$\frac{1,01\% \text{ Cr}_2\text{O}_3}{\text{клиноптилолит}}$		1,24	0,997		—	66,4	69,0	

Катализаторы, приготовленные на основе природного цеолита, показали следующее: образец 10 (Fe-соединение введено во II очередь) при 350° оказался почти вдвое активней образцов на основе θ—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, но повышение температуры реакции до 400° не привело к резкому скачку активности, как и в случае с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (величина конверсии о-ксилола составила примерно 70%). Образец на клиноптилолите (№ 9), полученный введением Fe-компонента во II очередь, не активен в реакции глубокого окисления. На этом катализаторе имела место реакция парциального окисления о-ксилола с образованием продуктов, не разделяющихся с о-ксилолом в условиях анализа. Этот вывод сделан из сравнения размеров площадей хроматографических пиков, где пик, соответствующей концентрации о-ксилола на входе в

реактор, оказался меньше пика, полученного при анализе реакционной смеси, выходящей из реактора.

Итак, активность полученных железо-хром-алюминиевых катализаторов не зависит от варианта получения и при  $t^\circ$  реакции  $400^\circ$  приближается к активности железо-хром-цеолитных образцов. Использование  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  в качестве носителя железохромовых катализаторов позволяет ограничиться сравнительно низкой концентрацией активных компонентов, но требует более высокой температуры реакции  $-400^\circ$ . Применение цеолитного носителя позволяет эффективно проводить дожигание при  $350^\circ$ , поэтому выбор адсорбента может зависеть от различных условий проведения процесса, доступности носителя и т. п.

Газоадсорбционные железохромовые катализаторы предпочтительно готовить последовательной хемосорбцией (без промежуточного разложения до окислов).

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

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

Поступило 13.04.88

ბ. ანტოშინი, ვ. ვასერბერგი, ი. ბორისოვიჩი, ვ. ჩივაძე,  
ბ. ჯეგენიძე, რ. ჯედგენიძე

მ. ქილოლის გარდაქმნა რკინა-ქრომის შემცველ კატალიზატორებზე

რეზიუმე

აქროლადი ნაერთების აირად ფაზაში ადსორბციის მეთოდით მომზადებული ბინალური რკინა-ქრომის შემცველი კატალიზატორები.

შესწავლილია ორივე ნაერთის ადსორბციის თანმიმდევრობა, რაც იწვევს კატალიზატორის შედგენილობის შეცვლას. კატალიზატორები მომზადებულია  $\text{NaX}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  და ბუნებრივი ცეოლიტის — კლინოპტილოლიტის საფუძველზე.

ჩაჩვენებია, რომ  $300\text{--}350^\circ$  ტემპერატურაზე სინთეზური და ბუნებრივი ცეოლიტის ბაზაზე მომზადებული კატალიზატორები უკეთეს აქტივობას იჩენენ  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -დან მომზადებულ კატალიზატორთან შედარებით, რაც შეიძლება აიხსნას სარჩულის სხვადასხვა ქემოსორბციული უნარით გამოყენებულ  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  და  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  ნაერთების მიმართ.

G. V. ANTOSHIN, V. E. WASSERBERG, I. G. BORISOVICH, V. G. METREVELI,  
G. O. CHIVADZE, R. Sh. ZEDGENIDZE

## CONVERSION OF O-XYLENE OVER FERROUS AND CHROME CATALYSTS

### Summary

Binary ferrous and chrome catalysts have been prepared by adsorption method, in the gas phase of volatile compounds.

Adsorption subsequence of both compounds has been studied and it gives a possibility to vary catalyst composition. The catalysts were prepared on the basis of  $\text{NaX}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and natural zeolite—clinoptilolite.

It has been shown that at  $300\text{--}350^\circ$ , the catalysts, prepared on the basis of synthetic and natural zeolites are more active, than those prepared on the basis of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . The fact is explained by different chemisorption power of a carrier to the applied compounds— $\text{Fe}(\text{CO})_5$  and  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ .



1. Каталитические свойства веществ, под ред. Ройтера В. А., Киев: Издательство АН УССР, 1976, т. III, с. 589—592.
2. Энглина Ф. Э., Вассерберг В. Э., Баландин А. А. Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, № 5, с. 1036.
3. Кольцов С. Н., ЖПХ, 1965, 38, № 6, 1384.
4. Vohrt H. P. Adv. in Catalysis, 1966, B 16 S, 179.
5. Vohrt H. P. Angew. Chem., 1965, 78/112, 617—652.
6. Hanke W., Bienert R., Gerschkewitz N. G. J. Inorg. Allg. Chem., 1975, 414/2, S 109—129.
7. Казанский Б. А., Вассерберг В. Э., Стерлигов О. Д., Медведев В. Н., Борисович И. Г., Маслова Л. К. ДАН СССР, 1974, 214, № 3, с. 580.
8. Вассерберг В. Э., Борисович И. Г., Артемова К. А., Федорова В. В., Стерлигов О. Д., Торопкина Г. Н. Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, № 11, 2413.
9. Phillips J., Dumesic J. A., Appl. Catalysis, 1981, 9/1, 1—30.
10. Bein Th., Jacobs P., Schmidt F. Studies in Surface Science and Catalysis, 1982, B 12, III-12.
11. Defebvre F., Gelin P., Elleuch B., Diab I., Ben G. Farit. Studies in Surface Science and Catalysis, 1984, B 18, 257—272.
12. Якобс П., Карбонийонная активность цеолитов, М.: Химия, 1983, 11.



## ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 631.635

М. А. КАРДАВА, Н. Н. МИХАЙЛОВА, Г. В. ЦИЦИШВИЛИ,  
Т. Г. АНДРОНИКАШВИЛИ, Г. В. МАПСУРАДЗЕ, И. И. КОВАЛЬЧУК

### ЭФФЕКТ ПОСЛЕДЕЙСТВИЯ ОРГАНО-ЦЕОЛИТОВЫХ УДОБРЕНИЙ

В ранних работах нами было показано, что применение смеси свежего птичьего помета и природного цеолита (клиноптилолитсодержащего туфа) в качестве удобрений способствует повышению урожайности овощных культур [1—3]. С другой стороны, известно, что внесение природных цеолитов в почву значительно пролонгирует действие минеральных удобрений [4—5].

Целью нашего исследования было изучение пролонгирующего действия вышеуказанной смеси, так называемого органо-цеолитового удобрения (цеонак).

Опыты были заложены на базе Гардабанской опытной станции в 1984 г. Количество вносимых доз органо-цеолитового удобрения (смесь свежего птичьего помета и клиноптилолитсодержащего туфа месторождения Тедзами ГССР в отношении 1:1), исходя из данных предыдущих исследований [1—3], было 10 и 20 тонн/га, как дающее наибольший положительный эффект по повышению урожайности овощных культур. Почва светло-каштановая, окультуренная. Была использована шестивариантная система. 1. Абсолютный контроль (без удобрений). 2. Контроль с минеральными удобрениями  $N_{120}P_{90}K_{90}$ . 3. Органо-цеолитовое удобрение 10 т/га. 4. Органо-цеолитовое удобрение 20 т/га. 5. Органо-цеолитовое удобрение (10 т/га) в смеси с минеральными удобрениями  $N_{120}P_{90}K_{90}$ . 6. Органо-цеолитовое удобрение (20 т/га) в смеси с минеральными удобрениями  $N_{120}P_{90}K_{90}$ . Площадь делянки 42 м<sup>2</sup>. Повторность опыта четырехкратная. Исходной культурой служили помидоры (1984 г.). Затем на тех же делянках были выращены соответственно морковь, сорт «Нантская» (1985 г.), капуста, сорт «Дербентская» (1986 г.) и шпинат, сорт «Годри» (1987 г.), без внесения органо-цеолитовых и минеральных удобрений, т. е. исследовался трехлетний эффект последействия.

В основном изучались следующие вопросы: влияние эффекта последействия органо-цеолитового удобрения на 1) урожайность овощных культур, 2) на содержание подвижного фосфора, нитратного и аммиачного азота, гумуса и кислотность почвы, 3) на биохимические показатели овощных культур и содержание в них нитратов.

Данные по урожайности овощных культур свидетельствуют о том, что органо-цеолитовые удобрения (цеонак-10) характеризуются значительным эффектом пролонгирующего действия (табл. 1).

Средняя урожайность моркови в 1985 г. составила 148 ц/га, капусты в 1986 г. — 152 ц/га, шпината в 1987 г. — 167 ц/га. Таким образом, в первый год последействия максимальный урожай моркови получен при использовании 10 т/га цеонака на фоне минеральных, что превышает урожайность по сравнению с абсолютным фоном на 53,8%, по сравнению с контролем — на 34,6%, по сравнению со средней уро-

жайностью по станции — на 50%. Во второй год последствия наибольший урожай капусты получен при использовании 20 т/га цеонака на фоне минеральных, что превышает урожайность по сравнению с абсолютным контролем на 42,1%, по сравнению с контролем на 18,4%, по сравнению со средней урожайностью по станции — на 31%. На третий год последствия наивысший урожай шпината получен при использовании 20 т/га цеонака на фоне минеральных удобрений.

Таблица 1

Эффект последствия органо-цеолитовых удобрений на урожайность овощных культур

№	Вариант	Средняя урожайность, ц/га			
		Помидоры (1984 г.)	Морковь (1985 г.)	Капуста (1986 г.)	Шпинат (1987 г.)
1	Абсолютный контр.	418,3	144,3	133,4	150,0
2	Контроль N <sub>120</sub> P <sub>90</sub> K <sub>90</sub>	536,3	164,9	160,2	187,0
3	Цеонак (10 т/га)	526,0	195,5	155,0	179,7
4	Цеонак (20 т/га)	616,5	187,0	187,0	181,0
5	М. у*+Цеонак (10 т/га)	355,0	222,0	170,5	203,4
6	М. у.+Цеонак (20 т/га)	415,7	201,3	189,5	263,4

что превышает урожайность по сравнению с абсолютным контролем на 76,6%, по сравнению с контролем — на 40,9%, по сравнению со средней урожайностью по станции — на 57,5%.

Необходимость увеличенной дозы внесения цеонака при выращивании капусты и шпината по сравнению с морковью, по-видимому, связана с тем, что первые две культуры развивают в основном зеленую вегетативную массу, на образование которой требуется больше питательных элементов, в том числе азота.

Определяющими факторами урожайности с/х культур являются кислотность почвы, содержание в ней гумуса, наличие подвижных форм азота и фосфора. Кислотность почвы как в момент внесения органо-цеолитовых удобрений, так и в период последствия (три года) практически мало изменяется, однако имеет тенденцию к росту рН в пределах от 7,6—7,7 до 8,1—8,3. Содержание гумуса в почве также под влиянием органо-цеолитовых удобрений в течение четы-

Таблица 2

Содержание подвижных форм фосфора и азота в период последствия органо-цеолитовых удобрений

№	Помидоры (1984 г.)			Морковь (1985 г.)			Капуста (1986 г.)			Шпинат (1987 г.)			
	вар.	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> мг/кг	NH <sub>4</sub> мг/кг	NO <sub>3</sub> мг/кг	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> мг/кг	NH <sub>4</sub> мг/кг	NO <sub>3</sub> мг/кг	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> мг/кг	NH <sub>4</sub> мг/кг	NO <sub>3</sub> мг/кг	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> мг/кг	NH <sub>4</sub> мг/кг	NO <sub>3</sub> мг/кг
1		26,75	16,16	7,49	50,44	24,3	9,57	49,8	16,7	7,63	57,03	18,16	8,41
2		28,62	18,48	12,72	49,95	14,4	12,27	49,8	18,5	8,85	48,75	18,57	8,29
3		45,3	19,26	11,88	53,0	10,8	7,51	42,00	26,17	6,98	54,86	25,7	7,7
4		45,8	26,76	10,6	52,0	26,7	8,48	46,59	19,3	7,94	41,86	21,3	8,89
5		45,3	22,79	12,5	54,1	27,7	9,27	50,16	22,8	8,23	42,9	18,49	8,23
6		46,8	21,5	21,0	54,8	15,8	11,43	51,5	21,5	9,8	52,6	17,34	12,15

\*М.у. — минеральное удобрение



рех лет остается постоянным и составляет в среднем 2%. В табл. 2 сведены данные по содержанию подвижного фосфора, а также азота.

Из табл. 2 видно, что содержание подвижного фосфора существенно не меняется при внесении цеонака-2 как на неудобренном, а также на удобренном фоне и находится в пределах от 42 до 50 мг/кг почвы. В год внесения органо-цеолитового удобрения в дозе 20 т/га содержание аммиачного азота возрастает до 26,7 мг/кг. В первый год последействия содержание аммиачного азота остается высоким (26 мг/кг) в варианте с внесением 10 т/га и 20 т/га (абсолютный фон) и (27,7 мг/кг) на удобренном фоне.

Во второй и третий годы последействия содержание аммиачного азота в почве в указанных вариантах падает до 18 мг/кг. Органо-цеолитовое удобрение в дозе 20 т/га в год внесения способствует существенному повышению нитратного азота в почве до 21 мг/кг. В последующие годы содержание нитратного азота составляет по вариантам от 7 до 12 мг/кг.

Определение некоторых качественных показателей: содержание общего сахара, витамина С и нитратов в овощах осуществлялось в период массового сбора (табл. 3).

Предельно допустимые нормы (ПДК) по нитратам: для помидоров—60 мг/кг, моркови—400 мг/кг, капусты—150 мг/кг. По всем культурам под действием органо-цеолитового удобрения наблюдается некоторое повышение общего сахара, а также витамина С, особенно в капусте (30—45 мг/100 г). Таким образом, использование органо-цеолитовых удобрений как в период действия, так и последействия не только способствует повышению урожайности, но и улучшению качества продукции.

Таблица 3

Содержание общего сахара, витамина С и нитратов в овощах в период внесения и последействия органо-цеолитовых удобрений

№ вар.	Помидоры (1984 г.)			Морковь			Капуста			Шпинат		
	Общ. сах. %	Вит. С, мг/100 г	NO <sub>3</sub> , мг/кг	Общ. сах. %	Вит. С, мг/100 г	NO <sub>3</sub> , мг/кг	Общ. сах. %	Вит. С, мг/100 г	NO <sub>3</sub> , мг/кг	Общ. сах. %	Вит. С, мг/100 г	NO <sub>3</sub> , мг/кг
1	4,2	19,5	3,6	7,0	3,33	90	2,5	21,4	40	1,25	13,3	51
2	4,5	19,9	4,13	7,8	3,42	98	3,0	21,2	36,7	1,25	11,8	55
3	4,8	23,8	3,1	8,2	2,79	120	3,3	45,6	60	2,6	12,5	55
4	4,9	24,1	3,66	8,8	3,69	116	3,3	32,8	77,0	3,0	12,9	60
5	5,05	20,9	3,86	10,4	3,60	128	2,8	30,11	70,0	2,4	12,9	65
6	5,05	19,9	3,0	10,4	3,90	128	3,0	31,3	70,0	2,1	13,3	65

Содержание нитратов несколько увеличено в продукции (капуста, морковь), но не превышает ПДК, следовательно не существует опасности накопления нитратов в овощах при использовании вышеуказанного органо-цеолитового удобрения.

Таким образом, установлено, что имеет место четырехлетнее положительное действие органо-цеолитовых удобрений на урожайность и некоторые другие показатели овощных культур.

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

Гардабанская опытная станция овощеводства  
НИИ земледелия Агропрома ГССР

Поступило 06.09.88

რეზიუმე

შესწავლილია კლინოპტილოლითშემცველი ტუფისა და ქათმის ნაკვლის ნარევისაგან დამზადებულ პროლონგირებული მოქმედების სასუქის შემდგომ-ქმედების ეფექტი. გამოცდა მიმდინარეობდა ისეთი ბოსტნეული კულტურების მონაცვლეობითი ზრდის მაგალითზე, როგორცაა პომიდორი, სტაფილო, კომბოსტო და ისპანახი. ექსპერიმენტის ხანგრძლივობაა ოთხი წელი, აქედან მოქმედების შემდგომი პერიოდი სამი წელი. დადგენილია, რომ ამ დროს ორგანო-ცეოლითური სასუქი ამჟღავნებს დადებით გავლენას მოსავალზე, ბოსტნეული კულტურების ბიოქიმიურ მაჩვენებლებზე და ფოსფორისა და აზოტის მოძრავი ფორმების შემცველობაზე ნიადაგში.

M. A. KARDAVA, N. N. MIKHAILOVA, G. V. TSITSISHVILI,  
T. G. ANDRONIKASHVILI, G. V. MAISURADZE, N. I. KOVALCHOOK

THE AFTER-EFFECT OF ORGANO-ZEOLITIC FERTILIZERS

Summary

The after-effect of the prolonged fertilizer containing the bird's droppings and a clinoptilolite-rich tuff has been investigated on the example of the successive cultivation of such vegetables as tomato, carrot, cabbage and spinach. The experiment lasted 4 years, three of them being the after-effect. It has been established, that during this period the organo-fertilizer had a positive influence on the yield capacity, bio-chemical indices of the yield capacity, bio-chemical indices of the vegetables, on the content of the movable forms of phosphorus and nitrogen in the soil.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Кардава М. А., Аладашвили Н. Г., Цицишвили Г. В., Андрионикашвили Т. Г., Майсурадзе Г. В., Гачечиладзе М. И. Применение природных цеолитов в животноводстве и растениеводстве. Тбилиси: Мецниереба, 1985, 219—222.
2. Кардава М. А., Цицишвили Г. В., Андрионикашвили Т. Г., Ковальчук Н. А., Ониани Г. Г. Изв. АН СССР, сер. хим., 1986, 12, 2, 133—135.
3. Кардава М. А., Цицишвили Г. В., Андрионикашвили Т. Г. Применение клиноптилолитсодержащих туфов в растениеводстве. Тбилиси: Мецниереба, 1988, 34—61.
4. Мамедова С. М. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата с/х наук. Баку, 1984.
5. Колодезников К. Е. Кемпендйские цеолиты — новый вид минерального сырья Якутии. Якутск: изд. Якутского филиала СО АН СССР, 1984, 53.

УДК 66.094.3

К. К. ДЖАПАРИДZE, Н. А. ТАРАШВИЛИ, И. Г. ИОСАВА,  
 С. Г. КАРСАНИДZE

### ОКИСЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАТА СМОЛЯНОГО ЛИПТОБИОЛИТА

В настоящее время проблеме использования твердых горючих ископаемых как сырья для непосредственной переработки в химические продукты уделяется большое внимание. Перспективным направлением в этой области является искусственное окисление углей. При проведении такого процесса в сравнительно мягких условиях можно получить весьма интересные с точки зрения их применения продукты.

Для окисления использовался угольный концентрат с размерами частиц менее 0,2 мм, имеющий следующие характеристики: влажность — 2,03%, выход золы — 13,66%, состав органической массы — С — 82,15%, Н — 8,53%, (О + N + S) — 9,32% (по разности).

В качестве окислителя применялась азотная кислота плотностью  $d = 1,35 \text{ г/см}^3$ . К навеске угля, помещенной в трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, приливали азотную кислоту. Смесь нагревалась до заданной температуры и затем отстаивалась в течение определенного времени. После завершения процесса смесь охлаждалась и отфильтровывалась. Твердый продукт окисления промывался дистиллированной водой до нейтральной реакции и доводился до воздушно-сухого состояния.

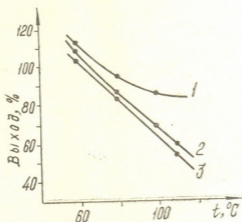


Рис. 1. Зависимость выхода твердого продукта окисления концентрата от температуры процесса. Продолжительность процесса: 1—2, 2—2, 3—3 ч

Масса концентрата, обработанного азотной кислотой до 60—65°, превышает массу исходного угля. Объясняется это присоединением азотной кислоты и нитрованием периферийных частей макромолекул

угля [1]. Одновременно происходит окисление органической массы угля. Окислительные процессы при повышенных температурах приобретают преобладающее значение и вызывают глубокую деструкцию угольного вещества. С повышением температуры и продолжительности процесса (соотношение концентрата к азотной кислоте 1:5) выход твердого нитролипобиолита уменьшается (рис. 1).

Выход растворимых в кислой среде продуктов концентрата, обработанного азотной кислотой, с повышением температуры процесса увеличивается и составляет 5—10% от массы угля.

Окислительная деструкция твердых горючих ископаемых — это стадийный процесс их расщепления до относительно стабильных низкомолекулярных соединений [1, 2]. При начальной стадии окисления на поверхности угля образуются кислородсодержащие продукты. Полученные таким образом поверхностно-активные угли применяются в качестве адсорбентов, катализаторов и активных наполнителей в производстве пластмасс.

Для получения активного угля из липобиолитового концентрата его окислительную деструкцию, по всей вероятности, необходимо осуществлять при более мягких по сравнению с вышеизложенными условиях.

Твердый продукт окисления липобиолитового концентрата характеризуется достаточно высокой растворимостью в воднощелочных растворах, поэтому его экстракцию (1%-ным раствором NaOH) осу-

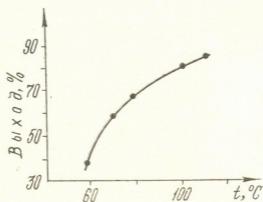


Рис. 2. Зависимость выхода гуминовых кислот из окисленного угля от температуры его окисления.

ществляли при комнатной температуре, в отличие от метода [4], где этот процесс происходит при двухчасовом кипячении угля с 1%-ным раствором щелочи.

Выделение же гуминовых кислот из этих экстрактов (гуматов) было проведено нами по методу [4].

На рис. 2 дается зависимость выхода этих кислот из окисленного угля от температуры его окисления.

С увеличением доли азотной кислоты в смеси концентрат—кислота — от 1:5 (рис. 1) до 1:3 (табл. 1) выход твердого продукта окисления угля при других равных условиях его получения увеличивается. Выход же гуминовых кислот из этого продукта уменьшается.

Окисленный липобиолит — аморфное вещество темно-коричневого цвета с повышенной по сравнению с концентратом гигроскопичностью. Его зольность увеличивается с повышением температуры окисления угля.

ИК-спектры окисленного липтобиолита были сняты на приборе UR-20. Полосы поглощения спектров в области 2935, 2850, 1380 и 1340  $\text{см}^{-1}$  соответствуют  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$  алифатическим группам; широкая полоса поглощения в области 3700—3100  $\text{см}^{-1}$  — содержит группы OH, сильная полоса поглощения в области 1700  $\text{см}^{-1}$  соответствует валентным колебаниям C=O групп.

Таблица 1

Результаты окисления липтобиолитового концентрата

Продолжительность окисления концентрата, ч	Температура окисления, °C	Твердый продукт окисления		
		выход от концентрата, %	зольность, %	выход гуминовых кислот, %
1	60	114,9	10,72	24,2
3	"	111,0	10,80	—
5	"	109,0	11,50	57,0
1	80	101,0	11,74	66,6
3	"	97,0	11,75	72,0
5	"	95,0	12,12	78,0
1	100	96,5	12,55	75,0
3	"	83,2	14,34	81,0
5	"	75,0	16,32	83,0
1	110	90,0	13,01	78,0
3	"	79,0	15,79	84,0
5	"	65,0	20,4	84,6

Как указывалось выше, при обработке концентрата азотной кислотой с повышением температуры углубляется процесс окисления органической части угля. В результате этого наряду с уменьшением выхода нерастворимого в кислой среде продукта происходит увеличение в нем содержания кислородсодержащих функциональных групп (табл. 2). Определение этих групп проводилось по методу [1, 2].

Таблица 2

Изменение кислородсодержащих функциональных групп при окислении концентрата (соотношение концентрат-кислота 1:3, продолжительность окисления 1 ч)

Температура окисления, °C	COOH			OH			CO		
	мг-экв/г	%	O <sub>COOH</sub> , %	мг-экв/г	%	O <sub>OH</sub> , %	мг-экв/г	%	O <sub>CO</sub>
60	0,74	3,33	2,36	4,60	7,82	7,36	2,75	7,7	4,4
80	1,15	5,17	3,67	4,75	8,07	7,59	2,93	8,2	4,69
100	1,29	5,80	4,13	5,02	8,53	8,02	3,27	9,15	5,23
110	1,42	6,35	4,54	5,20	8,84	8,32	3,80	10,64	6,08

Как видно из данных табл. 1, твердый продукт, полученный окислением липтобиолитового концентрата в течение 1—3 ч при температурах 100—110°, составляет 80—96% от массы угля. Этот продукт характеризуется высоким содержанием гуминовых кислот — 80—85% от сухого и беззольного угля и повышенной растворимостью в органических растворителях, в частности, в ацетоне растворяется его 75%, этиловом спирте — 62%, хлороформе — 19%.

Известно [4, 5], что гуминовые кислоты представляют собой группу аморфных, темноокрашенных ароматических оксикарбоновых кислот. Специфические свойства, которыми обладают гуминовые кислоты, позволяют широко использовать их в качестве удобрений и стимуляторов роста растений, в буровой технике, в качестве очистителей сточных вод, нонитов, красителей и т. д. Поэтому дальнейшее исследование процесса окислительной деструкции смоляного угля и полученных при этом продуктов является весьма актуальной проблемой.

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

Поступило 21.04.88

ა. ჯაპარიძე, ნ. თარაშვილი, ი. იოსავა, ს. კარსანიძე

ფისოვანი ლიფტობიოლიტის კონცენტრატის

რეზიუმე

ჩატარებულია ტყიბულის ფისოვანი ლიფტობიოლიტის კონცენტრატის აზოტმეფით ( $d=1,35$ ) ჟანგვის პროცესი. დადგენილია, რომ ტემპერატურის ზრდის შედეგად კონცენტრატის ჟანგვის მყარი პროდუქტის გამოსავალი ჭერ იზრდება, შემდეგ კი იწყებს შემცირებას.

ამ დროს ჰუმინური მჟავებისა და ჟანგბადშემცველი ფუნქციონალური ჯგუფების შემცველობა კონცენტრატის ჟანგვის მყარი პროდუქტის შედგენილობაში იზრდება.

K. K. JAPARIDZE, N. A. TARASHVILI, I. G. IOSAVA, S. G. KARSANIDZE

## OXIDATION OF WAX LIPTHOBIOLITE CONCENTRATE

### Summary

The concentrate of Tkibuli wax coal was oxidized by nitrogen acid ( $d=1,35$ ).

The yield of the solid product of the concentrate oxidation increases with the increase of the process temperature and then it begins to diminish.

The content of gumin acids and acid-containing functional groups in the solid product of the concentrate oxidation increases with the elimination of the temperature of its obtaining.

### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Шишков В. Ф., Тутурин В. В. Окисление сапропелитов. Иркутск: изд. Иркутского университета, 1985, с. 29—49.
2. Аронов С. Г., Скляр Н. Г., Тютюников Ю. Б. Комплексная химико-технологическая переработка углей. Киев: Техника, 1968, с. 78—146.
3. Химические продукты из угля (Под общ. ред. Баранова С. Н.). Киев: Наукова думка, 1983, 115 с.
4. Аронов С. Г., Нестеренко Л. Л. Химия твердых горючих ископаемых. Харьков: изд. Харьковского университета, 1960, с. 163—179.
5. Кучер Р. В., Компанец В. А., Бутузова Л. Ф. Структура ископаемых углей и их способность к окислению. Киев: Наукова думка, 1980, с. 116—118.
6. Кухаренко Г. А. Химия твердого топлива, 1976, 2, с. 24—31.



УДК 66.074

Д. А. РУХАДЗЕ, Л. И. ГВАСАЛИЯ, Н. А. ДЖВАРЕЛИЯ, Т. И. СИГУА

## ИЗМЕНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ ОБРАЗЦОВ НАНЕСЕННОГО МЕДЬХРОММАРГАНЦЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРОКАЛИВАНИЯ И ВОЗДЕЙСТВИЯ РЕАКЦИОННОЙ СРЕДЫ

Одной из важных характеристик носителей и контактных масс является пористая структура.

Известно, что адсорбционные и каталитические свойства пористых веществ зависят, с одной стороны, от величины и химических свойств их поверхности, а с другой стороны — от структуры, определяющим параметром которой является размер пор и характер их распределения по объему.

Изменение структуры пор носителей и катализаторов, происходящее под температурным воздействием, изучалось во многих работах [1—3]. Перегревы катализатора вызывают падение каталитической активности, сопровождающееся уменьшением удельной поверхности, объема пор и, следовательно, изменением размеров пор катализатора.

Объектом исследований являлось выявление отношения объема и внутренней поверхности пор к эффективному радиусу в зависимости от температуры прокаливания нанесенного медьхроммарганцевого катализатора и воздействия реакционной среды.

Определение пористой структуры образцов производилось на поромерах низкого ( $0-1,013 \cdot 10^5$  Па) и высокого ( $1,013 \cdot 10^5-2,5 \cdot 10^5$  Па) давления методом ртутной порометрии. Данный метод дает возможность в широком диапазоне измерять объем пор и их распределение по эффективным радиусам. Ртуть при заполнении объема пор пористой структуры преодолевает сопротивление силы, которая численно равна величине произведения периметра поры на поверхностное натяжение и косинус угла смачивания:

$$r_{эф.} = \frac{2\sigma \cdot \cos \theta \cdot 10}{10 \cdot P_{прим.}}, \text{ нм} \quad (1)$$

Объем пор рассчитывали по формуле:

$$V = \frac{K(R_n - R_0)}{m}, \text{ см}^3/\text{г} \cdot 10^{-3} \quad (2)$$

Внутреннюю поверхность пор рассчитывали по формуле:

$$S = \frac{2V}{r_{эф.}}, \text{ м}^2/\text{г} \quad (3)$$

Методом вдавливания ртути была исследована пористая структура алюмосиликатного носителя — шамота (1) и трех образцов нанесенного медьхроммарганцевого катализатора: медьхроммарганцевого, оптимального состава (2); медьхроммарганцевого, прокаленного при 543—573 К (3); медьхроммарганцевого оптимального состава, обрабо-

Характеристика пористой структуры алюмосиликатного носителя и образцов  
 медьхроммарганцевого катализатора

Наименование	S, м <sup>2</sup> /г	Общий объем пор, см <sup>3</sup> /г	Объем, радиус пор (r) и их доля от общего объема, %								
			r менее 100 нм			r от 100 до 1000 нм			r более 1000 нм		
			r, нм	V, см <sup>3</sup> /г	%	r, нм	V, см <sup>3</sup> /г	%	r, нм	V, см <sup>3</sup> /г	%
Носитель	163,7	0,243	3,0	0,0032	2,55	110,0	0,005	2,05	1200	0,0612	25,2
			4,0	0,0025	1,02	500,0	0,01	4,1	19500	0,01	4,1
Катализатор оптимального состава: мас. % СаО — 4,8; MnO <sub>2</sub> — 14,4; Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — 2; остальное — носитель.	116,5	0,171	5,0	0,0075	4,4				1200	0,017	9,9
									2500	0,0186	10,8
			100—300	0,0125	7,3	11000	0,0032	3,6			
Катализатор, прокаленный при 543—573К	112,06	0,163	3—5	0,015	9,0	300—500	0,036		3300	0,0186	11,3
			10,0	0,005	3,0			15,8	11000	0,005	3,03
			30—100	0,0125	7,5						
Катализатор обработанный	146,4	0,215	10,0	0,0025	1,16	125,0	0,016	7,44	9000	0,0075	3,48
			30,0	0,015	7,0	490,0	0,0137	6,37	20000	0,0125	5,8
			100,0	0,0175	8,1	1000,0	0,0137	6,37	31000	0,0125	5,8



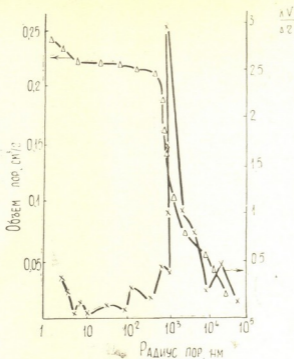


Рис. 1. Интегральная и дифференциальная кривые порограммы алюмосиликатного носителя (1)

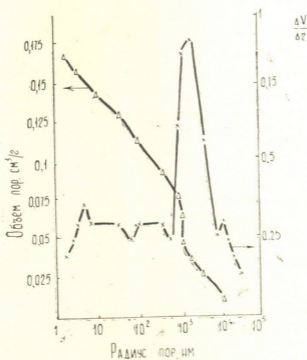


Рис. 2. Интегральная и дифференциальная кривые порограммы нанесенного медьхроммарганцевого катализатора оптимального состава (2)

танного в процессе очистки отходящих газов двигателей внутреннего сгорания от монооксида углерода (4).

По результатам исследований пористой структуры носителя и образцов нанесенного медьхроммарганцевого катализатора были построены интегральные и дифференциальные кривые порограмм (рис. 1—4), определена зависимость распределения внутренней поверхности пор от их эффективного радиуса (рис. 5).

Образцы катализатора были приготовлены методом пропитки алюмосиликатного носителя растворами азотнокислых солей меди, марганца и хромовой кислоты определенной концентрации. Активность образцов катализатора в реакции окисления монооксида углерода кислоро-



Рис. 3. Интегральная и дифференциальная кривые порограммы нанесенного медьхроммарганцевого катализатора, прокаленного при 543—573 К (3)

дом воздуха определялась на проточной лабораторной установке с использованием искусственной газовой смеси.

На рис. 1 представлена порограмма алюмосиликатного носителя (1). Носитель имеет ярко выраженную моодисперсную структуру с преобладанием пор большого радиуса: поры размером 1200 нм составляют 25%, поры размером 500 и 19500 нм по 4,1% от общего объема пор. В образцах (2) и (3) структуры несколько отличные от носителя, но в процессах пропитки и термообработки общий объем пор в образцах уменьшается. По сравнению с носителем характер распределения пор не изменился, не наблюдается ярко выраженная моодисперсность.

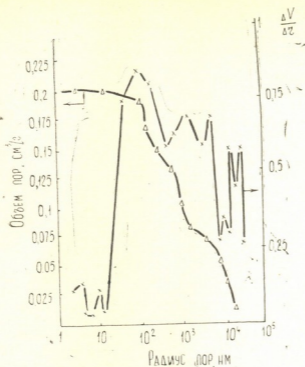


Рис. 4. Интегральная и дифференциальная кривые порограммы отработанного образца (4)

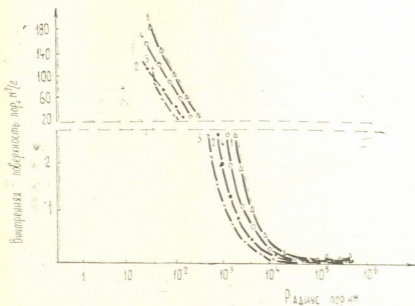


Рис. 5. Зависимость внутренней поверхности пор носителя и нанесенного медьхроммарганцевого катализатора от их радиуса

В этих образцах произошло заполнение активным компонентом и первую очередь, крупных пор, а после термообработки — перенос компонентов в мелкие поры. Этим, очевидно, можно объяснить значительное увеличение доли средних и мелких пор, что является благоприятным для эффективного протекания процесса окисления монооксида углерода. Отличной от вышеперечисленных образцов структурой обладает отработанный катализатор. Видимо, во время работы в процессе воздействия реакционной среды и температуры происходит перераспределение активного компонента в порах и формируются поры различного радиуса. Отработанный катализатор имеет полидисперсную структуру со значительным увеличением доли мелких и средних пор, значение общего объема пор для отработанного образца близко к носителю. Это говорит о том, что в реальных условиях эксплуатации катализатора происходит взаимодействие активных компонентов с серой, содержащейся в отработанных газах, с образованием сульфатов. Очевидно, происходит вынос реакционной средой части серосодержащего компонента, в результате которого происходит обнажение более мелких пор, являющееся благоприятным фактором для доступа реагирующих компонентов к внутренней поверхности пор и более эффективно го использования внутренней поверхности катализатора.

Как видно из зависимости внутренней поверхности пор носителя и образцов нанесенного медьхроммарганцевого катализатора от радиуса пор, все образцы обладают развитой внутренней поверхностью. У отработанного образца он несколько выше, чем у образцов (2) и (3).

Таким образом, можно заключить, что алюмосиликатный носитель отличается монодисперсной структурой. Структура образцов (2) и (3) несколько отлична от структуры носителя. В процессе пропитки и термообработки общий объем пор в этих образцах уменьшился, но увеличилась доля средних и мелких пор. Отработанный образец представлен полидисперсной структурой, имеющей достаточно широкое распределение пор по радиусу. В условиях высоких температур (до 873 К) не происходит спекание кристаллов поверхности катализатора.

Грузинский политехнический институт  
Институт металлургии им. 50-летия СССР  
АН ГССР

Поступило 29.12.87

ჯ. რუხაძე, ლ. გვასალია, ნ. ჯვარციანი, თ. სიგუა

დაფინილი სპილენძქრომმანგანუმიანი კატალიზატორის ნიმუშების  
ზედაპირულ-სტრუქტურული თვისებების ცვლილება გამოწვევის  
ბავაპარატურისა და სარეაქციო გარემოს ზემოქმედებით

რ ე ზ ი მ ე

შესწავლილია დაფინილი სპილენძქრომმანგანუმიანი კატალიზატორის ნიმუშების ფოროვანი სტრუქტურა და მისი ცვლილება გამოწვევის ტემპერატურისა და სარეაქციო გარემოს ზემოქმედებით.

სარჩულისა და კატალიზატორის ზედაპირულ-სტრუქტურული თვისებების კვლევამ გვიჩვენა, რომ სარჩულს აქვს მონოდისპერსული ფოროვანი სტრუქტურა. ახლადმოზადებული ოპტიმალური კატალიზატორის ნიმუშების სტრუქტურა განსხვავებულია სარჩულისაგან. კატალიზატორის ყველა ნიმუშს აქვს მაღალგანვითარებული ფოროვანი შიგა ზედაპირი.

ნამუშევარი კატალიზატორი ხასიათდება პოლიდისპერსული სტრუქტურით. დადგენილია, რომ მაღალი ტემპერატურისა (873K-მდე) და სარეაქციო გარემოს ზემოქმედებით არ ხდება კატალიზატორის შემდგენელი კრისტალების შეცნობა.

TRANSFORMATION OF SURFACE-STRUCTURAL PROPERTIES OF  
THE SAMPLES OF INLAID CUPRUM-MANGANESE CATALYST  
DEPENDING ON THE TEMPERATURE OF TEMPERING  
AND THE INFLUENCE OF REACTIONARY MEDIUM

Summary

The surface-structural properties of the samples of the inlaid cuprum-manganese catalyst for the oxidation of carbon monoxide depending on the tempering temperature and the influence of reactionary medium has been investigated. It was established, that aluminosilicate carrier possesses monodispersed structure. The structure of the fresh-made optimal sample differs from the carrier's structure with a great deal of small and middle pores. The worked out sample is presented by polydispersed structure, having quite wide distribution of pores by radius.

Caking of surface crystals of the catalyst doesn't take place in the conditions of high temperatures (up to 873 K).

ლიტერატურა — LITERATURE — REFERENCES

1. Тарасевич Ю. И., Овчаренко Ф. Д. Адсорбция на глинистых минералах. Киев: Наукова думка, 1975, с. 350.
  2. Акшинская Н. В., Байгубекова Г. А., Киселев А. В., Никитин Ю. О. Коллоидный журнал, 1966, т. 28, № 2, с. 164—170.
  3. Киселев А. В., Никитин Ю. О., Оганесян Э. Б. Коллоидный журнал, 1967, т. 29, № 1, с. 95—99.
-



## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 621.357.2; 538.22

Р. И. АГЛАДЗЕ, М. Н. ДЖАЛИАШВИЛИ, Г. Н. МЧЕДЛИШВИЛИ,  
М. Б. КЕРЕЧАШВИЛИ, С. В. МАЛЬДОНАТО

### ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА, ИЗГОТОВЛЕННЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ

Вопрос метода получения оксидов железа до сегодняшнего дня является актуальным, что отражается в постоянной разработке в разных странах, особенно в Японии и Советском Союзе, новых способов получения  $\gamma$ -оксида железа, магнетита, высококачественного оксида железа, игольчатого оксида, гетита, гидратированного магнетита, моногидрата железа  $\beta$ -FeOОН и т. д.

Цель настоящей работы заключается в получении оксидов различной модификации электролитическим растворением железа при различных значениях рН раствора.

Электролитическое растворение железа в растворе хлористого натрия проводилось при постоянных значениях рН: 6,0; 8,0; 9,0; 10,0 и 11,8. Продукты электролиза, получаемые в виде пульпы, фильтровались, промывались дистиллированной водой при соотношении Т:Ж = 1:3 и высушивались на воздухе. Идентификация фазового состава производилась химическим и рентгенофазовым анализами.

Результаты исследования показали, что при электролитическом растворении железа в 1 М растворе хлористого натрия с рН 6,0 образуется осадок, основная масса которого состоит из моногидрата оксида железа  $\gamma$ -модификации —  $\gamma$ -FeOОН с незначительной примесью магнетита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

С повышением рН раствора до 8,0, наблюдается формирование магнетитовой фазы с параметром решетки  $a = 8,37 \text{ \AA}$ .

При растворении железного анода в 1 М растворе хлористого натрия с рН 9,0 наблюдается формирование фазы магнетита с примесью моногидрата  $\alpha, \beta$ -FeOОН. Параметр элементарной ячейки магнетита  $a = 8,34 \text{ \AA}$ , что характерно также для  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

С повышением плотности тока и рН раствора до 10,0; 11,8 и 12,0 линии дебаеграмм становятся более четкими, и в фазовом составе продукта наряду с основной магнетитовой фазой обнаруживается моногидрат оксида железа —  $\alpha$ -модификации. Данные химического и фазового анализов приведены в таблице 1.

Измерение удельной намагниченности насыщения воздушно-сухих образцов свидетельствует о необходимости проведения электролиза при рН 8,0, когда основной и единственной фазой является магнетит. При этом удельная намагниченность насыщения образца достигает  $68,49 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$ .

Химический и фазовый состав воздушно-сухих продуктов  
 анодного растворения железа

рН	Состав по железу, %		Фазовый состав	Параметр решетки, $\text{\AA}$	Удельная намагни- ченность насыще- ния, Гс. см <sup>3</sup> /г
	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>			
6,0	1,35	56,60	$\alpha$ -FeOOH+Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		8,1
8,0	13,27	54,11	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	8,37	68,49
9,0	5,93	53,99	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + $\alpha$ -FeOOH	8,34	40,58
10,0	5,37	56,79	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + $\alpha$ -FeOOH	8,38	37,69
11,8	6,58	56,70	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + $\alpha$ -FeOOH	8,38	
12,0	5,65	55,11	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + $\delta$ , $\beta$ -FeOOH	8,37	33,67

С целью идентификации продуктов электролитического растворе-  
ния железа при обжиге проведено термогравиметрическое исследова-  
ние образцов. Установлены фазовые изменения и измерена удельная  
намагниченность насыщения продуктов при изотермическом обжиге  
их в интервале температур экзо- и эндо-эффектов.

Таблица 2

Удельная намагниченность насыщения образцов, обожженных при 180 и 270°

Тобжиг = 180°			Тобжиг = 270°		
рН	$\sigma_s$ , Гс. см <sup>3</sup> /г	Фазовый состав	рН	$\sigma_s$ , Гс. см <sup>3</sup> /г	Фазовый состав
6,0	0,13	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	6,0	21,84	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
8,0	68,80	то же	8,0	61,57	то же
9,0	35,26	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + $\beta$ -FeOOH	9,0	40,00	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + $\beta$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
10,0	39,76	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,0	37,34	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
11,8	31,03	то же	11,8	37,03	то же
12,0	26,85	то же	12,0	23,74	то же

Таблица 3

 Удельная намагниченность насыщения образцов, обожженных  
 при 400, 640 и 1000°

Температура образцов, °С	рН	$\sigma_s$ , Гс. см <sup>3</sup> /г	Фазовый состав
400	6,0	30,50	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
	8,0	59,63	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
	9,0	37,20	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + $\beta$ -FeOOH
	10,0	31,90	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + $\beta$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	11,8	37,81	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + $\beta$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	12,0	30,56	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + $\beta$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
640	6,0	11,34	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	8,0	3,20	то же
	9,0	4,87	то же
	10,0	7,35	то же
	11,8	2,80	то же
	12,0	2,48	то же
1000	6,0	4,55	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	8,0	3,10	то же
	9,0	7,80	то же
	10,0	3,80	то же
	11,8	1,46	то же
	12,0		то же

Результаты исследования показали, что  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , изготовленный анодным растворением железа при pH 6,0, в температурном интервале  $180^\circ$  переходит в магнетит. Трансформация указанной фазы протекает при  $600^\circ$  в оксид железа  $\alpha$ -модификации (таблица 2).

Фазовый состав образцов, изготовленных при значениях pH 8,0; 9,0; 10,0; 11,8; 12,0, остается неизменным до температуры обжига  $600^\circ$ . Выше этой температуры во всех случаях формируется  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Хорошая корреляция наблюдается между фазовым составом и удельной намагниченностью насыщения. С повышением содержания магнетитовой фазы увеличиваются значения  $\sigma_s$ . Наивысшим значением удельной намагниченности насыщения характеризуется продукт электролиза железного анода в электролите с pH 8,0, фазовый состав которого, начиная от воздушно-сухих порошков до  $600^\circ$ , определяется однофазным магнетитом. При этом значения  $\sigma_s$  являются одного порядка.

Институт неорганической химии  
и электрохимии АН ГССР

Поступило 06.12.88

რ. აგლაძე, ა. ჯალიაშვილი, გ. მხედლიშვილი, ა. კერეჩაშვილი, ს. მალდონატო  
ელექტროლიზით დამზადებული რკინის ოქსიდების ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების  
შესწავლა

რეზიუმე

რკინის ანოდური გახსნით 1M ნატრიუმის ქლორიდის ხსნარში pH-ის სხვადასხვა მნიშვნელობის დროს მიღებულია მაგნეტიტი, რომლის ხვედრითი მაგნიტური გაჭერება  $\sigma_s = 68,8$  გაუსი. სმ<sup>3</sup>/გ, უკანასკნელი რჩება უცვლელი ნიმუშის  $600^\circ$ -მდე გახურებისას.

R. I. AGLADZE, M. N. JALIAHVILI, G. N. MCHEDLISHVILI,

M. B. KERESHASHVILI, S. V. MALDONATO

## STUDY OF THE PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF THE IRON OXIDES OBTAINED BY ELECTROLYSIS

### Summary

The aim of the present work was the obtaining of oxides of different modifications by electrolysis of iron at different values of pH in NaCl solution.

The products of electrolysis obtained in the form of pulp, were filtered, washed out by distilled water at ratio S:L=1:3 and then dried in air.

The identification of phase compound was carried out by chemical and roentgenophase analysis.

The results of investigation have shown that at iron electrolysis in 1 M of NaCl solution and pH 6.0, a precipitate is formed, the main mass of which contains monohydrate of ferrous oxide— $\gamma$ -modification— $\gamma$ - $\text{FeOOH}$  with insignificant admixture of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetite.

The formation of magnetite phase with grating parameter  $\alpha = 8,37$  is observed with increase of pH up to 8,0.

Phase compound of the samples at pH 8,0; 9,0; 10,0; 11,8 12,0; is unchangeable up to  $600^\circ$ ,  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  is formed with the rise of temperature.

The values of  $\sigma_s$  increase with the rise of magnetite phase content.



УДК 549.678 : 631.436

Э. Д. ТУКВАДЗЕ, Л. Ш. КОЧИАШВИЛИ

### ВЛИЯНИЕ КЛИНОПТИЛОЛИТА НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЯЖЕЛЫХ НАБУХАЮЩИХ ГЛИН КОЛХИДСКОЙ НИЗМЕННОСТИ

Клиноптилолит является первичным минералом, имеет каркасную структуру [1], он распространенный, легко доступный, дешевый минерал, который находит применение в сельском хозяйстве и не только повышает урожайность с/х культур, но одновременно и экономит минеральные удобрения [2].

В условиях Колхидской низменности впервые была сделана попытка применения клиноптилолита для улучшения свойств сильнонабухающих глин [3]. Опыты были поставлены на рекомендуемом варианте дренажа ( $b=10$  м,  $h=1,3$  м). Варианты доз внесения клиноптилолита Тедзамского месторождения были 2, 4, 6 т/га на пахотном горизонте. Размер площадок — 0,31 га.

Т а б л и ц а 1

Результаты определения набухания в почвах Хорганского экспериментального участка

Шурф	Горизонты, см	Варианты опытов на дренажном участке	Набухание, %
1	0—20	клиноптилолит 6 т/га	6,90
	20—40		12,00
2	0—20	"	7,00
	20—40		12,40
3	0—20	"	7,00
	20—40		12,00
Среднее	0—20	"	6,96
	20—40		12,13
4	0—20	контроль без клиноптилолита	15,00
	20—40		19,50
5	0—20	"	15,60
	20—40		20,00
Среднее	0—20	"	15,30
	20—40		19,57

В результате проведенных в лабораторных и полевых условиях экспериментов установлено, что клиноптилолит более эффективно действует на делянке с дозой в 6 т/га.

Изучение изменения набухаемости в этой почве представляет определенный интерес.

Измерение увеличения объема почвы при набухании в лабораторных условиях производилось на приборе М. В. Васильева [4].

Образцы для проведения экспериментов были взяты с делянок, где был внесен клиноптилолит, а также с делянок без клиноптилолита. Данные представлены в таблице 1.

По результатам выполненных анализов отобранных образцов выявлено, что клиноптилолит положительно влияет на набухаемость почвы. Набухание уменьшается под влиянием клиноптилолита в первом горизонте на 8,34%, а во втором — на 7,44%.

Для проверки этих результатов через год были отобраны образцы. В этих образцах определяли набухание. Результаты проведенных экспериментов представлены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты измерения набухания в почвах Хоргинского экспериментального участка

Шурф	Горизонты, см	Варианты опытов на дренажном участке	Набухание, %
1	10—15	клиноптилолит 6 т/га	9,20
	30—35		15,10
	50—55		19,00
2	10—15	контроль без клиноптилолита	17,90
	30—35		22,50
	50—55		28,80

Как видно из этой таблицы, наш вывод о положительном влиянии клиноптилолита на набухаемость почвы подтверждается. В первом горизонте набухание почвы уменьшается на 8,70%, во втором горизонте — на 7,40%, а в третьем — на 9,80%.

В этих образцах было определено количество усвояемой формы фосфора для растений по методу [5]. Данные представлены в таблице 3.

Таблица 3

Результаты определения усвояемой для растений формы фосфора

Шурф	Горизонты, см	Варианты опытов на дренажном участке	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , мг на 100 г почвы
1	15—10	клиноптилолит 6 т/га	16,00
	30—35		8,75
	50—55		5,60
2	10—15	контроль без клиноптилолита	10,50
	30—35		4,80
	50—55		3,60

Как видно из этой таблицы, усвояемая форма фосфора для растений в первом горизонте больше на 5,5 мг на 100 г почвы, во втором — 4,00 мг на 100 г почвы, в третьем — на 2,00 мг на 100 г почвы.

ГрузНИИГиМ,  
Грузинский политехнический  
институт

Поступило 13.05.88



რეზიუმე

ჩატარებული ცდების საფუძველზე დადგენილია, რომ კლინოპტილოლითი დადებითად მოქმედებს კოლხეთის დაბლობის მძიმე თიხა-ნიადაგების ფიზიკურ თვისებებზე 6 ტ/ჰა დოზით შეტანისას.

კლინოპტილოლითის გავლენით 10-15 სმ სიღრმეზე ნიადაგის გავრცელების უნარი მცირდება 8,70%-ით, 30-35 სმ სიღრმეზე — 7,40%-ით, ხოლო 50-55 სმ სიღრმეზე — 9,80%-ით. იზრდება მცენარისათვის შესათვისებელი ფოსფორის რაოდენობა — პირველ პორიზონტზე 5,5 მგ-ით და უფრო მეტად 100 გ ნიადაგზე, მეორე პორიზონტზე 4,00 მგ-ით 100 გ ნიადაგზე, ხოლო მესამე პორიზონტზე 2,00 მგ-ით 100 გ ნიადაგზე.

E. D. TUKVADZE, L. Sh. KOCHIASHVILI

THE INFLUENCE OF CLYNOPTILOLITE ON PHYSICAL PROPERTIES OF HEAVY SWELLING CLAYS FROM KOLKHIDA LAWLAND

Summary

It has been established, that clynoptilolite positively influences physical properties of heavy swelling clays from Kolkhida lawland, on the allotment with 6 t/h doze. The swelling of the soil in the level — 10 - 15 cm, decreases by 8,70%, while in 30-35 cm level—by 7,40%, and in 50-55 cm. level—by 9,80%.

The ammount of phosphorous form assimilated by plants in the first level, increases by 5,5 mlg/100g of soil, 4,00 mlg—on 100 g of soil—in the second level, 2,00 mlg on 100 g of soil—in the third level.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Цицишвили Г. В. Наука производству, Тбилиси: Мецნიერება, 1978, с. 227.
2. Кардава М. А., Аладашвили Н. Г., Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г., Майсурадзе Г. В., Гачечиладзе М. И. Изв. АН ГССР, серия хим., 1983, 2, 9, с. 147.
3. Туквадзе Э. Д. Тезисы докладов научно-технической конференции по проблеме «Осушение и сельскохозяйственное осушение переувлажненных земель Колхидской низменности», Тбилиси, 1981, с. 145.
4. Горбунов Н. И. Почвенные коллоиды, изд. АН СССР, 1957, с. 97.
5. თხიანი თ. გ., მარგველაშვილი გ. ნ. ნიადაგის ქიმიური ანალიზი, თბილისი: განათლება, 1975, გვ. 321.

УДК 547.313.661.253

ბ. ჩიხაძე, ბ. მაისურაძე, დ. კეკელია

**NaY ცეოლითის სპილენძის კაბოზინანაცვლავალი ფორმების კვლევა**

ცეოლითებმა უკანასკნელ ათწლეულში ფართო გამოყენება მოიპოვეს და დაადასტურეს დიდი პერსპექტიულობა, როგორც ეფექტურმა კატალიზატორებმა თანამედროვე ქიმიურ, ნავთობქიმიურ და ნავთობგადამუშავების პროცესებში.

რეაქციის წარმართვის მიმართულებაზე და საბოლოო პროდუქტის გამოსავალზე სხვა ფაქტორებთან ერთად მნიშვნელოვან გავლენას ახდენს ცეოლითურ კატალიზატორებში არსებული აქტიური ფაზის — ლითონების კონცენტრაცია და მისი დაჯანგულობის ხარისხი, რომელთა ოპტიმალური მნიშვნელობის მიღწევა გაძნელებულია. მაგალითად, NaY ცეოლითის სპილენძის ფორმის მომზადების შემთხვევაში, ჩვეულებრივი იონმიმოცვლის დროს, შეიძლება მივალწიოთ 60—65% სპილენძით ჩანაცვლების ხარისხს ცეოლითური მესერის რღვევის გარეშე. აქედან გამომდინარე ეფექტური კატალიზატორების მისაღებად, მათი მომზადების მეთოდის შერჩევას გადამწყვეტი მნიშვნელობა ენიჭება.

სპილენძის შემცველი ცეოლითური კატალიზატორები ეფექტურია სხვადასხვა ორგანული ნაერთების ქანგვის რეაქციებში. იმის გამო, რომ ამჟამად არსებული ჩვეულებრივი იონმიმოცვლის რეაქციის საშუალებით შეუძლებელია მაქსიმალური ჩანაცვლების ხარისხის მქონე ნიმუშების მომზადება, აღნიშნული მიზნის მისაღწევად ჩვენს მიერ გამოყენებული იყო ელექტროქიმიური მეთოდი [1].

შესწავლილია ელექტროლიტის —  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ხსნარის სხვადასხვა კონცენტრაციისა და დენის ძალის სიდიდის გავლენა მიღებულ სპილენძის ფორმების და დაჯანგულობის ხარისხზე.

ელექტროქიმიური მეთოდით მომზადებული სპილენძის ფორმებიდან შერჩეული იყო სამი ნიმუში და მათთან შესადარებლად  $\text{CuNaY}$  (ნიმუში 4), მომზადებული ჩვეულებრივი იონმიმოცვლით 1 ხსნარიდან; ნიმუშები გამოიცადა ქსილოლის ქანგვის რეაქციაში. მათი დახასიათება მოყვანილია ცხრ. 1.

ნაჩვენები იყო [2], რომ ჩვეულებრივი იონმიმოცვლით ( $\text{NaY}$  ცეოლითის შემთხვევაში) მიიღება ნიმუში სადაც  $\text{Cu}^{2+}$  კატიონის სახით არსებობს.

ჩვენს მიერ მიღებული 1—3 ნიმუშების შესწავლა ჩატარდა რენტგენული ფოტოელექტრონული სპექტროსკოპიის მეთოდის გამოყენებით, ES—200 B ტიპის A. E. Y. ფორმის სპექტრომეტრზე\*.

\* რენტგენული ფოტოელექტრონული სპექტრალური კვლევა ჩატარდა სსრკ მეცნიერებათა აკადემიის ორგანული ქიმიის ინსტიტუტის ლაბორატორიაში, ხელმძღვანელი — აკადემიკოსი ზ. მინაჩოვი.



## CuNaY მიღებული ნიმუშების დახასიათება

ნიმუშის №	მომზადების მეთოდი	Cu-ის ჩანაცვლების ხარისხი, %	ჩანაცვლებული Cu-ის რაოდენობა, %	Cu <sup>1+</sup> -ის რაოდენობა Cu-ის საერთო რაოდენობასთან შედარებით, %
1	ელექტროქიმიური მეთოდი	41	3,86	~60
2	"	67	6,31	~70
3	"	80,3	7,63	~50
4	იონმიმოცვლა ჩვეულებრივი მეთოდით	65	6,14	—

მიღებული ნიმუშების რენტგენულ-ფოტოელექტრონული სპექტრები შესწავლილია ოთახის ტემპერატურაზე 20—21°C,  $P = 1 \cdot 10^{-7}$  ტორი წნევის პირობებში, შედეგები მოყვანილია ცხრ. 2.

Cu<sub>2</sub>P<sub>3/2</sub> დონის სპექტრებისა და სპილენძის ოქე-ზაზების (E~918 ელ. ვ.) მონაცემების საშუალებით დადგინდა, რომ ჩვენს მიერ ელექტროქიმიური მეთოდით მიღებული ნიმუშები შეიცავენ Cu<sup>1+</sup> იონს, რომლის რაოდენობა მთლიანად ჩანაცვლებული სპილენძის იონების მიმართ, ნიმუშების მიხედვით იცვლება (ცხრ. 1).

## ცხრილი 2

სპილენძის ფორმის NaY ცეოლითის რენტგენული ფოტოელექტრონული სპექტროსკოპის კვლევის შედეგები

ნიმუშის №	Si 2P Al 2P	Si 2P O 1S	Na 2S Al 2P	Cu 2P <sub>3/2</sub> Si 2P	Cu 3S Al 2S	Na 1S Cu 2P <sub>3/2</sub>	Cu 3P Al 2P
1	3,03	0,336	0,739	0,064	0,264	1,63	—
2	2,29	0,385	0,296	0,065	0,237	0,897	0,090
3	2,22	0,380	0,179	0,080	0,218	0,312	0,103

მნიშვნელოვან ფაქტს წარმოადგენს ის, რომ ელექტროქიმიური მეთოდის საშუალებით პირველად არის მიღებული NaY ცეოლითის კატიონჩანაცვლებული სპილენძის ფორმები, რომლებიც შეიცავენ Cu<sup>1+</sup> იონს.

საინტერესო იყო შეგვედარებინა ორი სხვადასხვა მეთოდით ელექტროქიმიური (ნიმუში 2,3) და ჩვეულებრივი იონმიმოცვლით (ნიმუში 4) მიღებული კატალიზატორები, ქსილოლის ჟანგვის რეაქციაში, რომლებშიც შესაძლებლობის ფარგლებში მაქსიმალური რაოდენობის სპილენძის კატიონი იყო შეყვანილი. აღნიშნული კატალიზატორები ჟანგვის რეაქციის შესწავლის წინ არ ჩურდებოდა.

კატალიზური გარდაქმნები ჩატარებულია გამტარ სისტემაში 250-და 400°C, ქსილოლის კონცენტრაცია სარეაქციო ჰაერის ნარევი შეადგენს 3,5 მგ/ლ, ხოლო ნარევის მიწოდების მოცულობითი სიჩქარე 20000 სთ<sup>-1</sup>. ცდების შედეგები მოცემულია ცხრ. 3.

ნაჩვენებია, რომ ორი სხვადასხვა მეთოდით მიღებული ნიმუშების აქტიუობა მკვეთრად განსხვავდება ერთმანეთისაგან. 2 და 3 კატალიზატორებზე



ქსილოლის კონვერსია სხვადასხვა კატალიზატორებზე

კატალიზატორის №	ქსილოლის კონვერსია, %	
	250°C	400°C
2	72	94
3	77	92
4	14	92

ქსილოლის კონვერსიის ხარისხი მნიშვნელოვნად მაღალია და 250° შეადგენს 72% და 77%-ს, მაშინ როდესაც მე-4 ნიმუშისათვის არ აღემატება 14%-ს.

250° ტემპერატურაზე ელექტროქიმიური მეთოდით მიღებული ნიმუშები წინასწარი დამუშავების გარეშე შეიცავენ  $Cu^{1+}$  იონს, რომელიც ამ რეაქციისათვის უფრო აქტიურია. როცა რეაქციის ტემპერატურა შეადგენს 400°, მაშინ ყველა ნიმუშზე კონვერსია პრაქტიკულად ტოლია. რაც იმის მაჩვენებელია, რომ კატალიზატორში 2 და 3 არსებული  $Cu^{1+}$  იონი ჰაერის ეანგზაღის მეშვეობით გადადის  $Cu^{2+}$ -ში. ანუ იმ კატიონში, რომელიც თავიდანვე არსებობდა კატალიზატორ 4-ში.

აღნიშნული ფაქტი მითითებს იმაზე, რომ კატალიზატორის აქტივობა მნიშვნელოვნად არის დამოკიდებული მომზადების მეთოდზე, შეყვანილი სპილენძის კონცენტრაციაზე და მისი დაყენგულობის ხარისხზე.

საქ. სსრ მეცნიერებათა აკადემიის  
 პ. მელიქიშვილის სახელობის ფიზიკური  
 და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

შემოსულია 21.06.89.

Г. О. ЧИВАДЗЕ, Г. В. МАЙСУРАДЗЕ, Д. В. КЕКЕЛИЯ

### ИССЛЕДОВАНИЕ NaY ЦЕОЛИТА МЕДЬЗАМЕЩЕННОЙ ФОРМЫ

#### Резюме

Электрохимическим методом получены  $CuNaY$  образцы, которые исследованы методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Впервые установлено, что полученные образцы содержат ионы  $Cu^{1+}$ , количество которых составляет 50—70% от общего количества меди. Изучены каталитические свойства  $CuNaY$  образцов в реакции окисления ксилола.

G. O. CHIVADZE, G. V. MAISURADZE, D. V. KEKELIA

### INVESTIGATION ON COPPER-SUBSTITUTED FORMS OF ZEOLITE NaY

#### Summary

The samples of  $CuNaY$  zeolites obtained by electrochemical method have been studied by X-ray photoelectronic spectroscopy. It was established for the first time, that the obtained samples contain  $Cu^{1+}$  ions, the amount of which makes 50—70% of the total amount of copper.

Catalytic properties of  $CuNaY$  samples have been studied in the reaction of xylene oxidation.

#### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г., Майсурадзе Г. В., Лаперашвили Л. Я. Авт. св. № 582201, 1874, Б.И. № 44, 30.11.77.
2. Слянкин А. А., Антошин Г. В., Лотков М. И. Кин. и кат., 1978, т. 19, в. 3, с. 754.



УДК 547.425

М. К. ГАДЖИЕВ

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 2-ГИДРОКСИ(ЭТИЛТИО)- И 3-ГИДРОКСИ-(ПРОПИЛТИО)АЛКИЛОВ С БЕНЗАЛЬДЕГИДОМ В ПРИСУТСТВИИ КАТИОНИТА КУ-2**

Ацетали нашли широкое применение в качестве моющих средств, эмульгаторов, флореагентов, растворителей, топлив, антидетонаторов и физиологически активных веществ [1].

Получению серусодержащих ацеталей в присутствии гетерогенных катализаторов практически не уделено внимание.

В данном сообщении по аналогии с получением ацеталей из спиртов и альдегидов впервые показано взаимодействие 2-гидрокси(этил-

Таблица 1

Влияние температуры на выход 2,2-диэтилтиоэтилбензала,  
 $C_6H_5CHO/CH_3CH_2SCH_2CH_2OH$

Т опыта, °С	Выход катали- зата, %	Конвер- сия бен- зальде- гида, %	В ы х о д, %			
			$C_6H_5CH(OCH_2CH_2SC_2H_5)_2$		$(CH_3CH_2SCH_2CH_2)_2O$	
			от теоре- тического	на прореагировав- ший альдегид	от теоре- тического	на прореагировав- ший сульфид
80	97,1	18,4	15,3	91,3	—	—
90	97,0	22,1	19,4	89,4	—	—
100	96,8	30,0	24,7	87,5	—	—
110	96,9	38,1	33,6	86,4	—	—
120	96,0	57,1	50,1	85,1	—	—
130	95,5	61,3	48,3	83,8	5,1	11,3

Таблица 2

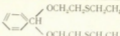
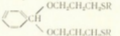
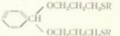
Результаты взаимодействия 3-гидрокси(пропилтио)этила  
 и пропила с бензальдегидом. Т—135°

R	Выход катали- зата, %	Конвер- сия бен- зальде- гида, %	В ы х о д, %			
			$C_6H_5CH(OCH_2CH_2CH_2SR)_2$		$(RSC_2H_5CH_2CH_3)_2O$	
			от теоре- тического	на прореагировав- ший альдегид	от теоре- тического	на прореагировав- ший сульфид
$C_2H_5$	96,3	53,1	43,4	84,3	—	—
$C_3H_7$	95,4	56,3	45,6	83,1	—	—

тио)- и 3-гидрокси(пропилтио)алкилов с бензальдегидом в присутствии Н-формы КУ-2, в интервале температур 80—135°, в жидкой фазе—4 ч. Мольное соотношение бензальдегида и гидроксиналкилсульфидов соответствовало 1:2. Катализатор—катионит КУ-2 в Н-форме (СОЕ-4) брали в количестве 25% от исходного сульфида.

Константы синтезированных 2,2-дипропанонил- и 3,3-дипропанонил-бензола



R	T, °C кв., (р. мм)	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	MR <sub>D</sub>		Найдено, % <sub>D</sub>			Формула	Водоудерживающая способность, %			
				найдено	вычислено	C	H	S		C	H	S	
—	158–160 (I)	1,1373	1,5350	82,25	82,09	59,88	8,10	21,40		C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	59,96	8,04	21,35
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	175–176 (I)	1,1085	1,5292	91,11	91,32	62,20	8,62	19,49		C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	61,16	8,58	19,52
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	186–188 (I)	1,0719	1,5175	100,69	100,56	64,10	9,03	18,20		C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	64,00	9,04	17,99


Химические сдвиги бензальдоксиалкилсульфидов  CHO<sub>2</sub>(R)<sub>2</sub>

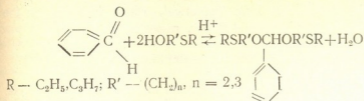
Таблица 4

R	Химический сдвиг, м. д. <sup>2</sup>							
	A	B	C	D	E	F	G	H
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C D E F	7,20–7,50 м	5,60 с	1,26 т	2,56 к	2,75 т	3,70 т	—	—
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C D E F G	6,8–7,2 м	5,15 с	0,90 т	2,10 к	2,25 т	1,55 п	3,25 т	—
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C D E F G H	6,8–7,1 м	5,20 с	0,86 т	1,30 с	2,05 т	2,3 т	1,96 п	3,25 т

<sup>2</sup> Константы спин-спинового взаимодействия между алифатическими протонами ≈ 7 Г<sup>2</sup>



Проведенное исследование показало, что реакция протекает селективно с образованием 2,2-диэтилтиоэтилбензала и 3,3-дипропилтиоэтил- и 3,3-дипропилтиопропилбензалаей.



Как видно из табл. 1, выход 2,2-диэтилтиоэтилбензала при 120° составил 50,1% от теоретического и 85,1% — на прореагировавший бензальдегид. Дальнейшее повышение температуры способствовало образованию симметричных серосодержащих эфиров за счет межмолекулярной дегидратации исходного сульфида.

Реакцию бензальдегида с 3-гидрокси(пропилтио)этилом и пропилом проводили при 135°. Выход 3,3-дипропилтиоэтил- и 3,3-дипропилтиопропилбензалаей составил от теоретического 43,4 и 45,6%, а на прореагировавший бензальдегид — 84,3 и 83,1% соответственно. Образование симметричных эфиров при этом не наблюдали (табл. 2).

Полученные соединения охарактеризованы физическими константами (табл. 3) и их строение подтверждено ПМР-спектрами\* (табл. 4).

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

Поступило 01.02.88

მ. გაჯიევი

2-ჰიდროქსი (ეთილთიო). და 3-ჰიდროქსი(პროპილთიო)ალკილების ურთიერთქმედება ბენზალდეჰიდთან კატიონიტის KY-2-ში თანაობისას

რეზიუმე

შესწავლილია 2-ჰიდროქსი (ეთილთიო)ეთანისა და 3-ჰიდროქსი (პროპილთიო)ეთილის და -პროპილის ურთიერთქმედება ბენზალდეჰიდთან კატიონიტ KY-2-ის H-ფორმის თანაობისას თხევად ფაზაში. დადგენილია, რომ 120° და 135C°-ზე წარმოიქმნება 2,2-დიეთილთიოეთილბენზალი 50,1% გამოსავლით თეორიულთან შედარებით და 85,1% — მორეაგირე ბენზალდეჰიდიდან; ხოლო 3,3'-დიპროპილთიოეთილი და პროპილბენზალი 43,4% და 45,6% — გამოსავლით, 84,3% და 83,1% მორეაგირე ბენზალდეჰიდიდან შესაბამისად.

M. K. GAJIEV

## THE INTERACTION OF 2-HYDROXY (ETHYLTHIO)-AND 3-HYDROXY-(PROPYLTHIO) ALKYL WITH BENZALDEHYDE IN THE PRESENCE OF CATIONITE KY-2

Summary

The reaction of 2-hydroxy(ethylthio)ethyl and 3-hydroxy(propylthio)ethyl and—propyl with benzaldehyde in the presence of H-form of cationite KY-2 in the liquid phase has been studied.

\* Выражаем благодарность В. Г. Цицишвили и его сотрудникам за снятие и расшифровку ПМР-спектров.

It was established, that at 120° and 135°C 2,2-diethylthioethylbenzal is formed with the yield 50,1% from theoretical and 85,1% yield on the reacted benzaldehyde. 3,3-dipropylthioethyl and propylbenzal are formed with the yield 43,4% and 45,6% from theoretical, while the yield on the reacted benzaldehyde makes 84,3% and 83,1% respectively.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Ясновская Л. А., Юфит С. С., Кучеров В. Ф. Химия ацеталей. М.: Наука, 1975, с. 274.

---

Корректор В. Григалашвили

Сдано в набор 10.12.89. Подписано в печать 23.03.90.  
УЭ 03560. Формат 70×108<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Бумага № 1. Высокая печать.  
7,0 усл.-печ. л. 7,53 кр.-отт. 5,8 уч.-изд. л.  
Тираж 1120 экз. Заказ 3208. 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

## К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Цитируемая литература приводится в следующем порядке:

- а) для журнальных статей: фамилии и инициалы авторов, название журнала, год, том, номер (серия), страница;
- б) для книг: фамилии и инициалы авторов, название книги, место издания, издательство, год, том и страница.

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

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

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

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

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

Редакция бесплатно выдает авторам 12 отдельных оттисков статьи.

Цена 90 коп.

6134/69

Индекс

