

789-1
1990



საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე

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

ქიმიკა

სერია
СЕРИЯ

ХИМИЧЕСКАЯ

1990 N4

თბილისი - თბილისი
- ТБИЛИСИ -
ТБИЛИСИ -
თბილი - თბილი
- TOM
VOL.

16

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე

(საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის
მატე, ხიმის სერია)

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИИ



ქიმიის სერია СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ტომი 16, № 4
Том

ჟურნალი დაარსდა 1975 წლის იანვარში
Журнал основан в январе 1975 года

გამოდის წელიწადში 4-ჯერ
Выходит 4 раза в год

თბილისი
ТБИЛИСИ



„მეცნიერება“
«МЕЦНИЕРЕБА»



1990

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

Известия АН Грузии
© 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

Корректор Б. Григалашвили

Сдано в набор 25.08.90. Подписано в печать 02.12.90
Формат 70×108¹/₁₆. Бумага № 1. Высокая печать.
7,0 усл.-печ. л. 7,53 кр.-отт. 5,8 уч.-изд. л.
Тираж 1120 экз. Заказ 2194. Цена 90 коп.

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

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

თ. ანდრონიკაშვილი (რედაქტორი), თ. აგლაძე, ა. ავალიანი, ი. ბარათაშვილი,
 ფ. ბროუჩეკი (სწავლული მდივანი), გ. გველესიანი, ვ. ერისთავი, შ. სიღამონიძე,
 ე. ქემერტილიძე, გ. ცაგარეიშვილი, გ. ცინცაძე (რედაქტორის მოადგილე), გ. ცი-
 ციშვილი, ლ. ხანანაშვილი, კ. ჭაფარიძე (რედაქტორის მოადგილე), 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, Ш. И. Сидамонидзе, Л. М. Хананашвили, Г. В. Цицишвили,
 Г. В. Цинцадзе (зам. редактора), Г. В. Цагарейшвили, В. Д. Эристави.

Ответственный секретарь В. В. Шубладзе

EDITORIAL BOARD

T. G. Andronikashvili (Editor), 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, 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

19.631

საბარტველოს
 ინოვაციური
 ტექნოლოგიები

შინაარსი

არამრბანული და ანალიზური ძივია

მანური ია, ვიტკევიჩი ზ., დამბროვსკი რ., ანდრონიკაშვილი თ. კაბილარულ გაზურ ქრომატოგრაფიაში უძრავ ფაზად გამოყენებული თხევადი კრისტალის — იზოცინანტის ზოგიერთი თვისება	252
რუქილო ე., მაღინოვსკა ი., მუშევიანი ა. ამინომჟავების ახელთენოკანი ქრომატოგრაფია ხიტინზე	257

ორბანული ძივია

კვინიკაძე თ., ოსიპჩიკი ე., ხანანაშვილი ლ. შელამინ-ფორმალდეჰიდული ოლიგომერების გამყარებისას მიმდინარე ფიზიკურ-ქიმიური გარდაქმნების კვლევა სამხარაძე ლ., მაგდევეარ., ნიფანტიევი ე., დოლიძე ა. ციკლოპენ- ტანის რიგის ფოსფონის მჟავები და მათა გარდაქმნები	263 265
ლექიშვილი ნ., გოგობერიშვილი ქ., ახობაძე დ., დეკრისაშვილი ნ., რუბინშტეინი გ., კრივეცკი ვ., ციციშვილი ვ. ვინილშემ- ცველი სილილაქტამებისა და ამინოსილანების საფუძველზე თანაპოლიმერების სინთეზი და თვისებების კვლევა	275

ფიზიკური ძივია

ნადირაძე ა., ჭაოშვილი ე., ცაგარეიშვილი დ. ორმაგი ოქსიდების წარ- მოქმნის სტანდარტული ენთალპიის გასაანგარიშებელი ახალი ვანტოლება	279
წინწკალაძე გ., ციციშვილი გ., ველაშვილი მ., ადოლაშვილი მ. ბუნებრივი ფილფიტზემცველი ტუფის ინფრაწითელი სპექტრები	282
ხონგ კუანგ ვინი., ხო ში ტხოანგი, ჩივაძე გ. ციტრონენალის შერჩე- ვითი პიდრირება ციტრონელოში Ni—Cr ₂ O ₃ კატალიზატორზე	290
მდივნიშვილი თ., ურიდია ლ., მახარაძე ლ., მჭედლიშვილი გ., ვიახირევი ნ. ინაგლისკის საბადოს ვერმიკულიტზემცველი ქანის გამო- კვლევა და გამოყენება პიდროპონიკაში	298

ტექნოლოგია

ნაკაიძე ჯ., ხელაია ლ., შენგელია ა., ცაგარეიშვილი ი. ადვილდო- ბადი მინაკრისტალური მიმრჩილავი მასალები	301
---	-----

მოკლე წერილები

შენაშვილი ე., ბაიდოშვილი თ., ჭორბენაძე გ. მეტა- და პარა- ქსი- ლოლების ეთილენოლთან ნარევიების დაყოფა CaNaX ცეოლითზე	306
ჩივაძე გ., ზედვინიძე რ., ბორისოვიჩი ი., ანტოშინი გ. CO-ს და- ჟანგვა რკინით მოდიფიცირებულ სხედასხვა ფორმის სინთეზურ ცეოლითებზე	308
ლოგუა თ. სუსენიური სატრანსმისით ზეთის სედიმენტაციური სტაბილობის შესახებ გამზიანი გ., ჭიბუტი ლ., ბოკუჩაია ს., გვერდწითელი მ. ნაქერ ორგანულ ნერთთა არსებობის შესაძლებლობის თეორიული შეფასება	311 315
გვაზავა ლ. კაროტინოიდები Digitalis ciliata	318
აეტორთა საძიებელი	319

СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Мазур Я., Виткевич Э., Дамбровский Д., Андроникашвили Т. Г. Некоторые свойства жидких кристаллов — изотиоцината, использованного в качестве неподвижной фазы в капиллярной газовой хроматографии	252
Ружило Я. К., Малиновска И., Мушегия А. В. Тонкослойная хроматография аминокислот на хитине	253

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Квиникадзе Т. Д., Осипчик В. С., Хананашвили Л. М. Исследование физико-химических превращений при отверждении меламино-формальдегидных олигомеров	259
Самхарадзе Л. О., Магдеева Р. К., Нифантьев Э. Е., Долидзе А. В. Фосфонистые кислоты циклопентанового ряда и их превращения	264
Лекишвили Н. Г., Гогоберишвили К. М., Ахобадзе Д. Ш., Деврисашвили Н. М., Рубинштейн Г. М., Кривецкий В. А., Цицишвили В. Г. Синтез и исследование свойств сополимеров на основе винилсодержащих силллактамов и аминосиланов	268

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Надирадзе А. А., Джаошвили К. Р., Цагарейшвили Д. Ш. Новое уравнение для расчета стандартной энтальпии образования двойных оксидов	276
Цицкаладзе Г. П., Цицишвили Г. В., Гелашвили М. Р., Адолашвили М. Г. Изучение ИК-спектров природного филлиситсодержащего туфа	284
Хоанг Куанг Винь, Хо Ши Тхоанг, Чивадзе Г. О. Избирательное гидрирование цитронеллала в цитронеллола на катализаторе Ni—Cr ₂ O ₃	286
Мдивнишвили О. М., Урдия Л. Я., Махарадзе Л. В., Мchedlishvili Г. С., Вяхирев Н. П. Исследование и использование вермиккулитсодержащей породы Инаглинского месторождения в гидропонике	293

ТЕХНОЛОГИЯ

Накаидзе Д. М., Хелая Л. Т., Шенгелия А. Л., Цагарейшвили И. В. Легкоплавкие стеклокристаллические припоечные материалы	300
---	-----

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Бенашвили Е. М., Байдошвили О. С., Джорбенадзе Г. Ш. Разделение смесей этилбензола с мета- и пара-ксилолами на цеолите CaNaX	305
Чивадзе Г. О., Зедгинидзе Р. Ш., Борисович И. Г., Антошин Г. В. Окисление СО на синтетических цеолитах разных типов, модифицированных железом	310
Логуа Т. Э. О седиментационной стабильности суспензионного трансмиссионного масла	312
Гамзани Г. А., Джибути Л. Л., Бокучава С. Д., Гвердцители М. И. Теоретическая оценка возможности существования предельных органических соединений	314
Гвазава Л. Н. Каротиноиды <i>Degilalis ciliata</i>	317
Авторский указатель	319

CONTENTS

Inorganic and Analytical Chemistry

Mazur J., Witkiewicz Z., Dabrowski R., Andronikashvili T. G. Some properties of isothiocyanate liquid crystals as stationary phases in capillary gas chromatography	247
Ruzhilo Ya. K., Malinovska I., Mushegyan A. Thinlayer chromatography of amino acids on chitin	258

Organic Chemistry

Kvinikadze T. D., Osipchik V. S., Khananashvili L. M. The investigation of physico-chemical transformations while hardening of melamino-formaldehyde oligomers	263
Samkharadze L. O., Magdeeva R. K., Nifantiev E. I., Dolidze A. V. Phosphonic acids of cyclopentane range and their conversion	266
Lekishvili N. G., Gogoberishvili K. M., Akhobadze D. Sh., Devrisashvili N. M., Rubinshtain G. M., Krivetski V. A., Tsitsishvili V. G. The synthesis and investigation of copolymers properties on the basis of vinylcontaining silyllactames and aminosilanes	275

Physical Chemistry

Nadiradze A. A., Jaoshvili K. R., Tsagareishvili D. Sh. The new equation for calculation of standard enthalpies of double oxide formation	281
Tsintskajadze G. P., Tsitsishvili G. V., Gelashvili M. K., Adolashvili M. G. IR-spectra studies of natural philipsite-containing tuff	286
Hoang Quang Vinh, Ho Shi Tkhoang, Chivadze G. O. Selective hydration of citronenal into citronellol on Ni — Cr ₂ O ₃ catalyst	292
Mdivnishvili O. M., Uridia L. J., Makharadze L. V., Mchedlishvili G. S., Vyakhirev N. P. Investigation and application of vermiculite containing rocks from the Inaglinskoe deposit in hydroponics	298

Technology

Nakaidze D. M., Khelalia L. T., Shengelia A. L., Tsagareishvili I. V. The fusible glasscrystal sealing materials	303
--	-----

Short Communications

Benashvili E. M., Baidoshvili O. S., Jorbenadze G. Sh. The separation of ethylbenzene mixture with meta-and para-xylenes on zeolite CaNaX	307
Chivadze G. O., Zedgenidze R. Sh., Borisovich I. G., Antoshin G. V. Oxidation of CO on synthetic zeolites of different types modified by Fe	310
Logua T. E. On sedimentation stability of suspension transmission oil	313
Gamziani G. A., Jibuty L. L., Bokuchava S. D., Gverdtsiteli M. I. Theoretical estimation of the possibility of existence of saturated organic compounds	316
Gvazava L. N. Carotenoids from the leaves of <i>Digitalis ciliata</i>	318



НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

J. MAZUR, Z. WITKIEWICZ, R. DABROWSKI, T. G. ANDRONIKASHVILI

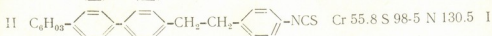
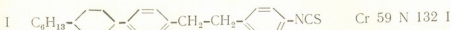
SOME PROPERTIES OF ISOTHIOCYANATE LIQUID CRYSTALS AS STATIONARY PHASES IN CAPILLARY GAS CHROMATOGRAPHY

The liquid crystal stationary phases are widely investigated and applied in gas chromatography for separation of components of the mixtures difficult to separate on conventional stationary phases [1-5]. In the recent years a new group of liquid crystals—isothiocyanates, —revealing good properties as stationary phases, have been obtained at the Military Technical Academy [6-8].

In the present work the properties of liquid crystal isothiocyanates as stationary phases in capillary gas chromatography are described.

Experimental

The following liquid crystals were used in the investigations:



The purity of these liquid crystals was determined by thin layer and liquid column chromatographies, and their phase transition points were determined in Boetius apparatus in polarized light.

The liquid crystals were deposited in glass capillary columns with the inner diameter of 0.3 mm. The capillaries were flushed with an organic solvent, dried and leached with hydrochloric acid at elevated temperature. The consequent crystals of barium carbonate were deposited on the capillary walls by carbonate procedure described by Grobs [9, 10].

The liquid crystals were applied to the capillary walls in the form of 0.3 mm thick film by the static method from solutions in methylene chloride; the solvent was evaporated under the reduced pressure. Some of the columns were deactivated with Carbowax 1000 prior to depositing the stationary phase. The columns were placed in the thermostat of the Pye Unicam type GCV chromatograph and conditioned by heating at the rate $0.5-1^\circ \text{ min}^{-1}$ from the ambient temperature to the temperature about 20° lower than the clearing point. They were maintained at this temperature for a couple of hours. During conditioning helium was passed through the columns at the rate $0.2-0.4 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. After gradual cooling the columns were ready for use.

The efficiency of the columns was determined according to Kaiser procedure [11] with the use of C_6-C_{13} n-alkanes as test substances for measuring the number of real plates, and n-tridecane, for measuring the height equivalent to a theoretical plate. The efficiency was measured

separately for non-deactivated and deactivated columns. The effect of deactivation on the column properties was also determined by Grob test [12].

The polarity of the stationary phases was determined on the basis of the values of the retention indices for the substances, proposed by Mc Reynolds [13].

The selectivity of the tested stationary phases was determined from the relative retentions of isomers with similar boiling points, but different phases of the molecules.

Components of the mixtures containing isomers of bisubstituted benzene derivatives, cyclic hydrocarbons and isomers of disubstituted naphthalene were separated on the tested phases.

Results and discussion

The efficiencies of the columns with the tested stationary phases are summarized in Table 1. Comparing the measured efficiencies of the columns with the tested phases the deactivated and non-deactivated with Carbowax 1000, we can conclude, that the column efficiency is only weakly affected by deactivation.

The effect of Carbowax deactivation on the properties of the column was investigated in the case of phase I by Grob test. The results in the form of percentual heights of the peaks of the components, used in the test for the deactivated and non-deactivated columns are given in Table 2. Analysis of these results shows, that deactivation of the columns with Carbowax 1000 produces a distinct lowering of the column adsorption properties. It does not affect, however, the selectivity of the liquid crystals. The relative retentions of xylenes in phase I are the same for the deactivated and non-deactivated columns. The relationship between the relative retention of para- and metaxylene and column temperature for the deactivated column with phase I is plotted in Fig. 1.

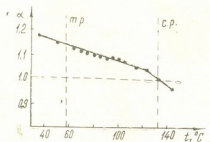


Fig. 1. The relationship between the relative retention (α) of para-metaxylene and column temperature for deactivated column with phase I.

The isomers of dimethylnaphthalene were separated in the column with phase II. The variation of the relative retention with temperature (Fig. 2) shows that, the process of separation on the liquid crystal phase proceeds by two different mechanisms: the specific mechanism for separation on liquid crystals, based on the shape of the molecules, and the conventional mechanism of separation on non-mesomorphic stationary phases. Depending on

the proportions of these mechanisms in the overall mechanism of separation we observe differences in the selectivity related to the temperature at which the separation is performed. The relative retentions of the chromatographed substances may increase with the increase of temperature in some cases

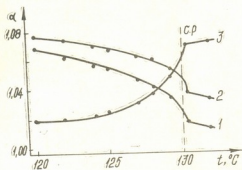


Fig. 2. The relationship between the relative retention (α) of dimethylnaphthalenes and ethylnaphthalenes and column temperature for deactivated column with phase II: 1) 2-/1-ethylnaphthalene, 2) 1,6-/1,3-dimethylnaphthalene, 3) 1,4-/1,6-dimethylnaphthalene

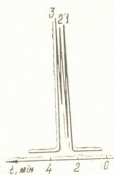


Fig. 3. The separation of cyclohexane (1), cyclohexene (2) and benzene (3) on deactivated column 15,5 m x 0.3 mm with phase I. Column temperature 38.7° (supercooled mesophase), carrier gas—nitrogen 40 cm³/min

Such an increase is observed, for instance, in the case of separation of 1,4- and 1,6-dimethylnaphthalenes. In other, more common cases, the values of relative retention decrease with the growth of temperature. This is, for instance, observed for 1- and 2-ethylnaphthalenes and 1,3- and 1,6-dimethylnaphthalenes.

The selectivity of stationary phase I is somewhat better, than that of phase II and at 100° amounts to 1.08 for p- and m-xylenes, 1.06 and 1.04 for p- and o-diethylbenzene, respectively, and 1.12 and 1.11 for p- and m-ethyltoluene, respectively. It increases distinctly as the column temperature decreases and achieves its maximum in the temperature range of the supercooled nematic mesophase. At 38–40° the relative retention of p- and m-xylenes is 1.18–1.19. At this temperature the supercooled state of the mesophase is stable for many hours. Nematic mesophase II is not liable to supercooling and at 98.5° the transition to smectic mesophase takes place on which separation of isomers is no more possible.

The differences of the retention indices of the test substance on phase I and on squalene (ΔI) are summarized in Table 3. The results of measurements for the deactivated and non-deactivated columns are given in the table. Though the polarity of phase I in both types of columns, expressed as $\Sigma \Delta I$, varies but slightly, a distinct change of the strength of molecular interactions between the stationary phase and the test substance is observed for pentanone and pyridine. In the deactivated column the interactions due to orientating forces without proton exchange are stronger (greater value of parameter z), whereas in the non-deactivated column the molecular interactions with proton exchange are stronger (greater value of parameter S).

One can suppose, that the difference in the strength of orienting interactions is due to different arrangement of molecules of the liquid crystal on deactivated and non-deactivated surfaces. The liquid crystal molecules on the non-deactivated surface may be oriented so, that the polar NCS groups contact the glass surface with hydroxy groups, while in the case of deactivated columns, the orientation is reverse, i. e. the alkyl groups contact the glass surface. The greater value of parameters in non-deactivated columns is possible due to the increased participation of interaction of the pyridine molecules with the hydroxy groups of glass.

Some interesting separations have been carried out on the tested stationary phases (see Figs. 3—5).

The separation cyclic hydrocarbons difference as regards the number of double bonds in the molecule is shown in Fig. 3. The order of elution corresponds to the degree of planarity of the molecule: the more planar is the molecule the longer it resides in the stationary phase. This order is



Fig. 4. The separation of alkanes and isomers of disubstituted benzene on the deactivated column 15.5 m x 0.3 mm with phase I. Column temperature 50° (supercooled mesophase), carrier gas—helium 23.5 cm/s, make up gas—nitrogen 40 cm³/min. Peaks: hexane (1), heptane (2), octane (3), m-xylene (4), p-xylene (5), o-xylene (6), m-ethyltoluene (7), p- and o-ethyltoluene (8), m-diethylbenzene (9), o-diethylbenzene (10), p-diethylbenzene (11).

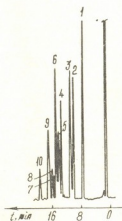


Fig. 5. The separation of dimethyl naphthalene isomers on the deactivated column 14 m x 0.3 mm with phase II. Column temperature 128°, carrier gas—helium 33.5 cm/s, make up gas—nitrogen 40 cm³/min. Peaks: 1- and 2-methylnaphthalenes (1), 1-ethylnaphthalene (2), 2-ethylnaphthalene (3), 1,3-(4), 1,6-(5), 1,4-(6), 1,5-(7), 2,3-(8), 1,2-(9) and 1,8-(10) dimethylnaphthalenes.

different to that, which could be expected from the boiling points (benzene 80.1°, cyclohexane 81.4°, cyclohexene 83°).

Figure 4 shows the separation of alkanes and alkylbenzenes, and also isomers of disubstituted benzene derivatives. Very good separation of xylene isomers during less than 6 min deserves noting.

Table 1

The efficiencies of the columns with the investigated stationary phases

Phase	Column length, m	Column preparation	Number of real plates		HERP*, mm	HETP**, mm	k' (C ₁₃)	Temperature, °C
			total	per 1 m of column length				
I	15,5 25	deactivated non-deactivated	15050	970	1,03	1,36	7,66	100,0
			27180	1090	0,92	1,10	6,14	95,0
II	14 20	deactivated non-deactivated	36290	2590	0,39	0,45	9,18	100,2
			34000	1700	0,59	0,54	8,40	100,0

* HERP — high equivalent to real plate

** HETP — high equivalent to theoretical plate

Table 2

The results of Grob test as percental heights of the peaks of the test components for columns with phase I

Column:	2,3-Butanediol	1-Octanol	Nonanal	2,6-Dimethyl-phenol	2,6-Dimethyl-aniline	2-Ethylhexanoic acid	Dicyclohexylamine
non-deactivated	48	62	63	87	58	—	—
deactivated	18	91	87	94	91	9	13

Table 3

The differences of the retention indices (ΔI) of Mc Reynolds test substances on phase I and on squalane

Column with phase I	ΔI					$\Sigma \Delta I$
	Benzene (x)	Butanol (y)	Pentanone-2 (z)	Nitropropane (u)	Pyridine (s)	
deactivated	78	103	169	121	166	642
non-deactivated	80	123	169	184	124	680

Figure 5 shows the separation of alkylnaphthalenes, chiefly dimethylnaphthalenes. Separation of seven dimethylnaphthalene isomers is very good.

From the present investigation it can be concluded that the liquid crystals with the isothiocyanate group may find practical application as stationary phases in capillary gas chromatography. These phases are of rather low polarity and reveal high thermal and chemical stability. The capillary columns with isothiocyanate liquid crystal phases show good efficiency and stability. The isothiocyanates investigated in the present work are particularly suitable for separation of benzene and naphthalene disubstituted derivatives.

The Institute of Chemistry, Military Technical Academy, Warszawa, Poland.

The Institute of Physical and Organic Chemistry of Georgian Academy of Sciences, Tbilisi.

რეზიუმე

მოცემულ გამოკვლევაში ნაჩვენებია იზოტიანატური ჯგუფების შემცველი ზოგიერთი თხევადი კრისტალის გამოყენების დიდი პერსპექტიულობა, უძრავი ფაზის სახით, კაპილარულ გაზურ ქრომატოგრაფიაში. სვეტის შიგა დიამეტრი, რომელსაც დაეფინება თხევადი ფაზა, შეადგენს 0,3 მმ-ს, უძრავი ფაზის ფენის სისქე 0,3 μm . ნაჩვენებია, რომ აღნიშნული თხევადი ფაზები ხასიათდებიან დაბალი პოლარობით, მაღალი ქიმიურ- და თერმოსტაბილობით.

დადგენილია, რომ ასეთი კაპილარული სვეტები გამოირჩევიან მაღალი ეფექტურობითა და საექსპლუატაციო მანევრებლობით.

ჩატარებული ექსპერიმენტული კვლევის შედეგები გვიჩვენებენ, რომ აღნიშნულ სამუშაოში გამოყენებული იზოტიანატები განსაკუთრებულ ეფექტურობას იჩენენ ბენზოლისა და ნაფტალინების ორჩანაცვლებული წარმოებულების დაყოფისას.

Я. МАЗУР, З. ВИТКЕВИЧ, Д. ДАМБРОВСКИЙ, Т. АНДРОНИКАШВИЛИ

**НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ —
ИЗОТИОЦИНАТА, ИСПОЛЬЗОВАННОГО В КАЧЕСТВЕ
НЕПОДВИЖНОЙ ФАЗЫ В КАПИЛЛЯРНОЙ ГАЗОВОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ**

Резюме

В настоящем исследовании показана большая перспективность использования жидких кристаллов, содержащих изотиоцианатные группы, и нанесенных на внутренние стенки капиллярных колонок. Внутренний диаметр колонки 0,3 мм, толщина слоя жидкой фазы 0,3 μm . Показано, что эти жидкие фазы характеризуются низкой полярностью, высокой термо- и химической стабильностью. Найдено, что такие капиллярные колонки отличаются высокой эффективностью и хорошими эксплуатационными показателями.

Результаты проведенных экспериментальных изысканий свидетельствуют о том, что изотиоцианаты, применяемые в этой работе, особенно эффективны для разделения двузамещенных производных бензола и нафталинов.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Witkiewicz Z., J. Chromatogr., 1989, 466, 37
2. Vigdergauz M. S., Belyaev N. F., Esin M. S., Fresenius Z. Anal. Chem., 1989, 335, 70.
3. Russo M. V., Goretti G., Liberti A., Ubaldi A., Ann. Chim., 1988, 78, 481.
4. Janini G. M., Muschik G. M., Fox S. D., Chromatographia, 1989, 27, 436.
5. Yonghao Jin, Ruonong Fu, Zhenxi Guan, Jiansheng Gong, Baoguan Li, J. Chromatogr. 1989, 483, 394.
6. Dabrowski R., Dziaduszek J., Szczucinski T., Drzewinski W., Golas E., Polish Patent Application, 1986, P—260393.
7. Mazur J., Witkiewicz Z., Dabrowski R., Polish Patent Application, 1987, P—268841.
8. Mazur J., Witkiewicz Z., Dabrowski R., J. Chromatogr., 1988, 455, 323.
9. Grob K., Grob G., J. Chromatogr., 1976, 1925, 471.
10. Grob K., Jr., Grob G., Grob K., J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun., 1978, 1, 149.
11. Kaiser R. E., Chromatographia, 1977, 10, 323.
12. Grob K., Grob G., Grob K., J. Chromatogr., 1978, 156, 1.
13. McReynolds W. O., J. Chromatogr. Sci., 1979, 17, 631.



УДК 543:547:543.544

Я. К. РУЖИЛО, И. МАЛИНОВСКА, А. В. МУШЕГЯН

ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ АМИНОКИСЛОТ НА ХИТИНЕ

Из различных областей применения хитина следует указать на его пригодность в качестве стационарной фазы в жидкостной хроматографии. Доступность хитинного материала, а также возможности получения его разнообразных модификаций свидетельствуют о целесообразности проведения исследований, имеющих целью подтверждение значения хитина в области хроматографии.

Поскольку пригодность хитина как стационарной фазы для разделения смесей органических и неорганических веществ является бесспорной [1, 2], постольку теоретическая разработка хроматографического разделения на хитине является все время открытой проблемой. Настоящая работа посвящена проблеме разделения смесей аминокислот на тонких слоях хитина, показаны примеры разделений при использовании простых подвижных фаз, исследованы возможности предвидения значений хроматографических параметров α -аминокислот, хроматографируемых на хитине. С этой целью были проверены два уравнения, широко применяемые в жидкостной хроматографии:

а) термодинамическое уравнение адсорбции для двухкомпонентных подвижных фаз [3], которое имеет форму:

$$R_{M1,2} = x_1 \Delta R_{M1,2} + (x_1^2 - x_1) (\Delta R_{M1,2} + A_z) + R_{M2}, \quad (1)$$

где $R_{M1,2}$ — значение R_M веществ, полученных при использовании двухкомпонентной подвижной фазы «1+2»;

R_{M1}, R_{M2} — значения R_M веществ в чистых растворителях, входящих в состав смешанной подвижной фазы, индекс «1» относится к более полярному растворителю;

x_1, x_1^2 — объемный процент более полярного компонента подвижной фазы соответственно в объемной и поверхностной фазе;

A_z — параметр, определяющий взаимодействия между молекулами хроматографированного вещества и молекулами подвижной фазы. В настоящей работе этот параметр рассматривается как параметр выбора;

б) уравнение Снайдера—Сочевинского [4], которое в случае двухкомпонентных подвижных фаз принимает вид:

$$10^{-R_{M1,2}} = x_1 10^{-R_{M1}} + x_2 10^{-R_{M2}}, \quad (2)$$

где x_1, x_2 — объемные проценты компонентов в двухкомпонентной подвижной фазе;

R_{M1}, R_{M2} — значения R_M хроматографированных веществ в чистых растворителях — компонентах подвижной фазы.

Для исследования механизма разделения смесей аминокислот применяли метод ИК-спектроскопии. Анализ ИК-спектров позволил определить активные поверхностные группы, принимающие участие в разделении смесей.



Исследования проводились методом тонкослойной хроматографии на слоях хитина. Хроматографический процесс осуществлялся восходящим методом на расстоянии 16 см в классических хроматографических камерах Штала, насыщенных парами растворителей. Все опыты были проведены в термостатированном помещении при температуре 21°. Аминокислоты наносились в виде 1%-ных водно-метаноловых растворов. Обнаружение проводилось при помощи химических методов. В качестве однокомпонентных подвижных фаз применяли предварительно осушенные полярные растворители, такие как ацетон и гомологи метанола. В качестве двухкомпонентных подвижных фаз применяли смеси спиртов (метанола, этанола и пропанола), а также смеси этанола и метанола с ацетоном.

С целью выяснения природы взаимодействий функциональных групп хитина с молекулами аминокислот исследовали ИК-спектры хитина с такими аминокислотами как глицин, аланин, треонин и валин. Спектры были сняты в области 700—3700 см⁻¹. Образцы для спектроскопических исследований готовили в условиях, максимально приближенных к условиям тонкослойной хроматографии.

Результаты и их обсуждение

В последнее время появилось много работ, посвященных хроматографическому разделению аминокислот [1, 2]. Невозможно, однако, рассматривать хроматографию аминокислот без указания хотя бы примерных разделений. На рис. 1 приведены зависимости величин R_M

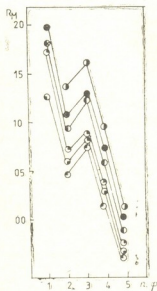


Рис. 1. Величины R_M для аминокислот в разных органических подвижных фазах. Подвижные фазы: хроматографированные аминокислоты: 1 — ацетон, ● глицин, 2 — n-пропанол, ⊙ аланин, 3 — изо-пропанол, ⊙ валин, 4 — этанол, ⊙ фенилаланин, 5 — метанол, ⊙ серин, ⊙ треонин

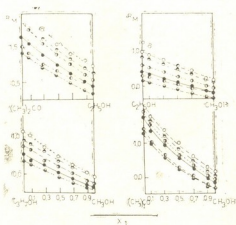


Рис. 2. Разделение смеси аминокислот в двухкомпонентных подвижных фазах, ⊙ глицин, ⊙ аланин, ⊙ валин, ⊙ фенилаланин, ⊙ серин, ⊙ треонин

ряда аминокислот от природы подвижных фаз. Лучшее разделение можно получить путем смешивания растворителей, в которых происходит миграция исследованных веществ. На рис. 2 представлено разделение выбранных смесей аминокислот в двухкомпонентной подвижной фазе. Как видно из представленных примеров, в случае применения хитина в качестве стационарной фазы возможно получение удовлетворительного разделения аминокислот с помощью простых и легко доступных подвижных фаз.

Поскольку хитин оказался стационарной фазой, пригодной для тонкослойной хроматографии, возникла проблема теоретического определения возможности разделения смесей аминокислот в данной хроматографической системе. По отношению к хитину проверили уравнения (1) и (2). Исследованы зависимости величины R_M , полученных экспериментальным (R_{Me})₂ и теоретическим (R_{Mt})₂ путем. Во всех исследованных системах эти зависимости являются простыми и могут быть представлены в виде уравнения:

$$R_{Me} = aR_{Mt} + b \quad (3)$$

Оказалось, что в случае подвижных фаз, содержащих последующие члены гомологического ряда спиртов (этанол—метанол, пропанол—метанол), наблюдается хорошее согласие экспериментальных и теоретических данных, величина «а» в уравнении (3) равна 1, а параметр «b» близок 0 (табл. 1) для двух исследованных уравнений.

Таблица 1

Величины параметров „а“ и „b“ уравнения 3 для спиртовых двухкомпонентных подвижных фаз

x_1	Этанол — метанол				н-пропанол — метанол			
	уравнение 1		уравнение 2		уравнение 1		уравнение 2	
	a	b	a	b	a	b	a	b
0,1	1,00	0,00	1,00	-0,04	1,00	0,00	1,40	0,30
0,3	1,00	0,00	1,00	-0,02	1,30	0,80	2,14	0,26
0,5	1,00	0,02	1,00	-0,06	1,00	0,02	1,53	0,09
0,7	1,00	0,08	0,90	0,00	1,01	0,02	0,89	-0,06
0,9	1,00	0,02	1,00	-0,02	1,00	0,10	0,89	-0,06

Таблица 2

Величины параметров „а“ и „b“ уравнения 3 для ацетоново-спиртовых двухкомпонентных подвижных фаз

x_1	Ацетон — метанол				Ацетон — этанол			
	уравнение 1		уравнение 2		уравнение 1		уравнение 2	
	a	b	a	b	a	b	a	b
0,1	1,17	-0,05	2,30	-1,16	1,05	-0,03	1,70	-0,05
0,3	1,27	-0,20	2,22	-0,51	1,15	-0,01	1,15	0,45
0,5	1,27	0,08	3,50	0,00	1,15	0,21	1,20	-0,03
0,7	1,00	0,04	1,70	-0,11	1,00	-0,01	1,20	-0,02
0,9	2,50	0,02	1,90	-0,02	1,10	-0,04	1,30	-0,02

Большие различия наблюдаются в случае подвижных фаз типа ацетон—спирт. Величины параметров уравнения (3) имеют другие значения: $a=1$ и $b=0$ (табл. 2). Разницы между значениями R_M полученными экспериментальным путем, и теоретическими значениями, вы-

численными из уравнений (1) и (2), находятся в пределах ошибок эксперимента. При этом можно заметить, что теоретические значения R_m , полученные из уравнения (1), несколько выше экспериментальных, а значения, полученные из уравнения 2 — несколько ниже.

Анализ процесса хроматографического разделения аминокислот на хитине на основе ИК-спектров

В ИК-спектрах хитина (рис. 3) можно заметить ряд четких полос. В области $3500-3450 \text{ см}^{-1}$ наблюдается широкая, связанная с растягивающими колебаниями связей $O-H$ и $N-H$, создающими водородную связь, полоса. Все гидроксильные группы создают этот

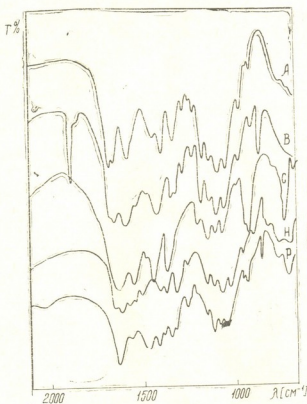


Рис. 3. ИК-спектры: А—хитина, В—аланина, С—глицина, Н—валина, Р—треонина

вид связей с аминными или гидроксильными группами, а также с молекулами воды, которые присутствуют всегда в структуре хитина. В области $3300-3000 \text{ см}^{-1}$ [6] находятся амидные полосы А и Б, возникающие за счет резонанса Ферми растягивающих колебаний $N-H$ связи и надтона 2 амидного колебания.

В спектральной области $1700-1500 \text{ см}^{-1}$ находятся амидные полосы 1 и 2. Найдено, что амидная полоса 2 находится в области $1560-1555 \text{ см}^{-1}$, а амидная полоса 1 — в областях $1630-1619$ и $1669-1652 \text{ см}^{-1}$.

Особенностью при исследовании ИК-спектров хитина с аминокислотами является то, что в случае всех исследованных образцов не наблюдается передвижения пиков валентных колебаний $N-H$ связей $3470-3270 \text{ см}^{-1}$. Такое наблюдение $N-H$ связей свидетельствует о том, что в молекуле хитина существует внутримолекулярная водород-

Summary

The paper describes a thin layer chromatography process on chitin layers in case of separation of the mixtures of amino acids.

The possibility of separation of such amino acids as glycine, alanine, valine, phenylalanine, serine and threonine, using monocomponent and binary mobile phases has been shown.

The possibility of theoretical elaboration of the conditions of separation of the amino acids mixtures in chromatographic systems with chitin as a stationary phase has been considered. For this end in view, we have utilized the equations for binary mobile phases, which are widely used in the theory of TLC.

It has been revealed, that these equations can be applied in the investigations of separation conditions of the studied mixtures.

ՀՈՒՅՆՆԵՐՈՒՄ — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Rozylo J. K., Malinowska I., Gwis-Chomicz D., *J. Liq. Chromatogr.*, 1986, 3, 3447.
2. Rozylo J. K., Gwis-Chomicz D., Malinowska I., *Supplement Chromatogr.*, 1985, 4, 50.
3. Rozylo J., K. Chojnacka G., Malinowska I., *Chromatographia*, 1980, 13, 215.
4. Snyder L. R., Poppe H., *J. Chromatogr.*, 1980, 184, 303.
5. Sannan T., Kurita K., Ogura K., Iwakura Y., *Polymer.*, 1988, 19, 458.
6. Mirazawa T., Fukshima K., *Conformation of biopolymers*. Academic press., 1967, 2.



ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.36 : 578.7.019

Т. Д. КВИНИКАДЗЕ, В. С. ОСИПЧИК, Л. М. ХАНАНАШВИЛИ

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРИ ОТВЕРЖДЕНИИ МЕЛАМИНО-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

Вопросы создания материалов на основе меламина-формальдегидных олигомеров, необходимость их переработки в изделия эффективными методами, расширение областей применения ставят ряд задач по исследованию физико-химических процессов образования пространственно-сетчатых полимеров заданной структуры и свойств.

Образование сетчатых полимеров является сложным и недостаточным изученным процессом в общей проблеме создания композиционных материалов, вследствие того, что образуются неплавкие и нерастворимые продукты, что вызывает трудности по их идентификации, и для их исследования мало пригодны методы химического анализа.

Это требует всестороннего и комплексного исследования характера превращения реакционноспособных групп и структурных превращений в процессе отверждения, оценки интенсивности процессов формирования пространственно-сетчатых полимеров и определения плотности образующейся сетки.

В качестве объектов исследования выбраны меламина-формальдегидные олигомеры (МЛФО). МЛФО были получены при взаимодействии меламина с формальдегидом, взятых в соотношениях меламина : формальдегид 1 : 1,5; 1 : 1,75; 1 : 2; 1 : 2,5; 1 : 3. Реакцию проводили при температуре 80° и рН=8 до достижения водного числа равного 2—4.

Содержание в олигомере свободного формальдегида определяли сульфитным методом [1], а метилольных групп — иодометрическим способом [2].

Для исследования физико-химических превращений использованы методы ИК-спектроскопии и дифференциально-термического анализа (ДТА).

Инфракрасные спектры регистрировали на двухлучевом спектрофотометре UR-20 в области 700—4000 см⁻¹. Для регистрации ИК спектров при повышенных температурах использовали специальную кювету с обогреваемым устройством. Температуру и время подбирали с таким расчетом, чтобы МЛФО прошли все стадии отверждения.

Оптические плотности характеристических полос поглощения рассчитывали по закону Ламберта—Бера.

Регистрацию термических эффектов, сопровождающих процессы отверждения, проводили по кривым ДТА. Скорость подъема температуры составляла 2°/мин.

О характере изменения реакционноспособных групп в процессе отверждения МЛФО судили по данным ИК-спектроскопии. Идентификацию характеристических полос поглощения в ИК-спектрах проводили на основании имеющихся работ [3—5].

В ИК-спектрах МЛФО наблюдается ряд характеристических полос поглощения. Интенсивная полоса поглощения в области 1470—1560 см⁻¹ с максимумом 1550 см⁻¹ относится к колебаниям триазинового цикла [3], а интенсивная полоса поглощения в области 980—990

см^{-1} характерна для колебания группы $-\text{CH}_2\text{OH}$ [4]. Поглощение в области $1140-1175 \text{ см}^{-1}$ связано с колебаниями группы $\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2$ [5]. Полоса поглощения при 1360 см^{-1} вызвана колебаниями связи $\text{C}-\text{N}$ [5], а полоса поглощения при 805 см^{-1} характерна для колебаний триазинового цикла [3]. В связи с тем, что оптическая плотность данной полосы поглощения не изменяется при выбранных условиях отверждения, она была использована в качестве внутреннего стандарта для количественных расчетов при изменении оптических плотностей характеристических полос поглощения ИК-спектров МЛФО.

В ИК-спектрах исходных МЛФО наблюдается полоса поглощения при $1050-1060 \text{ см}^{-1}$, которая характерна для валентных колебаний связи $\text{C}-\text{O}$ первичных спиртов [5] и которая отсутствует в ИК-спектрах отвержденных МЛФО.

Сравнение ИК-спектров исходных и отвержденных МЛФО, полученных при различных соотношениях меламина и формальдегида в различных условиях, показало их значительное различие. Для отвержденных МЛФО при действии температуры наблюдается уменьшение интенсивности полосы поглощения при 980 см^{-1} , характерной для колебаний метилольных групп. В ИК-спектрах в области $1140-1175 \text{ см}^{-1}$, характерной для колебаний диметиленэфирных связей, произошло смещение полосы поглощения от 1175 см^{-1} (в исходном МЛФО) до 1150 см^{-1} . В ИК-спектрах отвержденных МЛФО произошло резкое уменьшение интенсивности в области $1140-1175 \text{ см}^{-1}$, характерной для колебаний диметиленэфирных связей и возрастание оптической плотности полосы поглощения 1360 см^{-1} , связанной с колебаниями CH в CH_2 группах.

Таким образом, проведение отверждения МЛФО при температурах 160 и 180° приводит к глубоким изменениям в ИК-спектрах. В области колебаний метилольных групп и диметиленэфирных связей произошло дальнейшее изменение оптической плотности. Значение оптических плотностей указанных полос поглощения отражает глубину структурных превращений в процессе отверждения.

Таблица 1

Оптические плотности характеристических полос поглощения меламино-формальдегидных олигомеров

Соотношение меламина к формальдегиду, моли	Температура отверждения, $^\circ\text{C}$	Относительные оптические плотности		
		980 см^{-1}	1170 см^{-1}	1360 см^{-1}
1,0 : 1,5	исх.	1,284	0,650	0,875
	140	0,875	0,590	0,680
	170	0,590	0,320	0,570
1,0 : 1,75	исх.	1,310	0,710	0,92
	140	0,89	0,620	0,74
	170	0,51	0,340	0,61
1 : 2	исх.	1,475	0,76	1,05
	140	0,950	0,68	0,81
	170	0,490	0,49	0,64
1 : 2,5	исх.	1,630	0,81	1,140
	140	1,150	0,69	0,82
	170	0,545	0,39	0,57
1 : 3,0	исх.	1,870	0,75	1,30
	140	1,050	0,57	0,84
	170	0,610	0,35	0,51

Для исследования характера и глубины физико-химических превращений МЛФО в зависимости от соотношения компонентов и температурно-временных условий отверждения были рассчитаны оптические плотности характеристических полос поглощения.

В табл. 1 представлены оптические плотности характеристических полос поглощения, рассчитанных по закону Ламберта—Бера и относенных к оптической плотности полосы 805 см^{-1} .

Как следует из данных табл. 1, оптическая плотность полосы поглощения при 980 см^{-1} зависит от количества взятого в реакцию формальдегида. С повышением температуры происходит резкое снижение метилольных групп, что связано с протекающими процессами отверждения. С увеличением соотношения меламина к формальдегиду процессы отверждения протекают более интенсивно, о чем свидетельствует резкое понижение оптической плотности полосы поглощения, характерной для колебаний метилольных групп.

Оптические плотности полосы поглощения 1170 см^{-1} , характерной для колебаний диметиленэфирных связей, значительно уменьшаются только при повышенных температурах.

Сравнение оптических плотностей данной полосы поглощения свидетельствуют о том, что при более глубоком отверждении происходит разрыв диметиленэфирных связей, сопровождающийся образованием новых метиленовых групп. Вместе с тем, наличие метилольных групп

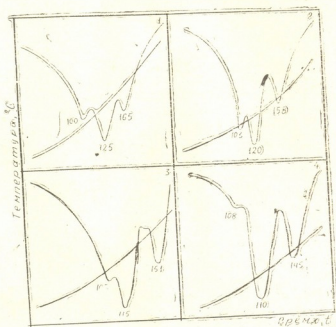


Рис. 1. Термограммы МЛФО с различным соотношением меламина и формальдегида. 1—1:1,75; 2—1:2; 3—1:2,5; 4—1:3.

в отвержденных продуктах, по-видимому, связано с тем, что не происходит глубокого структурирования при выбранных условиях отверждения.

Таким образом, спектральные исследования позволили оценить характер изменения основных характеристических полос поглощения меламино-формальдегидных олигомеров в зависимости от соотношения исходных компонентов и условий отверждения. Было показано, что глубокие изменения происходят в области колебаний метилольных

групп и диметиленэфирных связей, которые могут служить характеристикой процесса образования пространственно-сетчатого полимера.

Определение оптимальных условий процессов отверждения МЛФО требует комплексного исследования отдельных стадий физико-химических превращений: выявления температурных областей, в которых процессы отверждения протекают наиболее интенсивно и с высокой скоростью, установления зависимости глубины, плотности и завершенности процессов образования пространственно-сетчатых полимеров от температурно-временных факторов.

Для установления зависимости между строением олигомеров и протекающими физико-химическими процессами при их отверждении использовали термографические методы исследования.

На кривых дифференциально-термического анализа (ДТА), которые приведены на рис. 1, наблюдаются эндо- и экзотермические эффекты, которые отражают физические и химические процессы, протекающие при отверждении МЛФО.

Как видно из рис. 1, физико-химические превращения в процессе отверждения носят сложный характер и протекают в несколько стадий с различной интенсивностью. Появление термических эффектов в области температур 100—110° связано с переходом олигомеров в вязко-текучее состояние. Дальнейшее нагревание приводит к появлению эффектов в области 110—125°, которые относятся к начальным стадиям процессов отверждения. Высокая интенсивность процессов, о которых можно судить по значениям тепловых эффектов, свидетельствует о том, что в данной области возможно выделение продуктов конденсации и протекание реакций метилольных групп, приводящих к образованию метиленовых связей.

Величина теплового эффекта, характеризующая интенсивность процесса отверждения, с увеличением количества взятого в реакцию формальдегида возрастает, что свидетельствует о преимущественном протекании химических процессов.

Эндо- и экзотермические эффекты в области 145—165° отражают химические и структурные превращения, связанные с разрывом диметиленэфирных и образованием метиленовых связей. При сравнении термограмм наблюдается снижение температур образования сетчатых полимеров с увеличением взятого в реакцию формальдегида. Появление термических эффектов при температурах выше 200° вызвано процессами деструкции пространственных полимеров.

Данные ДТА позволили с большей точностью установить температурные области, в которых интенсивно протекают физико-химические превращения, определить начальные и конечные температуры процессов отверждения, оценить влияние химического состава МЛФО и могут быть использованы при регулировании процессов отверждения и создании композиционных материалов. Полученные данные находятся в соответствии с результатами ИК-спектроскопических исследований.

Таким образом, в результате физико-химических превращений в процессе отверждения МЛФО было установлено, что образование пространственно-сетчатых полимеров происходит в широкой области температур и сопровождается значительными тепловыми эффектами. Также показано, что с увеличением количества вступившего в реакцию формальдегида скорость отверждения возрастает.

რეზიუმე

იწ სპექტროსკოპიისა და დიფერენციალურ-თერმული ანალიზის მეთოდებით შესწავლილია ფიზიკურ-ქიმიური გარდაქმნები, რომლებსაც ადგილი აქვს მელამინ-ფორმალდეჰიდული ოლიგომერების (მლფო) გამყარებისას.

დადგენილია, რომ მლფო-ის გამყარების პროცესში სივრცით-ბადისებური პოლიმერების წარმოქმნა მიმდინარეობს ტემპერატურათა ფართო დიაპაზონში, რასაც თან ახლავს მნიშვნელოვანი სითბური ეფექტები. ნაჩვენებია, რომ რეაქციაში შესული ფორმალდეჰიდის რაოდენობის გადიდებით გამყარების სიჩქარე მატულობს.

T. D. KVINIKADZE, V. S. OSIPCHIK, L. M. KHANANASHVILI

THE INVESTIGATION OF PHISICO-CHEMICAL TRANSFORMATIONS
WHILE HARDENING OF MELAMINO-FORMALDEHYDE OLIGOMERS

Summary

Physico-chemical transformations of melamino-formaldehyde oligomers in the process of thermal hardening were investigated by IR-spectroscopy and thermography.

It was established, that the formation of space-cross-linked polymers in the process of hardening of MLFO takes place in a wide temperature range and is accompanied by considerable thermal effect.

It was shown, that the increase of reacting amount of formaldehyde, accelerates the rate of hardening.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Торопцева А. М., Белгородская К. В., Бондаренко В. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия, 1972, с. 25.
2. Гурова Т. А. Технический анализ и контроль производства пластмасс. М.: Высшая школа, 1973, с. 180.
3. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Иностранная литература, 1963, 360 с.
4. Хаслем Д., Виллис Г. А. Идентификация и анализ полимеров. М.: Химия, 1971, 370 с.
5. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965, 290 с.

получаются эфиры фосфоновых кислот (VI). Этерификацией фосфонистой кислоты (Ia) аллиловым спиртом синтезирован аллиловый эфир (VII). Реакцией кислот (I) с хлоралем получены фосфиновые кислоты (VIII). Изучено и гомолитическое присоединение циклопентилфосфонистой кислоты к циклопентену в присутствии органических перекисей, в результате с высоким выходом синтезирована дициклопентилфосфинная кислота (IX).

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^{31}P записаны на приборе Bruker WP-80 (внешний стандарт — 85% H_3PO_4 , рабочая частота 32,4 МГц). Ход реакции и индивидуальность веществ контролировали с помощью ТСХ на силикофоловых пластинках в системах гексан-ацетон, 1:2 (А), бензол-диоксан, 3:1 (Б), бензол-диоксан, 1:3 (В). Хроматограммы проявляли парами иода. Магниевые соли фосфонистых кислот (II а-г), IIa, выход 95%, δ р д. 38,4 м.д., J^{PH} 532 Гц, R_f 0,2 (А), 0,05 (Б, В). Найдено, %: С 41,14, Н 6,87. $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{P}_2\text{Mg}$. Вычислено, %: С 41,34, Н 6,94. IIб, выход 92%, δ р д. 38,81, 37,04 м.д., J^{PH} 532 Гц, R_f 0,25 (А), 0,07 (Б), 0,1 (В). Найдено, %: С 45,09, Н 7,48. $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{P}_2\text{Mg}$. Вычислено, %: С 45,24, Н 7,59. IIв, выход 97%, δ р д. 39,36, 39,11 м.д., J^{PH} 533 Гц, R_f 0,25 (А) 0,1 (Б), 0,2 (В). Найдено, %: С 45,12, Н 7,51. $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{P}_2\text{Mg}$. Вычислено, %: С 45,24, Н 7,59. IIг, выход 91%, δ р д. 38,05, 36,11 м.д., J^{PH} 527 Гц, R_f 0,25(А), 0,05(Б), 0,1(В). Найдено, %: С 48,26, Н 8,06. $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{P}_2\text{Mg}$. Вычислено, %: С 48,51, Н 8,14. Циклопентилфосфоновые кислоты (III а-г). IIIa, выход 85%, Т.пл. 125 — 127°, δ р с. 34,75 м.д., R_f 0,5(А), 0,2(Б), 0,4(В). Найдено, %: С 39,77, Н 7,29; $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}$, Вычислено, % С 40,00; Н 7,38. Экв. найдено 75, вычислено 75. Данные литер. [4]: т.пл. 127,5—128°. IIIб, выход 92,8 р с. 37,61, 36,37 м.д., n_D^{20} 1,4824, R_f 0,8(А), 0,3(Б), 0,5(В). Найдено, %: С 43,81, Н 7,92. $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_3\text{P}$. Вычислено, %: С 43,90, Н 7,98. Экв. найдено 82, вычислено 82. IIIв, выход 92%, n_D^{20} 1,4790, δ р с. 37,52, 36,93 м.д., R_f 0,8(А), 0,3(Б), 0,4(В). Найдено, %: С 43,84, Н 7,87. $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_3\text{P}$. Вычислено, %: С 43,90, Н 7,98. Экв. найдено 81, вычислено 82. IIIг, выход 93%, n_D^{20} 1,4890, δ р с. 38,95, 38,13 м.д., R_f 0,8(А), 0,3(Б), 0,5(В). Найдено, %: С 47,01, Н 8,48. $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_3\text{P}$. Вычислено, %: С 47,19, Н 8,52. Экв. найдено 88, вычислено 89.

Дихлорангидриды фосфоновых кислот (IV). IVa, выход (с PCl_5) 60%, (с SOCl_2) 72%. Т. кип. 60° при 1 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4995, δ р с. 56,72, R_f 0,8(В). Данные литер. [4]: Т. кип. 98° при 6,2 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4973. IVb, выход (с PCl_5) 61%, (с SOCl_2) 73%. Т. кип. 83° при 1 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4925, р с 57,10, 56,38 м.д., R_f 0,9(Б), 0,8(В). Данные литер. [5]: Т. кип. 110 — 113° при 8 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4918. Ангидриды фосфоновых кислот (V). Va, выход 90%, δ р с. 29,56, 19,39, R_f 0,8(Б). Vb, выход 91%, δ р с. 29,11, 18,62 м.д., R_f 0,8(Б). Ангидриды Va и Vb переводились в фосфоновые кислоты, IIIa (выход 90%) и IIIb (выход 92%), идентичные по свойствам фосфоновым кислотам, полученным окислением H_2O_2 . Бутиловый эфир циклопентилфосфоновой кислоты (VIa) выход 90%, n_D^{20} 1,4710, δ р с. 34,94 и 34,61 м.д. (диастереомеры), R_f 0,5(В). Найдено, %: С 52,18, Н 9,16. $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{O}_3\text{P}$. Вычислено, %: С 52,42, Н 9,27. Аллиловый эфир 3-метилциклопентилфосфонистой кислоты (VIIb), выход 73%. Т.пл. 95—97°, δ р д. 46,83 м.д., J^{PH} 525 Гц, R_f 0,8(А), 0,6(Б), 0,8(В). Найдено, %: С 57,03, Н 9,89. $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}_2\text{P}$. Вычислено, %: С 57,43, Н 9,10. 2,2,2-трихлор-1'-оксиэтилциклопентилфосфиновые кислоты (VIII а, в). VIIIa, выход 50%,

Т. пл. 137—138°, δp с. 50,57 м. д., R_f 0,4(Б), 0,5(В). Найдено, %: C 30,27/
 Н 4,51. $C_7H_{12}Cl_2O_3P$. Вычислено, %: С 29,87, Н 4,30. VIIIв, выход 40%
 Т. пл. 145—146°, δp с. 50,89 м. д., 50,44 м. д. R_f 0,25(Б), 0,4(В). Найдено
 %: С 32,89, Н 5,02. $C_8H_{14}Cl_2O_3P$. Вычислено, %: С 32,51, Н 4,77. Ди-
 циклопентилфосфиновая кислота (IXа), выход 71%, т. пл. 135—136°, δp с.
 61 м. д. R_f 0,8(В). Найдено, %: С 59,03, Н 9,19, Р 15,06. $C_{10}H_{18}O_2P$.
 Вычислено, %: С 59,39, Н 9,47, Р 15,31.

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

Поступило 16.06.89

ლ. სამხარაძე, რ. მაგდევა, ე. ნიფანტიევი, ა. დოლიძე

ციკლოპენტანის რიგის ფოსფონის მჟავები და მათი გარდაქმნები

რეზიუმე

ციკლოპენტилფოსფონის მჟავების ურთიერთქმედებით ლათონების ოქსიდებთან (Mg, Al) და ჰიდროქსიდებთან მიღებულია ფოსფონის მჟავას შესაბამისი ლითონის მარილი. MgO-სთან რეაქცია მიდის სწრაფად, სითბოს გამოყოფით, ხოლო ჰიდროქსიდთან — შედარებით ნელა. ბირთვში ჩამნაცვლებლის ($R=CH_3, C_2H_5$) არსებობა ანელებს პროცესს. ციკლოპენტилფოსფონის მჟავას H_2O_2 -ით დაჟანგვით მიღებულია ფოსფონოვანი მჟავები, ხოლო PCl_5 -თან და $SOCl_2$ -თან ურთიერთქმედებით კი დიქლორანჰიდრიდები. $SOCl_2$ -თან რეაქცია უფრო ეფექტურად მიმდინარეობს, ვიდრე PCl_5 -თან.

ბირველ შემთხვევაში გამოსავალია 72%, მეორე შემთხვევაში კი 60%. დიქლორანჰიდრიდები ძლიერ რეაქციისუნარიანები არიან და ისინი შეიძლება გამოიყენებოდნენ ფოსფონის მჟავას ეთერებისა და ამინების სინთეზისათვის. მჟავასა და $SOCl_2$ -ის მოქმედებით მიღებულია ანჰიდრიდები, მათი ჰიდროლიზით კი — ფოსფონოვანი მჟავები. მჟავას ეთერიფიკაციით ალილის სპირტთან მიღებულია ალილის ეთერი, ქლორალთან ურთიერთქმედებით — ფოსფონის მჟავები. მჟავასა და ციკლოპენტენის მოქმედებით, ზეჟანგების თანაობისას, მიღებულია დიციკლოპენტилფოსფონის მჟავები.

რეაქციის მიმდინარეობა და ნივთიერების ინდივიდუალობა ვაკონტროლებულია თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიის მეთოდით, სილოფოლის ფირფიტაზე. გამოყენებულია სისტემები ჰექსან—აცეტონი 1:2, ბენზოლ—ლოქსანი — 3:1. მიღებული ნივთიერების შედგენილობა და აღნაგობა დადგენილია ელემენტური ანალიზით, ბირთვულ-მაგნიტური რეზონანსის სპექტრებით.

L. O. SAMKHARADZE, R. K. MAGDEEVA, E. I. NIFANTIEV, A. V. DOLIDZE
 PHOSPHONIC ACIDS OF CYCLOPENTANE RANGE AND THEIR
 CONVERSION

Summary

Magnesium salts of phosphonic acids were obtained by the interaction of cyclopentylphosphonic acids (I) with magnesium oxide and hydroxide. Phosphonic acids were obtained by oxidation of cyclopentylphosphonic acids (I) with hydrogen peroxide. Dichloranhydrides of phosphonic acids were synthesized by chloridation (I) with phosphorus pentachloride and chlorine thionyl. The anhydrides of phosphonic acids have been synthesized by interaction (I) with chlorine sulfonyl the hydrolysis of which, leads to the occurrence of phosphonic acids, while the ethers of phosphonic acids are obtained by alcoholysis. As a result of homolytic jointing of cyclopentylphosphonic acid to cyclopentene in the presence of organic peroxide dicyclopentylphosphonic acid has been obtained with the high yield.



1. Нифантьев Э. Е. Химия гидрофосфорильных соединений. М.: Наука, 1983, 263 с.
2. Долидзе А. В., Ингорква К. В., Магдеева Р. К., Нифантьев Э. Е. Изв. АН ГССР, сер. хим., 1987, т. 13, вып. 4, с. 309—311.
3. Алиев М. И., Подобаев Н. И., Исрафилова С. З. ЖОХ, 1968, т. 38, вып. 4, с. 883—885.
4. Isbell A. F., Wadsworth F. T. J. Am. Chem. Soc. 1956, V. 78, p. 6042—6045.
5. Шихиев И. А., Алиев М. И., Исрафилова С. З. Докл. АН АзССР, 1965, т. 21, вып. 7, с. 7—9.



УДК 547.975.577.245

Н. Г. ЛЕКИШВИЛИ, К. М. ГОГОБЕРИШВИЛИ, Д. Ш. АХОБАДЗЕ,
Н. М. ДЕВРИСАШВИЛИ, Г. М. РУБИНШТЕИН, В. А. КРИВЕЦКИЙ,
В. Г. ЦИЦИШВИЛИ

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ВИНИЛСОДЕРЖАЩИХ СИЛИЛАКТАМОВ И АМИНОСИЛАНОВ

Полимеры на основе винилсодержащих мономеров (акрилаты, метакрилаты, стирол) широко используются в технике и оптоэлектронике. Однако эти полимеры недостаточно стойки к действию температуры и ультрафиолетового облучения, что ограничивает срок их службы.

Одним из путей улучшения эксплуатационных свойств полимеров оптического назначения на основе вышеуказанных мономеров является их химическая модификация путем введения азотсодержащих кремнийорганических мономеров в основную цепь их макромолекул радикальной блочной сополимеризацией винилсодержащих кремнийорганических соединений с органическими винильными мономерами.

В качестве исходных кремнийорганических мономеров нами были использованы винилсодержащие силиллактамы, которые были получены по реакции гетерофункциональной конденсации соответствующих монохлорсиланов с ϵ -капролактамом и γ -пирролидином [1]. Для сравнения был получен метилизопропилвинилдиэтиламиносилан (ВМПАС).

N-винилсилиллактамы и ВМПАС представляют собой перегоняющиеся в вакууме бесцветные, прозрачные жидкости, которые растворяются в различных органических растворителях (хлороформ, этилацетат, бензол и др.).

Строение синтезированных соединений подтверждено данными ИК и ЯМР спектров. Во всех ИК спектрах винилсилиллактамов [1] имеются полосы поглощения в области $835-860 \text{ см}^{-1}$, $920-970 \text{ см}^{-1}$ и 1600 см^{-1} , характеризующие валентные колебания >Si-N< и >C=C< связи соответственно, полосы поглощения в области $1650-1700 \text{ см}^{-1}$, характерны для >C=O групп в лактамах.

В спектрах ПМР соединений V-VI (табл. 1) наблюдаются сигналы $\text{CH}_3\text{-Si}$ групп ($\delta^* 0,43$ для V и $\delta 0,30$ для VI), $\text{CH}_2=\text{CH-Si}$ ($\delta 5,7 \div 6,6$ для V и $\delta 5,6 \div 5,9$ для VI), мультиплеты типа ABC [2], CH_2 (CH_2)₂ ($\delta 1,06$ CH_2 , $\delta 1,4$ (CH_2)₂ для V, C_6H_5 ($\delta 7,2 \div 7,8$) для VI, а

№	Соединение	Шифр	Выход	T _{кип} , °C	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	γ, см ⁻¹	Элементный анализ (найдено/вычислено)		
								C, %	H, %	N, %
I	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 - \text{Si} - \text{N}(\text{CH}_2)_5 \text{CO} \\ \\ \text{CH} = \text{CH}_2 \end{array}$	ВЛМСП	31	125/4 мм	1,4620	1,050	930	55,98/56,83	8,13/ 8,89	5,01/ 5,75
II*	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{Si} - \text{N}(\text{CH}_2)_5 \text{CO} \\ \\ \text{CH} - \text{CH}_2 \end{array}$	ВМЭСП	28	115,2 мм	1,4906	1,210	935	59,02/58,79	9,28/10,11	15,31/14,54
III	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{Si} - \text{N}(\text{CH}_2)_5 \text{CO} \\ \\ \text{CH} - \text{CH}_2 \end{array}$	ВМФСП	22	172/4 мм	1,5320	1,072	965	67,5 /68,12	7,35/ 7,19	12,14/13,12
IV*	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{Si} - \text{N}(\text{CH}_2)_5 \text{CO} \\ \\ \text{CH} - \text{CH}_2 \end{array}$	ВМЭСК	27	155/1 мм	1,5008	1,131	940	62,56/63,12	9,95/ 8,89	13,27/14,54
V	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{Si} - \text{N}(\text{CH}_2)_5 \text{CO} \\ \\ \text{CH} - \text{CH}_2 \end{array}$	ВМЭСК	22	157/1 мм	1,4820	1,230	950	63,53/64,28	9,18/10,23	11,86/12,46
VI*	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{Si} - \text{N}(\text{CH}_2)_5 \text{CO} \\ \\ \text{CH} - \text{CH}_2 \end{array}$	ВМФСК	19	170/0,5 мм	1,5100	1,011	970	60,49/68,98	7,91/ 8,11	14,90/15,48
VII	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{Si} - \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \\ \text{CH} - \text{CH}_2 \end{array}$	ВМПАС	49	107/1 мм	1,5080	0,998	920	59,20/62,19	11,2 /12,23	19,7 /18,43

*) были получены по методике, описанной в [1]

также характерные для ϵ -капролактамового цикла: $-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$ (δ 2,6 \div 3,0), $-\text{CH}_2-\text{N} =$ (82,0 \div 2,4) и $-(\text{CH}_2)_5$ (δ 1,4).

Интересные явления обнаружены при исследовании этих соединений методом ЯМР ^{13}C спектроскопии. Химические сдвиги ядер углерода лактамового цикла чувствительны к замещению атома кремния, в особенности для $-\text{CH}_2-$ групп, связанных с атомом азота (δ 42,3 для VI и δ 44,8 для V) и карбонильной группой (δ 36,7 для VI и δ 37,7 для V), причем резонансная линия последней существенно уширена для соединения VI, что указывает на резкое заторможение конформационных переходов в семичленном лактамовом цикле этого соединения.

Нами проведены магнитооптические исследования полученных органосилиллактамов и используемых органических винильных мономеров.

Исследована функциональная зависимость постоянной магнитооптического вращения (МОВ) от отношения молекулярной массы M к плотности ρ для ряда синтезированных и использованных в работе промышленных мономеров табл. 2.

Таблица 2

Функциональная зависимость постоянной магнитооптического вращения МОВ от отношения молекулярной массы M к плотности ρ

Соединение	M/ρ	Постоянная МОВ, мш/эсм
$\text{H}-\text{N}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}$	109,78	-0,00316
$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3-\text{Si}-\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{CO} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	206,80	-0,00327
$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3-\text{Si}-\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{CO} \\ \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{array}$	229,59	-0,00775
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3 \\ \quad \parallel \\ \text{CH}_3 \quad \text{O} \end{array}$	89,74	0,0131
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{H} \\ \quad \parallel \\ \text{CH}_3 \quad \text{O} \end{array}$	106,5	0,0129
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \quad \parallel \\ \text{CH}_3 \quad \text{O} \end{array}$	140,78	0,0128

Как видно из приведенных экспериментальных данных, имеет место хорошее согласие результатов измерений с теоретической закономерностью зависимости M/ρ от МОВ, полученной на основании уравнений Ньютона и Бертелло [3], и уравнения для молекулярного МОВ, содержащего величину поляризуемости.

В соответствии с поставленной целью были проведены реакции сополимеризации синтезированных органовинилсилллактамов со сти-

* δ — единица химического сдвига в миллионных долях относительно тетраметилсилана.

став сополимеров в основном зависит от соотношения мономеров в исходной смеси, органических радикалов у атома кремния в силсиллактаме и величины лактамового цикла (табл. 3).

Исследования показали, что с увеличением доли силсиллактамового мономера в исходной смеси сополимеризация протекает медленнее с образованием невысокомолекулярных продуктов и с небольшим выходом. Так, например, сополимеризация N-метилэтилвинилсилил-ε-капролактама со стиролом при соотношениях 90:10 (масс. %), 70:30 и 50:50 (масс.%) приводит к образованию продуктов реакции с $\eta_{\text{вд}}$ 0,42, 0,30, 0,26 соответственно. Повышение температуры выше 120° ускоряет сополимеризацию, однако по данным элементного анализа состав сополимера обогащается органическим мономером, что, по всей вероятности, связано в условиях опытов с преобладающим протеканием реакции гомополимеризации стирола.

Для подтверждения того, что в результате сополимеризации действительно имеет место образование сополимеров, было проведено исследование ММР методом температурного осаждения [6]. Как показывают дифференциальные кривые температуры осаждения (точки мутности) (рис. 1), в условиях сополимеризации при сравнительно

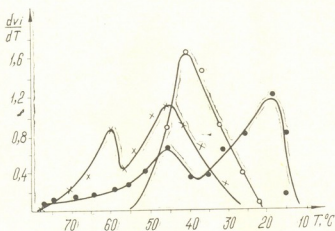


Рис. 1. Кривые ММР сополимеров: 1. АС:СТ 30%:70%,
2. АС:СТ 10%:90%, 3. АС:СТ 20%:80%

низкой температуре -75° образуется сополимер и смесь гомополимеров.

Синтеризованные сополимеры представляют собой прозрачные, бесцветные или светло-янтарного цвета твердые или каучукоподобные продукты, растворимые в бензоле, толуоле, хлороформе, ацетоне. В ИК спектрах полученного сополимера N-(винилметилфенилсилил)-ε-капролактама со стиролом (50 масс.%:50 масс.%), очищенного пересажением, наряду с максимумами поглощения, характерными для связей Si—CH₃ (1260 см⁻¹), Si—C₆H₅ (1610, 1500, 2011 см⁻¹ и 3085 см⁻¹), обнаружены и максимумы поглощения в области 2040—2975 см⁻¹ характерной для связей >CH— и >CH₂, а также группе —CH—CH₂.



Большинство из синтезированных сополимеров после испарения растворителя на твердой поверхности образуют прозрачные эластичные пленки, которые при длительном нагревании на воздухе в условиях повышенной влажности теряют растворимость. Это, видимо, связано с тем, что, при температуре 100° имеет место гидролиз Si—N связей влагой воздуха с образованием силанольных групп, дальнейшая конденсация которых приводит к образованию трехмерной структуры. Содержание гель-фракции в сшитом сополимере, определенной в аппарате Сокслета, в хлороформе составляет 16,7%.

В пользу такого предположения говорит факт потери растворимости сополимера на основе бис(диэтиламино)-винилметилэтилсилана со стиролом при его нагревании с фенолсиландиолом (80 масс. % : 20 масс. %), который сопровождается выделением диэтиламина.

В ИК спектрах, снятых для сшитого сополимера путем его диспергирования после замораживания в жидком азоте и прессования с KBr, наряду с максимумами поглощения, характерными для Si—Ni, C=O, Si—CH₃ связей в получаемой структуре, обнаружены слабые полосы в области 1060—1080 см⁻¹, 1185 см⁻¹, что можно отнести к Si—O—Si и Si—C₆H₅ связям соответственно. Образование сшитого сополимера

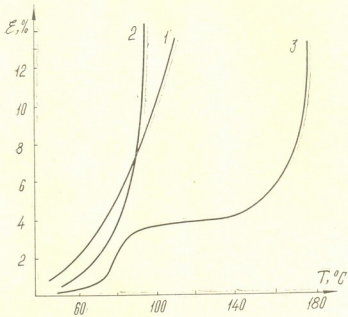


Рис. 2. Термомеханические кривые сополимеров: 1. винилметилфенилсиллактама со стиролом; 2. Винилметилгексилсиллактама со стиролом; 3. Винилметилэтилсилламина со стиролом

наблюдается при сополимеризации бис(диэтиламино)-винилметилэтилсилана со стиролом (80 масс. % : 20 масс. %) в незапаянных ампулах на воздухе. Следует отметить, что не исключается также возможность участия в формировании трехмерной структуры лактамовых гетероциклов путем их раскрытия через —CO—NH—связи, о чем свидетельствует сравнительно заниженные выходы винилсодержащих си-

лилактамов и образование вязких смолообразных продуктов после перегонки в вакууме при их получении [1].

Исследование сополимеризации N-винилметилэтилсилиллактама с метилакрилатами показало, что выход и удельная вязкость полученных сополимеров в основном зависит от объема радикала сложноэфирной группы метакрилата (табл. 4). В результате реакции обра-

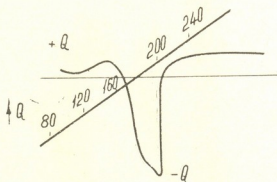
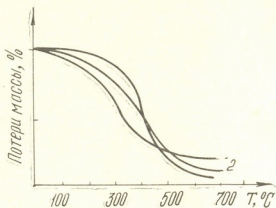


Рис. 3а. Кривые ТГА сополимеров: 1. Винилметилфенилсилиллактама со стиролом; 2. Винилметилэтилсилиллактама со стиролом; 3. Винилметилэтилсилилламина со стиролом. Рис. 3б. Кривая ДТА сополимера на основе аминосилана со стиролом при соотношении 30% : 70%

зуются очень вязкие (за исключением продукта сополимеризации с ММА), смолообразные продукты с $\eta_{уд} = 0,1-0,21$.

Изучены термомеханические свойства и термоокислительная устойчивость некоторых синтезированных сополимеров. Термомеханические исследования полученных сополимеров проведены нами с использованием консистометра Хеллера при постоянной нагрузке 125,0 г и скорости подъема температуры 1°C/мин. Как видно из рис. 2, термомеханические кривые полученных сополимеров характеризуют их невысокую молекулярную массу. Появление участка высокоэластической деформации с низким значением относительной деформации на кривой сополимера винилметилэтиламиносилана со стиролом (рис. 2) при сравнительно низкой удельной вязкости сополимера $\eta_{уд} = 0,42$, по-видимому, связано с образованием частично сшитого сополимера, который при температуре выше 180° разлагается (кривые

ТГА, рис. 3), в результате чего происходит полная деформация испытуемого образца.

Термогравиметрический анализ полученных сополимеров показывает, что термоокислительное разложение полученных сополимеров начинается при температуре выше 180°, а для полистирола — 150° [7], что подтверждает химическую модификацию полистирола путем введения силиллактамовых фрагментов в основную цепь макромолекулы.

Сравнительно ранние потери массы для сополимера стирола с винилметилэтиламиносиланом (рис. 3^а, кривая 3), по-видимому, связаны с процессами гидролиза Si—N связи влагой воздуха с выделением побочных продуктов гидролиза и конденсации, о чем свидетельствует появление малоинтенсивного экзотермического пика на кривых ДТА при 100—120°. Основные процессы термоокислительной деструкции сополимера развиваются в температурном интервале 180—250°, о чем свидетельствует появление на кривых ДТА в этом интервале температуры интенсивных эндотермических пиков (рис. 35).

Влияние органических обрамлений у атома кремния на термоокислительную устойчивость сополимеров проявляется незначительно.

Тбилисский государственный университет
им. И. Джавахишвили

Поступило 09.06.1989

ბ. ლეკიშვილი, მ. გოგობერიშვილი, დ. ახოვაძე, ნ. დევირსაშვილი,
გ. რუბინშტაინი, ვ. კრივეტსკი, გ. ციციშვილი

ვინილწავალი სილილლაკტამებისა და ამინოსილანების სინთეზისა და თვისებების კვლევა

რეზიუმე

შესწავლილია ვინილორგანოსილანების ლაქტამებთან (ε-კაპროლაქტამი და γ-პიროლიდონი) ურთიერთქმედების რეაქცია. დასინთეზებულია და დახასიათებულია ახალი ვინილწავალი სილილლაქტამები და ამინოსილანები. ჩატარებულია მიღებული ვინილსილილლაქტამების თანაპოლიმერიზაცია ორგანულ ვინილურ მონომერებთან. შესწავლილია მიღებული თანაპოლიმერების თვისებები.

N. G. LEKISHVILI, K. M. GOGOBERISHVILI, D. Sh. AKHOBADZE,
N. M. DEVRISASHVILI, G. M. RUBINSHTAIN, V. A. KRIVETSKI,
V. G. TSITSISHVILI

THE SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF COPOLYMERS PROPERTIES ON THE BASIS OF VINYLCONTAINING SILYLACTAMES AND AMINOSILANES

Summary

The interactions of vinylorganoclorosilanes with lactames (ε-caprolactame, γ-pirolidon) have been studied.

The new vinylcontaining N-silyllactames and aminosilanes have been synthesized and characterized.

The copolymerization reaction of N-vinylsilyllactames with organic vinyl monomers (stirol, methyl- and butylmethacrylat, fter and silicium containing methacrylates) has been conducted.

The obtained copolymers have been investigated by physico-chemical methods (element analysis, IR, NMR spectroscopia, MMR).

The results of investigation have shown, that the introduction of silicium containing monomers into the main chain of polystirols and polyacrilates causes their chemical modification with improving thermostability, processing and other properties.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Ахобадзе Д. Ш. Дисс. канд. хим. наук, Тбилиси, 1975.
 2. Bovey F. A. NMR Spectroscopy. N-Y-London Acad. Press. 1969, chapter IV Appendix D.
 3. Бацаиов С. С. Структурная рефрактометрия, М. 1970.
 4. Меркер К. L. J. Org. Chemistry, 1956, 21, № 12.
 5. Горобцева А. М., Велогородская К. Б., Бондаренко У. М. Лабораторный практикум по химии высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1972.
 6. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. М.: Мир, 1972, т. I.
 7. სტრუქტურული ა. ა., დერევიცკაია ვ. ა. სლონიმსკი გ. ლ. მაღალმოლეკულურ ნაერთთა ქიმიის საფუძვლები. თბილისი: თბილისის უნივერსიტეტის გამომცემლობა, 1976, გვ. 378.
-



ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.11

А. А. НАДИРАДЗЕ, К. Р. ДЖАОШВИЛИ, Д. Ш. ЦАГАРЕИШВИЛИ

НОВОЕ УРАВНЕНИЕ ДЛЯ РАСЧЕТА СТАНДАРТНОЙ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ДВОЙНЫХ ОКСИДОВ

К настоящему времени разработан ряд методов [1—12] приближенного расчета стандартной энтальпии образования двойных оксидов, в основе которых лежат различные эмпирические или полуэмпирические уравнения. Однако эти методы не универсальны и приемлемы лишь для расчета стандартной энтальпии образования определенного вида (или класса) двойных оксидов. Наряду с этим, при их использовании часто возникают трудности, связанные с отсутствием для рассматриваемого двойного оксида исходных данных, фигурирующих в расчетных уравнениях.

Главным недостатком большинства вышеуказанных расчетных методов является то, что они дают возможность непосредственно определить величину стандартной энтальпии образования двойного оксида $x A_n O_m \cdot y B_p O_q$ из простых веществ A , B и O_2 (ΔH_{298}), где под A и B обозначены металлы, а x , y , p , m , r и q — стехиометрические коэффициенты. Однако важной термодинамической функцией, характеризующей стабильность подобных соединений, является не вышеупомянутая величина ΔH_{298} , а значение их стандартной энтальпии образования из простых оксидов $A_n O_m$ и $B_p O_q$ (ΔH_{298}^n), определяемое на основании следующего термохимического уравнения:

$$\Delta H_{298}^n = \Delta H_{298} - x \Delta H_{298}(A_n O_m) - y \Delta H_{298}(B_p O_q), \quad (1)$$

где $\Delta H_{298}(A_n O_m)$ и $\Delta H_{298}(B_p O_q)$ — стандартные энтальпии образования простых оксидов $A_n O_m$ и $B_p O_q$ соответственно из простых веществ A , O_2 и B , O_2 .

Вычисленные из уравнения (1) величины ΔH_{298}^n двойных оксидов являются малой разностью больших чисел [ΔH_{298} , $\Delta H_{298}(A_n O_m)$ и $\Delta H_{298}(B_p O_q)$], вследствие чего они могут характеризоваться в некоторых случаях большими погрешностями. Подстановка в (1) взамен ΔH_{298} не экспериментальных, а вычисленных с помощью вышеупомянутых расчетных методов величин этой функции приводит даже к положительным значениям ΔH_{298}^n , т. е. к неправильному определению знака этой константы.

Исходя из вышеизложенного, в настоящей работе задались целью изыскать такое новое уравнение, которое позволило бы непосредственно рассчитать неизвестные величины ΔH_{298}^n двойных оксидов с использованием лишь данных по физико-химическим характеристикам соответствующих их катионов и правильно определить знак этой термодинамической функции.

Для решения поставленной задачи нами вначале были рассчитаны с помощью уравнения (1) величины ΔH_{298}^n для 136 различных клас-

сов двойных оксидов (см. таблицу) с использованием лишь достоверных значений функций ΔH_{298}^n , $\Delta H_{298}^n(A_n O_m)$ и $\Delta H_{298}^n(B_p C_q)$ взятых из справочной и периодической литературы [13, 14]. В результате анализа полученных при этом данных по константам ΔH_{298}^n рассматриваемых двойных оксидов нами было обнаружено, что существует функциональная связь нормированной величины стандартной энтальпии образования $\Delta H_{298}^n/\omega$, где ω — число ионов кислорода в соединении ($\omega = xp + yq$) с физико-химическими характеристиками составляющих их катионов, в частности, с их ионными радиусами (r), электроотрицательностями (ϵ) и степенями окисления (η). Найденная функциональная зависимость имеет вид:

$$\Delta H_{298}^n = -c\varphi, \quad (2)$$

где c — некоторая постоянная; под φ обозначено следующее выражение:

$$\varphi = \omega \left(\frac{N_{kc} + 1}{\epsilon_{kc}^2} - \frac{1}{2} \right) \left(\frac{\epsilon_{kc}}{\epsilon_k} \right)^2 \left(\frac{\eta_{kc}}{\eta_k} \right)^{1/2} \frac{r_k}{r_{kc}} \cdot \frac{xy}{(x+y)^2}, \quad (3)$$

где отношение $xy/(x+y)^2$ — фактор стехиометрии, учитывающий в определенной степени зависимость величины ΔH_{298}^n от стехиометрии двойного оксида; N — номер группы периодической системы элементов, к которой принадлежит данный катион (за исключением катиона Fe^{3+} , для которого принято $N=2$); под индексом «кс» обозначены константы центрального катиона, определяющего название рассматриваемого класса двойных оксидов (например, для алюминатов — Al^{3+} , для силикатов — Si^{4+} и т. п.), а под индексом «к» — константы второго катиона. При этом необходимо отметить, что значения электроотрицательностей катионов брались по шкале Полинга, приведенной в [15], а величины ионных радиусов — из [16].

Для определения наилучшей оценки постоянной c и доверительного интервала вычисленных из (2) величин ΔH_{298}^n использовались методы математической статистики, в частности, методика вычисления регрессии, описанная в [17]. При этом значение константы «с» рассчитывали из выражения [17].

$$c = \Sigma(\varphi_i \cdot \Delta H_{298i}^n) / \Sigma\varphi_i^2 \quad (4)$$

Выборочную дисперсию, характеризующую разброс экспериментальных величин ΔH_{298i}^n относительно вычисленных из (2) значений функций ΔH_{298i}^n , определяли с помощью соотношения [17]:

$$S_o^2 = \frac{\Sigma(\Delta H_{298i}^n)^2 - c\Sigma(\varphi_i \cdot \Delta H_{298i}^n)}{K - 1}, \quad (5)$$

где K — число рассмотренных двойных оксидов ($K=136$).

Доверительный интервал вычисленных из (2) значений ΔH_{298}^n находили с использованием уравнения [17]:

$$\delta = t(f) S_o (1/K + \varphi^2 / \Sigma\varphi_i^2)^{1/2}, \quad (6)$$

где $t(f) = \pm 2$ — двусторонний критерий Стьюдента для уровня значимости 0,05 и числа степеней свободы $f = K - 1 = 135$.

В результате проведенных вычислений получены следующие значения искоемых величин (при этом ΔH_{298}^n выражены в ккал/моль):

$$\Sigma(\Delta H_{298i}^n)^2 = 502520; \quad \Sigma(\varphi_i \cdot \Delta H_{298i}^n) = 149872;$$

$$\Sigma\varphi_i^2 = 46274; \quad c = 3,2 \text{ ккал/моль}; \quad S_o = 12,2 \text{ ккал/моль}.$$

После подстановки в уравнение (6) числовых значений фигурирующих в нем параметров, будем иметь (при этом окончательные значения коэффициентов в полученном выражении округлены):

$$\delta = \pm 2(1 + 3 \cdot 10^{-3} \varphi^2)^{1/2} \text{ ккал/моль}$$

Из уравнения (7) следует, что при $0 < \varphi \leq 20$ значения доверительного интервала δ колеблется в пределах $\pm 2 - 3$ ккал/моль; если $\varphi < 20$, то функциональную связь $\delta = \delta(\varphi)$ можно записать в виде следующего приближенного соотношения:

$$\delta = \pm 0,115 \varphi \text{ ккал/моль} \quad (8)$$

Учитывая вышеизложенное, уравнение (2) примет вид:

$$\Delta H_{298}^{\circ} = -3,2 \varphi \pm \delta \text{ ккал/моль} \quad (9)$$

Таблица 1

Сопоставление вычисленных из уравнения (9) и экспериментальных величин стандартных энтальпий образования ΔH_{298}° некоторых двойных оксидов из простых оксидов

Двойной оксид	φ	$-\Delta H_{298}^{\circ}$ ккал/моль		Двойной оксид	φ	$-\Delta H_{298}^{\circ}$ ккал/моль	
		расч.	экс.			расч.	экс.
1	2	3	4	5	6	7	8
FeO·SiO ₂	2,08	6,7±2,0	4,6	CaO·TiO ₂	6,6	21,1±2,1	19,3
2FeO·SiO ₂	2,44	7,8±2,0	8,9	3CaO·2TiO ₂	14,7	47,0±2,5	37,5
2CoO·SiO ₂	2,24	7,2±2,0	5,3	SrO·TiO ₂	8,4	26,9±2,2	32,5
2NiO·SiO ₂	2,07	6,6±2,0	9,4	2SrO·TiO ₂	9,88	31,6±2,3	37,8
2MnO·SiO ₂	5,38	17,2±2,1	11,8	BaO·TiO ₂	11,0	35,2±2,4	38,7
2BeO·SiO ₂	1,44	4,6±2,0	4,7	2BaO·TiO ₂	12,9	41,3±2,4	45,7
MgO·SiO ₂	3,74	12,0±2,1	8,7	Li ₂ O·TiO ₂	6,32	20,2±2,1	30,2
CaO·SiO ₂	9,04	28,9±2,2	21,3	Na ₂ O·3TiO ₂	18,0	57,6±2,8	55,7
2CaO·SiO ₂	10,6	33,9±2,3	32,4	Na·C·6TiO ₂	21,1	67,5±3,0	57,0
3CaO·SiO ₂	11,5	36,8±2,4	27,3	BaO·ZrO ₂	9,22	29,5±2,2	28,6
SrO·SiO ₂	11,6	37,1±2,4	30,9	CaO·ZrO ₂	5,53	17,7±2,1	7,4
2SrO·SiO ₂	13,6	43,5±2,5	49,7	SrO·ZrO ₂	7,04	22,5±2,1	17,3
BaO·SiO ₂	15,1	48,3±2,5	37,7	Li ₂ O·ZrO ₂	5,33	17,1±2,1	14,8
2BaO·SiO ₂	17,8	57,0±2,7	64,2	2Li ₂ O·ZrO ₂	6,25	20,0±2,1	18,2
Li ₂ O·SiO ₂	8,7	27,8±2,2	33,3	4Li ₂ O·ZrO ₂	6,82	21,8±2,1	19,4
Li ₂ O·2SiO ₂	12,8	41,0±2,4	33,6	SrO·HfO ₂	7,1	22,7±2,1	21,1
2Li ₂ O·2SiO ₂	22,3	71,4±3,1	52,1	BaO·HfO ₂	9,31	29,8±2,2	31,4
Na ₂ O·2SiO ₂	20,4	65,3±3,0	56,7	Li ₂ O·HfO ₂	5,39	17,2±2,1	15,4
2Na ₂ O·3SiO ₂	35,6	113,9±4,3	113,0	ZnO·Cr ₂ O ₃	3,27	10,5±2,0	14,1
Na ₂ O·SiO ₂	13,9	44,5±2,5	56,8	CdO·Cr ₂ O ₃	3,7	11,8±2,0	9,1
MgO·GeO ₂	0,89	2,8±2,0	4,3	MgO·Cr ₂ O ₃	4,65	14,9±2,1	10,8
2MgO·GeO ₂	3,61	11,6±2,0	9,8	Na ₂ O·Cr ₂ O ₃	17,2	55,0±2,7	48,4
CaO·GeO ₂	7,43	23,8±2,1	19,1	ZnO·MoO ₃	3,61	11,6±2,0	4,7
2CaO·GeO ₂	8,71	27,9±2,2	35,4	FeO·MoO ₃	2,84	9,1±2,0	12,5
3CaO·GeO ₂	9,41	30,1±2,2	29,3	BeO·MoO ₃	1,68	5,4±2,0	4,3
BaO·GeO ₂	12,3	39,4±2,4	25,7	MgO·MoO ₃	5,13	16,4±2,1	12,9
2BaO·GeO ₂	14,4	46,1±2,5	43,9	CaO·MoO ₃	12,4	39,7±2,4	39,9
3BaO·GeO ₂	15,5	49,6±2,5	55,0	SrO·MoO ₃	15,7	50,2±2,6	54,0
CdO·TiO ₂	2,19	7,0±2,0	6,6	BaO·MoO ₃	20,7	66,2±3,0	56,9
FeO·TiO ₂	1,51	4,8±2,0	6,4	Li ₂ O·MoO ₃	11,9	38,1±2,4	42,5
2FeO·TiO ₂	1,77	5,7±2,0	10,0	Li ₂ O·2MoO ₃	18,3	58,6±2,8	44,7
FeO·2TiO ₂	2,22	7,1±2,0	9,1	Na ₂ O·2MoO ₃	29,3	93,8±3,7	81,3
CoO·TiO ₂	1,39	4,4±2,0	6,6	K ₂ O·MoO ₃	33,3	106,6±4,0	93,4
2CoO·TiO ₂	1,63	5,2±2,0	5,4	PbO·WO ₃	2,62	8,4±2,0	14,3
NiO·TiO ₂	1,28	4,1±2,0	4,4	ZnO·WO ₃	3,43	11,0±2,0	8,5
MnO·TiO ₂	2,39	7,6±2,0	7,1	CdO·WO ₃	3,88	12,4±2,1	18,0
2MnO·TiO ₂	2,81	9,0±2,0	8,5	CoO·WO ₃	2,48	7,9±2,0	4,9
MgO·TiO ₂	2,73	8,7±2,0	6,4	NiO·WO ₃	2,28	7,3±2,0	10,7
MgO·2TiO ₂	4,0	12,8±2,1	4,5	MnO·WO ₃	4,25	13,6±2,1	18,2
2MgO·TiO ₂	3,2	10,2±2,0	4,1	CaO·WO ₃	11,7	37,4±2,4	38,8

1	2	3	4	5	3	
SrO · WO ₃	14,9	47,7 ± 2,5	48,3	Y ₂ O ₃ · WO ₃	8,92	28,6 ± 2,4
Na ₂ O · 2WO ₃	27,8	89,0 ± 3,6	72,7	Y ₂ O ₃ · 3WO ₃	13,6	43,5 ± 2,4
K ₂ O · WO ₃	31,5	100,8 ± 4,0	89,7	5La ₂ O ₃ · 2WO ₃	33,0	105,6 ± 4,0
ZnO · Fe ₂ O ₃	1,29	4,1 ± 2,2	2,2	3La ₂ O ₃ · 2WO ₃	28,3	90,6 ± 3,8
MnO · Fe ₂ O ₃	1,6	5,1 ± 2,0	4,8	La ₂ O ₃ · WO ₃	11,8	37,8 ± 2,4
MgO · Fe ₂ O ₃	1,81	5,8 ± 2,0	9,2	7La ₂ O ₃ · 8WO ₃	88,3	282,6 ± 9,9
CaO · Fe ₂ O ₃	4,39	14,0 ± 2,1	14,4	La ₂ O ₃ · 2WO ₃	15,6	49,9 ± 2,6
2CaO · Fe ₂ O ₃	4,83	15,4 ± 2,1	9,4	La ₂ O ₃ · 3WO ₃	17,9	57,3 ± 2,8
7SrO · 5Fe ₂ O ₃	29,7	95,0 ± 3,8	87,0	5La ₂ O ₃ · 22WO ₃	95,4	305,3 ± 2,8
BaO · Fe ₂ O ₃	7,37	23,6 ± 2,1	26,4	3Nd ₂ O ₃ · WO ₃	15,8	50,6 ± 2,6
Li ₂ O · 5Fe ₂ O ₃	8,29	26,5 ± 2,2	34,2	3Sm ₂ O ₃ · WO ₃	14,8	47,4 ± 2,6
NiO · Fe ₂ O ₃	0,86	2,8 ± 2,0	1,1	7Sm ₂ O ₃ · 4WO ₃	49,1	157,1 ± 5,8
ZnO · Al ₂ O ₃	1,77	5,7 ± 2,2	9,8	Sm ₂ O ₃ · WO ₃	9,71	31,1 ± 2,3
MnO · Al ₂ O ₃	2,2	7,0 ± 2,0	9,0	Sm ₂ O ₃ · 2WO ₃	12,8	41,0 ± 2,4
CaO · 2Al ₂ O ₃	9,24	29,6 ± 2,2	10,3	Sm ₂ O ₃ · 3WO ₃	14,8	47,4 ± 2,5
CaO · 6Al ₂ O ₃	13,7	43,8 ± 2,4	12,8	3Eu ₂ O ₃ · WO ₃	14,8	47,4 ± 2,5
3SrO · Al ₂ O ₃	8,79	28,1 ± 2,2	23,9	3Gd ₂ O ₃ · WO ₃	13,7	43,8 ± 2,4
4SrO · Al ₂ O ₃	8,63	27,6 ± 2,2	22,4	3Dy ₂ O ₃ · WO ₃	12,3	39,4 ± 2,3
BaO · Al ₂ O ₃	10,1	32,3 ± 2,3	20,9	5Dy ₂ O ₃ · 2WO ₃	22,6	72,3 ± 2,2
CaO · 6Al ₂ O ₃	23,0	73,6 ± 3,2	33,0	7Dy ₂ O ₃ · 4WO ₃	35,6	113,9 ± 4,3
Li ₂ O · Al ₂ O ₃	5,8	18,6 ± 2,1	25,3	Dy ₂ O ₃ · WO ₃	8,08	25,9 ± 2,2
Li ₂ O · 5Al ₂ O ₃	13,0	41,6 ± 2,4	35,4	Dy ₂ O ₃ · 3WO ₃	12,3	39,4 ± 2,3
Na ₂ O · Al ₂ O ₃	9,31	29,8 ± 2,2	42,3	3Ho ₂ O ₃ · WO ₃	11,8	37,8 ± 2,4
K ₂ O · Al ₂ O ₃	16,2	51,8 ± 2,6	53,3	5Ho ₂ O ₃ · 2WO ₃	21,8	69,8 ± 3,1
MgO · Al ₂ O ₃	2,5	8,0 ± 2,0	5,6	7Ho ₂ O ₃ · 4WO ₃	39,3	125,8 ± 4,7
3Y ₂ O ₃ · WO ₃	13,1	43,5 ± 2,4	32,5	Ho ₂ O ₃ · WO ₃	7,77	24,9 ± 2,2
5Y ₂ O ₃ · 2WO ₃	25,0	80,0 ± 3,3	69,6	Ho ₂ O ₃ · 3WO ₃	11,8	37,8 ± 2,2
7Y ₂ O ₃ · 4WO ₃	45,1	144,3 ± 5,2	137,4	3Lu ₂ O ₃ · WO ₃	10,3	33,0 ± 2,3

В таблице приведены значения функции Φ , а также сопоставлены вычисленные из уравнения (9) и экспериментальные величины константы ΔH_{298}° для исследуемых двойных оксидов. Как показывают данные этой таблицы, уравнение (9) позволяет вполне с удовлетворительной точностью определить значения стандартных энтальпий образования подавляющего большинства рассмотренных двойных оксидов из простых оксидов с использованием величин ионных радиусов, электроотрицательностей и степени окисления составляющих их катионов.

В отличие от существующих методов расчета стандартных энтальпий образования двойных оксидов, полученное в данной работе уравнение (9) позволяет с использованием легкодоступных исходных данных непосредственно рассчитать значение функции ΔH_{298}° любого вида или класса двойного оксида, правильно определить ее знак и оценить погрешность найденной величины.

Институт металлургии им. Ф. Тавадзе
АН Грузии

Получено 12.07.89

ა. ნადირაძე, კ. ჯაფარიძე, დ. ცაბარიშვილი

ორმაგი ოქსიდების წარმოქმნის სტანდარტული ენთალპიის
განაანგარიშებელი ახალი განტოლება

რეზიუმე

მიღებულია ახალი განტოლება, რომელიც საშუალებას იძლევა დამაკმაყოფილებელი სიზუსტით გავიანგარიშოთ ორმაგი ოქსიდის მარტუვი ოქსიდებიდან წარმოქმნის სტანდარტული ენთალპიის (ΔH_{298}°) მნიშვნელობა კატიონების იონური რადიუსის (r), ელექტროუარყოფითობის (e) და დაქანგულობის ხარისხის (η) მონაცემების გამოყენებით. განტოლებას აქვს შემდეგი სახე:

$$\Delta H_{298}^{\circ} = -3,2 \varphi \pm 2(1 + 3 \cdot 10^{-3} \varphi^2)^{1/2}, \text{ კკალ/მოლი,}$$

$$\text{სადაც: } \varphi = \omega \left(\frac{N_{kc} + 1}{e_{kc}^2} - \frac{1}{2} \right) \left(\frac{\epsilon_{kc}}{\epsilon_k} \right)^2 \left(\frac{\eta_{kc}}{\eta_k} \right)^{1/2} \cdot \frac{r_k}{r_{kc}} \cdot \frac{xy}{(x+y)^2}$$

ω — ქანგბადის იონების რიცხვი ორმაგ ოქსიდებში; x და y — ორმაგი ოქსიდების სტექიომეტრული კოეფიციენტებია, N — ელემენტთა პერიოდული სისტემის ჯგუფის ნომერი, რომელსაც ეკუთვნის ცენტრალური კატიონი (Fe^{3+} იონისათვის პირობითად მიღებულია $N=2$); ინდექსით „ kc “ აღნიშნულია ცენტრალური კატიონის კონსტანტები, ხოლო ინდექსით „ k “ — მეორე კატიონის კონსტანტები.

NADIRADZE A. A., JAOSHVILI K. R., TSAGAREISHVILI D. Sh.

THE NEW EQUATION FOR CALCULATION OF STANDARD ENTHALPIES OF DOUBLE OXIDE FORMATION

Summary

The new equation has been obtained which makes possible to calculate standard enthalpies values (ΔH_{298}°) of double oxide formation from monoxides with satisfactory accuracy, using the data on ion radius (r), electro-negativity (E) and cations oxidation degree (η). This equation looks as follows;

$$\Delta H_{298}^{\circ} = -3.2 \varphi \pm 2(1 + 3 \cdot 10^{-3} \cdot \varphi^2)^{1/2} \text{ kkal/mole, where}$$

$$\varphi = \omega \cdot \left(\frac{N_{kc} + 1}{e_{kc}^2} - \frac{1}{2} \right) \cdot \left(\frac{\epsilon_{kc}}{\epsilon_k} \right)^2 \left(\frac{\eta_{kc}}{\eta_k} \right)^{1/2} \cdot \frac{r_k}{r_{kc}} \cdot \frac{xy}{(x+y)^2}$$

ω — is the number of oxygen ions in double oxides; x and y — stoichiometric coefficients of double oxides, N — is the central cation's group number in the Periodic System of Elements (for Fe^{3+} ion $N=2$ is accepted); „ kc “ — designates central cation; index „ k “ — is for other cations.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Erdos E. Collect. Czech. Chem. Commun., 1962, v. 27, p. 1428.
2. Wilcox D. E., Bromley L. A. Ind. and Engin. Chem., 1963, v. 55, № 7, p. 32.
3. Schwitzgebel K., Lowell P. S., Parsons T. B., Sladek K. I. J. Chem. and Eng. Data, 1971, v. 16, № 4, p. 418.
4. Беляев Е. К., Цейтлин Н. А. Химическая термодинамика и термохимия, М., 1979, с. 46.
5. Лагздания С. Е., Седмалис У. Я., Вайвод Я. А., Порман И. П. Изв. АН Латв. ССР, сер. химич., 1978, № 3, с. 304.
6. Мальцев В. Т., Кутюлин С. А. Журн. неорган. химии, 1979, 29, № 1, с. 12.
7. Казин И. В., Кыскин В. И., Петрова С. М., Каганюк Д. С. Журн. физической химии, 1984, 58, № 1, с. 37.
8. Цагарейшвили Д. Ш. В сб.: Термодинамические исследования неорган. материалов. Тбилиси: Мецниერება, 1980, с. 42.
9. Резницкий Л. А., Филипова С. Е. Вестн. Моск. ун-та. Химия, 22, № 1, с. 60.
10. Резницкий Л. А., Журн. физической химии, 1985, 59, № 4, с. 815.

11. Надирадзе А. А. Изв. АН ГССР, сер. химич., 1987, 13, № 3, с. 485.
 12. Морозова О. А., Корнюшко В. Ф., Коровин С. С. В сб.: Применение математических методов для описания и изучения физико-химических процессов (тезисы докладов). Новосибирск, 1989, с. 43.
 13. Термические константы веществ (под ред. В. П. Глушко), вып. 4—10, М.: ВИНТИ, 1970—1981.
 14. Гвелесиани Г. Г., Цагарейшвили Д. Ш., Надирадзе А. А. Термодинамика кислородных соединений редкоземельных металлов при высоких температурах. Тбилиси: Мецниереба, 1983, 240 с.
 15. Соколовская Е. М., Гузей Л. С. Металлохимия. М.: МГУ, 1986, 264 с.
 16. Бокый Г. Б., Кристаллохимия. М.: Наука, 1971, 400 с.
 17. Доерфель К. Статистика в аналит. химии. М.: Мир, 1969, 248 с.
-

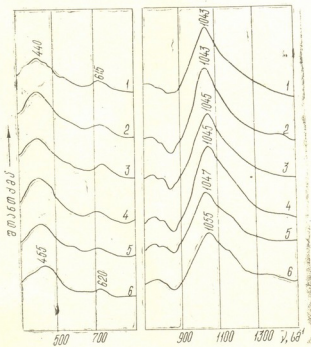
№ 541.183-5

ბ. წინფალაძე, ბ. ციციშვილი, ა. ბალაშვილი, ა. აღოლაშვილი

ბუნებრივი ფილიფსიტზემცველი ტუფის ინფრაწითელი სპექტრები

ბუნებრივი ცეოლიტების, როგორც იაფი ნედლეულის დიდი საბადოების გამოვლინება, წარმოებაში მათი გამოყენების ზრდის რეალურ შესაძლებლობებს ქმნის. ამიტომ ცეოლიტების სტრუქტურის, მეაფური და თერმული მდგრადობის, მეაფური ცენტრების ბუნებისა და რაოდენობის და სხვა ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების შესწავლას დიდი თეორიული და პრაქტიკული მნიშვნელობა აქვს. კვლევის მრავალი მეთოდებიდან ამ მიზნებისათვის წარმატებით გამოიყენება ინფრაწითელი სპექტროსკოპიის მეთოდი.

როგორც ცნობილია, ინფრაწითელი სპექტრების შესწავლა ცეოლიტების კრისტალური მესრის რხევის უბანში გვაძლევს მონაცემებს ცეოლიტის სტრუქტურულ აღნაგობაზე, მის ტიპზე, თერმული და ქიმიური დამუშავების შედეგად ცეოლიტში SiO_2/Al_2O_3 -ის ცვლილებაზე [1—3].

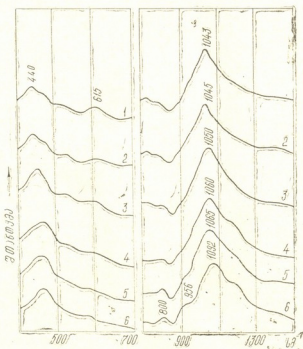


ნახ. 1. ბუნებრივი ფილიფსიტზემცველი ტუფის ინფრაწითელი სპექტრები ალუმოსილიკატური მესრის რხევის უბანში; საწყისი ფორმა (1) და ნიმუშები თერმული დამუშავების შემდეგ: 100 (2), 200 (3), 300 (4), 400 (5), 500°C (6)

თითოეული ცეოლითი გვაძლევს ტიპურ ინფრაწითელ სპექტრს. ცეოლითის მესრის რხევის სიხშირე მდებარეობს საშუალო ინფრაწითელ უბანში, ამიტომ ამ შუალედში სპექტრებმა შეიძლება მოგვეცნ ცეოლითების მესრის სტრუქტურის შესახებ სასარგებლო ინფორმაცია.

საკვლევ ობიექტად აღებული გვქონდა ბუნებრივი ფილიფსიტუმცველი ტუფი წინუბნიდან (ახალციხის რაიონი). კვლევის მიზანი იყო ბუნებრივი ფილიფსიტუმცველი ტუფის სტრუქტურის დახასიათება ინფრაწითელი სპექტროსკოპიის მეთოდით, აგრეთვე იმ სტრუქტურული ცვლილებების გამოვლინება, რომელიც მიმდინარეობს ცეოლითის თერმული და მკაფური დამუშავების პირობებში.

ფილიფსიტის თერმული დამუშავება ხდებოდა სტატკურ პირობებში 4 სთ-ის განმავლობაში 100, 200, 300, 400, 500°C-ზე გახურებისას. ხოლო ცეოლითის მკაფური მდგრადობა შევისწავლეთ ნიმუშის 0,1 ნ; 0,5 ნ; 1,0 ნ; 2 ნ და 5 ნ მარილმკაფით დამუშავების შემდეგ. ნიმუშების ინფრაწითელი სპექტრ-



ნახ. 2. ბუნებრივი ფილიფსიტუმცველი ტუფის ინფრაწითელი სპექტრები ალუმოსილიკატური მესრის რხევის უბანში: საწყისი ფორმა (1) და ნიმუშები სხვადასხვა კონცენტრაციების მარილმკაფით დამუშავების შემდეგ: 0,1 ნ (2); 0,5 ნ (3); 1,0 ნ (4); 2 ნ (5); 5 ნ (6).

ბის შესწავლა ხდებოდა ალუმოსილიკატური მესრის რხევის უბანში (400—1300 სმ⁻¹), ცეისის ფირმის ინფრაწითელ სპექტრომეტრ UR-20-ის გამოყენებით.

პირველ ნახაზზე მოცემულია ფილიფსიტუმცველი ტუფის ინფრაწითელი სპექტრები ალუმოსილიკატის მესრის რხევის უბანში (საწყისი (1) და თერმულად დამუშავებული ფორმებისა: 100 (2), 200 (3), 300 (4), 400 (5), 500° (6)).

ზოლები 440 და 1043 სმ⁻¹-ზე მიაკუთვნებენ Si—O—Si(Al)-ის შიგატერაედრულ რხევებს, ხოლო ზოლს 615 სმ⁻¹-ზე Si—O—Si(Al)-ის ტეტრაედ-



რებს შორის რხევას. შიგატეტრადრული რხევის ზოლები მიეკუთვნებიან პირველად სტრუქტურულ ერთეულებს და საერთოინ არიან ყველა ტიპის ცეოლითისათვის. ხოლო ტეტრადრებს შორის რხევის ზოლები წარმოადგენენ მხოლოდ ერთად სტრუქტურულ ერთეულებს, რომლებიც ახასიათებენ ცეოლითის გარკვეულ ტიპს და მეტად მგრძნობიარენი არიან თერმული და მქავეური დამუშავების მიმართ[3].

ცნობილია, რომ ფილიფსიტი დაბალი თერმული მდგრადობით ხასიათდება. შესწავლილია, რომ დინამიურ პირობებში ამ ცეოლითის სტრუქტურა მთლიანად ირღვევა 400°-ზე გახურებისას [4, 5]. როგორც ნახაზიდან ჩანს, ჩვენს შემთხვევაში ცეოლითის სტრუქტურა მთლიანად დაირღვა 400—500°-ზე გახურების შედეგად, რაზეც მიუთითებს Si—O—Si(Al)-ის ტეტრადრებს შორის რხევის ზოლის გაქრობა 615 სმ⁻¹-ზე.

მეორე ნახაზზე მოცემულია შესწავლილი ცეოლითის ინტრაწითელი სპექტრები ალუმოსილიკატის მესრის რხევის უბანში სხვადასხვა კონცენტრაციის მქონე მქავეით დამუშავების შემდეგ. როგორც ნახაზიდან ჩანს, შესწავლილი ფილიფსიტი საკმაოდ მქავემდეგია. ცეოლითის სტრუქტურაში მცირეოდენი ცვლილებები შეინიშნება მისი 2 ნ მქავეით დამუშავების შედეგად, ხოლო 5 ნ მქავეით დამუშავებისას ცეოლითის სტრუქტურა თითქმის მთლიანად დაირღვა.

როგორც ზემოთ აღვნიშნეთ, თერმული და მქავეური დამუშავების მიმართ ძლიერ მგრძნობიარენი არიან ტეტრადრებს შორის რხევის ზოლები, მაშინ, როცა შიგატეტრადრული რხევის ზოლების ინტენსივობა თითქმის უცვლელი რჩება. სწორედ ტეტრადრებს შორის რხევის ზოლების ინტენსივობის შემცირება ან გაქრობა მიუთითებს ცეოლითის სტრუქტურის დარღვევაზე.

ორივე შემთხვევაში მკვეთრად იზრდება Si—O—Si(Al) ტეტრადრების ანტისიმეტრიული სავალენტო რხევის ზოლის ინტენსივობა 1043 სმ⁻¹-ზე, რაც თერმული და მქავეური დამუშავების დროს ცეოლითის კრისტალური მესრის ტეტრადრული პოზიციებიდან ალუმინის ატომების გამოსვლაზე მიგვანიშნებს [6].

თერმული დამუშავების შემდეგ ამ ზოლის ინტენსივობა იზრდება 1043 სმ⁻¹-დან 1055 სმ⁻¹-დე, ხოლო მქავეითი დამუშავების შემდეგ 1043 სმ⁻¹-დან 1092 სმ⁻¹-მდე გაიზარდა.

უნდა აღინიშნოს, რომ ცეოლითის მქავეით დამუშავების შედეგად მქავეს კონცენტრაციის ზრდასთან ერთად ცეოლითის ინტრაწითელ სპექტრში წარმოიქმნებიან ახალი ზოლები 800 და 950 სმ⁻¹-ზე და სპექტრი თანდათანობით ემსგავსება სილიკატის ინტრაწითელ სპექტრს [7].

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

შემოსულია 01. 03. 90

Г. П. ЦИЦКАЛАДЗЕ, Г. В. ЦИЦИШВИЛИ, М. Р. ГЕЛАШВИЛИ,
М. Г. АДОЛАШВИЛИ

**ИЗУЧЕНИЕ ИК-СПЕКТРОВ ПРИРОДНОГО
ФИЛЛИПСИТСОДЕРЖАЩЕГО ТУФА**

Резюме

Методом ИК-спектроскопии были изучены ИК-спектры каркасных колебаний природного филлипситсодержащего туфа месторождения Цинубани (Грузия, Ахалцихский район).

Исследована устойчивость структуры указанного цеолита после его термической и кислотной обработки.

Показано, что структура природного филлипситсодержащего туфа разрушается как нагреванием в статических условиях при температуре 400°, так и после кислотной обработки 5н соляной кислотой.



IR-SPEKTRA STUDIES OF NATURAL PHILIPSITE-CONTAINING TUFF

Summary

The IR-spektra of structural vibrations of the natural philipsite containing tuff of Tsinubani deposit (Georgia, Akhaltsikhe area) has been studied.

The structure stability of the named zeolite has been investigated after its thermal and acidic treatment.

The structure of the natural philipsite-containing tuff is shown to be decomposed both by heating in static conditions at 400° and by treatment with 5N hydrochloric acid as well.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Киселев А. В., Лыгин В. И. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. М.: Мир, 1966, с. 459.
2. Лазарев А. И. Колебательные спектры и строение силикатов. Л.: Наука, 1968, с. 346.
3. Flanigen E. M., Khatami H., Szymanski H. A. *Americ. Chem.*, 1970, table v, p. 460—488.
4. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976, с. 782.
5. Цицишвили Г. В., Кванталиани Е. К., Чипашвили Д. С., Микелашвили З. В., Кантария М. Л. *Сообщ. АН ГССР*, 1987, т. 127, № 3, с. 554—556.
6. Цицишвили Г. В., Цицкаладзе Г. П., Чарквиани М. К. *ДАН СССР*, 1983, т. 273, с. 934—939.
7. Чарквиани М. К., Цицишвили Г. В., Цицкаладзе Г. П. В сб. *Природные цеолиты*. Тбилиси: Мецниереба, 1979, с. 259—263.

УДК 661.8.097.332

ХОАНГ КЪАНГ ВИНЬ, ХО ШИ ТХОАНГ, Г. О. ЧИВАДЗЕ

**ИЗБИРАТЕЛЬНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ЦИТРОНЕЛЛАЛЯ
В ЦИТРОНЕЛЛОЛ НА КАТАЛИЗАТОРЕ Ni—Cr₂O₃**

Цитронеллол — ценное душистое вещество, широко применяющееся в парфюмерной промышленности. Одним из наиболее перспективных методов получения цитронеллола является избирательное гидрирование цитронеллала.

Для получения цитронеллола из цитронеллала необходимо прогидрировать карбонильную группу, не затрагивая изолированную двойную связь в молекуле цитронеллала. Природа катализатора и растворителя, а также давление водорода, температура и другие факторы оказывают значительное влияние на скорость и селективность процесса.

В настоящей работе нами исследовано влияние некоторых факторов на активность и избирательность катализатора Ni—Cr₂O₃ в реакции гидрирования цитронеллала в цитронеллол.

Эксперименты проводились на специальной установке под высоким и не изменяющимся давлением водорода, описанной в [1]. Катализатор — 40% Ni—Cr₂O₃ получался путем соосаждения никеля и хрома карбонатом натрия из их нитратов. Полученные образцы сушились при 110—120° в течение 5 ч в токе воздуха, проходили термическую обработку при 375° (20 ч) в токе азота, активацию при 375° (15 ч) в токе водорода, а затем пассивацию в токе азота и воздуха при комнатной температуре (6 ч). Количество катализатора для каждого опыта составляло 0,5 г.

Цитронеллал получался из вьетнамского цитронеллового масла (Java-Typ), *Symbopogon Winterianus* и из вьетнамского эфирного масла *Eucalyptus citriodora* Hook, очищался ректификацией до хроматографически чистого.

Продукты реакции анализировались хроматографически на колонке 5 м×4 мм, заполненной 15% SE-30 на хромосорбе W-AW-DMCS 80—100 меш, температура анализа — 170°.

Скорость реакции определялась по объему водорода, расходовавшегося (к моменту поглощения 1/4 рассчитанного количества водорода) в единицу времени и на единицу массы катализатора.

Гидрировался цитронеллал с разными концентрациями в исходном растворе: 0,36; 0,72 и 1,08 моль/л растворителя (120°; 40 атм; с добавлением 5,6·10⁻⁴ моль Na₂CO₃/г катализатора; этанол 90%). Полученные результаты показали, что скорость реакции не зависит от концентрации исходного соединения в реакционной массе. Из полученных данных можно сделать вывод, что порядок реакции по предельному соединению нулевой.

Результаты исследования влияния давления водорода на реакцию показывают, что скорость процесса растет с повышением давления до 40 атм, а далее с повышением давления до 80 атм не изменяется. Давление 40 атм является оптимальным для изучаемого процесса. Увеличение скорости реакции при повышении давления объясняется увеличением растворимости водорода в реакционной массе, это приводит к увеличению количества адсорбированного и активиро-

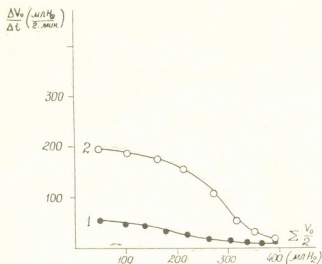


Рис. 1. Кинетические кривые реакции при разных давлениях: 1.10атм, 2.40атм, 120°, Na₂CO₃ — 5,6.10⁻⁴моль/г катализатора

ванного водорода на поверхности катализатора. Порядок реакции по водороду изменяется от первого до нулевого. Изменение порядка реакции по водороду, вероятно, связано с изменением лимитирующей стадии процесса и механизма реакции [2]. Авторы [3] связывают достижение «предельного давления» с адсорбционными свойствами непердельного соединения. Для сильно адсорбирующихся веществ «предельное давление» достигается при низких давлениях водорода, а для слабо адсорбирующихся — при высоких значениях давления водорода или вообще не достигается. Это находится в согласии с гипотезой [4], согласно которой при повышении давления водорода гидрирование может происходить вблизи поверхности, где непердельное соединение может активироваться через слои адсорбированного водорода, хотя также нельзя исключить конкурентную адсорбцию реагентов. Состав продуктов гидрирования изменяется с повышением давления водорода (табл. 1).

Результаты, представленные в таблице 1, показывают, что при увеличении давления водорода содержание цитронеллола снижается. Согласно [3], при повышении давления растет доля гомолитической адсорбции водорода, повышающего положительный заряд поверхности и адсорбционную способность слабых электрофилов. Очевидно, в соответствии с этим, понижается адсорбция и гидрирование карбонильной группы цитронеллала в цитронеллол и увеличивается гидрирование двойной связи цитронеллола с образованием 3,7-диметил-октанола-1.



Гидрирование цитронеллала в цитронеллол при различных давлениях
в растворе 0,72 моль цитронеллала/л этанола (90 %) при 120°
(с добавкой $5,6 \cdot 10^{-4}$ моль Na_2CO_3 /г катализатора)

P_{H_2} , атм	Состав катализата, масс. %		
	Цитронеллол	3,7-Диметилоктанол-1	Цитронеллаль
10	93,4	3,8	2,8
20	91,4	5,1	3,5
40	89,8	6,0	4,2
60	86,1	7,4	6,5
80	84,8	9,4	5,8

Начальная скорость реакции увеличивается при повышении температуры от 110 до 130°, а избирательность изменяется закономерно (табл. 2).

Таблица 2

Гидрирование цитронеллала в цитронеллол в интервале температур 110—130°
в растворе 0,72 моль цитронеллала/л этанол (90%) при 40 атм (с до-
бавкой $5,6 \cdot 10^{-4}$ моль Na_2CO_3 /г катализатора)

Температура, °С	Состав катализата, масс. %		
	Цитронеллол	3,7-Диметилоктанол-1	Цитронеллаль
110	85,0	10,5	4,5
120	89,8	6,0	4,2
130	85,8	7,3	6,9

Таблица 3

Гидрирование цитронеллала в цитронеллол в различных спиртах при
40 атм, 120° в растворе 0,72 моль цитронеллала/л растворителя
(90%) (с добавкой $5,6 \cdot 10^{-4}$ моль Na_2CO_3 /г катализатора)

Растворитель	Состав катализата, масс. %		
	Цитронеллол	3,7-Диметилоктанол-1	Цитронеллаль
Этанол	89,8	6,0	4,2
Пропанол	87,0	7,2	5,8
Бутанол	82,5	0,2	8,3
Пентанол	78,0	10,9	11,1
изо-пропанол	91,7	4,5	3,8
изо-бутанол	85,8	8,7	5,5
изо-пентанол	82,9	10,7	6,4

Изучено влияние природы растворителей—спиртов (табл. 3). Показано, что при использовании в качестве растворителей спиртов нормального строения содержание цитронеллола в катализате значительно снижается с удлинением углеводородной цепи молекулы спирта от 89,9% в этаноле до 78,0% в пентаноле. Аналогичная картина наблюдается для спиртов изо-строения.

В соответствующих изо-спиртах выход цитронеллола на 3-5% выше, чем в нормальных. Авторами [5] было найдено, что для спиртов насыщенного ряда увеличение углеводородной цепи приводит к снижению хемосорбции органического соединения. Это подтверждается результатами работы [6], авторы которой считают, что зависимость адсорбции от длины углеводородной цепи спирта в основном связана с изменением стерического фактора и ростом физической блокировки поверхности той частью молекулы, которая не принимает участия в адсорбционном процессе, но препятствует адсорбции других органических молекул. Возможно, блокировка поверхности катализатора спиртом большей длины цепи увеличивает гидрофобность поверхно-

Таблица 4

Гидрирование цитронеллала в цитронеллол в водно-спиртовом растворителе разных концентраций при 40 атм, 120° в растворе 0,72 моль цитронеллала/л этанола (с добавкой $5,6 \cdot 10^{-4}$ моль $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{г}$ катализатора)

Содержание спирта в растворе, %	Состав катализата, масс. %		
	Цитронеллол	3,7-Диметилгектанол I	Цитронеллаль
90	89,8	6,0	4,2
80	83,6	7,3	9,1
60	79,9	9,9	10,2

Таблица 5

Гидрирование цитронеллала в цитронеллол в присутствии различных добавок при 40 атм, 120° в растворе 0,72 моль цитронеллала/л этанола 90 %

Д о б а в к а	Количество добавки, 10^{-4} моль/г катализатора	Состав катализата, масс %		
		Цитронеллол	3,7-Диметилгектанол-I	Цитронеллаль
—	—	73,4	19,7	6,9
Na_2CO_3	5,6	89,8	6,0	4,2
K_2CO_3	5,6	86,6	8,0	5,4
	11,2	90,9	4,1	5,0
	22,4	84,7	9,2	6,1
Li_2CO_3	2,8	79,4	16,8	3,8
	5,6	78,3	17,2	4,5
	11,2	77,6	16,5	4,9
NaCl	2,8	80,8	14,2	5,0
	5,6	80,5	14,7	4,8
	11,2	80,3	15,1	4,6
NaNO_3	2,8	78,8	15,0	6,2
	5,6	79,3	14,9	5,8
	22,4	78,4	16,1	5,5
Na_2SO_4	2,8	85,0	11,1	3,9
	5,6	85,3	10,5	4,2
	11,2	83,7	11,8	4,5
Na_3PO_4	2,8	85,5	9,0	5,5
	5,6	87,9	7,0	5,1
	11,2	86,9	8,6	4,5

сти, в результате чего лучше адсорбируется углеводородная часть молекулы, что затрудняет адсорбцию и гидрирование карбонильной группы. Вероятно, все это приводит к снижению избирательности процесса по цитронеллолу.

Влияние концентрации водно-спиртового растворителя на избирательность реакции гидрирования цитронеллала представлено в таблице 4. Видно, что содержание цитронеллола в катализе с уменьшением концентрации спирта снижается. Это согласуется с данными [7], где установлено, что в 60—85% водно-спиртовых растворах реакция гидрирования цитрала останавливается на стадии образования цитронеллала. Наиболее вероятной причиной уменьшения селективности процесса может быть низкая растворимость исходного вещества — цитронеллала и продукта — цитронеллола в разбавленных растворах.

Исследование влияния различных добавок показало, что добавки оказывают сильное влияние на скорость и состав катализата (табл. 5). Данные таблицы показывают, что при использовании в качестве добавки карбонатов щелочных металлов — натрия, лития и калия содержание цитронеллола в катализате выше по сравнению со случаем без добавки, и оно увеличивается в ряду $\text{Li}_2\text{CO}_3 > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{K}_2\text{CO}_3$. Аналогичный факт отмечается при введении в систему добавки других солей натрия. Исключением является NaCl .

Повышение содержания целевого продукта в катализате в присутствии модифицирующей добавки может быть обусловлено рядом причин. Например, добавка подавляет гидрирование изолированной двойной связи в молекуле цитронеллала, изменяет адсорбционные характеристики компонентов системы, изменяет формы водорода на поверхности в результате повышения энергии связи H — катализатор.

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

Поступило 29.01.1990

Институт химии Национального центра
научных исследований Вьетнама (г. Хошимин)

სონა კახანა ვინი, სო უი ტონანგი, ზ. ჩიხაძე

ციტრონელალის შარჩავითი ჰიდრირება ციტრონელოლში $\text{Ni}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ კატალიზატორზე

რეზიუმე

ციტრონელალის ჰიდრირების პროცესში შესწავლილია სხვადასხვა ფაქტორების: რეაქციის ტემპერატურის, წყალბადის წნევის, გამხსნელის ბუნების, ტუტე ლითონთა მარილების დანამატების გავლენა რეაქციის მიმდინარეობაზე. ნაჩვენებია, რომ რეაქციის სიჩქარე იზრდება წყალბადის წნევის 40 ატმ-მდე გაზრდით, ხოლო შემდგომი მისი გაზრდა რეაქციის სიჩქარეზე გავლენას აღარ ახდენს.

რეაქციის მიმდინარეობაზე მნიშვნელოვნად მოქმედებს გამხსნელისა და მარილთა დანამატების შეტანა სარეაქციო მასაში. ჰიდრირება ყველაზე უკეთესად მიმდინარეობს კალიუმის ან ნატრიუმის კარბონატების შეტანისას და როცა გამხსნელად გამოყენებულია იზობროპანოლი. ამ პირობებში ციტრონელალის რაოდენობა კატალიზატში 92%-ს აღწევს.



Summary

The influence of different factors: reaction temperature, hydrogen pressure, nature of solvent, additives alkaline metal salts, on the proceeding of the reaction at citronenal hydration has been studied.

It's shown that the reaction rate increases with the elevation of hydrogen pressure up to 40 atm, there on its increase has no effect on the reaction rate.

Introduction of solvents and salt additives into the reaction mass has a considerable effect on the reaction process. The introduction of potassium and sodium carbonates, using isopropanol as the solvent, intensifies the hydration. In these conditions the quantity of citronellol in the catalysate is 92 %.

ЛИТЕРАТУРА — LITERATURE — REFERENCES

1. Hoang Quang Vinh, Nguyen Zuy Thiep, Ho Si Thoang, J. of Chemistry (Vietnam), 1982, 22, № 3, 1.
2. Малых В. А., Орлова Г. Н., Чеголя А. С. Каталитические реакции в жидкой фазе, Алма-Ата, Наука, 1967.
3. Сокольский Д. В. Дорфман Я. А. Координация и гидрирование на металлах, Алма-Ата, Наука, 1975.
4. Бижанов Ф. Б., Динасылова Ш. Д., Хоанг Куанг Винь, Вестник АН КазССР, 1981, № 5, 32.
5. Фрумкин А. Н., Казаринов В. Е., Тысячная Г. Я. ДАН СССР, 1971, 198, 145.
6. Сокольский Д. В., Закумбаева Г. Д., Попова Н. М., Сокольская А. М., Жубанов К. А. Катализаторы гидрогенизации. Алма-Ата, Наука, 1975.
7. Сокольский Д. В., Пак А. М., Тургонбаева С. М., Конуспаев С. Р., Гинзбург М. А. Ж. прикл. химии, 1981, 54, № 27, 1574.



УДК 541.1+622.362.5

О. М. МДИВНИШВИЛИ, Л. Я. УРИДИЯ, Л. В. МАХАРАДЗЕ,
Г. С. МЧЕДЛИШВИЛИ, Н. П. ВЯХИРЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВЕРМИКУЛИТСОДЕРЖАЩЕЙ ПОРОДЫ ИНАГЛИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ В ГИДРОПОНИКЕ

В различных регионах Советского Союза выявлены мощные месторождения вермикулитов [1], использование которых в различных областях народного хозяйства весьма ограничено ввиду их недостаточной изученности. В сельском хозяйстве вермикулиты применяются в качестве биостимуляторов и структурообразователей почв, реже в качестве мягких субстратов для выращивания различных растений гидропоническим методом [2—5]. Эффективность применения вермикулита в качестве мягкого субстрата, в отличие от инертных наполнителей, обусловлена его структурными и физико-химическими особенностями — ионообменной и влагоудерживающей способностью, вспучиваемостью и пористостью.

Целью настоящей работы являлось изучение вещественного состава, физико-химических свойств вермикулита Инаглинского месторождения (Якутская АССР) и определение возможности его применения в качестве мягкого субстрата в гидропонике. Работа проведена при участии Института агрохимических проблем и гидропоники АН Арм. ССР.

Исследования проводили на природном образце вермикулита вышеупомянутого месторождения, концентрате, полученном после его обогащения (содержание вермикулита достигает 87%), и вспученном концентрате, полученном после соответствующей термической обработки. Природный образец представлен вермикулит-хромдиопсидовой породой, в которой содержание вермикулита достигает 21%, а диопсида — 30—40%. Исследуемый образец вермикулита характеризуется следующим химическим составом: SiO_2 — 40,7%; Al_2O_3 — 10,2%; Fe_2O_3 — 5,65%; FeO — 0,32%; MgO — 21%; CaO — 2,7%; K_2O — 0,3%; Na_2O — 0,44%; H_2O — 7,4%. Незначительное содержание двухвалентного железа (0,32%), высокое содержание окиси магния (21%) и низкое содержание окиси калия (0,3%) свидетельствуют о глубоком процессе вермикулитизации породы.

В процессе вспучивания насыпная плотность вермикулита достигает минимального значения (рис. 1), однако при использовании вермикулита в гидропонике в качестве субстрата необходимо помимо вспучиваемости учитывать его химическую активность, которая оценивалась по способности вермикулита к катионному обмену. Результаты этих исследований приведены в таблице 1.

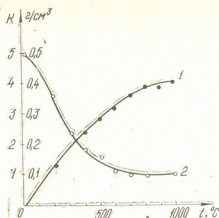


Рис. 1. Изменение K вспучиваемости и насыпной плотности вермикулитового концентрата 1. K — вспучиваемость; 2. — насыпная плотность

Таблица 1

Влияние термобработки на катионообменную емкость исходной вермикулитсодержащей породы

Температура, °C	200	300	400	500	600	700	800	900
обменная емкость, мг-экв/г	82,6	62,4	60,1	59,5	58,5	55,6	28,5	11,3
Na+K	22	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	8,3
Ca+Mg	60,6	39,9	37,6	37,0	36,0	33,1	6,0	3,0

Установлен оптимальный режим вспучивания (температура 600—650°, время 6 мин), при котором кристаллическая структура вермикулита полностью сохраняется, химическая активность остается достаточно высокой, а насыпная плотность близка к минимальным значениям. В таблице 2 представлены некоторые физико-химические харак-

Таблица 2

Физико-химическая характеристика вермикулита

Наименование образца	Межплоскостное расстояние, d_{001}	Обменная емкость, мг-экв/г	Плотность, г/см ³	Насыпная плотность, г/см ³	Пористость, %
Природный вермикулит	14,2 Å	0,82	3,01	1,41	53
Концентрат	14,2 Å	1,20	2,59	0,58	78
Вспученный концентрат	14,2 Å	0,59	2,45	0,19	95

теристики исходного, обогащенного и вспученного концентрата вермикулита.

Термографические исследования образцов показали характерный для вермикулита раздвоенный низкотемпературный эндотермический эффект в интервале температур 110—300° с максимумом при 150—170° и

260—280°, который вызван потерей межслоевой воды (рис. 2, кр. 1); обогащение природного образца вызывает увеличение интенсивности пиков (рис. 2, кр. 2), а при вспучивании концентрата изменения ин-

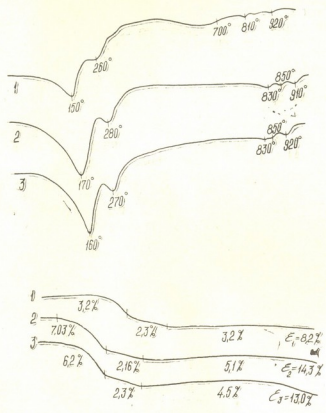


Рис. 2. Термограммы вермикулита Инаглинского месторождения: 1. природный образец; 2. концентрат; 3. вспученный концентрат.

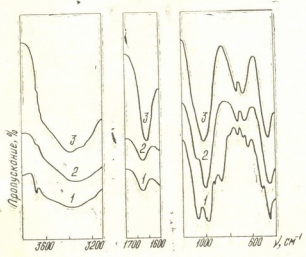


Рис. 3. ИК-спектры вермикулита Инаглинского месторождения: 1. природный образец; 2. концентрат; 3. вспученный концентрат.

тенсивности эндотермических пиков, характеризующих область межслоевой, свободной и связанной воды, не происходит (рис. 2, кр. 3). Это указывает на интересную особенность вермикулита сохранять обратимую адсорбционную способность по парам воды вплоть до температуры испучиваемости (600° — 700°), что связано с более высокой термической стабильностью вермикулита по сравнению с такими природными сорбентами, как бентонитовые глины и цеолиты.

ИК-спектры исходной вермикулитсодержащей породы Инаглинского месторождения характерны в основном для минерала диоксида, преобладающего в породе (рис. 3, кр. 1); в спектре обогащенного образца более четко проявляются полосы, характерные для минерала вермикулита (рис. 3, кр. 2).

Полосу поглощения при 3670 см^{-1} можно отнести к ОН-группам, связанным с катионами октаэдрических позиций в шестерной координации — $(\text{H—O—Al}_{\text{VI}})$, $(\text{H—O—Mg}_{\text{VI}})$; полоса при 1005 см^{-1} обусловлена колебанием (Si—O) — $(\text{Al, Mg})_{\text{VI}}$ связи, а полосы при 720 и 660 см^{-1} характерны для Si—O—Al связи. Полосы поглощения при 450 — 460 см^{-1} , возможно, вызваны деформационным колебанием Si—O связи или Si—O—Mg связи. Вспучивание концентрата изменяет только область поглощения структурных гидроксильных групп и молекулярной воды; длинноволновая часть спектра не претерпевает изменения (рис. 3, кр. 3).

Рентгенографическое исследование термически обработанных образцов вермикулита (рис. 4) показало, что вплоть до 600° структура

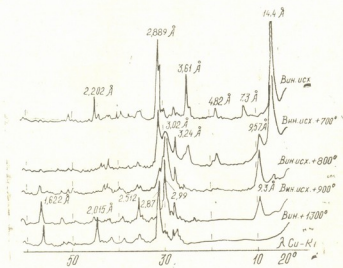


Рис. 4. Дифрактограмма вермикулита Инаглинского месторождения и продуктов его термической обработки.

вермикулита практически остается неизменной ($d_{001} = 14,2\text{ Å}$). Начиная с 700° , в структуре вермикулита наблюдаются изменения и при 800° она практически полностью трансформируется в структуру талька ($d_{001} = 9,3\text{ Å}$); при 900° эта фаза практически исчезает и преобразуется в клиноэнстатитовую фазу, которая при температуре 1000°C становится преобладающей.

Эффективность использования вермикулита в качестве субстрата в гидропонике оценивалась определением гидроскопичности, полной влагоемкости, водоудерживающей способности, капиллярной влагоем-

кости и значением pH суспензии с водой и питательным раствором. Результаты этих исследований приводятся в таблице 3. Как видно из таблицы 3, полная влагоемкость после обогащения и вспучивания вермикулита увеличивается до 310% и 376% соответственно.

Таблица 3

Водоудерживающая способность вермикулита и его влияние на pH раствора

Наименование образца	Гигроскопическая влажность %/о	Полная влагоемкость, мл	Водоудерживающая способность $I_{\text{л}}$ наполнителя		Капиллярная влагоемкость, %/о	pH	
			мл	%/о от полной влагоемкости		с водой	с питат. раствором
Природный вермикулит	1,9	210	110	52,3	32,3	7,6	7,3
Концентрат	10,0	650	410	63	53,6	8,1	7,2
Вспуч. концентрат	10,4	790	340	43	91,1	8,0	7,4

ственно. Капиллярная влагоемкость возрастает с 32,3% до 91,1%. Значение pH суспензии вермикулита с питательным раствором — в пределах 7,2—7,4.

Характер изменения pH суспензии вермикулита в кислой и щелочной среде показывает, что он обладает заметными буферными свойствами (рис. 5).

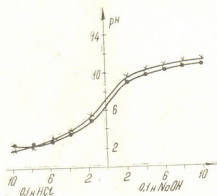


Рис. 5. Буферные свойства Инаглинского вермикулита

Установлено, что при взаимодействии с питательным раствором, содержащим азот, фосфор и калий, вермикулит, в отличие от инертных наполнителей (гравий, керамзит), поглощает до 75% азота и калия и до 20% фосфора, пролонгируя их действие и предотвращая субстрат от засоления, что исключает необходимость его периодической промывки.

Испытания опытных партий исходного, обогащенного и вспученного вермикулита в качестве субстрата в гидропонике выполнены на Эчмиадзинской научно-промышленной базе (ЭНПО) Института агрохимических проблем и гидропонии АН Арм. ССР.

Натурные испытания выполнены на растениях хны и мяты перечной, относящихся к ценным эфиромасличным культурам. В качестве питательного раствора был использован 0,2% раствор кристаллина.

Данные по урожайности зеленой массы хны и мяты перечной на исследуемых субстратах приведены в таблице 4.



Урожайность зеленой массы хны и мяты перечной

Субстрат	Урожайность зеленой массы хны		Урожайность зеленой массы мяты перечной	
	с 1т/м ²	из расчета т/га	с 1т/м ²	из расчета т/га
Природный вермикулит	0,800	8,00	2,65	26,50
Обогащенный вермикулит	0,625	6,25	4,82	48,20
Вспученный вермикулит	1,115	11,15	6,92	69,20
Почва (контроль)	—	—	1,477	14,7

Исследования показали, что в условиях гидропоники вспученный вермикулит является эффективным субстратом для выращивания мяты перечной по сравнению с природным и обогащенным вермикулитом. Зеленая масса мяты перечной в 4,7 раз превышает контрольный результат на почве.

Кавказский институт минерального сырья (КИМС)

Поступило 05.04.89

მ. მდივნისვილი, ლ. ურიდია, ლ. მახარაძე, ბ. მჭედლიშვილი,
ნ. ვიახირიძე

ინაგლინსკის საბადოს ვერმიკულიტოვანი მინის გამოყენება და გამოყენება ჰიდროპონიაში

რეზიუმე

შესწავლილია ინაგლინსკის საბადოს (იაკუტიის ასსრ) ვერმიკულიტის ნივთიერი შედგენილობა, ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები და განსაზღვრულია მისი გამოყენების შესაძლებლობა ჰიდროპონიაში, როგორც სუბსტრატი.

დადგენილია გაფუების ოპტიმალური რეჟიმი, რომლის დროსაც შენარჩუნებულია ვერმიკულიტის მაღალი ქიმიური აქტივობა (E—0,50 მგ-ექვ/გ) და კრისტალური მესერი, ხოლო ნაყარი სიმკვრივე ახლოა მინიმალურ მნიშვნელობასთან (0,19 გ/სმ³). ნაჩვენებია ჰიდროპონიაში ვერმიკულიტის გამოყენების ეფექტურობა. შესწავლილია სრული ტენტევალობა. წყალდაკავების უნარი, კაპილარული ტენტევალობა და წყალთან და მკვებავ ხსნართან სუსპენზიების pH.

დადგენილია, რომ ჰიდროპონიის პირობებში გაფუებული ვერმიკულიტი, ბუნებრივ და გამდიდრებულ ვერმიკულიტთან შედარებით, წარმოადგენს ეფექტურ სუბსტრატს ინისა და პიტნის კულტურების გამოსაყვანად. პიტნის მწვანე მასა 4,7-ჯერ აღემატება საკონტროლო მონაცემს.

G. M. MDIVNISHVILI, L. J. URIDIA, L. V. MAKHARADZE,
G. S. MCHEDLISHVILI, N. P. VYAKHIREV

INVESTIGATION AND APPLICATION OF VERMICULITE-CONTAINING ROCKS FROM THE INAGLINSKOE DEPOSIT IN HYDROPONICS

Summary

The composition and physico-chemical properties of vermiculite from the Inaglinskoe Deposit, Yakut ASSR, have been investigated to find out the possibility of its application as a soft substrate in hydroponics.

An optimal swelling regime (temperature 600—650°C, time—6 min) has been ascertained when the crystal structure of vermiculite was preserved and chemical activity ($E=0,50$ mg-eq/g) was sufficiently high, bulk density ($0,19$ g/sm³) was about minimal.

The efficiency of vermiculite as a substrate in hydroponics has been proved by determination of full moisture capacity, water-retaining capacity, capillary moisture capacity and pH of suspension with water and nutrient solution.

It has been established, that in hydroponic conditions the swollen vermiculite serves as an effective substrate for henna and peppermint, as compared with natural and concentrated vermiculite. The peppermint green mass yield was 4,7 times more than that of a control result on soil.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Нетрадиционные виды минерального сырья для сельского хозяйства. Обзор ВИЭМС, М., 1985.
 2. Бентли М. Промышленная гидропоника. М.: Колос, 1965, с. 343—347.
 3. Былов В. И., Михайлов Г. А., *Агрохимия*, 1973, № 9, с. 119—124.
 4. Бойко Л. А., Бойко А. А., Левицкий В. В. *Вермикулит в гидропонике*. М.: Наука, 1976.
 5. Переверзев В. И., *Агрохимия*, 1965, № 2, с. 115—122.
-

ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 666.174.5

Д. М. НАКАИДЗЕ, Л. Т. ХЕЛАЯ, А. Л. ШЕНГЕЛИЯ, И. В. ЦАГАРЕИШВИЛИ

ЛЕГКОПЛАВКИЕ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПРИПОЕЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Среди существующих методов герметичного соединения деталей и устройств электровакуумной аппаратуры известны методы соединения при помощи компаунд-замазки или тонкого слоя легкоплавкого стеклоприпоя, где припайвание осуществляется при сравнительно низких температурах. Однако данная технология сочленения сопровождается утратой точности размеров, а шов спая не выдерживает повторного нагрева изделия до максимально возможной температуры.

Эти недостатки можно устранить, если вместо обычных припоечных стекол использовать кристаллизующиеся припоечные материалы. По сравнению с обычными припоечными стеклами они способны спаивать детали с меньшими напряжениями в местах спая. Стеклокристаллические припоечные материалы имеют почти линейное тепловое расширение до точки размягчения, повышенную механическую прочность и твердость, дают непористый, ровный шов спая с высокой вакуум-плотностью (10^{-7} мм рт. ст.), которая сохраняется практически неограниченное время.

Известные стекла для стеклокристаллического припоечного материала [1—3] характеризуются высокими температурами спаивания, что в ряде случаев отрицательно влияет на качество спаиваемых изделий. Так, например, промышленностью серийно выпускается припой марки СЦ-90-1, характеризующийся температурным интервалом спаивания 410° и выше, который применяется, к примеру, для герметичного сочленения стеклянных и металлических частей низковольтных катодолуминесцентных дисплеев.

При изготовлении таких дисплеев на подложку наносится люминофор, после чего к ней с помощью стеклокристаллического припоя припайвают стеклянные и металлические детали устройства при температуре 410° и выше.

Такая высокотемпературная обработка промышленных люминофоров отрицательно сказывается на их физико-оптических свойствах, что влечет за собой высокий (до 50%) брак выпускаемой продукции.

Все сказанное выше указывает на необходимость решения проблемы получения легкоплавких припоечных материалов, характеризующихся также химической стойкостью, что и определило основную задачу данной работы.

Содержание ее включает синтез новых эффективных составов стекол для стеклокристаллических припоечных материалов, их исследование и методику использования.

Свойства стеклокристаллического припоечного материала, прежде всего, зависят от состава и условий варки исходного стекла, а также от степени загрязнения сырьевых материалов, степени измельчения порошкообразного стеклоприпоя и характера температурного режима ситаллизации.



Было синтезировано и изучено около 40 составов исходных стекол, при разработке которых производилась постепенная замена одних окислов другими в зависимости от их способности расширять спектр значений температур спайвания и температурного коэффициента линейного расширения и оказывать влияние на химическую стойкость стекол. Постепенная замена производилась с интервалом 0,5%, в результате чего было получено несколько новых составов стекол, которые приведены в таблице 1.

Таблица 1

Синтетические составы припоечных стекол

№№ стёкол	Содержание окислов, масс. %							
	PbO	ZnO	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	PbF ₂	CeO ₂
C-1	71,5	10,5	10,0	1,4	2,5	1,0	3,0	0,1
C-2	74,5	7,5	10,5	0,2	2,0	2,5	2,0	1,8
C-3	74,0	10,0	10,0	1,0	1,5	1,5	1,5	0,5
C-4	73,5	8,5	10,5	0,1	2,3	2,0	3,0	0,1
C-5	73,0	9,0	10,0	0,1	2,5	2,0	2,5	0,9
C-6	76,6	8,8	9,7	0,1	1,0	0,4	3,4	—
C-7	70,0	8,8	14,0	0,3	2,1	1,6	3,2	—
C-8	80,0	9,5	7,0	0,1	0,5	0,4	2,0	0,5

При синтезе стекол для стеклокристаллических припоечных материалов большое значение имеет правильный подбор катализатора кристаллизации. Главное требование к нему — способность диспергировать в стекле в виде частиц коллоидных размеров и тем самым способствовать увеличению скорости зародышеобразования.

Для данной стеклообразной системы нами был применен комбинированный катализатор кристаллизации — двуокись титана TiO₂ с малыми добавками ионов фтора — F⁻.

Для подбора оптимального количества катализатора пользовались методом дифференциально-термического анализа. Этот метод дает возможность анализировать интенсивность процесса кристаллизации в зависимости от изменения количества катализатора кристаллизации, а также способствует уточнению термического режима ситаллизации исходного стекла. Это имеет важное значение, т. к. обеспечивает минимальное время получения заданного фазового состава, что, в свою очередь, связано с масштабами производства и его экономичностью.

Использование в качестве основного катализатора двуокиси титана обусловлено тем, что она способствует ликвиции стекла на две фазы и образованию центров кристаллизации по всему объему стекла. Воздействие вспомогательного катализатора — ионов фтора — на процесс кристаллизации заключается в том, что он частично замещает кислород, но, вследствие своей одновалентности, не может служить соединительным мостиком между двумя тетраэдрами SiO₄, в результате чего увеличивается подвижность других модификаторов сетки и степень распространения расслоения. В связи с этим, роль фтора как вспомогательного катализатора кристаллизации состоит в том, что он способствует более тонкому регулированию соотношения величин каплеобразных микрофаз, возникающих при расслоении. Поэтому даже малые (0,23—0,49% по весу) добавки ионов фтора существенно меняют характер хода фазовых превращений, т. е. меняют фазовый состав стекла и, тем самым, обеспечивают возможность управления процессов кристаллизации стекла. Это, в свою очередь, позволяет регулировать температурные интервалы спайвания. Именно такое совместное действие составных частей комбинированного катализатора вышеуказанной

многокомпонентной системы позволило нам получить легкоплавкий припоечный материал.

Оксид церия — CeO_2 , введенная в состав стекла, способствует повышению его химической стойкости, которая, в ряде случаев, является одной из основных характеристик, а также улучшает варочные и выработочные свойства стекла.

Для определения химической стойкости был применен зерновой метод, основанный на нагревании навески превращенного в зерна испытуемого материала в агрессивной среде заданной концентрации и определении происшедшей потери в весе [4]. Данные по химической стойкости исходных стекол и ситаллов, а также термические характеристики стекол приведены в таблице 2.

Таблица 2

Физико-химические свойства легкоплавких стеклокристаллических материалов

№№ стёкол	Температ. размягчен., С	Температ. сплавания, С	Температ. коэф. лин. расширен. (ТКЛР), $\alpha_{20-120} \cdot 10^{-7}/\text{град}^{-1}$	Химическая стойкость					
				до кристаллизации			после кристаллизации		
				H_2O продолж. экспер. 5 ч	$\text{HClO}_4 0,01\text{N}$ продолж. экспер. 3 ч	$\text{NaOH } 0,01\text{N}$ продолж. экспер. 3 ч	H_2O продолж. экспер. 5 ч	$\text{HCl } 0,01\text{N}$ продолж. экспер. 3 ч	$\text{NaOH } 0,01\text{N}$ продолж. экспер. 3 ч
				Потеря в весе, %			Потеря в весе, %		
C-1	325—335	350—360	85—95	0,50	1,1	0,40	0,25	0,75	0,32
C-2	340	360	85—95	0,45	1,0	0,50	0,30	0,76	0,35
C-3	350	370	100—110	0,50	1,1	0,55	0,35	0,759	0,40
C-4	330	350	85—95	0,50	1,1	0,45	0,30	0,702	0,35
C-5	335	350—360	100—110	0,40	0,98	0,45	0,25	0,76	0,30
C-6	330	350	100—110	0,55	1,15	0,65	0,26	0,77	0,35
C-7	330	350	100—110	0,55	1,15	0,68	0,43	0,81	0,35
C-8	340	360	110—120	0,50	1,11	0,62	0,40	0,806	0,45

Технология получения стеклокристаллических припоечных материалов включает следующие основные стадии: приготовление шихты, варка стекла, помол и ситаллизация материала.

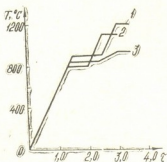


Рис. 1. Режим спекания стекол: 1. стекла 4, 6, 7; 2. стекла 1, 5; 3. стекла 3, 8

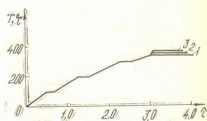


Рис. 2. Режим варки стекол; 1. стекла 2, 3, 8; 2. стекла 1, 5, 9; 3. стекла 6, 7

В качестве исходных материалов используются химические реактивы квалификации х. ч. и ч. д. а. Варка производится в лабораторных печах с силитовыми нагревателями в платиновых или кварцевых тиглях емкостью 0,5—1,0 литра. По достижении нужной температуры (1000—1200°) производится загрузка шихты в печь. Варка длится 30—

45 мин при механическом перемешивании стекломассы. Режим варки графически изображен на рис. 1.

После варки стекло отливается в виде плиток толщиной 5—7 мм на специальные металлические формы. Стекло не требует отжига после охлаждения подвергается измельчению до полного прохождения через сито № 0,088 (4900 отб/см²).

Измельченный материал представляет собой рыхлую, сыпучую пудру, которая без связывающего материала не обладает склеивающей способностью. Поэтому к мелкоизмельченному стеклу добавляется органическая жидкость — биндер-бутилацетат. Полученная смесь сметанообразной консистенции наносится в места спайки деталей. Склеенные детали сушатся на воздухе или в сушильном шкафу при температуре 120° 15—20 мин. Высушенные образцы помещают в электрическую муфельную печь и спекают при температуре спаивания, которая одновременно является нижним пределом температурного интервала ситаллизации стеклоприпоя. Режим спекания представлен на рис. 2.

Простая и надежная технология получения стеклокристаллических припоечных материалов дает возможность промышленного изготовления и широкого применения их с обеспечением значительного экономического эффекта.

Институт кибернетики
АН Грузии

Поступило 20.06.89

ჯ. ნაკაიძე, ლ. ხელაია, ა. შენგელია, ი. ცაგარეიშვილი

ადვილლობადი მინაკრისტალური მიმრჩილავი მასალები

რეზიუმე

სინთეზირებულია ახალი შედგენილობის ადვილლობადი მინაკრისტალური მიმრჩილავი მასალები, რომელთა მიმრჩილვის ტემპერატურაა 340—355°C. მიღებული მიმრჩილავი მასალები იძლევიან ქიმიურად მდგრად და მექანიკურად მტკიცე ნარჩილის ნაწიბურს, რომელიც უზრუნველყოფს მაღალ ვაკუუმს (10⁻⁷ მმ წყ. სვ.).

აღწერილია მინაკრისტალური მიმრჩილავი მასალების მიღების ტექნოლოგია, მათი თვისებების კვლევა და გამოყენების მეთოდები.

შერჩეულია მინის გამიზნული კრისტალიზაციისათვის საჭირო კომბინირებული კატალიზატორი, რაც დაბალტემპერატურული მიმრჩილვის საშუალებას იძლევა.

მიღებული მიმრჩილავი მასალები შეიძლება გამოვიყენოთ ვაკუუმ ტექნიკაში — მინის, ლითონისა და კერამიკის დეტალების ვაკუუმში სპეკაციისათვის.

D. M. NAKAIDZE, L. T. KHELAIYA, A. L. SHENGELIA, I. V. TSAGAREISHVILI

THE FUSIBLE, GLASSCRYSTAL SEALING MATERIALS

Summary

The synthesis of new compounds of fusible glasscrystal sealing materials with low sealing temperature 340—360°C and high chemical stability, providing vacuum-tight (10⁻⁷mmHg) and mechanically strong joint weld has been conducted.

The obtaining method of glasscrystal sealing materials, their investigation and utilisation are described.

The choice of compound catalyst for directive crystallization of glass providing low sealing temperature is grounded.

The obtained solders may be used in vacuum technique for vacuum tight linking of glass, ceramic and metal parts.

ՀՈՑՊԵՐՈՒԹՅՈՒՆ — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Стриад З. Стеклокристаллические материалы. М.: Стройиздат, 1986, с. 231—234.
 2. Котелевская В. А., Симкин Ю. Е. Авт. свид. № 252568, (СССР), Открытия, изобретения, 1969, № 29, с. 79.
 3. Кондакова Л. В., Михайлова Б. А. Авт. свид. № 876574, (СССР), Открытия, изобретения, 1981, № 40, с. 79.
 4. Павлушкин Н. М., Сентюрии Г. Г., Ходаковская Р. Я., Практикум по технологии стекла и ситаллов. М.: Изд. литературы по строительству, 1970, с. 207—210.
-



КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.912

Е. М. БЕНАШВИЛИ, О. С. БАИДОШВИЛИ, Г. Ш. ДЖОРБЕНАДЗЕ

РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСЕЙ ЭТИЛБЕНЗОЛА С МЕТА- И ПАРА-КСИЛОЛАМИ НА ЦЕОЛИТЕ CaNaX

Интенсивное развитие промышленности органического синтеза обуславливает значительный рост потребности на ароматические углеводороды и, в частности, алкилбензолы состава C_8 — изомерные ксилолы и этилбензол высокой степени чистоты. Наряду с методами кристаллизации и ректификации важное значение приобретают методы селективного адсорбционного разделения смесей углеводородов, имеющих близкие температуры кипения.

Ранее нами исследованы процессы разделения бинарных смесей изомерных ксилолов, мезитилена и псевдокумола, а также их смесей с изопропилбензолом на цеолитах NaX , CaNaX и HNaX [1, 2]. Хроматографически были определены составы продуктов разделения, на их основе рассчитаны факторы разделения (α) и установлена различная адсорбционная активность применяемых цеолитов. Было показано, что цеолит CaNaX является более эффективным адсорбентом для разделения смесей изомерных ксилолов [1].

В настоящей работе представлены процессы адсорбционного разделения бинарных смесей этилбензола с мета- и пара-ксилолами, содержание которых в смеси составляло 28,0 и 50,0%. Разделение проводилось на цеолите CaNaX со степенью обмена катиона натрия на кальций — 80%, в проточной атмосферной установке, в паровой фазе в условиях полного насыщения адсорбента.

Углеводородный состав исходных смесей и продуктов разделения анализировали методом газожидкостной хроматографии на хроматографе ЛХМ-8МД на колонке длиной 200 мм, диаметром 2 мм, заполненной 2,25% ДМОДА (диметилоткадecilаммоний вермикулита) и 7,4% вазелинового масла на хроматоне N—AW зернением 0,1—0,125 мм. Температура колонки — 82°, испарителя — 150°. Детектор по теплопроводности, газ-носитель — гелий.

Величина разделительного эффекта или селективность адсорбента в условиях равновесия между неадсорбированной и адсорбированной фазами характеризуется фактором разделения α [3], который рассчитывали по следующему соотношению:

$$\alpha_{A/B} = \frac{C_A / C_B \text{ в адсорбированной фракции}}{C_A / C_B \text{ в неадсорбированной фракции}}$$

где C_A и C_B — концентрации вещества А и В в масс. %.

В табл. представлены результаты разделения, полученные в оптимальных условиях при 150° и объемной скорости 0,4 ч⁻¹.

Разделение смесей этилбензола с мета- и пара-ксилолами на цеолите CaNaX

Состав исходных смесей и продуктов разделения, масс. %			Выход продуктов разделения		Фактор разделения, α
Исходная смесь	неадсорбированная фракция	адсорбированная фракция	I	II	
					Мета-ксилол — 28,0
Этилбензол — 72,0	87,2	49,5	этилбензол		
Мета-ксилол — 50,0	25,2	65,2	66,2	30,6	м-ксилол
Этилбензол — 50,0	74,8	34,8			этилбензол
Пара-ксилол — 28,0	22,8	46,8	28,7	69,2	п-ксилол
Этилбензол — 72,0	77,2	53,2			этилбензол
Пара-ксилол — 50,0	42,5	63,0	46,5	50,7	п-ксилол
Этилбензол — 50,0	57,5	37,0			этилбензол

Для сравнения были поставлены опыты по разделению эквимолекулярной смеси мета-ксилола с этилбензолом и на цеолите NaX. Было показано, что на NaX разделение происходит в значительно меньшей степени, и величина фактора разделения (α) изменяется в пределах 1,2—1,3.

Как видно из данных табл. 1, разделение смесей мета-ксилол—этилбензол протекает более эффективно, чем смесей пара-ксилола с этилбензолом. На CaNaX адсорбируются в основном мета- и в меньшей степени пара-ксилолы, а этилбензол концентрируется в неадсорбированной части. Согласно факторам разделения α , 28%-ные смеси разделяются более эффективно, чем эквимолекулярные.

Адсорбционное разделение исследуемых смесей обусловлено природой ионообменных катионов и наличием π -электронной связи в ароматических углеводородах. Адсорбционными центрами, наряду с катионами, являются также кислотные (протонные) центры цеолита. Преимущественная адсорбция мета-ксилола обусловлена, по-видимому, интенсивным взаимодействием между более полярной молекулой мета-ксилола и адсорбционными центрами, чем пара-ксилола, который является симметричной молекулой, и его дипольный момент равен нулю.

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

Поступило 15.12.88.

ბ. ბენაშვილი, ო. ბაიფოშვილი, ზ. ჯორბანაძე

შემა. და პარა-ქსილოლების ეთილბენზოლთან ნარევიან დაყოფა
CaNaX ცეოლითზე

რეზიუმე

შესწავლილია მეტა- და პარა-ქსილოლების ეთილბენზოლთან სხვადასხვა კონცენტრაციის (28,0 და 50,0%) ბინარული ნარევიან დაყოფის დაყოფა CaNaX ცეოლითის თანდასწრებით დინამიკურ პირობებში, ორთქლის ფაზაში ადსორბენტის სრულ გაჯერებამდე. დაყოფის პროდუქტების შედგენილობა შესწავლილია აირ-თხევადი ქრომატოგრაფიის მეთოდით.

დაყოფის ფაქტორების გამოანგარიშების საფუძველზე დადგენილია, რომ მეტა-ქსილოლი უპირატესად ადსორბირდება CaNaX ცეოლითზე, ხოლო ეთილბენზოლის რაოდენობა მნიშვნელოვნად იზრდება არაადსორბირებულ ფრაქციაში. ოპტიმალურ პირობებში 150° და 0,4 სთ⁻¹ მოცულობითი სიჩქარის დროს მეტა-ქსილოლის ეთილბენზოლთან ნარევების დაყოფა მიმდინარეობს უფრო მაღალი ეფექტურობით (დაყოფის ფაქტორების მნიშვნელობა აღწევს 5,56 და 6,81), ვიდრე პარა-ქსილოლის და ეთილბენზოლის ნარევების შემთხვევაში, სადაც დაყოფის ფაქტორების მნიშვნელობა შესაბამისად 2,30 და 2,98-ის ტოლია.

E. M. BENASHVILI, O. S. BIDOSHVILI, G. Sh. JORBENADZE

THE SEPARATION OF ETHYLBENZENE MIXTURE WITH META-AND PARA-XYLENES ON ZEOLITE CaNaX

Summary

The processes of adsorptional separation of binary mixtures of ethylbenzene with meta- and para-xylenes have been investigated on CaNaX zeolite, the content of which comprised 28,0 and 50% accordingly.

The separation was conducted in dynamic conditions, in steam-phase at complete saturation of adsorbent. The composition of initial mixtures and the products of separation were investigated by gas-liquid chromatography.

The values of separation factors of the named mixtures were calculated and it was established, that meta-xylene is adsorbed on CaNaX zeolite, and the quantity of ethylbenzene increases significantly in nonadsorbed fraction.

It is shown, that in optimal conditions—at 150°C and volume rate—0,4hour⁻¹ the separation of meta-xylene mixture with ethylbenzene goes on more effectively (the value of separation factor is up to 5,56 and 6,81), while in case of para-xylene with ethylbenzene, the separation process goes on less effectively and the separation factors are 2,30 and 2,98 accordingly.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Бенашвили Е. М., Чарквани Т. Н., Бандошвили О. С. Сообщения АН ГССР, 1981, т. 103, № 2, с. 329—332.
2. Бенашвили Е. М. Разделение углеводородных и гетероатомных соединений нефти. Тбилиси: Мецниереба, 1987, с. 119—134.
3. Wolf F., Pilchowski K., Mohrman K., Hause E. Chem. Technik, 1975, B. 27, N 12, s. 739—743.



УДК 547.313.661.253

ბ. ჩივაძე, რ. ზაზანიძე, ი. პორცოვიჩი, ზ. ანთონიძე

CO-ს დაქანება რაინით მოღვივებულ სხვადასხვა ფორმის
სინთეზურ ცეოლითაზე

კატალიზატორების მომზადებისას აქტიური კომპონენტის შესაყვანად გამოიყენება სხვადასხვა მეთოდი (გაყენთვა, იონიზირება და სხვა). $Fe(CO)_5$ -ის სხვადასხვა ცეოლითებზე ქემოსორბციის მეთოდი Fe -კატალიზატორების მიღების პერსპექტიული მეთოდია [1]. კერძოდ, ამ მეთოდით დაზადებული Fe -შემცველი კატალიზატორები ჰაერში ქსილოლის ორთქლის მცირე კონცენტრაციების ღრმა დაქანვისას ამჟღავნებენ მეტ აქტიურობას, ვიდრე Fe -კატალიზატორები, რომლებიც მიღებულია ჩვეულებრივი მეთოდებით (გაყენთვა, იონიზირება) [2]. ჩვენს მიერ კატალიზატორები მომზადებულ იქნა შემდეგნაირად: წინასწარ თერმო-ვაკუუმურად დამუშავებულია ცეოლითები მოვთავსეთ $Fe(CO)_5$ -ის ნაჯერ ორთქლში ოთახის ტემპერატურაზე. ზღვრული ადსორბციის შედეგ მოვასწინეთ დე-ორაცია, რის შემდეგაც ნიმუშზე დაიწყო $Fe(CO)_5$ -ის ქემოსორბირებული ნაწილი. ჰაერზე გამოწვის შედეგად ნიმუშში Fe შედის დახვეულების სახით. მეთოდის დაწვრილებით აღწერა იხილეთ [3]-ში.

მოცემული სამუშაოს მიზანი იყო CO-ს დაქანვაში ამ მეთოდით მომზადებული სხვადასხვა ტიპის Fe -შემცველი ცეოლითების (X, Y, L და მორდენიტი) კატალიზური თვისებების შესწავლა.

ცდების წინ ნიმუშებს ვაცხელებდით ჰაერზე 400° ტემპერატურაზე, შემდეგ კი ვაკუუმში (10^{-4} — 10^{-5} ტორი) 1 საათის განმავლობაში. CO-ს დაქანვა სდებოდა სტატიკურ-ციკლულიურ დანადგარში CO და O_2 -ის სტექიომეტრული ნარევის გამოყენებით 250° — 450° ტემპერატურების ინტერვალში. საწყისი წნევა ნარევისა იყო 60 ტორი. ცეოლითების კატალიზური აქტივობის შესადაარებლად გამოყენებული იყო სიდიდე $1/\tau$, სადაც τ — არის 30%-იანი გარდაქმნისათვის პერიოდი დრო.

ცხრილი 1

საწყისი და Fe -ცეოლითების კუთრი აქტიურობები CO-ს დაქანვაში
სხვადასხვა ტემპერატურებზე

ნ-მუშა	$[1/\tau \cdot m] \cdot 10^2, \text{წუთ}^{-1} \cdot \text{გ}^{-1}$		
	350°C	250°C	200°C
NaX	1,9	0,2*	—
Fe — NaX	—	41,5	8,1
NaY	2,5	0,2*	—
Fe — NaY	—	28,8	6,8
KL	1,6	0,1*	—
Fe — KL	35,7	3,6	—
NaM	—	0,04*	—
Fe — NaM	2,8	0,1*	—
FeE	6,9	0,5*	—

*) ექსტრაპოლაცია არენ-უისის დამოკიდებულების მიხედვით

1
 ცდების ზოგიერთი შედეგი მოცემულია 1 და 2 ცხრილებში, აგრეთვე ნახაზზე.

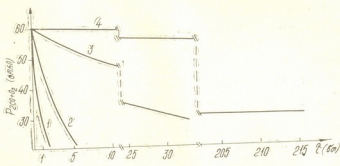
I ცხრილიდან ჩანს, რომ რკინის შეტანა X, Y და L ცეოლითებში აქტიურობის მკვეთრ ზრდას, მორდენიტის შემთხვევაში კი აქტიურობა მცირდება უმნიშვნელოდ. ეს კარგად ჩანს აგრეთვე ნახაზიდან 1, სადაც ნახევარ-გარდაქმნის პერიოდები 300° ტემპერატურაზე შესაბამისად არის 1 წუთი, 3,5

ცხრილი 2

Fe—ცეოლითების „ატომური“ კატალიზური აქტიურობები CO-ს დაჟანგვაში (T=250°)

ნიმუში	Fe—NaX	Fe—NaY	Fe—KL	Fe—NaM
[1/2-μ] წუთი ⁻¹ . Fe მოლი	436,3	320,0	120,0	25,0
Fe კონცენტრაცია, 0/0 მას.	9,3	9,4	3,0	0,4

წუთი, 30,5 წუთი და 3,5 საათი. მორდენიტი სხვა ცეოლითებთან შედარებით არის „წერილფოროვანი“ და ამიტომ Fe(CO)₅-ის მოლეკულები მის შიდაკრისტალურ სტრუქტურაში ვერ აღწევენ, რის გამოც Fe-ის შემცველობა მასში სხვა ცეოლითებთან შედარებით მცირეა (ცხრილი 2). Fe(CO)₅-ის ქემოსორბციის



ნახ. 1. CO-ს და O₂-ის სტექიომეტრული ნარევის წნევის ცვლილება დროის მიხედვით (300°) სხვადასხვა კატალიზატორებისათვის: 1. Fe — NaX, 2. Fe — NaY, 3. Fe — KL, 4. Fe — NaM

მონაცემები ეთანადება [4] ნაშრომის შედეგებს. საინტერესოა აგრეთვე Fe-შემცველი ცეოლითების სტრუქტურის გავლენა კატალიზურ თვისებებზე. ამ მიზნით 2 ცხრილში მოყვანილია „ატომური“ აქტიურობა 1 მოლ Fe-ზე.

ამ მონაცემებზე დაყრდნობით შეიძლება გაკეთდეს დასკვნა, რომ ფოთაზიტებისა და ცეოლით L-ის შემთხვევაში, მორდენიტისაგან განსხვავებით, მორეაგირე ნივთიერებების ატომები აღწევენ Fe ატომების დიდ ნაწილთან. საფიქრებელია, რომ მორდენიტის შემთხვევაში Fe-ის ჟანგულების შედარებით დიდი კრისტალები თავმოყრილია გარე ზედაპირზე. ყოველივე ეს თავისებურ გავლენას ახდენს კატალიზურ აქტიურობაზე.

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

სსრკ მეცნიერებათა აკადემიის ნ. ზელინსკის
 სახელობის ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი.

შემოსულია 27. 12. 89

ОКИСЛЕНИЕ СО НА СИНТЕТИЧЕСКИХ ЦЕОЛИТАХ РАЗНЫХ ТИПОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЖЕЛЕЗОМ

Резюме

С помощью хемосорбции $\text{Fe}(\text{CO})_5$ приготовлены Fe-содержащие катализаторы на основе синтетических цеолитов типа X, Y, L и морденита. Указанные образцы исследованы в реакции окисления СО в интервале температур $250^\circ\text{--}450^\circ$. В изучаемой реакции из Fe-содержащих цеолитов наиболее высокую «атомную» каталитическую активность показывает цеолит типа X ($436,3 \text{ мин}^{-1} \text{ Fe моль}$).

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

OXIDATION OF CO ON SYNTHETIC ZEOLITES OF DIFFERENT TYPES MODIFIED BY Fe

Summary

Fe-containing catalysts based on synthetic zeolites of the X, Y, L-type and mordenite were prepared by chemisorption of $\text{Fe}(\text{CO})_5$. The samples have been investigated in oxidation of CO in the temperature range $250\text{--}450^\circ\text{C}$. The zeolite of X-type showed the highest "atomic" catalytic activity ($436,3 \text{ min}^{-1} \text{ Fe mol}$) of all Fe-containing zeolites, in the studied reaction.

ՆՈՅՆԱԾՅՈՒՆ — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Phillips T., Dumesic T., Appl. Cat., 1984, v. 9, № 1, p. 1—30.
2. Вассерберг В. Э., Борисович И. Г., Тезисы докладов на IV Всесоюзной конф. по каталитической очистке отходящих газов, Алма-Ата, 1985, т. 2, с. 68.
3. Вассерберг В. Э., Борисович И. Г., Антонова Т. А., Овечкина Т. И., Изв. ВУЗ-ов, серия хим. и хим. техн., 1986, 10, 91.
4. Jacobs P., Studies in Surf. Sci. and Catalysis, 1986, v. 29, p. 365.

УДК 621.892 : 532.13

თ. ლოგუა

სუსპენზიური საბრანსიისო ზეთის სელიმენტაციური
სტაბილიზის შესახებ

ავტომობილებისა და ტრაქტორების სატრანსმისიო აგრეგატების ნორმა-
ლური მუშაობისათვის აუცილებელია მაღალეფექტური სატრანსმისიო ზეთის
გამოყენება. ამ მიზნით ჩვენს მიერ ადრე მოწოდებული იყო სუსპენზიური სა-
ტრანსმისიო ზეთი — „კოლხეთი“ [1] შემდეგი კომპონენტების საფუძველზე:

1. ზეთი ინდუსტრიალური — 12 „А“ — 76,5%;
2. მაღალდისპერსული ამორფული ნახშირბადი — აცეტილენის ბუნებრივი გა-
ზიდან წარმოების ნარჩენი — 5%;
3. მრავალფუნქციონალური დანამატი „АКОР“ — 1 — 17,5%;
4. დეპრესატორი „АзНИИ“ — 1%;

სუსპენზიური სატრანსმისიო ზეთის მომზადების მეთოდი მდგომარეობს
შემდეგში: მინერალურ ზეთში შეგვყავს მაღალდისპერსული ამორფული ნახ-
შირბადი წყლიანი პასტის სახით, ვურევთ და ვაცხელებთ 110—120°C ტემპე-
რატურამდე წყლის სრულ აორთქლებამდე. ერთდროულად როტაციული ტუმ-
ბოს საშუალებით ვატარებთ ჰომოგენიზაციის პროცესს. საჭირო დანამატების
შეყვანა ხდება 70—80° ტემპერატურისას 1—2 საათის განმავლობაში, რის შემ-
დეგაც არევია და ჰომოგენიზაციის პროცესს ვწყვეტთ. გაცივების შემდეგ ზე-
თი გადაგვაქვს რკინის კასრებში. ამრიგად, გაცივების პროცესში ზეთის არე-
ვას და ჰომოგენიზაციას ადგილი არა აქვს. ამ გზით მიღებული სუსპენზიური —
სატრანსმისიო ზეთის მაღალი ტრიბომექანიკური თვისებების მიუხედავად, მას
ახსიათებს შედარებით ნაკლები აგრეგატული და სელიმენტაციურა სტაბილობა
[2], რაც აართულებს ზეთის შენახვას საექსპლუატაციო პირობებში.

ეს გარემოება აიხსნება იმით, რომ ზეთის ჰომოგენიზაციის პროცესის დამ-
თავრება ცხელ მდგომარეობაში, როდესაც მასას აქვს დაბალი სიბლანტე, ხელს
უწყობს ნახშირბადის ნაწილაკების აგრეგაციას და მათ გამოლქვას. ამის გამო
შესწავლილი იქნა ზეთის სელიმენტაციური სტაბილობის გაზრდის შესაძლებ-
ლობა შერევისა და ჰომოგენიზაციის პროცესის გაგრძელებით ოთახის ტემპე-
რატურამდე სუსპენზიის სრულ გაცივებამდე. ამ შემთხვევაში იგულისხმებოდა,
რომ დაბალ ტემპერატურაზე ზეთის მაღალი სიბლანტის გამო გაიზრდებოდა
ზეთის სელიმენტაციური სტაბილობა.

აღნიშნული გარემოება შემოწმებული იქნა შემდეგნაირად: ისევე, როგორც
ადრე, რეაქტორში მოთავსებულ მინერალურ ზეთში შეგვყავს მაღალდისპერ-
სული ამორფული ნახშირბადი წყლიანი პასტის სახით. იმავე დროს ხდება არე-
ვა, ჰომოგენიზაცია და გახურება პასტით შეტანილი წყლის სრულ აორთქლე-
ბამდე. ამის შემდეგ 70—80° ტემპერატურაზე ვუმატებთ დანამატებს, პროცესს
ვგრძელებთ ამ ტემპერატურაზე 2 სთ-ის განმავლობაში და ვიწყებთ მის გა-
ცივებას სპეციალური მაცივრის საშუალებით ოთახის ტემპერატურამდე, არევი-
სა და ჰომოგენიზაციის პროცესის შეუწყვეტლად.

ჩვენს პირობებში ერთი ულუფა სუსპენზიური სატრანსმისიო ზეთის (45%) დამზადების პროცესის ხანგრძლივობა შეადგენს 5,5—6 სთ. ცხრილში მოყვანილია, სედიმენტაციურ კვლევათა შედეგები და მეორე შემთხვევისათვის. ზეთის ნიმუშები მოთავსებული იყო 100 მლ-იან მინის ცილინდრებში. დაკვირვება ხდებოდა ოთახის ტემპერატურაზე.



სუსპენზიური ზეთის სედიმენტაციური ანალიზის შედეგები

ზეთის დასახელება	სედიმენტაციურ სტაბილობაზე დაკვირვების დრო, სთ-შ (ცილინდრებში ზეთის ზედა გამჭვირვალე ფენის სისქე, მმ-ში)						
ზეთი, მომზადებული ძველ მეთოდით	$\frac{12}{0}$	$\frac{72}{0}$	$\frac{144}{0}$	$\frac{240}{1}$	$\frac{480}{3}$	$\frac{720}{3}$	$\frac{4320}{18}$
ზეთი, მომზადებული ახალი მეთოდით	$\frac{12}{0}$	$\frac{72}{0}$	$\frac{144}{0}$	$\frac{240}{0}$	$\frac{480}{0}$	$\frac{720}{0}$	$\frac{4320}{7}$

როგორც ცხრილიდან ჩანს, იქ, სადაც მექანიკური ჰომოგენიზაცია მიმდინარეობდა და მთავრდებოდა ცხელ მდგომარეობაში, სუსპენზიის ზედა გამჭვირვალე შრის სიმაღლე 30 დღისა და 6 თვის შემდეგ შესაბამისად შეადგენს 3 და 18 მმ-ს, ხოლო როდესაც მექანიკური ჰომოგენიზაცია გრძელდებოდა სუსპენზიის სრულ გაცივებამდე, ზედა გამჭვირვალე შრის სიმაღლე 30 დღისა და 6 თვის შემდეგ არის შესაბამისად 0 და 7 მმ.

ამრიგად, ნაჩვენებია, რომ ჰომოგენიზაციის პროცესის გავრძელება სუსპენზიის სრულ გაცივებამდე ზრდის სუსპენზიის სედიმენტაციურ სტაბილობას დაახლოებით 40%-ით, რასაც დიდი მნიშვნელობა აქვს ზეთის შენახვისას საექსპლუატაციო პირობებში გამოყენების დროს.

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

შემოსულია 27.09.69

Т. Э. ЛОГА

О СЕДИМЕНТАЦИОННОЙ СТАБИЛЬНОСТИ СУСПЕНЗИОННОГО ТРАНСМИССИОННОГО МАСЛА

Резюме

С целью увеличения седиментационной стабильности суспензионного трансмиссионного масла, состоящего из минерального масла 76,5%, высокодисперсного аморфного углерода — отхода производства ацетилен из природного газа — 5%, присадки АҚОР-1 17,5% и депрессатора АзНИИ — 1%, которые характеризуются относительно малой седиментационной стабильностью, проведено специальное исследование.

Показано, что при продлении процесса гомогенизации до полного охлаждения суспензионного трансмиссионного масла, седиментационная стабильность увеличивается до 40%, что имеет важное значение при хранении масла в эксплуатационных условиях.

Summary

With the purpos of increasing the sedimentation stability of suspension transmission oil, consisting of mineral oil (76,5%), highly dispersed amorphous carbon — production waste of acetylene from the natural gas (5%), the additive Akor-1 (17,5%) and the depressor AzNH (1%), special investigation has been conducted.

The prolongation of homogenization process up to complete cooling of suspension transmission oil is shown to increase the sedimentation stability up to 40%, which is of great importance for the oil storing in operation conditions.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Иосебидзе Д. С., Меликадзе Л. Д., Безбородько М. Д., Барун В. И., Абрамишвили Г. С., Сблашиков В. П., Чхендзе А. П., Ходжава Р. В., Ломидзе Л. Ч., Логуа Т. Э., Гелашвили Г. С., Гуреев А. А. Авт. свидетельство № 925991, 1982. Бюлл. И. № 17 07.05.1982. 124.
2. კოსებიძე ჯ., ლოგუა თ., შატინოვი ო., კანკაძე ლ., კუციავა ნ., ჩხეიძე ა., აბრამიშვილი გ. საქართველოს ვ. ი. ლენინის სახელობის პოლიტექნიკური ინსტიტუტის სამეცნიერო შრომები № 3 (224), პანჭანათა ნაწილებზე განგარიშება და კონსტრუირება. თბილისი, 1980, 30.

УДК 547.64

Г. А. ГАМЗИАНИ, Л. Л. ДЖИБУТИ, С. Д. БОКУЧАВА,
М. И. ГВЕРДЦИТЕЛИТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ
СУЩЕСТВОВАНИЯ ПРЕДЕЛЬНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

Компьютерное прогнозирование теоретической возможности существования органических соединений является одной из интересных и сложных проблем математической химии. Существует несколько подходов к решению этой проблемы [1, 2].

С использованием определяющего алгоритма для построения графов [3, 4] разработана математическая концепция структурного существования семейства [5] для предельных органических соединений — $C_xH_yN_zO_l$.

В таблице приведены обозначения для конкретных типов атомов углерода, азота и кислорода и их формальные валентности.

Таблица 1

Типы атомов C, N, O (α)	$-CH_3$	$-CH_2-$	$-CH-$	$-C-$	$-NH_2$	$-NH-$	$-N-$	$-OH$	$-O-$
Символическое обозначение	A	B	D	E	F	G	I	J	K
Формальная валентность Val (α)	1	2	3	4	1	2	3	1	2

С использованием этих обозначений семейство [5] в общем виде можно записать следующим образом:

$$A_a B_b D_d E_e F_f G_g I_i J_j K_k, \quad (1)$$

где:

$$a + b + d + e = x \quad (2)$$

$$3a + 2b + d + 2f + g + j = y \quad (3)$$

$$f + g + i = z \quad (4)$$

$$j + k = l \quad (5)$$

Ниже приведены основные положения математической концепции структурного существования семейства.

1. Находим множество формальных валентностей для всех типов атомов, входящих в семейство (кроме водорода):

$$V_o = \{Val(\alpha_1), Val(\alpha_2), \dots, Val(\alpha_p)\} \quad (6)$$

принимая во внимание, что:

$$p - 1 \geq Val(\alpha_1) \geq Val(\alpha_2) \geq \dots \geq Val(\alpha_p), \quad (7)$$

где p — суммарное количество атомов C, N и O.

2. Находим т. н. модифицированное множество V_0' :

$$V_0' = \{Val(\alpha_2) - 1, Val(\alpha_3) - 1, \dots, Val(\alpha_p)\}$$

3. Записываем элементы множества V_0' в порядке уменьшения их значений. Полученное множество обозначаем через V_1 .

4. Для множества V_1 находим модифицированное множество V_1' и т. д.

5. Если на каком-либо этапе действия алгоритма каждый элемент модифицированного множества становится равным нулю, такое множество является структурным семейством (т. е. данное семейство объединяет один или несколько структурных изомеров).

6. Если на каком-либо этапе действия алгоритма какой-нибудь элемент генерированного модифицированного множества принимает отрицательное значение, такое семейство является неструктурным семейством (оно реально не существует).

На примере семейств ADI_2 и $AEFI_2K$ рассмотрим принцип действия алгоритма.

$$ADI_2; Val(A)=1, Val(D)=3, Val(I)=3$$

$$V_0 = \{3, 3, 3, 1\} \rightarrow V_0' = \{2, 2, 0\}$$

$$V_1 = \{2, 2, 0\} \rightarrow V_1' = \{1, -1\}$$

Таким образом, ADI_2 — неструктурное семейство.

$AEFI_2K$

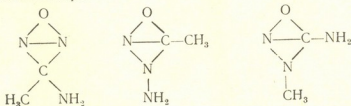
$$Val(A) = 1, Val(E) = 4, Val(F) = 1, Val(I) = 3, Val(K) = 2$$

$$V_0 = \{4, 3, 3, 2, 1, 1\} \rightarrow V_0' = \{2, 2, 1, 0, 1\}$$

$$V_1 = \{2, 2, 1, 1, 0\} \rightarrow V_1' = \{1, 0, 1, 0\}$$

$$V_2 = \{1, 1, 0, 0\} \rightarrow V_2' = \{0, 0, 0, 0\}$$

Таким образом, семейство $AEFI_2K$ — структурное и объединяет три структурных изомера:



На основании рассмотренного алгоритма разработана компьютерная программа генераций изомеров в семейства для предельных органических соединений $C_xH_yN_zO_1$.

Тбилисский государственный университет
 им. И. Джавахишвили

Поступило 28.06.89

ბ. ბაზუიანი, ლ. ჯიბუტი, ს. გოჭუჩაშვილი, მ. გვირგვინიძე

ნაჯერ ორგანულ ნაერთთა ანალიზის უსაქმლოდობის
 თეორიული შესახება

რეზიუმე

შემუშავებულია მათემატიკური ალგორითმი, რომელიც წარმოადგენს ოჯახების სტრუქტურულად არსებობის განმსაზღვრელ კრიტერიუმს. ამ ალგორითმის საფუძველზე შედგენილია ნაჯერ ორგანულ ნაერთთა სტრუქტურული იზომერების ოჯახებად გენერაციის კომპიუტერული პროგრამა.

THEORETICAL ESTIMATION OF THE POSSIBILITY OF EXISTENCE
OF SATURATED ORGANIC COMPOUNDS

Summary

Mathematical conception of structural existence of families for saturated organic compounds has been worked out on the base of determinative algorithm. On the base of this algorithm the computer programme was constituted for isomers generation into families.

საზოგადოებრივი — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Татевский В. М. Классическая теория строения молекул и квантовая механика. М.: Химия, 1973.
 2. Зефирова Н. С., Трач С. С., Чижов О. С. ИИТ, сер. орг. хим., 1979, т. 3.
 3. Nakimi S. L. J. SIAM Appl. Math., 1962, № 10, p. 496.
 4. Havel V. Casopis pest. Mat., 1955, № 80, p. 477.
 5. Гвердцители М. И., Гамзиани Г. А. Журн. структ. хим., 1987, 28, № 5, с. 151.
-



УДК 547.912:635.71

Л. Н. ГВАЗАВА

КАРОТИНОИДЫ DIGITALIS CILIATA

В листьях *Digitalis ciliata* Trautv. наперстянки реснитчатой наряду с сердечными гликозидами, стероидными сапонинами и флавоноидами в значительном количестве содержатся липохромные красящие вещества — каротиноиды, выяснение химической природы которых представляет определенный интерес.

Сумму липорастворимых пигментов выделяли из предварительно овлаженного водой сырья водно-спиртовым раствором. Водный экстракт, оставшийся после отгонки спирта, подвергали повторной экстракции четыреххлористым углеродом, органический растворитель удаляли. Остаток освобождали от хлорофила на оксиде алюминия. Элюирование проводили 40%-ным спиртом с добавкой 1% этилацетата. Фракция, содержащая весь комплекс каротиноидов, была выделена в количестве 1,2% от взятого воздушно-сухого сырья.

Разделение полученной суммы на отдельные компоненты осуществляли на колонке силикагеля марки L 40/100 (ЧСФР); подвижной фазой служила смесь хлороформ:петролейный эфир (1:10). Работу колонки контролировали на ТСХ в системе гексан:ацетон (96:4) [1, 2].

Фракции, содержащие индивидуальные соединения, подвергали очистке препаративной ТСХ на силикагеле в той же системе. Выделенные каротиноиды перекристаллизовывали из разных растворителей и высушивали.

Таким образом были выделены 5 соединений каротиноидной природы, которые охарактеризованы нами как β -каротин, криптоксантин, зеаксантин, лютеин, флавоксантин.

Соединения идентифицировали качественной реакцией по характерной окраске в серной кислоте, по температуре плавления, по удельному вращению, на основании данных спектров поглощения в ультрафиолетовой области и сравнением полученных данных с литературными сведениями [3—5]. Некоторые физико-химические свойства выделенных веществ приведены в таблице 1.

Таблица 1

Некоторые физико-химические показатели каротиноидов листьев *Digitalis ciliata*

Вещества	Т. пл., °С	[α] _D ²⁰	λ_{\max} , НМ		Выход от суммы, %
			CHCl ₃	C ₆ H ₁₄	
β -каротин	180—181	неактивен	465,3; 496	423; 450; 480	46
Криптоксантин (3-окси- β -каротин)	168—169	—	432; 462,7; 497,5	425,6; 452; 483,4	13,1
Зеаксантин (3,3'-диокси- β -каротин)	206—208	— 40° до 50 (1,0; CHCl ₃)	428; 462; 494,5	423,4; 452; 482,7	9,2
Лютеин (ксантофилл, 3,3'-диокси- α -каротин)	192—193	+ 160° (1,0; CHCl ₃)	428; 455; 487	419,3; 446; 448	20,1
Флавоксантин (5,8-эпокси-лютеин)	183—184	+ 189,2° (1,0; бензол)	431; 458,2	420,7; 448	11,1

Как видно из таблицы, основным компонентом каротиноидов листьев наперстянки реснитчатой является β -каротин, составляющий почти половину всей суммы.

Каротиноиды из листьев наперстянки реснитчатой выделены и охарактеризованы впервые.

Институт фармакохимии
им. И. Г. Кутателадзе АН Грузии

Поступило 20.04.89

ლ. 83 ა ზ ა 3 ა

კაროტინოიდები DIGITALIS CILIATA

რეზიუმე

წამწამოვანი სათითურას ფოთლებიდან — *Digitalis ciliata* Trautv. გამოყოფილია ხუთი ინდივიდუალური კაროტინოიდური ბუნების ნივთიერება.

ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების შესწავლის საფუძველზე ისინი იდენტიფიცირებულია, როგორც β -კაროტინი, კრიპტოქსანტინი (3-ოქსი- β -კაროტინი), ზეაქსანტინი (3,3'-დიოქსი- β -კაროტინი), ფლავოქსანტინი (5,8-ეპოქსი-ლუტეინი), ლუტეინი (ქსანტოფილი, 3,3'-დიოქსი- α -კაროტინი).

L. N. GWAZAWA

CAROTENOIDS FROM THE LEAVES OF *DIGITALIS CILIATA*

Summary

Five individual Carotenoids substances have been separated from the leaves of *Digitalis ciliata* Trautv.

β -Carotene, criptoxanthine (3-oxy- β -Carotene), zeaxanthine (3,3'-dioxo- β -Carotene), flavoxanthine (5,8-epoxylutein), lutein (xanthophyll-3,3'-dioxo- α -Carotene) have been identified according to its physical and chemical features.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Узакова Д. У., Колесник А. А., Жеребин Ю. Л., Саричева И. К. Химия природ. соедин., 1987, с. 145—146.
2. Кахиашвили Т. А., Колесник А. А., Жеребин Ю. Л., Голубев В. Н. Химия природ. соедин., 1986, 4, с. 508—509.
3. Пигменты пластид зеленых растений и методика их исследования. М.—Л.: Наука, 1964, 121 с.
4. Гудвин Т. В. Сравнительная биохимия каротиноидов. М.: 1954, 514 с.
5. Калинин Ф. Л., Лобов В. П., Жидков В. А. Справочник по биохимии. Киев, 1971, 1014 с.

ა

აბაშმაძე მ. № 3, 238
 აბულაძე მ. № 3, 216
 აგლაძე რ. № 1, 68
 ადოლაშვილი მ. № 4, 282
 ალაიძე თ. № 1, 32; № 2, 121; № 3, 190
 ალანია მ. № 2, 155
 ალაიძე ლ. № 2, 87
 ამბროსიძე ბ. № 2, 143
 ანდრონიკაშვილი თ. № 1, 53; № 2, 131;
 № 3, 167; № 4, 252
 ანტონი გ. № 1, 47; № 2, 125; № 4, 308
 აფხაზავე ფ. № 2, 98
 აჩელაშვილი ვ. № 1, 20
 ახოზაძე დ. № 4, 275

ბ

ბაღრიძე მ. № 2, 87
 ბაიდოშვილი ო. № 4, 306
 ბალარაშვილი გ. № 2, 146
 ბალიკოვა ტ. № 1, 36
 ბანახი ს. № 2, 131
 ბალაშვილი მ. № 1, 7
 ბახტაძე ა. № 1, 7
 ბალათურია ნ. № 2, 121
 ბენაშვილი ე. № 4, 306
 ბოკუჩავა ს. № 4, 315
 ბოკუჩავა ნ. № 3, 181
 ბორისოვიჩი ი. № 1, 47; № 4, 308
 ბროუჩევი ფ. № 1, 7; № 3, 178

გ

გამყრელიძე ნ. № 2, 136
 გამზიანი გ. № 3, 206; № 4, 315
 გაფრინდაშვილი ვ. № 2, 136
 გაზოკიძე რ. № 2, 115
 გაჩივი მ. № 1, 77;
 გვასალია ლ. № 1, 61
 გვერდწითელი მ. № 1, 27; № 2, 104;
 № 2, 159; № 3, 238; № 4, 315
 გვერდწითელი დ. № 3, 194
 გვაზავა ლ. № 4, 318
 გელაშვილი მ. № 4, 282
 გიგაური რ. № 2, 143
 გილაური ზ. № 2, 151
 გილაშვილი ი. № 2, 151
 გოგიშვილი ნ. № 3, 225
 გოგლიძე ვ. № 2, 136
 გოგობერიშვილი ქ. № 4, 275
 გრიბკოვა პ. № 1, 36

დ

დამბროვსკი რ. № 4, 252
 დედუარიანი რ. № 2, 159
 დეერისაშვილი ნ. № 4, 275
 დოლიძე ა. № 1, 32; № 2, 121; № 2, 146,
 № 3, 190; № 4, 266

ე

ეზანოძე დ. № 2, 143

ვ

ვარდოსანიძე ი. № 1, 32; № 2, 121
 ვარძელაშვილი ნ. № 1, 11
 ვასებერგი ვ. № 1, 47
 ვიახირევი ნ. № 3, 220; № 4, 298
 ვიტკევიჩი ზ. № 4, 252
 ვოლოშჩუკი ი. № 1, 15

ზ

ზედგინიძე რ. № 1, 47; № 2, 125; № 4, 308
 ზოლოტოვი რ. № 1, 15

თ

თავაძე ფ. № 2, 143
 თარაშვილი ნ. № 1, 57; № 2, 139
 თაქთაქიშვილი მ. № 2, 87

ი

ინასარიძე ი. № 1, 20
 ინჯია გ. № 2, 151
 იოსავა ი. № 1, 57; № 2, 139

კ

კაკაურიძე რ. № 1, 27
 კაზაკოვა გ. № 2, 104
 კაზაკოვა ვ. № 2, 109
 კაციტაძე მ. № 2, 109
 კაპარავა ლ. № 1, 27
 კარსანიძე ს. № 1, 57; № 2, 139
 კეკელია დ. № 1, 76; № 2, 125
 კერესელიძე რ. № 2, 152
 კიკოლაძე ე. № 3, 194
 კიკოლაძე ვ. № 2, 87
 კლდიაშვილი რ. № 3, 183
 კვანტალიანი ე. № 3, 186
 კვინიკაძე თ. № 4, 263
 კოპილოვი ვ. № 3, 199
 კოვალჩუკი ნ. № 1, 53
 კორშაკი ვ. № 1, 27; № 1, 36; № 2, 104
 კურცხალია ც. № 1, 27
 კრივეცკი ქ. № 4, 275

ლ

ლევინი ვ. № 1, 20
 ლეიშვილი ნ. № 4, 275
 ლოგუა თ. № 4, 311
 ლუბუქი ე. № 2, 152

მ

მაგდევა რ. № 4, 266
 მაისურაძე გ. № 1, 53; № 1, 76; № 2, 125
 მახურო ია № 4, 252
 მასხარაშვილი მ. № 1, 11
 მაღდონატო ს. № 1, 68
 მარგალიტაძე ი. № 2, 104
 მახარაშვილი ნ. № 2, 104
 მახარაძე ლ. № 3, 220; № 4, 298
 მგელაძე ბ. № 1, 36
 მელინოვსკა ი. № 4, 257
 მდიენიშვილი ს. № 1, 42; № 4, 298
 მეტრეველი ბ. № 1, 47
 მელაძე ს. № 1, 20

პეტრეველი გ. № 2, 125
 ნინდელი მ. № 2, 136
 სიკაძე თ. № 2, 143
 მიხაილოვა ნ. № 1, 53
 მუკბანიანი თ. № 1, 20
 მურაჩაშვილი დ. № 3, 199
 მუსერიძე მ. № 3, 216
 მუშეგინი ა. № 4, 257
 ნკველიშვილი გ. № 4, 298
 მკველიშვილი გ. № 1, 68
 მხეიძე ნ. № 2, 98

ბ

ნადირაძე ა. № 3, 210, № 4, 279
 ნადირაძე ნ. № 3, 167
 ნაკაძე ლ. № 2, 109
 ნამორაძე მ. № 3, 216
 ნაცვლიშვილი გ. № 1, 15
 ნასყიდაშვილი ც. № 3, 186
 ნენიჩი ა. № 3, 231
 ნიფანტოვი ე. № 4, 266

ო

ომიაძე ი. № 3, 210
 ოსიპიჩი ე. № 4, 263

პ

პავლოვა ს. № 1, 36
 პაპია გ. № 1, 36
 პეტრიაშვილი ლ. № 3, 235

რ

რაზმაძე დ. № 2, 152
 რატიშვილი მ. № 2, 143
 რუბინშტეინი გ. № 4, 275
 რუსანოვი ა. № 1, 27; № 2, 104
 რუფილო კ. № 4, 257
 რუხაძე გ. № 1, 61

ს

სამსონია შ. № 2, 87
 სამხარაძე ლ. № 4, 266
 საღარეიშვილი თ. № 2, 155
 სიღაშონიძე ნ. № 2, 115
 სიგუა თ. № 1, 61
 სომინსკი ს. № 3, 190
 სულაძე მ. № 1, 32; № 2, 121
 სტრილჩუკი ლ. № 2, 131

ტ

ტაბჭული ა. № 2, 87
 ტატიაშვილი ლ. № 2, 146
 ტატიშვილი ლ. № 3, 190
 ტუყვაძე ე. № 1, 71
 ტულუში დ. № 1, 27, № 2, 104

უ

ურდია ლ. № 4, 298

ფ

ფიდღერი ს. № 2, 104
 ფხეიძე თ. № 2, 157
 ფხაკაძე ნ. № 1, 36

ქ

ქარდავა მ. № 1, 53
 ქელბაქიანი ნ. № 2, 136

ქერეპაშვილი მ. № 1, 68
 ქორჭაშვილი თ. № 2, 157
 ქოჩიაშვილი ლ. № 1, 71

ლ

ლულუშაური ც. № 1, 7

შ

შარიშანოვი ი. № 3, 183
 შენგელია ა. № 4, 303
 შკოლნიკი მ. № 3, 199
 შპიგუნეი დ. № 1, 15

ჩ

ჩივაძე გ. № 1, 47; № 1, 76; № 2, 125;
 № 3, 186; № 4, 290; № 4, 308

ჩიჩუა ნ. № 1, 36
 ჩოგოვაძე თ. № 2, 109
 ჩხუბიანიშვილი ნ. № 1, 27

ც

ცაგარეიშვილი დ. № 3, 210; № 4, 279
 ცაგარეიშვილი ი. № 4, 303
 ცივაძე ა. № 3, 183
 ცინცაძე მ. № 3, 183
 ცინცაძე გ. № 3, 183
 ცისკარიშვილი მ. № 2, 139
 ციციშვილი ე. № 2, 152; № 3, 194; № 4, 275
 ციციშვილი თ. № 2, 87;
 ციციშვილი გ. № 1, 53; № 2, 125; № 2, 146;
 № 3, 190; № 4, 275
 ცომაია ნ. № 3, 199

ძ

ძაგანია მ. № 3, 167
 ძოწენიძე ზ. № 3, 216
 ძინძიბაძე თ. № 2, 143

წ

წიკლაური ც. № 3, 231
 წინწყიაძე გ. № 4, 282

ჭ

ჭავეჭავაძე ნ. № 2, 151
 ჭირაქაძე გ. № 2, 98
 ჭიპაშვილი დ. № 2, 143
 ჭირაქაძე გ. № 3, 178
 ჭყონია გ. № 2, 143

ხ

ხანაშვილი ლ. № 1, 20; № 2, 109; № 3,
 199; № 4, 264
 ხელაია ლ. № 4, 303
 ხო ში ტხოანგი № 4, 290
 ხონგ კუანგ ვინი № 4, 290
 ხოფერია თ. № 3, 231

ჯ

ჯაბაშვილი ნ. № 1, 15
 ჯანჭალია მ. № 3, 183
 ჯაოშვილი კ. № 3, 210; № 4, 279
 ჯალიაშვილი გ. № 1, 68
 ჯაფარიძე კ. № 1, 57, № 2, 139
 ჯვარელია ნ. № 1, 61
 ჯიჩეიშვილი ნ. № 2, 136
 ჯიბუტი ლ. № 3, 206; № 4, 318

28/30
Цена 90 коп.

Индекс 76203



ISSN — 0132 — 6074 Изв. АН Грузии, сер. химическая, 1990, № 4, 241—320