



საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИИ

PROCEEDINGS OF THE ACADEMY OF SCIENCES

OF GEORGIA

784-1/  
1992/2

ქიმიკი

სერია  
СЕРИЯ

ХИМИЧЕСКАЯ

1992 N3

თბილისი • თბილ  
- ТБИЛИСИ - ТОМ  
ТБИЛИСИ • ТОМ  
TBI LISI • VOL

18

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

9. ფიზიკური ერთეულების აღნიშვნა უნდა შეესაბამებოდეს საერთაშორისო ერთეულების სისტემას.

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

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

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

ავტორს უფასოდ ეძლევა წერილის 12 ამონაბეჭდი.

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე  
(Сакартвелос მეцნიერებათა академиის мацне)  
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИИ



# ქიმიის სერია СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ტომი 18, № 3  
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»

1992

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

© Известия АН Грузии  
Серия химическая, 1992

რედაქციის მისამართი:

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

Адрес редакции:

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

Корректор Б. Григалашвили

Сдано в набор 27.07.92. Подписано в печать 04.12.92

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

7,0 усл.-печ. л., 7,53 кр.-отг. 5,8 уч.-изд. л.

Тираж 1280 экз.

Заказ 865

Цена 2 р. 50 коп.

---

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

---

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

სარედაქციო კოლეგია

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

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. Цагареишвили, В. Д. Эристави.

Ответственный секретарь В. В. Шубладзе

EDITORIAL BOARD

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

Executive Secretary V. V. Shubladze

არამორბანული და ანალიზური ჰიმიკა

ციტიკოშვილი მ., შველაშვილი ა., მიქაძე ი., ჭრელაშვილი მ. გარ- დაშვალა ლითონების სხვადასხვალიგანდიანი კომპლექსნაერთები სალიცილის მეფასთან და სულფანილამიდებთან . . . . .	167
კონიაშვილი ს., ბუაძე რ., ულბერგი ზ. მეტალოპოლიმერული დანაფარები კალა-სპილენძის შენადნობის საფუძველზე . . . . .	185
რუხაძე შ., გაფრინდაშვილი ვ., ფულარია ი. ბარიუმის სულფიდური სხნარისა და ნახშირმეფა გაზის ურთიერთქმედების პროცესის კინეტიკის გა- მოკვლევა . . . . .	192
ამირხანაშვილი კ., ანდრონიკაშვილი თ., გლაზირინი ე. ქრომა- ტოგრაფიული ექსპერიმენტის ავტომატიზაცია. 1. ქრომატოგრაფიული მონაცემ- ების შეკრების სისტემა ეგმ სმ-1420-ის ბაზაზე . . . . .	197

ორგანული ჰიმიკა

დასვრბერგი ვ., სტერლიგოვი თ., ბორისოვიჩი ი., ბარკოვა ა., ჩივაძე გ., ანტონინი გ., ზედგინიძე რ. პლატინის სისტემების კვლე- ვა თ-ქსილოლის ღრმა დაჟანგვის რეაქციაში . . . . .	203
ბეჟუაშვილი მ., აბულაძე ნ. ვაშლის ანასხლავის ბუნებრივი პოლიმერები და მათი გამოყენების პერსპექტივები . . . . .	208
თაქთაქიშვილი მ., ციციქიშვილი თ., ჟღენტაი კ., გუდავაძე მ. აზო- სადებრები — ნუკლეოტიდების მარკირების ახალი ვარიანტი ოლიგონუკლეოტი- დური სინთეზისათვის . . . . .	218

ფიზიკური ჰიმიკა

ზაგრატიშვილი გ., ნახუცრიშვილი ი., კაციაშვილი მ. ამაკის ურ- თიერთქმედების გამოკვლევა გერმანიუმის ზედაპირთან მიკროაწონვის მეთოდით . . . . .	221
ზოიძე ნ. მრავალკომპონენტური სისტემების ფაზური გარდაქმნების აღწერა კატას- ტროფების თეორიის დახმარებით . . . . .	232
წიკლაური თ., გელოვანი გ., ჯაფარიძე ვ. BF <sub>3</sub> -ის ელექტროდღენა KCl—NaCl-ის — ნალბობის ფონზე . . . . .	238

მოკლე წერილები

მშვილდაძე ვ. ფლავონოიდების რაოდენობა HEDERA HELIX ფოთლებში . . . . .	239
--	-----

# СОДЕРЖАНИЕ



## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Цкитишвили М. Г., Швелашвили А. Е., Микадзе И. И., Чрелашвили М. В. Разнолигандные комплексные соединения переходных металлов с салициловой кислотой и сульфаниламидами . . . . .	176
Кониашвили С. А., Буадзе Р. О., Ульберг З. Р. Металлополимерные покрытия на основе сплава медь-олово . . . . .	178
Рухадзе В. В., Гаприндашвили В. Н., Пуларгани Ю. И. Исследование кинетики процесса взаимодействия раствора сульфида бария с углекислым газом . . . . .	187
Амирханашвили К. Д., Андроникашвили Т. Г., Глазырин Е. М. Автоматизация хроматографического эксперимента. I. Система бора хроматографических данных на базе ЭВМ СМ-1420 . . . . .	193

## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

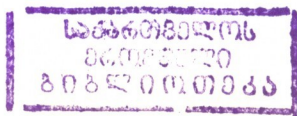
Вассерберг В. Э., Стерлигов О. Д., Борисович И. Г., Баркова А. П., Чивадзе Г. О., Антошин Г. В., Зедгинидзе Р. Ш. Исследование платиновых систем в реакции глубокого окисления о-ксилола . . . . .	199
Бежуашвили М. Г., Абуладзе Н. З. Природные полимеры обрезков яблони и перспективы их использования . . . . .	205
Тактакишвили М. О., Цицкишвили Т. К., Жгенти К. А., Гудавадзе М. И. Азокрасители — новый вариант нерадиоактивного мечення нуклеотидов для олигонуклеотидного синтеза . . . . .	218

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Багратишвили Г. Д., Нахуцришвили И. Г., Кацашвили М. Р. Исследование взаимодействия аммиака с поверхностью германия методом микровзвешивания . . . . .	227
Зондзе Н. А. Приложение теории катастроф к теории фазовых превращений в многокомпонентных системах . . . . .	232
Циклаури О. Г., Геловани Г. А., Джапаридзе В. Д. Электровосстановление $BF_3$ на фоне расплава $KCl-NaCl$ . . . . .	233

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Мшвилладзе В. Д. Содержание флавоноидов в листьях <i>HEDERA HELIX</i> . . . . .	240
---	-----



# CONTENTS



## INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

<b>Tskitishvili M. G., Shvelashvili A. E., Mikadze I. I., Chrelashvili M. V.</b> Differential ligands complex compounds of transition metals with salicylic acid and sulphanilamides . . . . .	176
<b>Koniashvili S. A., Buadze R. O., Ulberg Z. R.</b> Cooper-tin alloy base metal polymer coating . . . . .	185
<b>Rukhadze V. V., Gaprindashvili V. N., Pulariani Yu. I.</b> The investigation of kinetics of the interaction process of barium sulphide with carbon dioxide . . . . .	192
<b>Amirkhanashvili K. D., Andronikashvili T. G., Glazirin E. M.</b> Automation of chromatographic experiments. The system of chromatographic data collecting on the base of CM-1420 type computer . . .	198

## ORGANIC CHEMISTRY

<b>Vaserberg V. E., Sterligov O. D., Borisovich I. G., Barcova A. P., Chivadze G. O., Antoshin G. V., Zedgenidze R. Sh.</b> Investigation of platinum systems in the reactions of deep oxidation of O-xylene . . . . .	203
<b>Bezhuashvili M. G., Abuladze N. Z.</b> Natural polymers of apple trimming and the perspective of their use . . . . .	208
<b>Taktakishvili M. O., Tsitskishvili T. K., Jgenti K. A., Gudavadze M. I.</b> Azoic dyes — a new version of non-radioactive labelling of nucleotides for oligonucleotides synthesis . . . . .	209

## PHYSICAL CHEMISTRY

<b>Bagratishvili G. D., Nakhutsrishvili I. G., Katsiashvili M. R.</b> The investigation of the interaction of ammonia with germanium surface by microgravimetric method . . . . .	226
<b>Zoidze N.</b> Application of catastrophe theory to the theory of phase transformation in multicomponent systems . . . . .	27
<b>Tsyclauri O. G., Gelovani G. A., Japaridze V. D.</b> Electroreduction of $BF_3$ in $KCl-NaCl$ melt . . . . .	238

## SHORT COMMUNICATIONS

<b>Mshvildadze V. D.</b> Content of flavonoides in the leaves of <i>Hedera Helix</i> .	240
--	-----



## არაორგანული და ანალიზური ქიმია

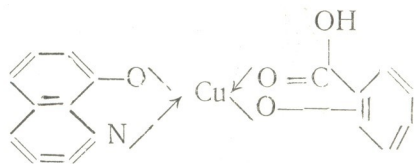
№ 541.49:546.7

მ. ცაიტიშვილი, ა. შველაშვილი, ი. მიქაძე, მ. ზრევალი

 გარდამავალი ლითონების სხვადასხვალიგანდიანი  
 კომპლექსნაერთები სალიცილის მჟავასთან და  
 სულფანილამიდებთან

სალიცილის მჟავა ( $H_2Sal$ ) წარმოადგენს ფარმაკოპეულ პრეპარატს, რომელიც გამოიყენება როგორც ანტისეპტიკური საშუალება სოკოვანი და სხვა დაავადებების სამკურნალოდ. ფიზიოლოგიურ აქტივობას იჩენენ, აგრეთვე, სალიცილის მჟავას მარილები ლითონებთან. მაგალითად, Na-ის — რევმატიზმის საწინააღმდეგოდ Mg-ის — სტენოკარდიისა და გულსისხლძარღვთა მკურნალობისათვის [1], Cu-ის — ფუნგიციდად [2, 3], ანალიზში [4], კატალიზატორად [5, 6], Ag-ის — კატალიზატორად [7].

როგორც ცნობილია, სხვადასხვალიგანდიანი ნაერთები ხშირ შემთხვევაში მეტ აქტივობას ამჟღავნებენ, ვიდრე ერთგვაროვანი ნაერთები. მაგალითად, მიღებულია სალიცილის მჟავასთან Mg, Cd, Zn, Mn სხვადასხვა შედგენილობის სხვადასხვალიგანდიანი ნაერთები პირიდინთან, 2-პირიდინ-აზო-რეზორცინთან, აცილალანინთან, დიპირიდოლთან, ტრიბუთილფოსფატთან, ხინოლინთან, რომელთაგან  $Cu(HSal)$  (ხინოლინი)· $nH_2O$  ფუნგიციდია, ხოლო  $Mg(HSal)$  (ხინოლინი)· $nH_2O$ -ს იყენებენ მედიცინაში, როგორც ტკივილგამაყუჩებელს, სიცხის დამწვევს, ანთებისა და რევმატიზმის წინააღმდეგ [2, 8], Cu-ის სალიცილატი აცილალანინთან ფორმულით



გამოიყენება ფუნგიციდად კარტოფილის ფიტოფტოროზის და ცრუ ნაცრის წინააღმდეგ [3]. ამიტომ გარდამავალი ლითონების სხვადასხვალიგანდიანი ნაერთების მიღება და შესწავლა ისეთ ლიგანდებთან, როგორიცაა სალიცილის მჟავა და სულფანილამიდები, წარმოადგენს აქტუალურ საკითხს.

წინამდებარე შრომა ეხება სალიცილის მჟავასთან და სულფანილამიდებთან (LH, SH, FH, RH) გარდამავალ ლითონთა სხვადასხვალიგანდიანი კომპლექსნაერთების მიღებასა და შესწავლას.

სალიცილის მჟავასთან და სულფანილამიდებთან სხვადასხვალიგანდიანი ნაერთების მიღების მიზნით ჩატარებულია შემდეგი რეაქციები:

1.  $M(HSal)_2 + AH$
2.  $MA_2 + H_2Sal$
3.  $MX_2 + H_2Sal + AH$

(LH — ნორსულფაზოლი, SH — სულფადიმეზინი, FH — სულფადიმეტოქსინი, RH — სულფაპირიდაზინი, AH — სულფანილამიდი ზოგადად).

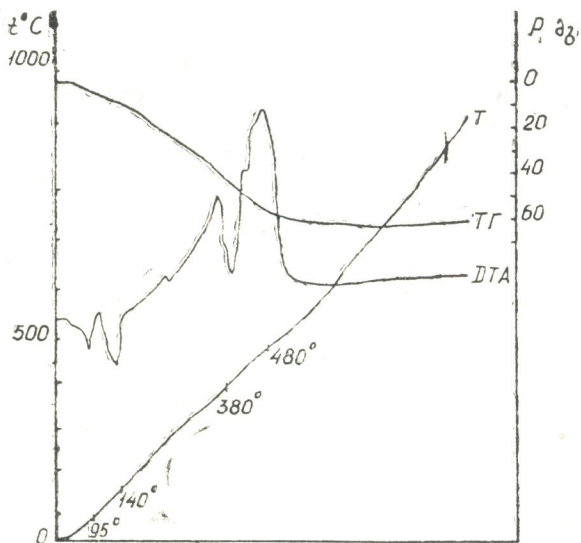
1.  $M(\text{HSal})_2 + \text{AH} \rightarrow M(\text{HSal})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $M = \text{Cu, Co, Ni, Mn, Zn, Cd}$ )  
 მყარ მდგომარეობაში დავამატეთ სულფანილაზიდი (AH) გახსნილი 20 მლ წყალში 5 მლ კონც. ამიაკის დამატებით (მოლური შეფარდება  $M(\text{HSal})_2 : \text{AH} = 1 : 1$ ).  $M(\text{HSal})_2$  თანდათან გარდაიქმნა სხვა ფერის ნაერთად. დაეყოვნეთ, გავფილტრეთ ჩავრეცხეთ წყლითა და სპირტით, გავაშრეთ ჰაერზე.

2.  $\text{MA}_2 + \text{H}_2\text{Sal} \rightarrow \text{MA}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $M = \text{Cu, Co, Ni, Mn, Zn, Cd}$ ;  $\text{A}^- = \text{S}^-, \text{F}^-, \text{L}^-, \text{R}^-$ ) გავხსენით 20—40 მლ დიმეთილფორამიდში გაცხელებით. ცალკე  $\text{H}_2\text{Sal}$  (მოლური შეფარდება 1 : 1) გავხსენით 15 მლ წყალში ~ 5 მლ კონც. ამიაკის დამატებით. ხსნარების შერევის შემდეგ სხვადასხვა დროის განმავლობაში გამოიყო ნაერთები, რომლებიც გავფილტრეთ, ჩავრეცხეთ წყლით და სპირტით, გავაშრეთ ჰაერზე.

3.  $\text{MX}_2 + \text{H}_2\text{Sal} + \text{AH} \rightarrow \text{MSO}_4$  ( $M = \text{Co, Cu, Ni, Mn, Zn, Cd}$ ) გავხსენით 15 მლ წყალში. ცალკე  $\text{H}_2\text{Sal}$  და AH (SH, FH, LH, RH)-ის ნარევი გავხსენით 20 მლ წყალში ~ 5 მლ კონც. ამიაკის დამატებით. ხსნარების შერევისთანავე გამოიყო ნალექი. დაეყოვნეთ მეორე დღემდე, გავფილტრეთ, ჩავრეცხეთ წყლით და სპირტით, გავაშრეთ ჰაერზე. მოლური შეფარდება იყო  $M : \text{H}_2\text{Sal} : \text{AH} = 1 : 1 : 1$ .

სამივე შემთხვევაში თითოეული ლითონისათვის მიიღებოდა ერთი და იგივე ფერის ნაერთი შედგენილობით  $\text{MHSalA} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Cu} — \text{მწვანე, Ni} — \text{ცისფერი, Co} — \text{იასამნისფერი, Mn} — \text{ღია ყავისფერი, Zn და Cd} — \text{თეთრი}$ ).

ჰიდრატირებულ კომპლექსებში წყლის შემცველობა შესწავლილ იქნა ნაერთის თერმოსტატში გაცხელებით მუდმივ წონამდე მიყვანივით. აღმოჩნდა, რომ



ნახ. 1.  $\text{NiHSal F} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -ის თერმოგრამა

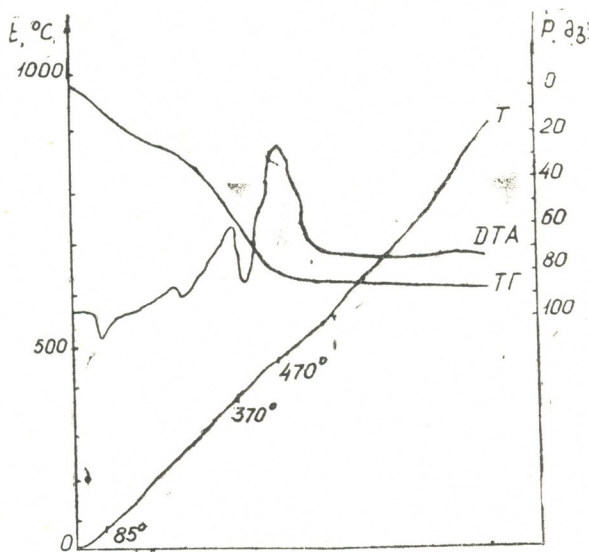
ამ ნაერთთა გაუწყობება მიმდინარეობს ორ სხვადასხვა ( $100—120^\circ$  და  $180^\circ$ ) ტემპერატურაზე, რაც, ალბათ, წყლის განსხვავებულ ბუნებაზე მიუთითებს.  $100—120^\circ$ -ზე დაკარგული წყალი შეიძლება ჩაითვალოს კრისტალიზაციურ წყლად, ხოლო უფრო მაღალ ტემპერატურაზე დაკარგული — კოორდინაციულად ბმულად. Ni, Cu, Co და Mn-ის ნაერთებში შედის ორივე ბუნების წყალი, ხოლო Zn და Cd-ის ნაერთებში — მხოლოდ ერთი ბუნებისა.

MHSalF·nH<sub>2</sub>O-ის ტიპის ნაერთები წყალში ცუდად იხსნებიან, არაელექტრო-  
ლიტებია. ხსნარების pH - 7,3 = 8,2; ხვედრითი წონა—1,660—1,965,  $\xi$  დაშლ.—  
—210—300°.

უნგრული სისტემის დერივატოგრაფზე შესწავლილია NiHSalF·4H<sub>2</sub>O და  
ZnHSalF·2H<sub>2</sub>O-ის თერმული მდგრადობა. გახურების სიჩქარეა 5 გრად/წთ, წონა  
ნაი — 62—95 მგ.

NiHSalF·4H<sub>2</sub>O-ის თერმოგრამა გვიჩვენებს, რომ თერმოლიზის პირველი  
საფეხურია დეჰიდრატაცია. წყლის მოლეკულები ნაერთს ორ სხვადასხვა ტემ-  
პერატურაზე (95° და 140°) სცილდებიან ენდოფექტების დროს. თერმოლიზის  
შემდეგი საფეხურია დაშლა — 380° და 480°-ზე შესაბამისად სცილდება ჯერ  
სულფადიმეტოქსინის, შემდეგ სალიცილის მჟავას მოლეკულები. დაშლის სა-  
ბოლო პროდუქტია ნიკელის ოქსიდი (ნახ. 1).

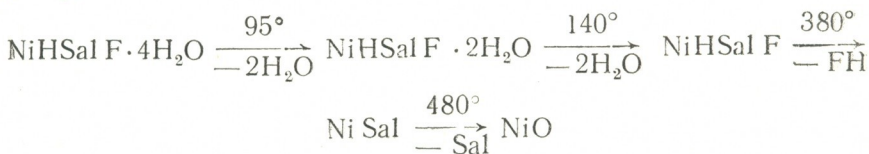
ZnHSalF·2H<sub>2</sub>O-ის თერმოგრამის მიხედვით ნაერთი ერთ ენდოფექტზე  
(85°) კარგავს წყლის ორ მოლეკულას, შემდეგ კი ეგზოფექტებზე (370° და  
470°) თანმიმდევრობით სულფადიმეტოქსინის და სალიცილის მჟავას მოლეკუ-  
ლებს. დაშლის საბოლოო პროდუქტია თუთიის ოქსიდი (ნახ. 2).



ნახ. 2. ZnHSal F·2H<sub>2</sub>O -ის თერმოგრამა

ნაერთთა დეჰიდრატაცია და ლითონთა ოქსიდებამდე დაშლა მტკიცდება  
უწყლო ნაერთებსა და დაშლის საბოლოო პროდუქტებში ლითონის ოდენობის  
განსაზღვრით.

ზემოაღნიშნული ნაერთების დაშლა შეიძლება გამოისახოს შემდეგი სავა-  
რაუდო სქემით:



MHSaIF·nH<sub>2</sub>O-ის თერმული მდგრადობა\*

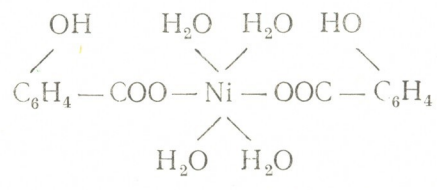
ნაერთი	დეჰიდრატაცია					დაშლა			
	t <sub>გაშ.</sub> , °C		მასის დანაკარგი, %		M, %	t <sub>გაშ.</sub> , °C		მასის დანაკარგი, %	M, %
	I	II	I	II	II	III	IV	IV	IV
NiHSaIF·4H <sub>2</sub> O	95	140	6,45	12,10	11,85	380	480	89,51	78,70
			6,24	12,48	11,66			89,83	78,64
ZnHSaIF·2H <sub>2</sub> O	85	—	6,84	—	12,60	370	470	85,79	80,12
			6,58	—	12,77			85,88	80,35

\* მრიცხველში—ნაბოენია; მნიშვნელში—გამოთვლილია

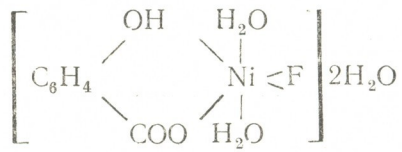
თერმული მდგრადობის შესწავლამ ნაერთებში წყლის შემცველობის შესახებ დაადასტურა ჩვენს მიერ მიღებული მონაცემების სისწორე.

აქედან გამომდინარე, Ni და Zn-ის სხვადასხვალიგანდიანი ნაერთების წარმოქმნის მექანიზმი პირობითად ასე შეიძლება წარმოვიდგინოთ:

1. როგორც ლიტერატურიდანაა ცნობილი, Ni(HSaI)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O-ში [9] წყლის ოთხივე მოლეკულა კომპლექსის შიგა სფეროშია და ასეთი აგებულება აქვს:

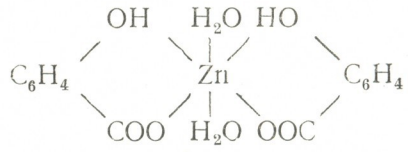


ჩვენი ნაერთის — NiHSaIF·4H<sub>2</sub>O წარმოქმნისას მიღებული მონაცემების საფუძველზე შეიძლება ვიფიქროთ, რომ FH-ის მოქმედებისას pH 8—9-ის პირობებში სალიცილის მჟავამ დაიკავა ორი საკოორდინაციო ადგილი. HSal<sup>-</sup>-ის მეორე მოლეკულა შედარებით ადვილად გამოაძევა FH-მა (ორი საკოორდინაციო ადგილი) და მივიღეთ

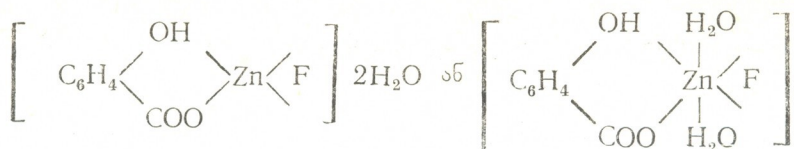


ეფიქრობთ, ანალოგიური აღნაგობა უნდა ჰქონდეთ კობალტისა და მანგანუმის დანარჩენ ნაერთებს, შესაძლებელია — სპილენძისასაც.

2. რაც შეეხება თუთიის სალიცილატს — Zn(HSaI)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, ავტორები [10] შემდეგ აღნაგობას აძლევენ:

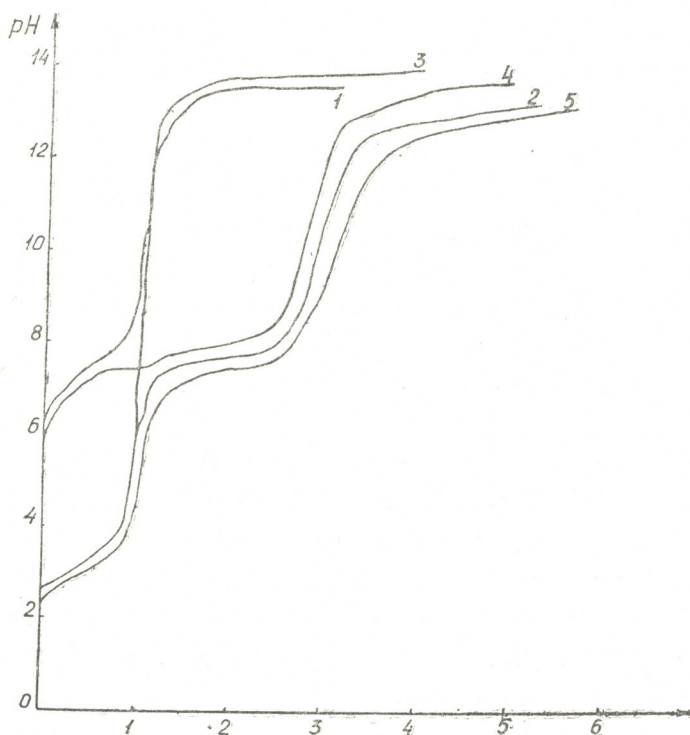


ჩვენი ნაერთის — ZnHSaIF·2H<sub>2</sub>O შემთხვევაში შეიძლება ვივარაუდოთ, რომ FH-ის კომპლექსში შესვლამ ნაერთის შიგა სფეროდან გამოაძევა HSal<sup>-</sup> და შედეგად მივიღეთ:



ანალოგიური აღნაგობა შეიძლება ჰქონდეთ თუთიისა და კადმიუმის ნაერთებსაც სხვა სულფანილამიდებთან, რაც ნაერთთა რენტგენოსტრუქტურულმა ანალიზმაც დაადასტურა.

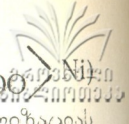
pH — მეტრული მეთოდით pH — 6,73-ზე შევისწავლეთ სალიცილის მჟავასთან და სულფანილამიდებთან (FH, SH, LH, RH) ლითონთა სხვადასხვალიგანდიანი კომპლექსების შედგენილობა. სატიტრაცი ხსნარის მოცულობა იყო 25 მლ; ტიტრანტი — 0,07807N KOH; ლითონთა მარილებისა და ლიგანდების კონცენტრაცია —  $5 \cdot 10^{-3}$  მოლ/ლ.



ნახ. 3. გატიტრის მრუდები შემდეგი სისტემებისათვის: 1— $\text{H}_2\text{Sal}$ ; 2— $\text{Ni} + \text{H}_2\text{Sal}$ ; 3 —  $\text{FH}$ ; 4 —  $\text{Ni} + \text{FH}$ ; 5 —  $\text{Ni} + \text{H}_2\text{Sal} + \text{FH}$ ;  $C_{\text{Ni}} = C_{\text{Lig}} = 5 \cdot 10^{-3}$  მოლ/ლ (Lig— $\text{FH}$ ;  $\text{H}_2\text{Sal}$ )

ნახ. 3-ზე მოცემულია საკვლევი სისტემის  $\text{Ni}-\text{H}_2\text{Sal}-\text{FH}$  გატიტრის მრუდები. სალიცილის მჟავას ტიტრის მრუდზე (მრუდი 1) დაფიქსირებულია ნახტომი 1,6 მლ ტუტის (1 ეკვ) დანახარჯის დროს, იგი შეესაბამება კარბოქსილის ჯგუფის პროტონის ნეიტრალიზაციას.

სალიცილის მჟავაზე ნიკელის იონების ექვიმოლარული რაოდენობით დამატებისა და ამ სისტემის ტიტრისას (მრუდი 2) pH 6-მდე კარბოქსილის ჯგუფის წყალბადი იტიტრება (1 და 2 მრუდები ამ მონაკვეთში ერთმანეთს ემთხვევა).  $\text{pH} \geq 6$ -ის დროს  $\text{Ni}-\text{H}_2\text{Sal}$  სისტემის გატიტრაზე იხარჯება ტუტის



დამატებითი რაოდენობა, რომელიც ნიკელის მონოსალიცილატის ( $C_6H_4$   $\left\langle \begin{matrix} O \\ COO \end{matrix} \right\rangle Ni$ ) წარმოქმნისას ფენოლის ჯგუფის პროტონის ნეიტრალიზაციას სჭირდება.  $Ni-H_2Sal$ -ის სისტემაზე ~2,5 ექვ. ტუტის დამატებას ( $pH=8-8,5$ ) თან სდევს ლითონის ჰიდროქსიდის წარმოქმნა (რომელიც არ არის ბმული კომპლექსში), ნიკელის მონოსალიცილატის გადასვლა ჰიდროქსიდში ან ნიკელის დისალიცილატის წარმოქმნა (შესაძლოა — სამივე ერთად).

უნდა ვივარაუდოთ, რომ  $pH < 6$ -ის დროს ჭარბობს ნიკელის მონოსალიცილატის, ხოლო  $pH > 6$ -ის დროს — დისალიცილატის წარმოქმნა.

ამრიგად, ნიკელის მონოსალიცილატის ერთი მოლს წარმოქმნისას თავისუფლდება წყალბადის ~2 გ-იონი.

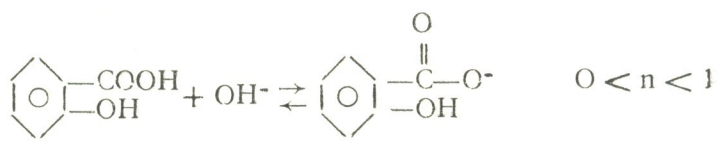
სულფადიმეტოქსინის ტიტვრის მრუდზე (მრუდი 3), რომელიც იწყება  $pH$  6,2-დან,  $NH$  ჯგუფის პროტონის ტიტვრა  $pH \sim 8,5$ -ის დროს (იხარჯება ტუტის ~1 ექვ.) ნახტომით ხდება.

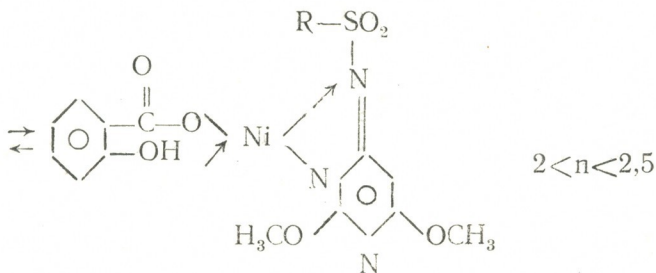
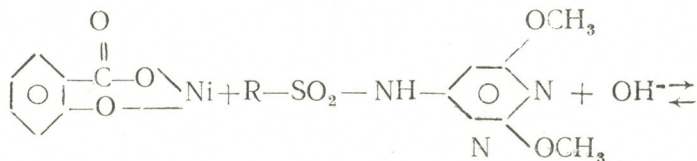
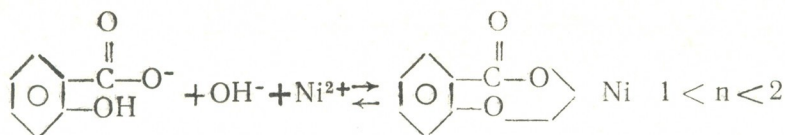
თუ  $FH$ -ის ხსნარს დავამატებთ ნიკელის იონის ექვიმოლარულ რაოდენობას,  $pH$  დაბლა — 5,8-მდე დაიწევს (მრუდი 4). ეს კომპლექსწარმოქმნის ხარჯზე სულფადიმეტოქსინის  $NH$  ჯგუფის პროტონის განთავისუფლების მანიშნებელია.

$pH$  8—8,5-ის დროს და ~2 ექვ. და მეტი ტუტის დამატებისას სისტემაში ჩნდება ნალექი. ვფიქრობთ, იშლება სულფადიმეტოქსინთან ნიკელის მონოკომპლექსი და ნიკელის დისულფადიმეტოქსინატი ან ნიკელის ჰიდროქსიდი (ან ორივე ერთად) წარმოიქმნება.

ამრიგად, ნიკელის მონოსულფადიმეტოქსინატის წარმოქმნისას თავისუფლდება წყალბადის ~1 გ-იონი.

ნიკელი-სალიცილის მყავა-სულფადიმეტოქსინის სისტემის (თანაფარდობა 1:1:1) გატიტვრის მრუდის (მრუდი 5) განხილვისას ჩანს, რომ იგი მრუდ 2-ის ( $Ni+H_2Sal$ ) პარალელურია. ეს გვიჩვენებს, რომ ნიკელი პირველად სალიცილის მყავას უკავშირდება (ჯერ —  $COOH$  ჯგუფით ( $pH \sim 6,5$ ), შემდეგ 6,5—7,5-ის შუალედში  $bma-OH$  ჯგუფთან წარმოიქმნება) იხარჯება რა ტუტის 2 ექვივალენტი. მეორე ნახტომი იწყება ტუტის ~2,5 ექვ.-დან  $pH$  8-ის დროს, რაც შეესაბამება  $FH$ -ის ნიკელთან მიერთებას  $NH$  ჯგუფის წყალბადის ხარჯზე. მაგრამ, რადგანაც სულფადიმეტოქსინი ტუტე არეში განიცდის ტაუტომერიას ( $NH$  ჯგუფიდან წყალბადი გადაინაცვლებს ჰეტეროციკლის აზოტთან), ამიტომ  $FH$ -ის ნიკელთან ბმა განხორციელდება ჰეტეროციკლის აზოტის ატომის საშუალებით. იმის გამო, რომ მრუდი 5  $pH$  7,5-დან დაწყებული 2 და 4 მრუდების პარალელურია (რაც ტუტის ~2 ექვ.-დან იწყება), შეიძლება ითქვას, რომ აქ სალიცილის მყავა  $Sal^{2-}$ -დან  $HSal^-$ -ში გადადის ( $FH$ -ის წყალბადის ხარჯზე) და ამიტომ სალიცილის მყავა-სულფადიმეტოქსინთან ნიკელის ერთი მოლი ხსვადასხვალიგანდიანი კომპლექსის წარმოქმნისას თავისუფლდება წყალბადის არა 3, არამედ 2 გ-იონი, რაც საშუალებას გვაძლევს მისი წარმოქმნა წარმოვიდგინოთ შემდეგი სქემის სახით:





სადაც R არის  $\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4$ ; n — ტუტის ექვივალენტის რაოდენობა.

ანალოგიური მრუდები წარმოიქმნება  $\text{M} + \text{AH}$ ;  $\text{M} + \text{H}_2\text{Sal}$  და  $\text{M} + \text{H}_2\text{Sal} + \text{AH}$  ( $\text{M} — \text{Ni, Co, Cu, Zn, Mn, Cd}$ ;  $\text{AH} — \text{SH, FH, LH, RH}$ ) სისტემების გატიტვის დროსაც. დადგენილია, რომ  $\text{M} + \text{AH}$  და  $\text{M} + \text{H}_2\text{Sal}$  სისტემების  $\text{KOH}$ -ით გატიტვისას pH უფრო დაბალია, ვიდრე  $\text{AH}$  და  $\text{H}_2\text{Sal}$ -ის  $\text{KOH}$ -ით გატიტვის pH, ამიტომ ვფარაუდობთ, რომ ლითონები ამ ლიგანდებთან წარმოქმნიან კომპლექს-ნაერთებს.

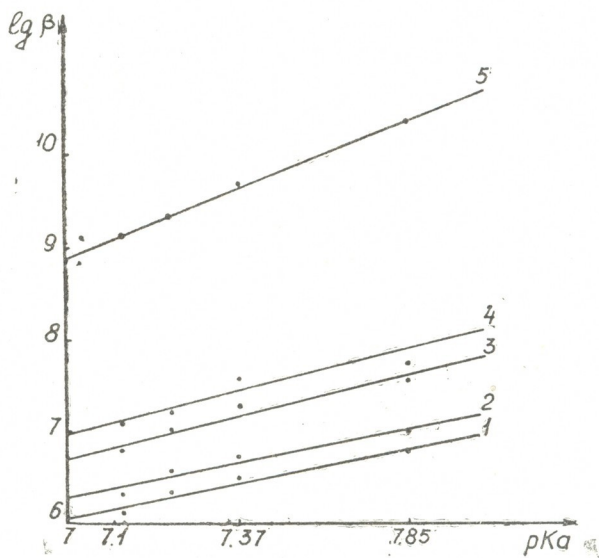
$\text{M} + \text{H}_2\text{Sal} + \text{AH}$  სისტემის pH კიდევ უფრო დაბალია, ვიდრე  $\text{M} + \text{AH}$  და  $\text{M} + \text{H}_2\text{Sal}$  სისტემებისა, რაც ასევე მიუთითებს სამმაგი სისტემის ყველა კომპონენტის ურთიერთქმედებაზე — სხვადასხვალიგანდიანი კომპლექსის წარმოქმნაზე.

რადგან სალიცილის მყავა ლითონებთან ერთგვაროვან ნაერთებს ~ pH 6—7-ის დროს წარმოქმნის, ხოლო  $\text{AH}$  კი — pH 8-ზე, ამიტომ სხვადასხვალიგანდიანი ნაერთის წარმოქმნისას ლითონს პირველად სალიცილის მყავა უერთდება, ხოლო შემდეგ — სულფანილამიდი (ნახ. 3), რასაც ამ ნაერთების თერმოდინამიკური ადასტურებს: გახურებისას ჯერ სცილდება სულფანილამიდი, შემდეგ კი — სალიცილის მყავა, რადგან ლითონთან მიერთებული სალიცილის მყავას პირველი მოლეკულა ძალიან მდგრად ნაერთს წარმოქმნის. ამაზე კი ის მიუთითებს, რომ დისალიცილატების თერმოდინამიკის [9, 11] დროს  $\text{H}_2\text{Sal}$ -ის ერთი მოლეკულა ენდოთერმულ ( $250\text{—}300^\circ$ ) ეფექტზე სცილდება, ხოლო მეორე — ეგზოთერმულზე ( $400\text{—}500^\circ$ ). ჩვენს მიერ სინთეზირებულ ნაერთებშიც სალიცილის მყავას მოლეკულა ~  $400\text{—}500^\circ$ -ზე და ეგზოთერმულ ეფექტზე სცილდება. ეს გაპირობებული უნდა იყოს მონოსალიცილატის ( $\text{MSal}$ ) წარმოქმნით, სადაც  $\text{H}_2\text{Sal}$  ორმაგადაა დეპროტონირებული  $\text{M} \left\langle \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{OOC} \end{array} \right\rangle \text{C}_6\text{H}_4$  რაც ნაერთს მეტ სიმტკიცეს აძლევს.

$\text{M}(\text{HSal})_2 + \text{AH} = \text{MHSalA} + \text{H}_2\text{Sal}$  (1) რეაქციის საფუძველზე სხვადასხვალიგანდიანი ნაერთის წარმოქმნის პროცესის შესწავლის მიზნით გამოვიყვანეთ პოტენციომეტრული გატიტვის მეთოდი. ხსნარები, რომლებიც შეიცავდნენ  $\text{MX}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -ის  $3 \cdot 10^{-3}$  მოლ/ლ-ს, სალიცილის მყავას  $6 \cdot 10^{-3}$

მოლ/ლ-ს და სულფანილამიდის ცვალებად რაოდენობას, გავტრიტრებ:  $0,1N$  KOH-ით და მინის ელექტროდზე  $25^{\circ}$ -ის დროს განვსაზღვრეთ pH. მეთოდი და მდგრადობის მუდმივას გამოსათვლელი ფორმულები მოცემულაა შრომაში [12]. ჩვენს მიერ განსაზღვრულია  $H_2Sal$ -ის დისოციაციის მუდმივათა მნიშვნელობები შემთხვევა ლიტერატურულ მონაცემებს:  $K_1=1,07 \cdot 10^{-3}$  (COOH) და  $K_2=3,6 \cdot 10^{-14}$  (OH) [13]. აგრეთვე პოტენციომეტრული მეთოდით განვსაზღვრეთ სულფანილამიდებთან [14] და სალიცილის მჟავასთან [15] Co, Ni, Cu, Zn და Cd-ის ერთგვაროვანი ნაერთების  $(M(HSal)_2$  და  $MA_2$ ) მდგრადობის მუდმივები ( $Ig\beta$ ). სალიცილის მჟავასთან გარდამავალ ლითონთა  $Ig\beta$  შეესაბამება ლიტერატურულ მონაცემებს (7,85 (Cu); 4,71 (Co); 4,79 (Ni); 4,6 (Zn); 4,2(Cd) [16]).

(1) რეაქციის წონასწორობისა და  $M(HSal)_2$ -ის წარმოქმნის მუდმივების განსაზღვრის საფუძველზე გამოვითვალეთ  $MHSalA$ -ს წარმოქმნის მუდმივა, რომელთა მნიშვნელობები მოტანილია მე-2 ცხრილში, საიდანაც ჩანს, რომ შერეული სხვადასხვალიგანდიანი კომპლექსების მდგრადობის მუდმივათა ( $Ig\beta$ ) და დისპროპორტიულობის ( $\log K$ ) მნიშვნელობები იზრდება სულფანილამიდების დისოციაციის მუდმივათა მნიშვნელობების გაზრდასთან ერთად. მნიშვნელოვანია ისიც, რომ სხვადასხვალიგანდიანი ნაერთებისათვის სხვადასხვა სულფანილამიდების შემთხვევაში  $Ig\beta/pK$ -ს და  $\log K_a/pK_a$ -ს ერთნაირი მნიშვნელობები აქვთ [17].



ნახ. 4.  $MHSal F \cdot nH_2O$ -თვის  $Ig\beta$ -ს დამოკიდებულება  $pK_a$ -გან 1—Zn; 2—Cd; 3—Ni; 4—Co; 5—Cu

$Ig\beta$  და  $pK_a$ -ს შორის დამოკიდებულება სწორხაზოვანია (ნახ. 4). რადგან  $\log K_a$ -ს მნიშვნელობა ნულზე მეტია, ამიტომ ხსნარში ამ ნაერთთა მდგრადობა  $M(HSal)_2$  და  $MA_2$ -თან შედარებით მაღალია. ამავე მიზეზით და იმის გამოც, რომ სხვადასხვალიგანდიანი კომპლექსების მუდმივათა მნიშვნელობები ახლოსაა  $AH$  და  $H_2Sal$ -თან ლითონთა ერთგვაროვანი კომპლექსების წარმოქ-



მის მუდმივობა საშუალო გეომეტრიულთან (განსხვავება 0,21—0,97-ის ფარგლებშია), შეიძლება დავუშვათ კოორდინაციულ სფეროში სალიცილის მკვასა და სულფანილამიდების თანაარსებობის შესაძლებლობა.

სხვადასხვალიგანდიანი კომპლექსების თერმოდინამიკური ფუნქციების გამოსანგარიშებლად განვსაზღვრეთ წარმოქმნის მუდმივები სხვადასხვა ტემპერატურაზე (25—55°-ის ფარგლებში).  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  და  $\Delta S$ -ის მნიშვნელობები მიღებულია შრომაში [18] მოცემული ფორმულების დახმარებით.

ცხრილი 2

MHSaIA-ს წონასწორობის მუდმივობა და დისპროპორციულობის მნიშვნელობები

M		Cu	Co	Ni	Cd	Zn
logK <sub>d</sub>	LH	0,50	0,37	0,30	0,26	0,21
	FH	0,64	0,61	0,38	0,37	0,32
	SH	0,89	0,84	0,64	0,40	0,35
	RH	0,97	0,92	0,60	0,58	0,46
lgβ	LH	9,135	7,025	6,790	6,295	6,150
	FH	9,360	7,170	7,020	6,540	6,360
	SH	9,655	7,520	7,385	6,735	6,510
	RH	10,330	7,720	7,545	6,970	6,780
logK <sub>a</sub> /pK <sub>a</sub>	LH	0,07022	0,05197	0,04213	0,03652	0,02949
	FH	0,08852	0,08437	0,05256	0,05118	0,04426
	SH	0,12076	0,11398	0,08684	0,05427	0,04749
	RH	0,12357	0,11720	0,07643	0,07389	0,05850
lgβ/pK <sub>a</sub>	LH	1,283	0,987	0,954	0,884	0,864
	FH	1,295	0,992	0,971	0,905	0,880
	SH	1,310	1,020	1,002	0,914	0,883
	RH	1,316	0,983	0,961	0,888	0,864

შედეგები მოტანილია მე-3 ცხრილში.

ცხრილი 3

MHSaIA-ს  $\Delta G$  (კჯ/მოლი),  $\Delta H$  (კჯ/მოლი) და  $\Delta S$  (ჯ/მოლი. გრად)-ის მნიშვნელობები 25°-ზე

M	— $\Delta G$				— $\Delta H$				$\Delta S$			
	LH	FH	SH	RH	LH	FH	SH	RH	LH	FH	SH	RH
Cu	52,11	53,39	55,07	58,92	7,16	7,25	7,34	7,45	150,84	154,82	159,83	172,72
Co	40,07	40,90	42,90	44,04	6,55	6,70	6,85	7,01	112,48	114,76	120,97	124,30
Ni	38,73	40,04	42,13	43,04	5,93	6,07	6,20	6,52	110,07	113,99	120,50	122,55
Cd	35,91	37,31	38,42	39,76	5,67	5,78	6,00	6,18	101,48	105,81	108,79	112,68
Zn	35,08	36,28	37,13	38,67	5,34	5,49	5,60	5,74	99,80	103,32	105,81	110,50

Z

ეგზოთერმულ პროცესებში სხვადასხვალიგანდიანი ნაერთების მდგრადობის ზრდას ენტალპიის უარყოფითი და ენტროპიის დადებითი ცვლილებები უწყობს ხელს.

$\Delta H$ -ის მნიშვნელობები ლითონთა სულფანილამიდატებისათვის ნაკლებია, ვიდრე შერეული ნაერთებისათვის რაც სხვადასხვალიგანდიანი კომპლექსების წარმოქმნით შეგვიძლია ავხსნათ.  $\Delta H$  და  $\Delta S$ -ის ცვლილებებს შორის გან-



სხვაგვება სულფანიამიდების ჰეტეროციკლების აგებულების ეფექტის შეიძლება ჩაითვალოს.

ზემოთქმულიდან გამომდინარე  $H_2Sal$  და  $AH$ -თან გარდამავალ ლიონთა სხვადასხვალიგანდიანი კომპლექსები წარმოადგენენ შიგაკომპლექსნაერთებს, სადაც სალიცილის მჟავა და სულფანილამიდი დებროტონირებული ბიდენტატური ლიგანდებია. ნაერთთა ოქტაედრული აღნაგობა წყლის ორა მოლეკულითა განპირობებული, ხოლო  $Zn$  და  $Cd$ -ის შემთხვევაში გამორიცხული არ არის ტეტრაედრული აღნაგობაც:  $[MHSal A \cdot 2H_2O] \cdot nH_2O$  და  $[MHSal A] \cdot nH_2O$  ( $M—Zn, Cd$ ).

საქ. მეცნ. აკად. პ. მელიქიშვილის სახ. ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

შემოსულება 18.03.1991

М. Г. ЦКИТИШВИЛИ, А. Е. ШВЕЛАШВИЛИ, И. И. МИКАДЗЕ,  
М. В. ЧРЕЛАШВИЛИ

**РАЗНОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ И СУЛЬФАНИЛАМИДАМИ**

Резюме

Синтезированы разнолигандные комплексные соединения переходных металлов с салициловой кислотой и сульфаниламидами с общей формулой  $MHSalA \cdot nH_2O$ , где  $M—Cu, Ni, Co, Zn, Cd, Mn$ ;  $HSal$  и  $A$  — депротонированные молекулы салициловой кислоты и сульфаниламида (сульфадимезина, норсульфазола, сульфадиметоксина и сульфапиридазина) соответственно;  $n=0,5 \div 5$ . Изучены их некоторые физико-химические свойства. Проведено термографическое, рН-метрическое и потенциометрическое исследования.

рН-метрическим методом изучен состав соединений переходных металлов с  $H_2Sal$  и  $AH$ . Установлено образование соединений с молярным соотношением 1:1:1 в водных растворах и даны возможные схемы образования этих соединений.

Потенциометрическим методом изучено комплексообразование в растворах для системы  $M—H_2Sal—AH$  при разных температурах. Вычислены константы устойчивости и термодинамические функции образующихся соединений.

Изучением термической устойчивости установлен двухступенчатый термолит изучаемых разнолигандных соединений.

М. Г. ТСКИТИШВИЛИ, А. Е. ШВЕЛАШВИЛИ, И. И. МИКАДЗЕ,  
М. В. ЧРЕЛАШВИЛИ

**DIFFERENTIAL LIGANDS COMPLEX COMPOUNDS OF TRANSITIV METALS WITH SALICYLIC ACID AND SULPHANILAMIDES**

Summary

The method of synthesis of new complex compounds of  $MHSalA \cdot nH_2O$  type have been worked out, where  $M—Cu, Ni, Co, Zn, Cd, Mn$ ;  $HSal$  and  $A$ -deprotonated molecules of salicylic acid and sulphanilamide (sulphadimezin, norsulphazol, sulphadimetoxy and sulphapiradazin) accordingly,

$n=0,5 \div 5$ . The composition structure and individuality of these compounds were established by elementary analysis and by determination of physico-chemical properties.

The formation of compounds with molar ratio  $M : H_2Sal : AH = 1 : 1 : 1$  in the water solutions has been established by pH-metric method and possible 8 schemes of their formation are given.

Complexoformation in solutions at different temperatures for  $M-H_2Sal-AH$  system was studied by potentiometric method.

Stability constants and thermodynamic functions of the formed compounds were calculated.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Artesan GmbH Fabrik chem. präparate, РЖХ, 1986, 80266П.
2. Нандзе Кацури, РЖХ, 1988, 20, 397 П.
3. Görska - Raszoroko Iedwiga Maria, РЖХ, 1988, 10 429П.
4. Шакеддиан А. В., Ж. прик., х., 1929, 2, 475.
5. Низельский Ю. М., Ищенко С. С., Липатова Т. Е., РЖХ, 1973, 22 Б, 807.
6. Измайлов Н. А., Черный В. С., ЖФХ, 1960, 34, 319.
7. Вайнберг А. Я., Рословуева Г. И., Самохвалов Г. И., Ж. общ. х., 1973, 43, 3, 688.
8. Rosen William E., Berke Philip A., РЖХ, 1974, 15Н 337П.
9. Харитонов Ю. Я., Туйебахова З. К., ЖНХ, 1984, 29, 5, 1217.
10. Харитонов Ю. Я., Туйебахова З. К., ЖНХ, 1984, 29, 3, 654.
11. Харитонов Ю. Я., Туйебахова З. К., ЖНХ, 1984, 29, 12, 3030.
12. Цкитишвили М. Г., Микадзе И. И., Чрелашвили М. В., Изв. АН ГССР, сер. хим., 1985, II, 3, 172.
13. Харитонов Ю. Я., Туйебахова З. К., Коорд. хим., 1983, 9, II, 1512.
14. შველაშვილი ა., ცქიტიშვილი მ., მოქაბე ი., ჭრელაშვილი მ. საქ. მეცნ. აკად. მაცნე, ქიმიის სერია. 1991, 17, 3, 167.
15. Россоти Ф., Россоти Х., Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах, М.: Мир, 1965, 115.
16. Peggин D. D., РЖХ, 1959, № 52894.
17. Пупликова О. Н., Акимова Л. Н., Савич М. А., Вестник Московского ун-та, 1966, 3, 106.
18. Яцимирский К. Б., Васильев В. П., Константы нестойкости комплексных соединений, АН СССР, Изд., М.: 1959, 57.



УДК 541.182:537.363

С. А. КОНИАШВИЛИ, Р. О. БУАДЗЕ, З. Р. УЛЬБЕРГ

## МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ СПЛАВА МЕДЬ—ОЛОВО

Металлополимерные покрытия, содержащие полимеры и высокодисперсные металлы, находят применение в качестве электропроводящих грунтов при получении покрытий с высокими антикоррозионными и электроизоляционными свойствами [1, 2]. Более широкое варьирование свойств становится возможным при использовании в их составе сплавов металлов [1, 3]. Применение принципа электрофорезо-электрохимического осаждения дисперсий полимеров и металлов при выделении в осадок последних в виде высокодисперсных частиц позволяет реализовать два важных аспекта в рамках этой проблемы. Первый связан с изучением процесса сплавообразования, совместного электролитического осаждения двух металлов в условиях соосаждения с дисперсиями полимеров, обладающих определенным положительным зарядом. Второй — определяет формирование металлополимерного материала равномерного состава на электроде.

Цель настоящей работы состояла в изучении особенностей электрохимического формирования в виде высокодисперсных частиц сплава Cu—Sn и получения металлополимерных покрытий на их основе.

Металлополимерные покрытия получали путем совместного электрофоретического осаждения дисперсий эпоксидной смолы и электролитического выделения меди и олова. Дисперсии эпоксидной смолы (Э-41) готовили путем смешивания ее ацетоновых растворов с водой. По данным электронно-микроскопического анализа средней радиус сферических частиц полимера составляет  $2,5 \cdot 10^{-7}$  м. Положительный заряд частиц полимера формировался путем ориентированной адсорбции двучетвертичного аммониевого соединения (ПАВ) [4] и составлял 20—45 мВ. Электрофоретическая подвижность частиц полимера определялась методом подвижной границы. Осаждение металлов меди и олова проводили из растворов  $\text{Cu}(\text{HCOO})_2$  и  $\text{SnCl}_2$  с концентрацией 10—20 г/л.

В присутствии электролитов значения  $\zeta$ -потенциала частиц смолы в значительной степени снижаются с повышением содержания соли металла. В табл. 1 приведены данные о величине  $\zeta$ -потенциала частиц эпоксидной смолы в дисперсиях, содержащих ПАВ и  $\text{SnCl}_2$ . В области малых содержаний электролита наблюдается повышение электрокинетического потенциала. Первый эффект при концентрации  $10^{-3}$ — $10^{-2}$  моль/л обусловлен сжатием диффузионной части двойного слоя частиц. Наблюдаемый рост  $\zeta$ -потенциала при содержании  $\text{SnCl}_2$   $10^{-5}$ — $10^{-4}$  моль/л связан с адсорбцией катионов металла на поверхности частиц полимера. Синергический эффект повышения заряда частиц при введении четвертичных аммониевых соединений и катионов металлов, в данном случае ко-ионов, показаны в работах [1, 5].

Исследования порошков Cu—Sn проводились на установке для рентгеноструктурного и рентгеноспектрального анализов Т и R M62 с гониометром HCG-3 и измерительной стойкой, включающей в себя

линейный усилитель-анализатор VA—V—100, счетчик 10 МГц VA—G-120, измеритель плотности импульсов VA—Д-440. В качестве источника рентгеновского излучения использовалась трубка с Fe-антикатодом, линия K $\beta$  рентгеновского излучения отсекалась Mn-фильтром. Напряжение на трубке — 40 кВ, ток трубки — 10 мА. Зондирование интерференционного поля от образца проводилось пропорциональным счетчиком А-Z-523 при напряжении на счетчике — 1940 В, скорость зондирования 0,5 град/мин в углах  $\Theta$ .

Качественный и количественный рентгеновский фазовый анализ проводился по методике, описанной в [6, 7]. Идентификация порошковых рентгенограмм проводилась по карточке [8].

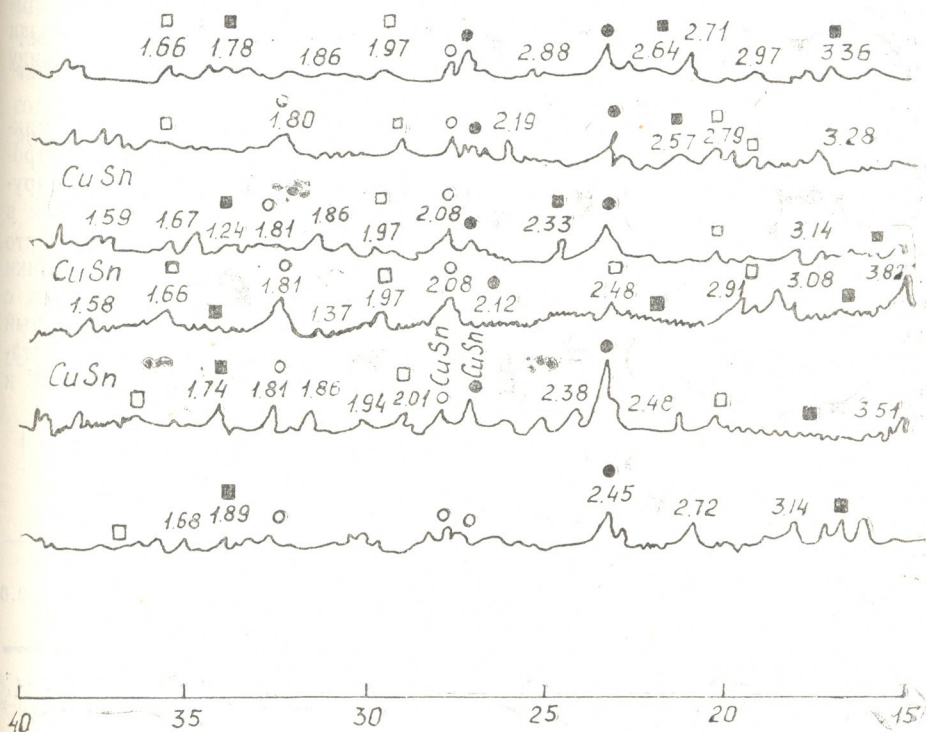


Рис. 1. Дифрактограммы металлополимерных осадков на основе меди и олова, полученных при концентрациях электролита; 1 — 4; 2 — 5; 3 — 6; 4 — 8; 5 — 10; 6 — 12 г/л.

Для проведения анализа образцы высушивались и запрессовывались в препаратодержатель установки. Съемка длилась 60 мин. Повторный анализ не показывал изменения фазового состава исследуемых образцов.

Исследования показали, что проведение процесса выделения металла по электрофорезо-электрохимическому методу в условиях максимальных диффузионных ограничений и резко выраженной «электрофоретической» поляризации, обусловленной осаждением дисперсии полимера, приводит к сближению потенциалов выделения металлов. В результате потенциалы выделения электроположительных металлов,

например, меди настолько возрастают, что становятся равными или часто превышают потенциалы выделения типично отрицательных металлов (в нашем случае — олова). Так, потенциал выделения меди в присутствии двучетвертичного аммониевого соединения сдвигается в отрицательную область на 220 мВ, а при добавлении полимера — на 450—600 мВ с изменением его концентрации от 0,5 до 1,2%.

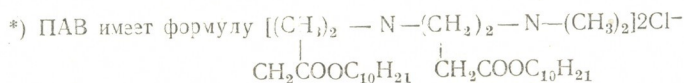
Рассмотрим последовательно влияние основных факторов на процессе совместного выделения меди и олова, в том числе концентрации дисперсной фазы, заряда частиц, концентрации электролита. Общей тенденцией наблюдаемых закономерностей являлось сочетание в составе осадков металлополимеров большого количества оксидов различного состава  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{SnO}_2$ . На рис. 1 представлены дифрактограммы образцов металлополимеров, полученных из дисперсий с различным содержанием электролита. Соотношение  $\text{Cu}(\text{HCOO})_2/\text{SnCl}_2$  составляет 1:1 при общей концентрации 20 г/л. Слабая интенсивность рефлексов на рентгенограммах свидетельствует о том, что размеры блоков мозаики, составляющих частицу осадка весьма малы, близки к пределу их рентгеноаморфности. Этот предел составляет величину порядка  $(50-60) \cdot 10^{-10}$  м или 50—60 Å.

Во всех исследуемых образцах обнаружена фаза  $\beta\text{-CuSn}$ . Ее максимальное проявление отмечено при невысоких содержаниях электролита в дисперсиях 4—8 г/л (кривые 1—4). Фаза  $\beta\text{-CuSn}$  обнаруживается на всех образцах, однако величина рефлекса изменяется в соответствии с изменением содержания электролитов в дисперсии, что является следствием различной степени дисперсности блоков мозаики частиц осадка. С повышением концентрации солей меди и олова с большей интенсивностью проявляются оксиды  $\text{Cu}_2\text{O}$  (максимальный рефлекс), а также  $\text{CuO}$  и  $\text{SnO}_2$ , что может быть обусловлено недостаточным экранированием электрода и образующегося осадка ПАВ и полимером.

Т а б л и ц а 1

Зависимость  $\zeta$ -потенциала частиц эпоксидной смолы от концентрации двучетвертичного\* аммониевого соединения и электролита

$C_{\text{ПАВ}}$ (% по отношению к дисперсной фазе)	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,8	0,9	0,0
$\xi$ -потенциал, мВ	13,0	18,2	21,3	26,8	32,0	40,5	45,6	44,8
$C$ электролита $\text{SnCl}_2$ , моль/л	0	$10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$		$10^{-2}$
$\zeta$ -потенциал, мВ	33,8	38,9	41,4	42,5	45,5	32,1	коагуляция	



Концентрация электролита в дисперсии для электроосаждения и ее оптимальное значение определяют соотношение между полимером и металлом в составе образующегося осадка, а также фазовый состав его металлической составляющей. Так, повышение концентрации электролита приводит, как видно из табл. 1, к снижению  $\zeta$ -потенциала частиц полимера и, соответственно, значений критерия поляризации последних  $\text{Rel}^*$ . Следствием этого является усиление взаимодействия

\* Критерий поляризации  $\text{Rel} = \frac{-\zeta}{\kappa \cdot \alpha}$ , где  $\kappa^{-1}$  — дебаевский радиус экранирования;

$\alpha$  — размер частиц.

Изменение соотношения  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$  при варьировании концентрации электролита в дисперсии\*)

Содержание электролита, г/л	4	5	6	8	10	12
Соотношение $\text{Cu}_2\text{O}/(\text{CuSn}+\text{Cu})$ , %	59,2	64,3	49,0	38,0	60...80	69,0
Содержание металла в осадке, %	10,7	16,3	21,6	30,9	43,8	54,6

\*) Соотношение  $\text{Cu}(\text{HCOO})_2/\text{SnCl}_2$  равно 1 : 1

между полимерными частицами (гомокоагуляция), а не полимерной частицы с металлической (гетерокоагуляция) [1]. Рост металлических частиц при этой ситуации не блокируется, что приводит к увеличению содержания металла в осадке (табл. 2) и образованию большого количества оксидов в его составе, как это показано ниже.

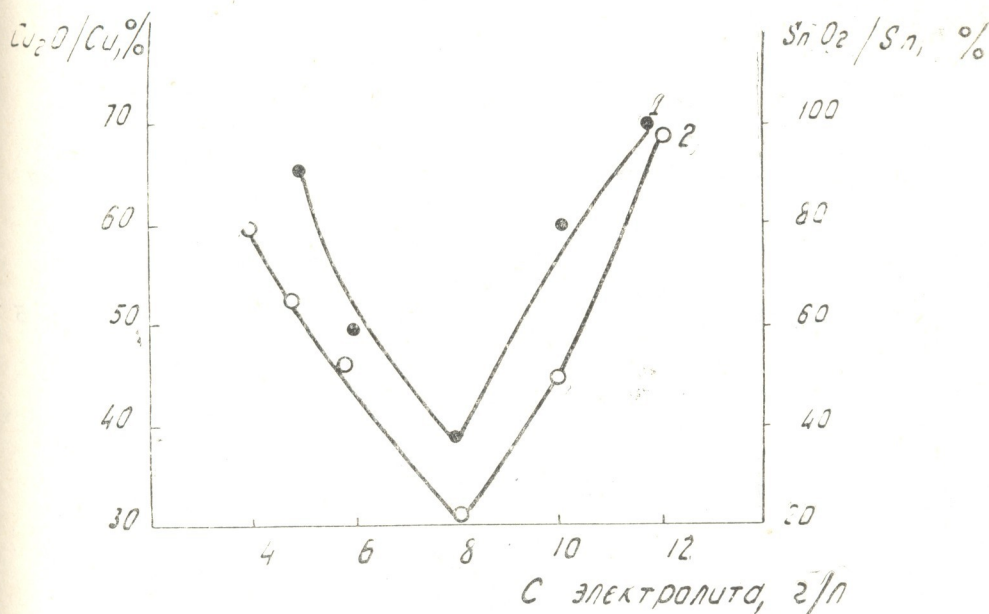


Рис. 2. Изменение соотношения  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$  (1) и  $\text{SnO}_2/\text{Sn}$  (2) в составе металлополимерных осадков в зависимости от концентрации электролита в дисперсии для электроосаждения

Полученные нами результаты приведены в табл. 2. Минимальное содержание оксидов меди отмечено при концентрации электролита 6—8 г/л.

Аналогичные результаты получены при рассмотрении окисления олова. В табл. 3 представлены данные о соотношении содержания в

осадке оксида олова  $\text{SnO}_2$  к металлическому олову. Область, содержащая металлополимерные осадки с пониженным содержанием оксидов, также как в случае меди — 6—8 г/л. Отчетливо эти данные видны при математической обработке результатов, показанные на рис. 2.

Следует отметить, что в малоугловой области рентгенограммы имеется значительное количество достаточно интенсивных рефлексов, которые не идентифицируются с известными веществами. Можно полагать, что при данных условиях кристаллизации возникает возможность образования металлополимерных фаз с хемосорбционным характером связи между молекулами полимеров и ионами металлов на поверхности коллоидных частиц.

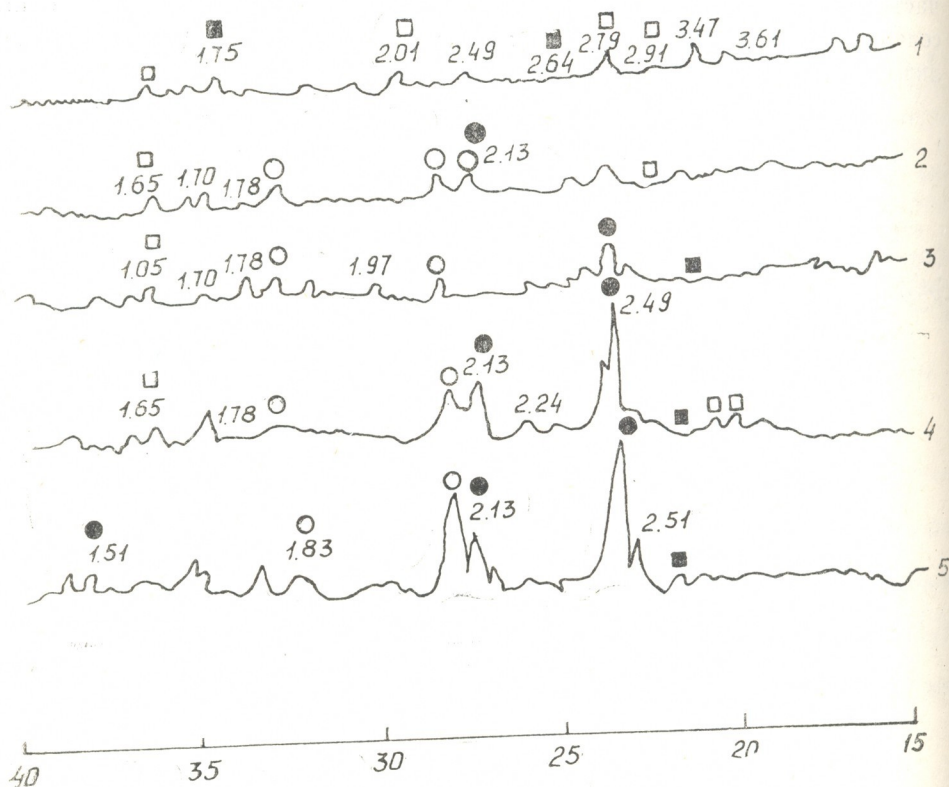


Рис. 3. Дифрактограммы металлополимерных осадков на основе меди и олова, полученных при соотношении  $\text{Cu}(\text{HCOO})_2/\text{SnCl}_2$ ; 1—0:100; 2—25:75; 3—50:50; 4—75:25; 5—100:0

Состав сплавов меди и олова может в значительной степени регулироваться путем изменения соотношения электролитов. Взаимная растворимость меди и олова может быть весьма высокой, о чем говорит довольно представительный список соединений, приведенный в [8].

Полученные нами результаты рентгенографического исследования металлополимерных осадков при различном соотношении  $\text{Cu}(\text{HCOO})_2$  и  $\text{SnCl}_2$  свидетельствуют об изменении условий кристаллизации как частиц основных металлов, так и их оксидов (рис. 3).



На соответствующих кривых резко изменяются и положение рефлексов и их интенсивность. Рентгенофазовый анализ показывает, что в исследуемых условиях не получен интерметаллид определенного состава. Система представляет собой псевдосплав, состоящий из боль-

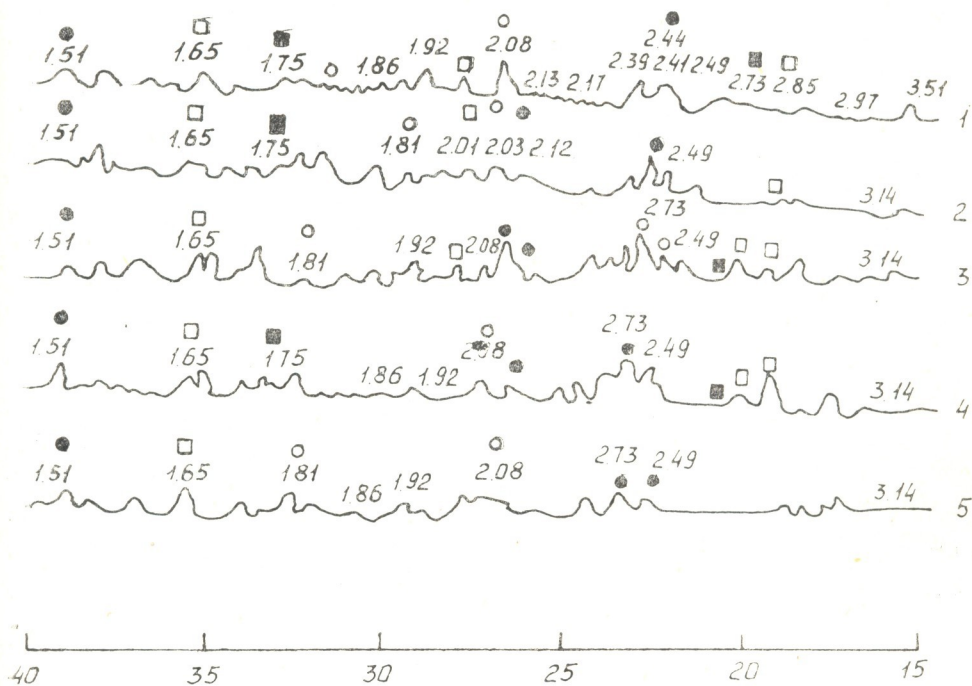


Рис. 4. Дифрактограммы металлополимерных осадков на основе меди и олова, полученных при концентрациях ПАВ: 1—1; 2—2; 3—3; 4—4; 5—5 % по отношению к дисперсной фазе.

шого набора самостоятельных фаз меди и  $\beta$ -олова, а также из фаз  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{SnO}_2$ . Слабо выраженная интенсивность рефлексов на рентгенограмме, соответствующей осадку, содержащему частицы олова (оксидов) и эпоксидную смолу, указывает на образование высокодисперсных частиц с весьма малыми размерами блоков мозаики (рис. 3, кривая 1). По данным электронной микроскопии образующиеся частицы имеют средние размеры  $\sim 0,5$ — $1$  мкм, не обладают определенной формой, близки к рентгеноаморфным осадкам. Введение в дисперсии

Таблица 3

Изменение соотношения  $\text{SnO}_2/\text{Sn}$  при варьировании концентрации электролита в дисперсии\*)

Содержание электролита, г/л	4	5	6	8	10	12
Соотношение $\text{SnO}_2/\text{Sn}$ , %	80,0	66,6	57,1	32,2	50,1	99,1

\*) Соотношение  $\text{Cu}(\text{HCOO})_2/\text{SnCl}_2$  равно 1 : 1

формината меди и увеличение его концентрации по появлению соответствующих рефлексов в области 1.51; 2.084; 2.13; 2.51 свидетельствует о появлении фаз  $\text{Cu}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{CuSn}$ . Электронная микроскопия показывает образование осадков с хорошо выраженной дендритной структурой частиц и размером 2—5 мкм. Размер блоков мозаики этих частиц с повышением концентрации электролита увеличивается от 670 до 1230 Å.

Таблица 4

Изменение содержания оксидов меди и олова при варьировании соотношения электролитов ( $C_{\text{элект. общ.}} = 10$  г/л)

Соотношение $\text{Cu}(\text{HCOO})_2$ , $\text{SnCl}_2$	0:100	25:75	50:50	75:25	100:0
$\text{Cu}_2\text{O}/(\text{Cu} + \text{Cu}_2\text{O})$ , %	—	52,0	66,7	73,0	58,8
$\text{SnO}_2/(\text{Sn} + \text{SnO}_2)$ , %	25,7	66,0	60,0	60,0	—

Соотношения между металлическими фазами и их оксидами в получаемых металлополимерных осадках представлены в табл. 4. Из этих данных следует, что существуют определенные соотношения электролитов, при которых содержание оксидов в осадках минимально. Хотя условия кристаллизации, как видно по абсолютной интенсивности пиков на дифрактограмме, могут существенно отличаться.

Таблица 5

Изменение содержания оксидов меди в осадке от концентрации ПАВ в дисперсии

Концентрация ПАВ, % к дисперсной фазе	1	2	3	4	5
Соотношение $\text{Cu}_2\text{O}/(\text{Cu}_2\text{O} + \text{Cu})$ , %	50,0	57,1	77,8	60,0	41,6

Анализ рентгенограмм показывает, что образуются новые, по-видимому, металлополимерные продукты электродных реакций, которые не могут быть идентифицированы в рамках металлов или оксидов. Это становится особенно очевидно при изменении в дисперсиях концентрации двучетвертичного аммониевого соединения. Его роль в осуществляемом процессе двойка. Четвертичные аммониевые соединения, их концентрация определяют заряд полимерных частиц (табл. 1). Это, в свою очередь, усиливает эффект «электрофоретической» поляризации катода, обусловленной осаждением полимерных частиц на катоде и приводящей к замедлению разряда ионов металла. Вместе с тем, адсорбция самих аммониевых соединений оказывает пассивирующее влияние на электрод, в результате чего изменяются условия кристаллизации металла при значительном снижении разряда ионов [9]. Эти условия способствуют выделению высокодисперсных аморфизированных осадков, ионы которых вступают во взаимодействие с ПАВ и полимером. Увеличение концентрации ПАВ приводит к появлению на рентгенограммах большого числа неидентифицированных рефлексов 2,39—

3,51, обнаруженных на рис. 1 и 3, и новых (рис. 4). Основные из них будут подвержены расшифровке в дальнейшем.

Кроме того, по изменению интенсивности соответствующих рефлексов видно, что введение двучетвертичных аммониевых соединений приводит к некоторому ингибированию процесса выделения меди с более интенсивным выделением фазы  $\text{CuSn}$  и  $\beta\text{-Sn}$ . Об этом свидетельствует расщепление пика в области 2,08 с увеличением концентрации в несколько пиков, характеризующих появление фаз  $\text{CuSn}$ ,  $\text{Cu}$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$  (кривые 2—5). Усиливаются также рефлексы, характеризующие фазу  $\beta\text{-Sn}$ , в области 1,65. Введением двучетвертичных аммониевых соединений можно варьировать фазовый состав осадка. Это находит свое подтверждение при определении соотношения  $\text{Cu}_2\text{O}/(\text{Cu} + \text{Cu}_2\text{O})$ , приведенного в табл. 5. Эта величина изменяется от 50,0 до 77,8%.

Регулирование соотношения между полимерной и металлической компонентами, а также фазового состава и кристаллической структуры осадков, определяют возможность использования их в качестве электропроводящих антикоррозионных грунтов, на которые методом электроосаждения могут быть нанесены слои лакокрасочных материалов. Кроме того, они могут быть применены в качестве специальных покрытий с повышенной грибостойкостью и бактерицидностью.

Научно-исследовательский институт  
электронно-ионной технологии, г. Тбилиси.

Поступило 21.09.1990

Отделение природных дисперсных систем  
ФХИ имени А. В. Богацкого АН Украины

ს. კონიასვილი, რ. ბუაძე, ზ. ულბერგი

მეტალპოლიმერული დანაფარები კალა-სპირინის  
შენადნობის საფუძველზე

რეზიუმე

შესწავლილია ელექტროფორეზის მეტოდით  $\text{Cu-Sn}$  შენადნობის საფუძველზე მეტალპოლიმერული დანაფარების ფორმირების შესაძლებლობა.

დადგენილია, რომ ელექტროლიტებისა და დისპერსიული ფაზის, აგრეთვე პოლიმერული ნაწილაკების მუხტის ცვლილებით შესაძლებელია მეტალპოლიმერული ნალექის შედგენილობისა და წარმოქმნილი შენადნობის ფაზური მდგომარეობისა და კრისტალური სტრუქტურის რეგულირება.

S. A. KONIASHVILI, R. O. BUADZE, Z. R. ULBERG

COOPER - TIN ALLOY BASE METAL POLYMER COATING

Summary

The possibility of electroforetic forming of metal polymer coatings on the base of  $\text{Cu-Sn}$  alloy has been investigated. It is shown, that composition of metal polymer sediments, phase state and crystal structure of the formed alloys can be adjusted by electrolyte concentration and disperse phase change.

1. Дейнега Ю. Ф., Ульберг З. Р. В кн.: Электрофоретические композиционные покрытия. М.: Химия, 1989, 237 с.
  2. Дейнега Ю. Ф., Ульберг З. Р., Дворниченко Г. Л., Нижник Ю. В., Ивженко Н. Н. Ж. прикладной химии, 1981, 54, 6, 1339—1344.
  3. Кониашвили С. А., Ульберг З. Р., Тикарадзе Л. Е. Ж. прикладной химии, 1989, 52, 6, 1221—1226.
  4. Ульберг З. Р., Дейнега Ю. Ф. Лакокрасочные материалы и их применение, 1973, 6, 23—25.
  5. Духин С. С., Михайловский В. Н. Коллоидн. ж., 1973, 35, 8, 1013—1018.
  6. Маркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: Изд. физмат. лит., 1961, 863 с.
  7. Линсон Г., Стипл Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм. М.: Мир, 1972, 384 с.
  8. ASTM - data, X-ray powder data for Ce, 1970, Philadelphia.
  9. Hayter J. B., Nunter R. J. Metal-finish, 1973, 1, 6. 92—95.
-

УДК 661.844.22:661.847.2

В. В. РУХАДЗЕ, В. Н. ГАПРИНДАШВИЛИ, Ю. И. ПУЛАРИАНИ

## ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РАСТВОРА СУЛЬФИДА БАРИЯ С УГЛЕКИСЛЫМ ГАЗОМ

В связи с быстрым развитием производства электровакуумного стекла значительно возросла потребность в углекислом барии.

Получение углекислого бария основано на реакции взаимодействия растворимого барийсодержащего вещества с раствором кальцинированной соды. Экономически более выгодным является способ получения углекислого бария из раствора сульфида бария путем обработки его двуокисью углерода [1]. Данный способ получения используется за рубежом [2].

Изучение основных кинетических закономерностей процесса карбонизации раствора сульфида бария позволит определить пути интенсификации процесса и даст возможность более обоснованно подходить к решению вопроса разработки эффективного технологического режима получения карбоната бария.

В настоящей работе исследованы формально-кинетические закономерности процесса осаждения карбоната бария в реакторе пенного слоя (ПС).

Для определения кинетических параметров исследовалась модель кинетического уравнения, выраженная

$$V = \frac{DC}{D\tau} = A1^{-\frac{E}{RT}} \cdot C^m \cdot P^n, \quad (1)$$

где  $C$  — концентрация компонента в жидкости ( $BaS$ ), а  $P$  — парциальное давление газообразного компонента ( $CO_2$ ) в газовой фазе.

А кинетические параметры скорости процесса вычислены с помощью уравнений:

$$V = \frac{DC\tau}{D\tau} = a \cdot b \cdot C_0 \cdot 1^{-a\tau^b} \cdot \tau^{-b-1} \quad (2) \quad C\tau = C_0 \cdot 1^{-a\tau^b} \quad (3)$$

В результате изучения зависимости скорости процесса от концентрации одного из компонентов при избыточном постоянном значении концентрации другого и постоянной температуре определены эффективные порядки реакций по каждому из компонентов ( $m, n$ ).

Все параметры уравнений 1—3 вычислены путем обработки экспериментальных данных методом наименьших квадратов. Кривые построены с помощью полученных уравнений.

Опыты произведены на установке, основным рабочим узлом которой является реактор ПС с наружным обогревом.

В процессе осаждения карбоната бария в пенном слое создаются хорошие условия для перемешивания реагирующих смесей и обеспечения тем самым однородности во всем объеме жидкости.

При этом, кроме характеристик слоя, большое значение приобретает установление пределов изменения объемной скорости газовой смеси, обеспечивающих протекание процесса во внутридиффузионной области. Результаты проведенных с этой целью экспериментов приведены на рис. 1.

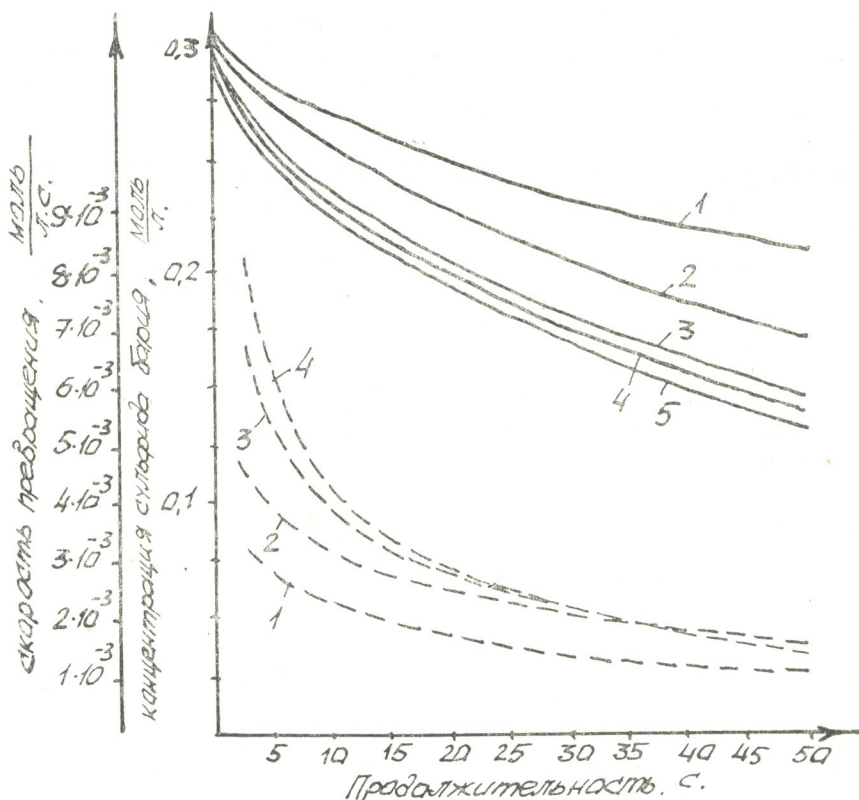


Рис. 1. Изменение степени и скорости превращения сульфида бария во времени в зависимости от объемной скорости углекислого газа. 1 — 0,25 л/мин, 2 — 0,5 л/мин, 3 — 0,75 л/мин, 4 — 1 л/мин.

Эксперименты проведены при температуре 313 К, концентрация сульфида бария в растворе — 0,3 моль и парциальное давление углекислоты газовой смеси — 0,02 МПа.

Как видно из рисунка, значительное увеличение скорости наблюдается при увеличении объемной скорости газа до 0,75 л/мин, и в дальнейшем увеличение незначительно сказывается на скорости процесса. Поэтому эксперименты по определению кинетических параметров были проведены при объемной скорости газа, равной 1 л/мин.

С целью вычисления эффективного порядка процесса по компоненту BaS был проведен кинетический эксперимент при температуре 313 К и парциальном давлении  $\text{CO}_2$  в газовой фазе 0,02 МПа. Результаты обработки экспериментальных данных приведены в таблице 1. Построенные с помощью уравнений 2 и 3 кривые приведены на рис. 2. Как видно из рисунка, концентрация компонента BaS уменьшается монотонно, эффективный порядок процесса составляет 1.

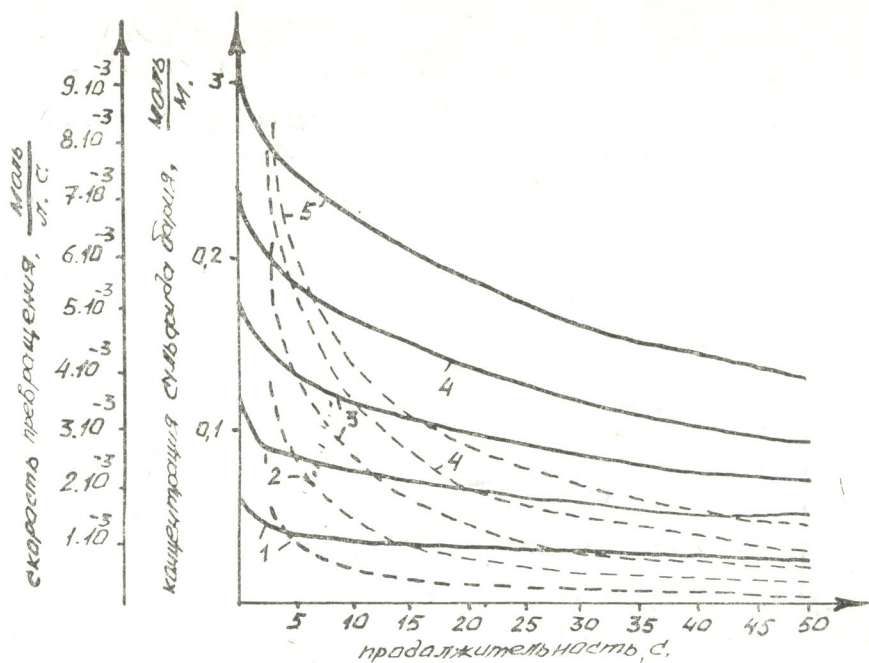


Рис. 2. Изменение степени и скорости превращения сульфида бария во времени в зависимости от концентрации сернистого бария, 1 —  $0,06 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$ ; 2 —  $0,12 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$ ; 3 —  $0,18 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$ ; 4 —  $0,24 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$ ; 5 —  $0,3 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$ . — — — скорость превращения

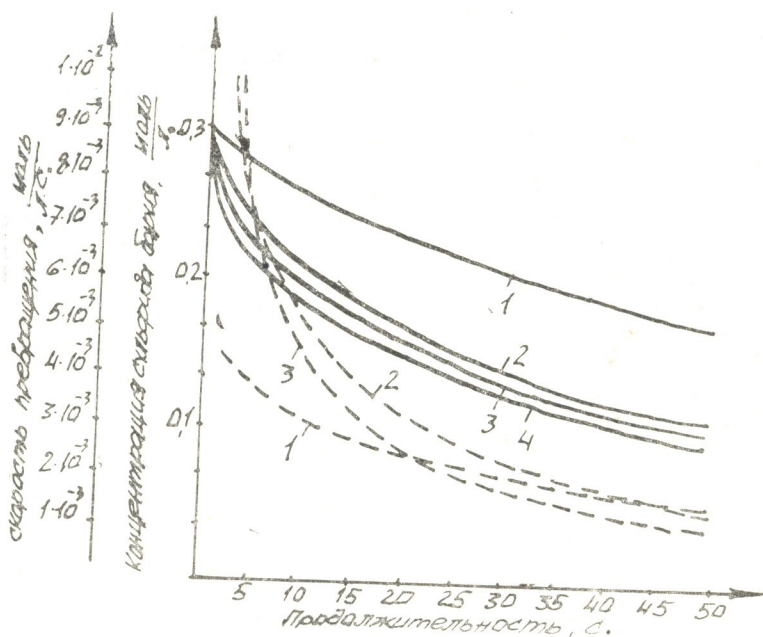


Рис. 3. Изменения степени и скорости превращения сульфида бария во времени в зависимости от парциального давления углекислого газа. 1 —  $0,01 \text{ МПа}$ , 2 —  $0,02 \text{ МПа}$ , 3 —  $0,03 \text{ МПа}$ , 4 —  $0,04 \text{ МПа}$  — — — скорость превращения

Кинетические кривые изменения концентрации компонентов в зависимости от парциального давления  $\text{CO}_2$  в газовой смеси приведены на рисунке 3.

Эффективный порядок реакции по газообразному компоненту, вычисленный из данных таблицы 1, составляет 1.

С целью установления зависимости константы скорости процесса от температуры были проведены эксперименты по определению

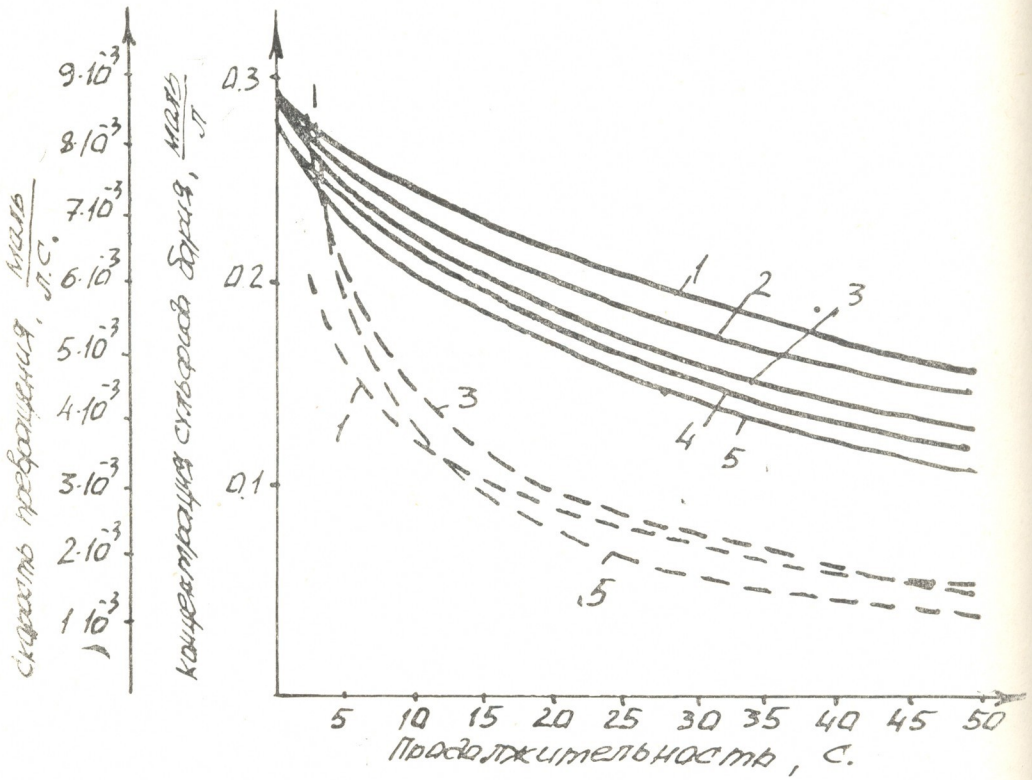


Рис. 4. Изменение степени и скорости превращения сульфида бария во времени в зависимости от температуры. 1 — 293 К, 2 — 303 К, 3 — 313 К, 4 — 323 К, 5 — 333 К. — — — скорость превращения

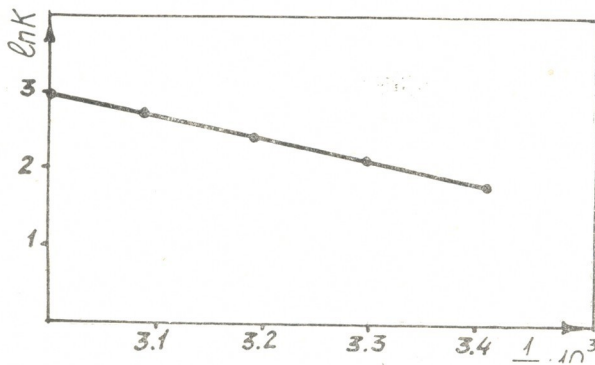


Рис. 5. Зависимость логарифма константы скорости от обратной температуры



скорости процесса при температурах 293, 313, 323 и 333 К. Значения начальной концентрации BaS в растворе и парциального давления CO<sub>2</sub> в газовой смеси составили 0,3 моль и 0,02 МПа соответственно. Экспериментальные данные и результаты их обработки приведены на рис. 4 и в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Результаты обработки экспериментальных данных процессов карбонизации сульфида бария

a	b	$\frac{C_0, \text{ моль}}{\Lambda}$	$\frac{P_{\text{CO}_2}, \text{ МПа}}{\text{МПа}}$	$\frac{T}{\text{К}}$	$\frac{\tau, \text{ с}}{\text{с}}$	$\frac{C_{\tau}, \text{ моль}}{\Lambda}$	$\frac{V, \text{ моль}}{\Lambda \text{ с}}$
0,21	0,34	0,06	0,02	313	2	$4,59 \cdot 10^{-2}$	$2,08 \cdot 10^{-3}$
0,78	0,41	0,12	"	"	"	$9,47 \cdot 10^{-2}$	$4,59 \cdot 10^{-2}$
0,41	0,49	0,18	"	"	"	$1,48 \cdot 10^{-2}$	$7,12 \cdot 10^{-3}$
0,106	0,56	0,24	"	"	"	$2,05 \cdot 10^{-1}$	$8,98 \cdot 10^{-3}$
0,071	0,63	0,3	"	"	"	$2,68 \cdot 10^{-1}$	$9,30 \cdot 10^{-3}$
0,02	0,84	0,3	0,01	"	1	$2,90 \cdot 10^{-1}$	$4,94 \cdot 10^{-3}$
0,07	0,63	"	0,02	"	"	$2,79 \cdot 10^{-1}$	$1,23 \cdot 10^{-2}$
0,119	0,54	"	0,03	"	"	$2,66 \cdot 10^{-1}$	$1,71 \cdot 10^{-2}$
0,199	0,41	"	0,04	"	"	$2,45 \cdot 10^{-1}$	$2,00 \cdot 10^{-2}$
0,38	0,73	0,3	0,02	293	"	$2,81 \cdot 10^{-1}$	$6,54 \cdot 10^{-2}$
0,054	0,67	"	"	303	2	$2,75 \cdot 10^{-1}$	$2,91 \cdot 10^{-2}$
0,07	0,63	"	"	313	"	$2,68 \cdot 10^{-1}$	$9,35 \cdot 10^{-2}$
0,094	0,56	"	"	323	"	$2,61 \cdot 10^{-1}$	$1,01 \cdot 10^{-2}$
0,114	0,51	"	"	333	"	$2,55 \cdot 10^{-1}$	$1,06 \cdot 10^{-2}$

Вычисленная из экспериментальных данных эффективная энергия активации составила  $15,6 \frac{\text{КДж}}{\text{моль}}$ .

Зависимость константы скорости от температуры подчиняется уравнению Аррениуса, на что указывает линейность зависимости  $\ln K$  от  $\frac{1}{T}$  (рис. 5).

Уравнение формальной кинетики процесса получения карбоната бария путем его осаждения из сульфидного раствора с помощью углекислого газа имеет вид:

$$\frac{DC_{\tau}}{D\tau} = 756 \cdot 10^{-\frac{15600}{RT}} \cdot [C_0 \cdot \exp(-a\tau^b)]^{\frac{1}{2}} \cdot P_{\text{CO}_2}^{\frac{1}{2}}$$

Анализ значений кинетических параметров карбонизации сульфида бария углекислым газом в пенном слое показывает, что лимитирующей стадией процесса является диффузия газообразной компоненты в растворе. Процесс начинается с максимальной скоростью, которая монотонно уменьшается во времени. Скорость карбонизации сильно зависит от концентрации реагентов, и с повышением их концентрации выход карбоната бария может достигнуть максимального значения.

Кутаисский комплексный научный центр  
Института металлургии им. Ф. Н. Тавадзе АН Грузии,

Институт неорганической химии и электрохимии  
им. Р. И. Агладзе АН Грузии

Поступило 09.11.90



რეზიუმე

გამოკვლეულია ბარიუმის სულფიდის ხსნარიდან ნახშირორჟანგით ბარიუმის კარბონატის მიღების ფორმალურ-კინეტიკური კანონზომიერებები. აღმოჩნდა, რომ ბარიუმის კარბონატის მიღების პროცესზე მნიშვნელოვან გავლენას ახდენს აირად ფაზაში ნახშირის ორჟანგის პარციალური წნევა და ბარიუმის სულფიდის კონცენტრაცია.

ტემპერატურა არ არის კარბონიზაციის პროცესის ჩატარებისთვის მნიშვნელოვანი ფაქტორი. 293—333 K ტემპერატურის ინტერვალში ეფექტური აქტივაციის ენერგია შეადგენს  $15,6 \frac{\text{კჯ}}{\text{მოლ}}$ , რაც უჩვენებს, რომ პროცესი მიმდინარეობს დიფუზიურ არეში. დადგენილი იქნა რეაქციის რიგი ბარიუმის სულფიდისა და ნახშირორჟანგის მიხედვით, რომელიც შესაბამისად ტოლია 1 და 1. გათვლილია პროცესის სიჩქარის ეფექტური კონსტანტა და გამოყვანილია ბარიუმის სულფიდის ხსნარიდან ნახშირორჟანგით ბარიუმის კარბონატის მიღების ფორმალური კინეტიკის განტოლება.

V. V. RUKHADZE, V. N. GAPRINDASHVILI, Yu. I. PULARIANI

THE INVESTIGATION OF KINETICS OF THE INTERACTION  
PROCESS OF BARIUM SULPHIDE WITH CARBON DIOXIDE

Summary

Formally-kinetic regularity of the precipitation process of barium carbonate from water solution of barium sulphide in a foamy-layer conditions have been investigated.

Partial pressure of carbon dioxide in the gas phase and concentration of barium sulphide solution have great influence on the process of barium carbonate precipitation.

The increase of carbon dioxide concentration significantly intensifies this process.

Temperature is not the definition factor of carbonization process. The seeming energy of activation in the temperature range from 293 K up to 333 K makes  $15,6 \frac{\text{Kj}}{\text{mol}}$ , which points out the diffusion character of the process.

The order of reactions by barium sulphide and carbon dioxide is fixed and in both cases it is equal to 1. Effective constants of the process rate are calculated and the equation of formal kinetics of the precipitation process of barium carbonate from barium sulphide solution was derived.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Позин М. Е. Технология минеральных солей. Л.: Химия, 1970, 1, 453—455.
2. Стрягунов Ф. И. Актуальные вопросы основной химии. Харьков: НИОХИМ, 1973, 30, 51—56.



УДК 543.544.45.65.011.56

К. Д. АМИРХАНАШВИЛИ, Т. Г. АНДРОНИКАШВИЛИ, Е. М. ГЛАЗЫРИН

## АВТОМАТИЗАЦИЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА 1. СИСТЕМА СБОРА ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ДАННЫХ НА БАЗЕ ЭВМ СМ-1420

Проблема использования средств вычислительной техники и создания систем сбора хроматографических данных достаточно полно изложена в ряде работ [1—3], где в основном рассмотрены задачи, возникающие при построении таких систем.

Однако бурное развитие вычислительной техники и, следовательно, расширение ее возможностей постоянно ставят перед экспериментатором качественно новые проблемы, что, в основном, связано с повышением уровня записи экспериментальных данных, их хранения и обработки. Об этом свидетельствуют работы, которые были опубликованы в мировой литературе за последние годы.

Целью настоящей работы является построение новой автоматизированной системы сбора данных на базе ЭВМ СМ-1420 и стандарта КАМАК.

### Описание систем

Крейт КАМАК включает в себя следующий набор модулей:

1. Тип 058А-конвертер. Необходим для питания магистрали Крейта напряжением +12 В.

2. МУЭ — модуль управления экспериментом. Многофункциональный модуль, который позволяет запускать программу «начало эксперимента» по сигналу, полученному либо при нажатии кнопки на передней панели модуля, либо от шприца в момент ввода пробы в испаритель. После нажатия соответствующей кнопки на передней панели модуля вырабатывает сигнал «конец эксперимента». В модуле имеется усилитель для связи детектора хроматографа и аналого-цифрового преобразователя (АЦП).

Предусмотрена возможность задания требуемого коэффициента усиления в зависимости от типа детектора (ДТП, ДИП и др.) хроматографа. Модуль снабжен схемой, задающей частоту (50 Гц) для пуска АЦП.

Модуль включает в себя также схему управления графопостроителем Н-306.

3. Тип 712—АЦП. Стандартный модуль снимает аналоговую информацию с хроматографа и выдает ее на магистраль КАМАК в цифровом виде.

4. Тип 303 (регистр запросов) — задействован в системе для принятия сигналов о начале и конце эксперимента и сообщения об этих событиях на магистраль.

5. Модуль ГЦ (график — цвет, разработка авторов) — КАМАК-модуль, состыкованный с цветным телевизором, образует графический дисплей со следующими характеристиками: рабочее поле 256×256 точек, количество цветов — 7.

6. Тип ЦАП (цифро-аналоговый преобразователь) служит для управления координатами графопостроителя Н-306.

7. 730А — генератор синхроимпульсов; необходим для подачи стробующих, запускающих импульсов в АЦП.

8. КК — контролер КАМАК.

Принципиальная схема алгоритма работы управления и измерения эксперимента дана на рис. 1.

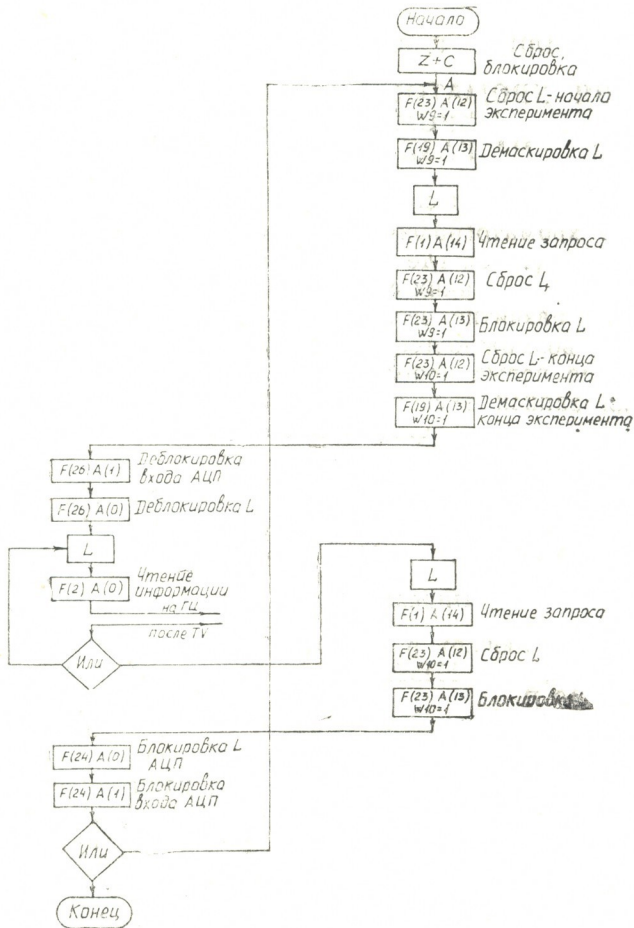


Рис. 1. Алгоритм работы управления и измерения эксперимента

По команде  $Z+C$  происходят общий сброс всех триггеров во всех модулях и общая блокировка всех команд.

В модуле «303» последовательно посылаются две команды  $NF(23)A(12)W9$  и  $NF(19)A(13)W9$ , которые сбрасывают и демаскируют L-запрос о начале эксперимента. Далее программа переходит в режим ожидания, пока не поступит сигнал о запуске эксперимента. Получив L-запрос, прочитав по команде  $NF(1)A(14)$  этот запрос по команде  $NF(23)A(12)W9$ , сбрасывает L-сигнал в модуле и блокирует его командой  $NF(23)A(13)W9$ . Следующая пара команд аналогично подготавливает к возможному приему сигнал о конце эксперимента. Эти команды обозначены  $NF(23)A(12)W10$  и  $NF(19)A(13)W10$ .

После выполнения всех этих команд АЦП-712 по команде  $NF(26)A(1)$  открывает вход АЦП для приема аналогового сигнала. Командой  $NF(26)A(0)$  деблокируется L-запрос.

После выхода на прерывание по команде  $NF(2)A(0)$  с АЦП считывается 10-разрядная информация об измеренном сигнале в двоичном коде. После этого автоматически происходит сброс L-запроса, и модуль готов принять следующую информацию. Этот процесс продолжается до тех пор, пока «303» модуль не выработает L-запрос. Про-

читав по команде F(1)A(14) сигнал о конце эксперимента, ЭВМ программно по команде NF(23)A(12)W10 сбрасывает L-запрос, а затем блокирует его по команде FN(23)A(13)W10. Далее посылаются две команды в АЦП, блокировка L-запроса и NF(24)A(1) — блокировка входа АЦП, с помощью которых вся система заблокируется и будет приведена в исходное состояние, т. е. можно начинать новый эксперимент.

Для высвечивания хроматограмм на экране графического дисплея используется алгоритм, схема которого представлена на рис. 2а.

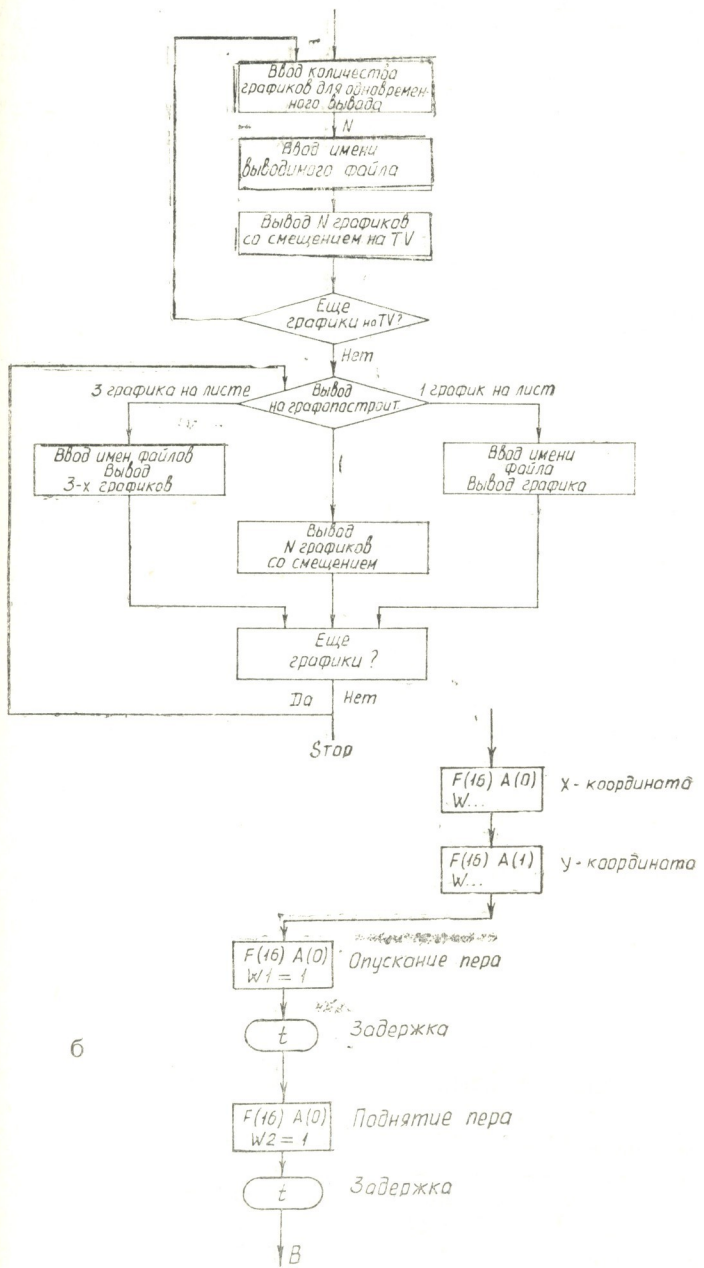


Рис. 2. Алгоритм работы графического дисплея (а), и графопостроителя (б)

Командой NF(17)A(0) по W-шинам посылается код необходимого цвета. Далее командой NF(8)A(0) проверяется выполнение этой команды на анализ отклика Q. Если команда выполнена по команде

NF (16) A (0), по W-шинам (16-разрядный код) задаются координаты точки на экране дисплея и аналогично командой NF (8) A (0) проверяется выполнение на отклик Q. Если Q=1, можно переходить к высвечиванию новой точки.

Для вычерчивания хроматограмм на графопостроителе включены два модуля ДАЦ и МУЭ. В модуль ДАС по команде NF (16) A (0) и по W-шинам задается код (10-разрядов) «X» — координаты и по команде NF (16) A (1) «Y» — координата этой же точки.

Перо графопостроителя управляется с помощью модуля МУЭ, а поднятие и опускание пера осуществляется командами NF (16) A (0) W1 и NF (16) A (0) W2 соответственно. Алгоритмы работы графопостроителя изображен на рис. 2б.

Все вышеуказанные операции в диалоговом режиме осуществляются с помощью программ СНІМ и СНІМ-1, блок-схемы которых даны на рис. 3 и 4 соответственно.

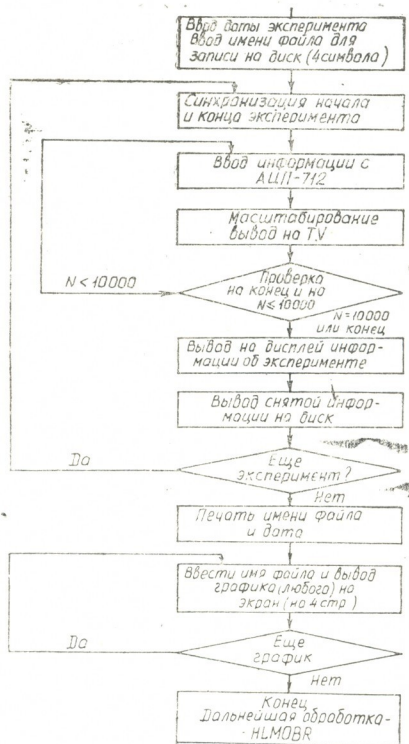


Рис. 3. Блок-схема программы „СНІМ“.

Программы написаны на языке «ФОРТРАН» и рассчитаны для ЭВМ типа СМ.

Программа СНІМ снимает точки с АЦП и выводит их по ходу эксперимента в виде графика на дисплей (по 256 точек одновременно на экране). При заполнении экрана он очищается, и график продолжается с начала экрана. В случае заполнения массива (10000 точек) или подачи сигнала о конце эксперимента информация выводится на диск накопителя и образуется файл, который обозначается четырехзначным символом от 01 до 36. Эта система записи позволяет с помощью программы СНІМ-1 одновременно построить на экране дисплея или на графопостроителе до 36 смешанных хроматограмм (трехмерное изображение в разном масштабе). Далее программа СНІМ меняет название файла и проводит следующий эксперимент. И так до тех пор, пока пользователь на вопрос «еще эксперимент ставить» не

ответит «N». После команды «N» программа позволяет экспериментатору просмотреть записанный файл на экране дисплея построчно и распечатать все данные о файле (название, дату и др.).

Необходимо отметить, что новая автоматизированная система позволяет экспериментатору выбрать нужную частоту дискретизации

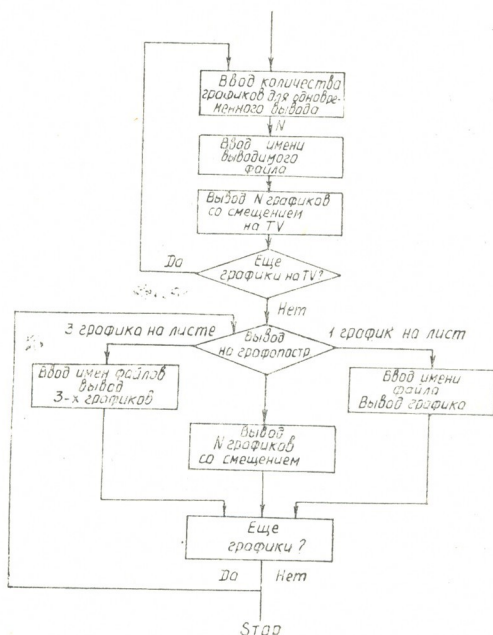


Рис.-4. Блок-схема программы „CHIM-1“

АЦП (от 1 до 50 Гц), распечатать таблицы результатов измерений, высветить на экране дисплея и вывести на графопостроитель одну из хроматограмм или одновременно три хроматограммы в разном масштабе.

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

Поступило 20.11.1990

ბ. ამირხანაშვილი, თ. ანდრონიკაშვილი, ა. ზღაზირიძე

ქრომატოგრაფიული ექსპერიმენტის ავტომატიზაცია

1. ქრომატოგრაფიული მონაცემების შეკრების სისტემა  
ეგმ სმ-1420-ის ბაზაზე

რეზიუმე

ნაშრომში განხილულია ეგმ სმ-1420-ის ბაზაზე შექმნილი ქრომატოგრაფიული ექსპერიმენტის მონაცემების შეკრების ახალი ავტომატიზირებული სისტემა.

პროგრამები დაწერილია ფორტრანის ენაზე სმ ტიპის ეგმ-ებისათვის.

AUTOMATION OF CHROMATOGRAPHIC EXPERIMENTS  
THE SYSTEM OF CHROMATOGRAPHIC  
DATA COLLECTING ON THE BASE OF CM - 1420 TYPE COMPUTER

S u m m a r y

The work deals with the new system of experimental data collecting of chromatographic experiment for CM - 1420 type computer.

The programs are written in Fortran - language for CM - type computers.

Technical and programme means for data collecting and their practical use were worked out by authors of the article.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Кюллик Э. А., Калюранд М. Р., Коель М. Н. Применение ЭВМ в газовой хроматографии. М.: Наука, 1978, 178 с.
2. Гуревич А. Л., Русинов Л. А., Сягаев Н. А. Автоматический хроматографический анализ. Л.: Химия, 1980, 192.
3. Теория и техника теплофизического эксперимента. Учебное пособие для вузов (под редакцией Щукина В. К.). М.: Энергоатомиздат, 1986, 360.





## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.313.666.253

В. Э. ВАССЕРБЕРГ, О. Д. СТЕРЛИГОВ, И. Г. БОРИСОВИЧ, А. П. БАРКОВА,  
Г. О. ЧИВАДЗЕ, Г. В. АНТОШИН, Р. Ш. ЗЕДГИНИДЗЕ

### ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАТИНОВЫХ СИСТЕМ В РЕАКЦИИ ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ о-КСИЛОЛА

Удаление следов углеводов, содержащихся в вентиляционных и в отходящих газах промышленных предприятий, является существенным фактором в деле защиты окружающей среды. Обычно с этой целью используют каталитические системы, включающие благородные металлы на различных носителях [1—3]. В настоящей работе для исследования реакции глубокого окисления тестового вещества — о-ксилола — была выбрана алюмоплатиновая система, модифицированная оксидом марганца. Известно, что не только алюмоплатиновая система [1], но и алюмомарганцевая [4], а также диоксид марганца [5] активны в реакциях глубокого окисления углеводов, что явилось дополнительным критерием для выбора указанной каталитической системы.

Катализаторы, содержащие 0,01—0,3% Pt, готовили методом пропитки  $\gamma$ - $Al_2O_3$ , причем большинство образцов были модифицированы оксидом Mn, а один из них еще и оксидом калия. Компоненты в катализатор вносились из водных растворов  $H_2PtCl_6$ , ацетата Mn или  $KMnO_4$ . Кроме того, были приготовлены алюмомарганцевые композиции без добавки Pt. Составы и условия обработки катализаторов даны в таблице 1.

Активность катализаторов в реакции глубокого окисления оценивали по степени удаления о-ксилола из паровоздушной смеси на основании результатов ГЖХ [6]. С этой целью хроматографически чистый о-ксилол окисляли в проточной установке (загрузка катализатора 1 см<sup>3</sup>, размер зерен 2—3 мм) при 250—350° с объемной скоростью пропускания паровоздушной смеси  $20 \cdot 10^3$  час<sup>-1</sup>, содержащей 3—4 мг о-ксилола в литре.

В настоящей работе для исследования реакции глубокого окисления о-ксилола был выбран алюмоплатиновый катализатор, модифицированный оксидом марганца [7]. Кроме того, известно, что в зависимости от состояния поверхности катализатора (окисленной или восстановленной) изменяется активность каталитической системы в реакции окисления органических соединений [1, 4]. В связи с этим, в настоящей работе образцы катализаторов испытаны как в восстановленной, так и в окисленной формах в реакции глубокого окисления примесей о-ксилола в воздухе.

Активность алюмоплатиновых катализаторов в реакции глубокого окисления о-ксилола зависит не только от характера создаваемой

Составы и условия обработки катализаторов

Шифр серий и отдельных катализаторов	Содержание компонентов в образцах, % масс.			Условия обработки
	Pt	MnO	K <sub>2</sub> O	
K <sub>1</sub>	0,01— —0,3	--	—	Восстановлены
K <sub>2</sub>	— „ —	—	—	Восстановленные K <sub>1</sub> окислены
K <sub>3</sub>	— „ —	5	—	Алюмомарганцевая композиция восстановлена и после нанесения Pt катализаторы дополнительно восстановлены (1 ч при 500°)
K <sub>4</sub>	— „ —	5	—	Восстановленные K <sub>3</sub> окислены
K <sub>4</sub>	0,3	5	—	Алюмомарганцевая композиция окислена на воздухе 4 ч при 600° и после нанесения Pt еще 2 ч при 500°
K <sub>6</sub>	— „ —	5	2,8	Алюмомарганцевскокалиевая композиция обработана как K <sub>5</sub>
K <sub>7</sub>	—	5	—	Алюмомарганцевая композиция окислена на воздухе 4 ч при 600°
K <sub>8</sub>	—	5	—	Алюмомарганцевая композиция восстановлена 4 ч при 600°

Примечание: Каждая из серий катализаторов K<sub>1</sub>—K<sub>3</sub> состояла из 4 образцов, содержащих 0,01; 0,05; 0,1 или 0,3% Pt, восстановление производилось водородом 4 ч при 600°, а окисление—на воздухе (2 ч при 500°).

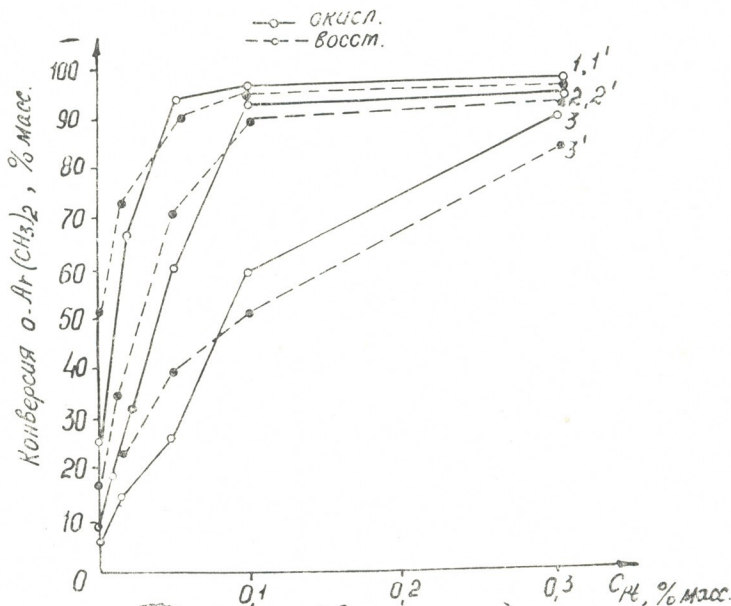


Рис. 1. Зависимость конверсии о-ксилола (Σ) от концентрации Pt(C<sub>Pt</sub>) и температуры реакции окисления о-ксилола в присутствии Al—Pt—катализатора. ○ — окисленные образцы (серия K<sub>1</sub>), ● — восстановленные образцы (серия K<sub>1</sub>), 1,1'—350°, 2,2'—300°, 3,3'—250°.

поверхности катализатора (восстановленная или окисленная), но и от содержания Pt в них и температуры реакции (рис. 1). Из рис. 1 видно, что наибольшей активностью в превращении о-ксилола (92—

95%) обладали катализаторы в окисленной форме в широком интервале содержания Pt (0,05—0,3%) при 350°. При снижении температуры на 50° активность уменьшалась незначительно, но указанный интервал содержания Pt сужался до 0,1—0,3%, причем, в обоих этих случаях катализаторы в восстановленной форме оказались несколько менее активными, чем в окисленной. При самой низкой температуре (250°) активности обеих форм катализаторов резко уменьшалась, но для катализаторов в окисленной форме превращение о-ксилола было выше. В интервале содержания Pt до 0,1%, как правило, при изученных температурах активность катализаторов падала, но восстановленная форма оказалась активнее, чем окисленная. Катализатор, содержащий 0,3% Pt, во всех случаях имел наибольшую активность в изучаемой реакции.

Введение в алюмоплатиновую системы оксида Mn сильно модифицирует свойства катализаторов в реакции глубокого окисления о-ксилола в выбранном интервале температур (рис. 2). Алюмомар-

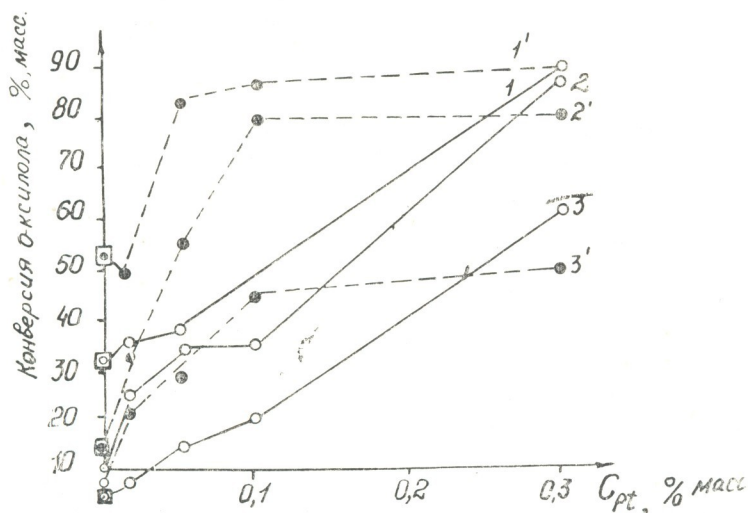


Рис. 2. Зависимость конверсии о-ксилола ( $\Sigma$ ) от концентрации Pt ( $C_{Pt}$ ) и температуры в реакции окисления о-ксилола в присутствии Al—Mn и Al—Mn—Pt катализаторов. ○ — окисленные образцы (серия  $K_4$ ), ● — восстановленный образец (серия  $K_3$ ), ○ — образец  $K_8$ , □ — образец  $K_7$

ганцевая композиция обладала низкой активностью, но ее восстановленная форма по активности превышала окисленную. Нанесение на эту композицию Pt существенно повышало ее активность, т. е. Pt способствовала глубокому окислению о-ксилола.

Исследование Al—Pt—Mn катализаторов с разным содержанием платины показало, что реакция глубокого окисления о-ксилола может сопровождаться нежелательными побочными реакциями. В частности, когда в катализаторе находится платина менее, чем 0,1% наряду с основной реакцией глубокого окисления о-ксилола протекает его парциальное окисление с образованием кристаллических продуктов, которые подробно не исследовались.

Алюмоплатинимарганцевые катализаторы в окисленной форме более чувствительны к снижению концентрации платины в образце,

чем в восстановленной форме, поэтому активность в реакции глубокого окисления о-ксилола для окисленных образцов сильно снижалась при содержании в них Pt меньше 0,3% (рис. 2). Из приведенных данных также видно, что в отличие от окисленных образцов восстановленные обладали наибольшей активностью при 300—350° независимо от содержания в них платины в образце (0,05—0,3%). Наибольшую активность в реакции глубокого окисления о-ксилола (конверсия около 90%) показали восстановленные образцы с концентрацией платины в них 0,05—0,3% и при проведении реакции при 350°. При той же температуре на образце с 0,3% Pt активность достигала максимальной величины, несмотря на то, что образец был предварительно восстановлен или окислен (рис. 2, линии 1 и 1<sup>1</sup>).

Однако, при других температурах (250 и 300°) образцы с тем же содержанием Pt в окисленной форме оказались более активными, чем в восстановленной, и несколько менее чувствительны к снижению температуры реакции, если судить об этом по падению активности при 250—300° при изменении содержания Pt в катализаторе в исследованном интервале.

Двойное модифицирование алюмоплатиновой системы оксидами марганца и калия приводит к более определенному результату. Из данных таблицы 2 следует, что среди катализаторов, содержащих

Таблица 2

Зависимость конверсии о-ксилола от температуры реакции в присутствии различных катализаторов

Катализатор	250°	300°	350°
Al — Mn(K <sub>7</sub> )	7,7	10,4	34,1
Al — Mn — Pt (K <sub>8</sub> )	38,9	90,6	93,5
Al — Mn — Pt — K(K <sub>6</sub> )	58,1	93,2	96,7

оксид Mn и находящихся в окисленной форме, наивысшей активностью в изучаемой реакции обладал катализатор с двумя модификаторами. Его активность превышала алюмоплатиновый катализатор (см. рис. 1), а при 350° степень конверсии о-ксилола достигала 97%. Необходимо отметить, что щелочная добавка (оксид калия), органических соединений к катализаторам глубокого окисления, и содержащих благородные металлы, всегда оказывает положительное влияние [8].

Анализ полученных данных показывает, что активность изученных каталитических систем в реакции глубокого окисления примесей о-ксилола в воздухе сильно зависит от состояния поверхности, содержания в них Pt, природы модифицирующей добавки и температуры реакции. Если для алюмоплатиновых систем в большинстве случаев более высокой активностью обладала окисленная форма, полученная из восстановленной (рис. 1), то для алюмомарганцевой и алюмомарганцевоплатиновых систем — восстановленная форма (рис. 2). Однако для таких катализаторов, содержащих 0,3% Pt, окисленная форма оказалась наиболее активной независимо от температуры реакции (рис. 1 и 2). Этим закономерностям в рамках настоящего исследования пока не может быть дано объяснение, так как они связаны и с другими факторами, влияющими на полноту глубокого окисления органических соединений. Из данных литературы известно [9—12], что успешное протекание этой реакции зависит в значительной степени от дисперсности Pt, которая связана со способом приготовления катализатора и предварительной его обработки и от свойств его поверхно-

სტი, обеспечивающей подвижность кислорода. Из наших данных только следует, что активными центрами окисления о-ксилола могут быть ионы Mn и Pt, а дополнительное более глубокое физико-химическое исследование изученных катализаторов может дать ответы на поставленные вопросы.

Институт органической химии  
им. И. Д. Зелинского России,

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

Поступило 18.10.90

ვ. ვასერბერგი, ო. სტერლიგოვი, ი. ბორისოვიჩი, ა. ბარკობა,  
ბ. ჩივაძე, გ. ანტოშინი, რ. ჯედგენიძე

პლატინის სისტემების კვლევა ო-ქსილოლის ღრვა დაჟანგვის რეაქციაში

რეზიუმე

ო-ქსილოლის ღრვა დაჟანგვის რეაქციაში შესწავლილია  $\gamma$ -ალუმინის ფაზის საფუძველზე მომზადებული პლატინის შემცველი (0,01—0,3%) კატალიზატორები, რომელთა უმეტესობა მოდიფიცირებული იყო მანგანუმის ოქსიდით, ხოლო ერთი ნიმუში კი კალიუმის ოქსიდითაც.

კატალიზატორები გამოკვლეული იყო როგორც აღდგენილი, ასევე დაჟანგული ფორმის სახით.

ალუმოპლატინის სისტემების დროს უმეტეს შემთხვევაში მაღალი აქტივობით ხასიათდება დაჟანგული ფორმა, რომელიც აღდგენის შემდეგ მიიღება. ალუმოპლატინამანგანუმის სისტემის დროს უფრო აქტიურია აღდგენილი ნიმუში.

შესწავლილი ნიმუშებიდან მაქსიმალური აქტივობით ხასიათდება ალუმოპლატინამანგანუმკალიუმის კატალიზატორი (0,3% Pt, 5,0% MnO, 2,8% K<sub>2</sub>O), რომლის მონაწილეობით 350°-ზე ო-ქსილოლის კონვერსია შეადგენს 96,7%.

დადგენილია, რომ შესწავლილი ნიმუშების აქტივობა მნიშვნელოვნად არის დამოკიდებული კატალიზატორის ზედაპირის მდგომარეობაზე, პლატინის შემცველობაზე, მამოდიფიცირებელი დანამატის ბუნებაზე და რეაქციის ტემპერატურაზე.

V. E. VASERBERG, O. D. STERLIGOV, I. G. BORISOVICH, A. P. BARCOBA,  
G. A. CHIVADZE, G. V. ANTOSHIN, R. Sh. ZEDGENIDZE

## INVESTIGATION OF PLATINUM SYSTEMS IN THE REACTIONS OF DEEP OXIDATION OF O-XYLENE

### Summary

Platinum-containing (0.01—0.3%) catalysts prepared on the basis of  $\gamma$ -aluminium oxide have been studied in the reactions of deep oxidation of o-xylene. Most of these catalysts are modified by manganese oxide, and only one sample is modified by potassium oxide.

The catalysts have been studied both in oxidized and reduced forms. The oxidized samples, formed by reduction in alumoplatinum systems are found to exhibit high activity while in alumoplatinomanganese systems the reduced form is more active.

Maximum activity is displayed by alumoblatinomanganesepotassium catalyst (0,3% Pt, 5,0% MnO, 2,8% K<sub>2</sub>O); due to the presence of the catalyst the conversion of o-xylene at 350°C approximates 06,7%. The activity of the studied samples has shown a significant dependence on the following factors: surface condition of the catalyst, its platinum content, the nature of the modifier and the temperature of the reaction.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Алхазов Т. Г., Марголис Л. Я. Глубокое каталитическое окисление органических веществ. М.: Химия, 1985, 38, 138.
  2. Томас Ч. Промышленные каталитические процессы и эффективные катализаторы. М.: Мир, 1973, 171, 173.
  3. Власенко В. М., Вольфсон В. Я., Соловьев С. А. Журн. пром. хим., 1985; т. 58, 10, 2263.
  4. Ниваров В. А., Воробьев В. Н., Разинов К. Х. Каталитическая очистка газов. Материалы 4 Всесоюзной конф., ч. I, Алма-Ата, 1985, 21.
  5. Вольфсон В. Я., Заневская О. С. Кинетика и катализ. 1977, 18, 3, 588.
  6. Борисович И. Г., Артемова К. А., Федорова В. В., Стерлигов О. Д., Таронкина Н. Г., Вассерберг В. Э. Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 11, 2413.
  7. Исагулянц Г. В., Стерлигов О. Д., Баркова А. П., Бабашова Т. В. Изв. АН СССР, сер. хим. 1981, 5, 976.
  8. Власенко В. М., Вольфсон В. Я., Заневская О. С. Вестник АН УССР, 1978, 7, 18.
  9. Маслянский Г. Н., Шапиро Р. Н. Каталитический риформинг бензинов, Л.: Химия, 1985, 84, 89.
  10. Вольфсон В. Я., Стуканевская Н. А., Чашечникова И. Т., Заневская О. С., Корнейчук Г. П. ДАН УССР, 1979, серия Б, 2, 106.
  11. Schubert E., Spindler H., Göder R. Z. Chem., 1988, 28, 3, 108.
  12. Arai H., Eguchi K., Machida M. Gekubai. Catalyst., 1988, 30, 2, 64; РЖХим, 1988, 16В4319.
-

УДК 634.1.547.458

М. Г. БЕЖУАШВИЛИ, Н. З. АБУЛАДЗЕ

## ПРИРОДНЫЕ ПОЛИМЕРЫ ОБРЕЗКОВ ЯБЛОНИ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

В настоящее время актуальным является вопрос о рациональном использовании вторичных ресурсов. С этой точки зрения особое внимание уделяется переработке сырья с применением малоотходных и безотходных технологий. Обрезки яблони представляют собой отходы сельского хозяйства, количество которых только в Грузии составляет несколько сотен тонн. Исходя из этого, использование отходов фруктовых деревьев, которые представляют собой возобновляемые ресурсы и потенциальные источники ряда ценных компонентов, является важной и актуальной проблемой для сельского хозяйства. Имеются работы, в которых древесина яблони изучена как сырье для гидролизной промышленности [1—2], а также работы по использованию ее экстрактивной части в виде водно-спиртовой фракции в пищевой промышленности [3—4]. Целью нашей работы было исследовать природные полимеры — полисахариды и лигнин обрезков яблони и определить пути их использования.

Объектом исследования служили однолетние побеги яблони сорта «Ивериа». Легко- и трудногидролизуемые полисахариды определяли по гидролизу разбавленной и концентрированной кислотой [5], содержание лигнина определяли по методу Класона [6]. С целью выявления мономерных компонентов лигнина проводили гидролиз экстрагированного спирто-бензольной смесью сырья в нейтральной и кислой средах. Качественный анализ моносахаридов в гидролизатах проводили методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на приборе «Хром-900». В качестве неподвижной фазы использовали Separon SGX<sub>NH<sub>2</sub></sub>, м, элюент — смесь ацетонитрил-вода в соотношении 80:20. Анализ нейтральных и кислотных гидролизатов на содержание мономерных компонентов лигнина проводили методом ВЭЖХ в следующих условиях: колонка 250×4 мм, заполненная Сферисорбом С<sub>8</sub>, скорость подачи элюента 1,3 мл/мин, температура колонок 60°, давление 118 атм. В качестве элюента использовали смесь ацетонитрила с водой, подкисленной 0,04 М NaClO<sub>4</sub>, при соотношении 5:95 по объему.

Результатами проведенных исследований выявлено, что обрезки яблони содержат в значительном количестве исследуемые полимеры: полисахариды — 53% по абс. с. м. сырья, в том числе: легкогидролизуемые — 24,2%, трудногидролизуемые — 28,8%. Содержание лигнина составляет 24,5%. Как показывает рис. 1, гидролизаты легкогидролизуемых полисахаридов содержат ксилозу, глюкозу, арабинозу, галактозу. Эти данные подтверждают, что легкогидролизуемые полисахариды исследуемого сырья представлены в виде ксилана, глюкана и арабиногалактана. Что касается трудногидролизуемых полисахаридов, то они в основном представлены в объекте в виде целлюлозы, что подтверждается на хроматограмме соответственного гидролизата четко выраженным пиком глюкозы, и примесей некоторых моносахаридов.

ридов (рис. 2). Анализами гидролизатов полисахаридов исследуемого сырья установлено, что они представляют собой источники легко-усвояемых моносахаридов, которые могут быть получены путем их конверсии.

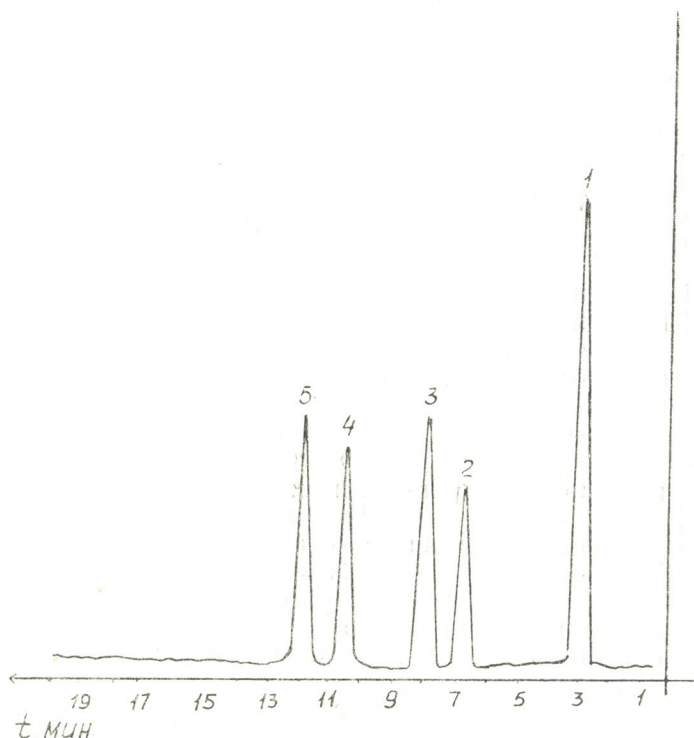


Рис. 1. Хроматограмма гидролизата трудно гидролизуемых полисахаридов обрезков яблони. 1—вода, 2—ксилоза, 3—манноза, 4—глюкоза

Полифенольный компонент растительной ткани — лигнин характеризуется ароматической природой. Благодаря этому, его фракции успешно используются в пищевой промышленности. Лигнин обрезков яблони тоже представляет интерес с этой точки зрения, что подтверждается продуктами его гидролиза. Данные таблицы 1 показывают, что при деструкции лигнина однолетних побегов яблони образу-

Таблица 2

Качественный и количественный состав гидролизатов экстрагированных спирто-бензольной смесью обрезков яблони

Компоненты, мг/л	Гидролизаты	
	из нейтральной среды	из кислой среды
Протокатеховая кислота	18,0	51,0
Протокатеховый альдегид	12,2	30,6
п-оксибензальдегид	0,35	0,9
Ванилин	3,26	11,85
Ванилиновая кислота	0,29	1,26
Сиреневый альдегид	8,32	30,7



ются протокатеховая кислота, протокатеховый альдегид, п-оксибендальдегид, ванилин, сиреневый альдегид. Эти данные свидетельствуют о том, что макромолекула лигнина исследуемого сырья содержит мономеры гваяцильного, сирингильного типа и деметоксилированные п-оксифенильные и пирокатехиновые группы. Эти же мономеры могут быть получены в виде спирторастворимой фракции, использующейся в пищевой промышленности.

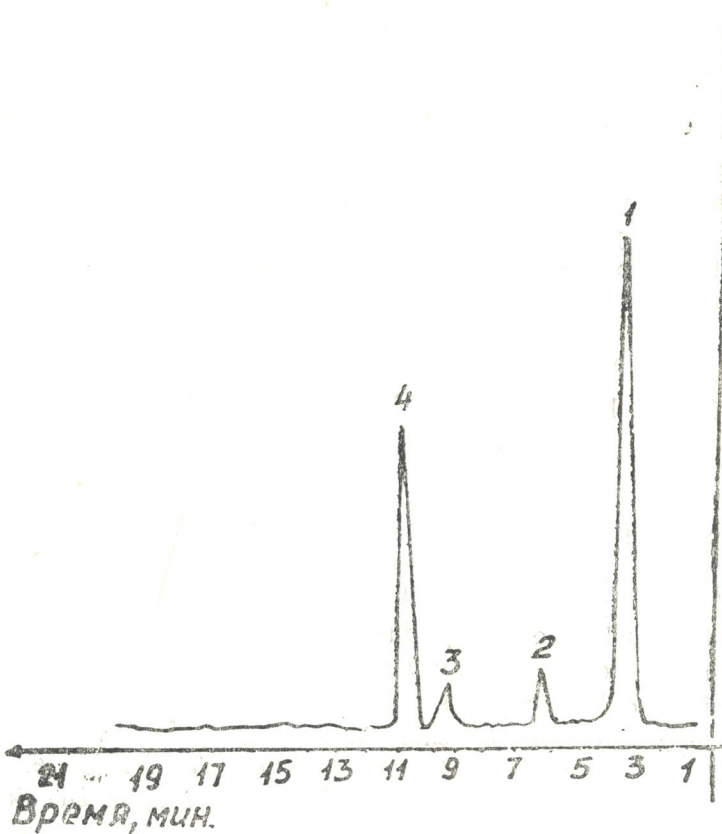


Рис. 2. Хроматограмма гидролизата трудногидролизуемых полисахаридов обрезков яблони. 1—вода, 2—ксилоза, 3—манноза, 4—глюкоза

Таким образом, в результате проведенных нами экспериментов по исследованию природных полимеров обрезков яблони установлено, что полисахариды этого сырья представлены в виде легкогидролизуемых и трудногидролизуемых, среди которых преобладает трудногидролизуемая фракция. Обе фракции при кислотном гидролизе образуют редуцирующие углеводы. Лигнин исследуемого сырья является ароматической природы с содержанием мономерных компонентов гваяцильного, сирингильного типа и деметоксилированных п-оксифенольных и пирокатехиновых групп. Результаты показывают, что лигнин обрезков яблони может быть использован как сырье для получения низкомолекулярных, биологически активных фенольных соединений.

რეზიუმე

ვაშლის საწარმოო ჯიშის „ივერია“ ანასხლავის ბუნებრივი პოლიმერებიდან შესწავლილია პოლისაქარიდები და ლიგნინი. გამოკვლევების შედეგად გამოვლინდა, რომ პოლისაქარიდული ნაწილი წარმოდგენილია ორი ფრაქციის — ადვილადჰიდროლიზებადი და ძნელადჰიდროლიზებადი პოლისაქარიდების სახით. თითოეული ფრაქციის მკვეთრი ჰიდროლიზის შედეგად მიღებული პროდუქტების ანალიზის საფუძველზე დასახულია მათი შემდგომი გამოყენების პერსპექტივა სრულფასოვანი წყაროს სახით მარედუცირებელი ნახშირწყლების მისაღებად. საკვლევი ობიექტის ლიგნინის ჰიდროლიზის შედეგად წარმოქმნილი დაბალმოლეკულური ნაერთების საფუძველზე დადგენილია, რომ მისი მაკრომოლეკულა შედგება გვარადაცილური, სირინგილური და დემეთოქსილირებული პ-ოქსიფენილის და პიროკატეხინის ჯგუფებისაგან. ვაშლის ანასხლავის ლიგნინი შეიძლება გამოყენებული იქნეს ბიოლოგიურად აქტიური დაბალმოლეკულური ფენოლური ნაერთების მისაღებად.

M. G. BEZHUASHVILI, N. Z. ABULADZE

NATURAL POLYMERS OF APPLE TRIMMING AND THE  
PERSPECTIVE OF THEIR USE

Summary

Polysaccharides and lignin of natural polymers obtained from the trimming of industrial apple variety "Iveria" were studied. The polysaccharides presented by a) easily hydrolysed and b) hardly hydrolysed polysaccharides. The qualitative analysis of the products, carried out by acid hydrolysis of each fraction, showed the possibility of their perspective use as a full value source of reduced carbohydrates. On the basis of guaiacyl and ciringilar types of aldehydes and acids presented in the lignin of the trimming under study the aromatic nature of lignin was ascertained. It is established, that macromolecule of lignin consists of guaiacyl, ciringilar and dimethoxylated n-oxyphenyl and pyrocatecholo groups. According to the obtained result the lignin of apple trimming can be used for obtaining of biologically active low molecular phenolic compounds.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Филатова А. М., Глазман Б. А., Николаева Н. С., Катаня Т. А. Тезисы докл. 3-й Всесоюз. конф. Химия, биология и использование гемицеллюлоз. Рига: Зинатне, 1975, 163—164.
2. Филатова А. М., Хоменко Н. Д., Николаева Н. С. Тезисы докл. 3-й Всесоюз. конф. Химия, биология и использование гемицеллюлоз. Рига: Зинатне, 1975, 176—178.
3. Абуладзе Н. З. Автореферат диссертации на соискание учен. степ. канд. технич. наук, М., 1986, 10.
4. Абуладзе Н. З. Автореферат диссертации на соискание учен. степ. канд. технич. наук, Тбилиси, 1990, 7.
5. Оболенская А. В., Шеголев В. П., Аким Г. Л., Аким Э. Л., Коссович Н. Л., Емельянова И. З. Практические работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Лесная промышленность, 1965, 134—135.
6. Сарканен К. В., Людвиг К. Х. Лигнины. М.: Лесная промышленность, 1975, 101.

UDC 547.857.7 455.057:577.113.6

M. O. TAKTAKISHVILI, T. K. TSITSKISHVILI, K. A. JGENTI, M. I. GUDAVIDZE

## AZOIC DYES — A NEW VERTION OF NON-RADIOACTIVE LABELLING OF NUCLEOTIDES FOR OLIGONUCLEOTIDE SYNTHESIS

Detection of specific sequences of DNA is carried out by analysis of its labelled probe, obtained by introduction into DNA of some kind of label. This is possible through enzymatic incorporation of  $^{32}\text{P}$ -radioisotope at the 5'-end through the reaction of T4 polynucleotide kinase and  $\gamma\text{-}^{32}\text{P}\text{-ATP}$ . Though highly effective in terms of sensitivity of detection, this conventional procedure is not free from disadvantages, such as the necessity for costly reagents of enzymatic reaction and because of serious objections against the use of radiolabelled probes for medical purposes.

Fundamentally new method for labelling of oligodeoxynucleotides, has been developed lately using the non-radioactive tags, such as biotin and fluorophores, for the incorporation of those tags into DNA by chemical method. The strong and specific non covalent interaction of biotine for egg white avidine, or bacterially derivatised streptavidine forms the basis of various detection kits [1]. Fluorescent tags are not less favorable, if not preferable, as the probes can be detected immediately in the gel by means of argon ion laser and fluorescence detection systems [2].

The incorporation of biotin—or fluorescent tags at the 5'-end of synthetic oligodeoxynucleotides can be performed using non-derivatized oligonucleotide [2], as well as 5'-derivatized one with 5'-terminal amino [2], or phosphate [12—17] groups. Tag molecule is attached to those groups either directly, or via spacer arm [2—9], preserving the 3'-end free for further chain extension by DNA-polymerase, if necessary.

Another approach for chemical incorporation of non-radioactive tag is the photochemical labelling of DNA with the photoactivable analogue of biotin—photobiotin [10], the incorporation of fluorescent pyridopyrimidine nucleoside [11], or of pyrimidine, modified at C-5 position [12—14], into an oligomer via the functionalized linker arm. Alternatively, biotin derivative is attached to amide groups of basic proteins and then linked to DNA probe by formaldehyde or glutaraldehyde [15, 16].

The method of labelling synthetic oligonucleotides and DNA probes with non-radioactive tags is of high importance and promotes further attempts to obtain other appropriate labels: those, that are similar to biotin and fluorophores, or, may be, tags of some different type, which could also be used for the same purpose. It should be taken into consideration, that parallel with the diversity of tags, there is also a certain choice in terms of chemical ways of incorporation of these tags into oligomer.

In this paper we made an attempt to find out whether such extensively employed colours, as colours of azo-series (azoic dyes) could be compatible

with the oligonucleotide synthesis and used as tags to obtain labeled oligonucleotide probes. The group, containing azoic colour, stable towards the reagents of the oligonucleotide synthesis could be so far incorporated into oligonucleotide not only at the final stage, after oligonucleotide chain is fully assembled, but at the beginning of synthesis, starting with labelled monomers if necessary. So, one can have oligonucleotide probe labelled from the very beginning and throughout the whole synthesis. As a result, the chromatographic purification of such probe is considerably facilitated.

Commercially available, accessible azoic dyes do not respond our purpose, lacking of particular groupe (mentioned above linker arm), through which the dye molecule could be attached, joined to oligonucleotide probe. Dye molecule, provided with the linker arm of appropriate length ( $C_2$  in particular) could be obtained synthetically, for example on the basis of p-substituted aromatic amine, such as p-aminophenylethanol (semiproduct I). This amin is equally valid both as azocomponent of azocoupling reaction (in pair with any conventional diazopartner), as well as diazocomponent (after work up by nitric acid), when coupled with such azocomponent, as naphthilamins, naphthols and others.

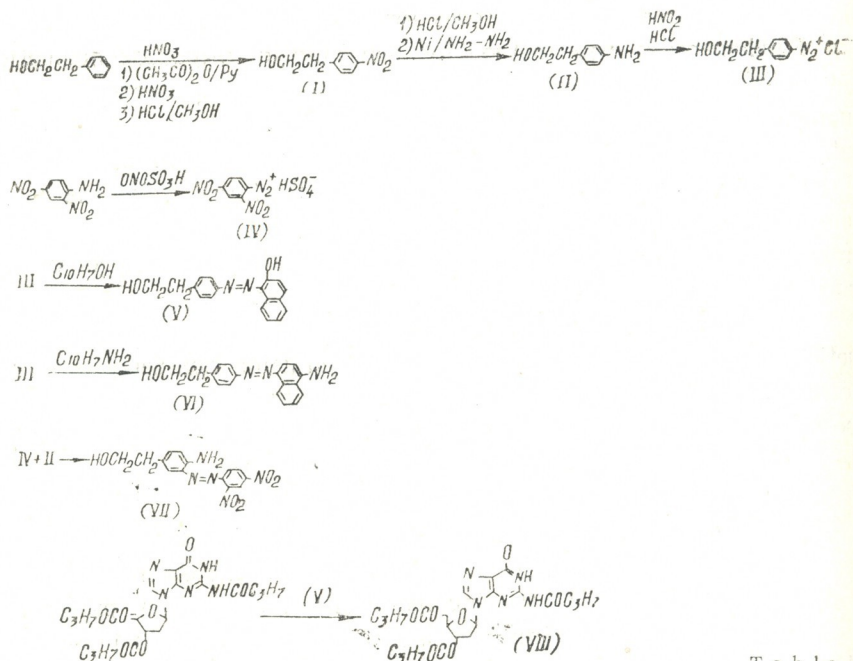


Table I

Physical and chemical properties of synthesised compounds

	$T_m^\circ$	Yield, %	$R_f$	
			A	B
2-(p-Nitrophenyl)ethyl alcohol (I)	62°	60%	0,6	0,45
2-(p-Aminophenyl)ethyl alcohol (II)	107—108°	90%	0,25	—
2-Hydroxy-[(2-hydroxyethyl)phenylazo] naphthalene (V)	122—123°	65%	0,7	0,55
4-Amino-[(2-hydroxyethyl)phenylazo] naphthalene (VI)	105—106°	65%	0,63	0,35
4-(2-hydroxyethyl)-2-(2,4-dinitrophenylazo)aniline (VII)	155°	60%	0,55	0,4
2-Hydroxy-[(2-(N-isobutyryl-2'-deoxyguanosine-6-yl)oxyethyl] phenylazo} naphthalene (VIII)	175°	85%	0,5	—

A system: chloroform-ethanol (9:1)

B system: benzen-aceton 4:1)

The synthesis of p-nitrophenil alkohol (I) was carried out either through three-step procedure, intermediately protecting the alcoholic hydroxyl group with acetyl prior to nitration [17] or by one step and one flask procedure, directly nitrating the unprotected aromatic alcohol (the protection of hydroxyl against oxydation is here provided by the formation of nitric ester in the presense of nitric acid) [18]. Amine (II) was obtained in portions, through the reduction of nitric alcohol with hydrazyn hydrate and was used right away, avoiding conservation of amin for long period of time. The azo-coupling was accomplished by the common procedure, taking the coupling components in equimolecular ratio.

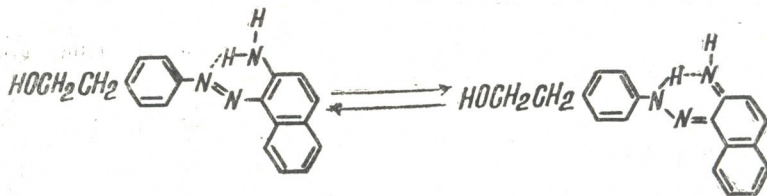
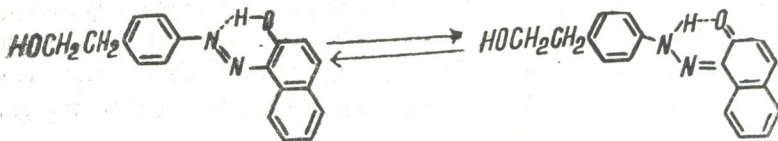
Table 2

	OH	NH <sub>2</sub>	Arom. ring	Other groups
V	$\nu_{O-H}$ f 3980 a 3460 ch 2800—2600 $\delta_{O-H}$ 1380 $\nu_{C-O}$ 1040		$\nu_{C-H}$ 2940 $\delta_{C-H}$ 1460 arom. ring 1600 1580 1500	$\nu_{N=N}$ 1550
IV	$\nu_{O-H}$ 3300—3000	$\nu_{N-H}$ as, f 3270 s, f 3200 a 3100 $\delta_{N-H}$ as 1640 s 1610 $\nu_{C-N}$ 1360	$\nu_{C-H}$ 2930 $\delta_{C-H}$ 1460 arom. ring 1600 1515	$\nu_{N=N}$ 1570
VII	$\nu_{O-H}$ 3400	$\nu_{N-H}$ 3400 $\delta_{N-H}$ as 1640 s 1610 $\nu_{C-N}$ 1340	$\nu_{C-H}$ 2900 arom. ring 1600	$\nu_{N=N, NO_2}$ 1540 $\nu_{NO_2}$ 1360
VIII	$\nu_{O-H}$ f 3430 a 3400—3150 $\delta_{O-H}$ 1380 1360 $\delta_{C-O}$ 1080		$\nu_{C-H}$ 2930 1610 1500	$\nu_{N=N}$ 1580 $\nu_{C=C}$ 1700

s—simetrical; as—assimetrical; f—free, non—associated; a—associated; ch—associated in chelate ring.

Judging by IR-spectra one can be sure, that all the dyes are represented by azoform (absorption band at 1500—1540 cm<sup>-1</sup> for N=N together with absence of absorption for C=N in the region of 1700—1650 cm<sup>-1</sup>); the azoami-noform being realised for (VI) and (VII) in accordance with its less energy.

Cetohydrazone form, on the contrary, would be energetically more favorable for (V); nevertheless it also is here in the less stable azoenol form, together with (VI) and (VII).



Apart from free, non-associated ( $3580\text{ cm}^{-1}$ ) and associated ( $3460\text{ cm}^{-1}$ ) hydroxyl absorption bands, the broad band at  $2800\text{--}2600\text{ cm}^{-1}$ , characteristic of phenolic OH, involved in 6 membered conjugated chelate cycle, is present. Attribution of this band to the absorption of OH-group is justified by the consideration, that all spectras were registered in vaseline oil—the solvent, in which the intra—and intermolecular bonds are realised in full measure, resulting the substantial shift of absorption bands towards the long-waves range [19, 20].

Table 3

UV-spectra of compounds (V—VIII)  
in ethanol

V	$48.2 \times 10^{-3} = 208$ (36200)	$43.3 \times 10^{-3} = 231$ (39150)	$32.0 \times 10^{-3} = 313$ (8200)	$23.6 \times 10^{-3} = 424$ (11700)	$20.9 \times 10^{-3} = 478$ (16650)
VI	$48.6 \times 10^{-3} = 206$ (49250)	$40.3 \times 10^{-3} = 248$ (13450)	$35.6 \times 10^{-3} = 281$ (11650)	$22.5 \times 10^{-3} = 444$ (18800)	—
VII	$49 \times 10^{-3} = 204$ (192500)	$42. \times 10^{-3} = 238$ (5550)	—	$24 \times 10^{-3} = 417$ (3364)	$20 \times 10^{-3} = 500$ (3150)
VIII	$48.5 \times 10^{-3} = 206$ (68350)	$45 \times 10^{-3} = 222$ (53300)	$38 \times 10^{-3} = 263$ (30100)	$23.5 \times 10^{-3} = 425$ (11300)	$20.5 \times 10^{-3} = 488$ (15700)

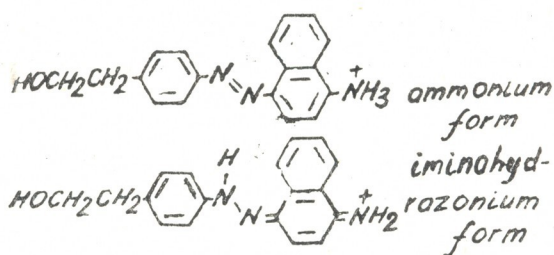
in aqueous ethanol

V	$47.5 \times 10^{-3} = 21$ (31800)	$43.3 \times 10^{-3} = 231$ (97350)	$31.6 \times 10^{-3} = 316$ (10400)	$23.8 \cdot 10^{-4} = 420$ (15550)	$20.2 \times 10^{-3} = 495$ (10400)
VI	$47 \times 10^{-3} = 213$ (30050)	$38.5 \times 10^{-3} = 250$ (18168)	$35.2 \times 10^{-3} = 284$ (9400)	—	$21.2 \times 10^{-3} = 472$ (7500)
VII	$48.3 \times 10^{-3} = 207$ (14250)	$42.2 \times 10^{-3} = 237$ (5500)	$35 \times 10^{-3} = 286$ (4750)	$29.5 \times 10^{-3} = 339$ (1900)	—
VIII	$48 \times 10^{-3} = 28$ (16200)	$43.5 \times 10^{-2} = 230$ (92750)	$38.3 \times 10^{-3} = 261$ (35250)	—	$20 \times 10^{-3} = 500$ (15700)

It must be mentioned, that the shift of frequencies of N-H linkage in similar chelate cyclic complex, caused, by hydrogen bond, now performed by the aminogroup of O-isomer of (VI) instead of hydroxygroup of (V), (data not given here) is not big at all (broad band at  $3100\text{ cm}^{-1}$ ) the fact coincides with the results obtained earlier [21].

The azogroup is supposed to be responsible for proton binding in the acid medium, providing, stabilization through the conjugation in the azonium form, whereas in ammonium form positive electric charge is believed to be localized at ammonium nitrogen. Thus, the deeper colour in acid medium (bathochromic shift) would contribute another evidence in favor of azonium form, rather than in favor of high colour ammonium form. In fact, no shift at all (neither bathochromic, nor hypsochromic) is observed for (VI, VII) when the aqueous ethanolic solution of (VI, VII) is acidified to pH 1—2 by one drop of HCl. Obviously, the basicity of either nitrogen is apparently sufficient to form stable protonated form.

Different effect of acid is observed in the acetic acid. As expected, when the acetic acid is taken as a solvent (instead of ethanol) for (VIII), having no free basic groups, or (V), having no basic groups at all, no shift of ranges of absorption region is observed. The dye (VI), on the contrary, is protonated in the acetic acid, the protonation occurs at nitrogen of azogroup, forming iminoazonium form. This conclusion results by



the big value of bathochromic shift ( $444 \rightarrow 555$ ) followed by transition of red ethanolic solution of (VI) into the lilac of acetacidic solution.

The energy of the I excited state of azoic colours is higher, then the energy of normal state, so they exhibit positive solvatochromy. The bathochromic shift is supposed to be observed when the solvent's polarity is increased in the following series: dichlorethane < pyridin < water free ethanol < acetic acid < aqueous ethanol. We didn't happen to observe such effect for either of dyes studied here. The substitution of aqueous ethanol for ethanol increases the values of extinction coefficient for (V) and reduces it insignificantly for (VI). The influence, that the water exerts, is apparently limited to the solvation effect, no protonation being involved: the spectra doesn't change, when HCl is added (see above).

Alkilation of the 6-O-position of guanosine for introduction of a dye residue into the nucleoside was performed on the basis of well known approach [26—31]: by its reaction of the dye (V) (as primary alcohol), triphenylphosphine and diethylazodicarboxylate,

As we have mentioned above, the introduction of dye molecule into 6-O-position of the pyrimidine (conjugated  $\pi$ -system) results in bathochromic shift,

in UV-region of spectra. Nevertheless, the actually observed shift for (VIII) is but 3 nm (265 → 268) (this value is in the range of the error of measurement of the device). So, no effect can be observed on the basis of UV-spectra. Nevertheless, the effect of 6-O-substituent reveals itself in a strong bathochromic shift (265 and 286 → 280\* and 313 nm) in the spectra of circular dichroism (CD).

Table 4  
Circular dichroism spectra of G<sup>3ibu</sup> and (VIII)

	$\lambda_0(\text{nm})$	$\lambda_{\text{max}}^m(\text{nm})$	$\theta_\lambda$	$[\Psi]_\lambda$	$[\Theta]_\lambda$
G <sup>3ibu</sup>	265	290	6	$6 \cdot 10^3$	$2,44 \cdot 10^4$
VIII	280	313	5,2	$5,2 \cdot 10^3$	$3,17 \cdot 10^4$

\* The exact measurement and estimation of value of ellipticity is hampered by the strong background absorption noise in the region 250–280 nm.

Ellipticity  $\Theta = HS$ , specific ellipticity  $[\Psi]$  and molecular ellipticity  $[\Theta]_\lambda$  were determined from CD-spectra by formula

$$\Theta = HS \quad [\Psi]_\lambda = \frac{\Theta}{c \cdot l} \quad [\Theta]_\lambda = [\Psi]_\lambda \cdot \frac{M}{100}$$

where H is the height of the peak (cm), S — sensitivity ( $\text{m}^\circ/\text{cm}$ ), l — the width of the cell, c — concentration (g/l). The data, obtained for 6-O-alkylated G (VIII) (and for G<sup>3ibu</sup>, taken as a standard, are represented in table 2b.

Table 5  
NMR-spectra of compounds (V–VIII)

	Naphtalene	Benzen	CH <sub>2</sub> O	CH <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
V	8,55(d, 1H, H—4) 8,10(d, 1H, H—5) 6,87(d, 1H, H—3) 7,75—7,15(7H)		3,90(t, J <sub>6</sub> , 5Hz, 2H)	2,95(t, J <sub>6</sub> , 5Hz, 2H)
VI	8,50(d, 1H, H—4) 8,15(d, 1H, H—5) 7,60—6,90(8H)		4,00(t, J <sub>6</sub> Hz, 2H)	2,90(t, J <sub>6</sub> Hz, 2H)
VII	—	8,90(s, 1H, H—3) 8,75—8,20(5H)	3,90(t, 2H)	2,70(t, 2H)
VIII	8,58(d, J <sub>7</sub> , 3Hz, 1H, H—4) 7,91(1H, H—5) 6,90(d, 1H, H—3) 7,70—7,49(7H)		4,82(t, J <sub>6</sub> , 4Hz, 2H)	3,28(t, J <sub>6</sub> , 4Hz, 2H)

\* Other signals: heterocycle: 7,85(s, H—8), 2,85(m, 1H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1,25(d, J<sub>6</sub>Hz, 2x 3H, CH<sub>3</sub>)

2'-deoxyribose: 6,32(t, J<sub>5</sub>, 6Hz, 1H, H—1'), 4,97(m, 1H, H—3'), 4,18(m, 1H, H—4'), 2,25(m, J<sub>3'</sub>b<sub>5'</sub>a', 9,6Hz, J<sub>5'</sub>b<sub>14'</sub> 3Hz, 1H, H—5'b)

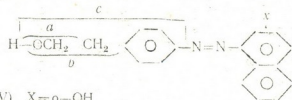
The structure of compounds (V–VIII) was confirmed also by the NMR and mass-spectral data (see tables 5 and 6). For mass-spectrometric analysis through electron impact (EI) mass spectrometric technic [22] compounds (VI–VIII) were derivatized through full acetylation with 50-folds excess of



## Mass-spectra of compounds (V-VIII)

	M+2Ac	M+Ac	M*	M-H <sub>2</sub> O	M-a	M-b	d	c+Ac	other fragments
V	—	—	292(50) 293(15)	274(30)** 275(40)	261(20)	247(50) 248(50)	143(2) 144(45)	120(7)	171(35) 172(45) M-c 148(40) 149(45) 150(80) M-d
VI	375(80) 376(45) 377(15)	332(5) -H <sub>2</sub> O 315(30) 316(10) 317(7)	—	272(25) 273(15) 274(5) -NH <sub>2</sub> 257(7) 258(3) 259(4)	260(7) 261(2)	245(10) 246(5) -NH <sub>2</sub> 229(1) 230(3)	141(2) 142(100) 14'(25) +Ac 184(90)	163(10)	42(100) Ac
VII	—	373(5) 374(2) -H <sub>2</sub> O 313(4) -NC <sub>2</sub> 281(13) -NH <sub>2</sub> -a 268(3) -H <sub>2</sub> C, -2NO <sub>2</sub> 221(3) 222(4) -d 206(5)	—	—	—	—	—	162(7) +NH <sub>2</sub> 170(20)	119(30) c 91(35) C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> 89(13) C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> 43(100) Ac

VIII 611(25) M; 612(25) M+H; 510(60) M-ibu+H; 495(100) 496(80) B+H; B+2H; 469(60) M-d+H; 397(100) M-ibu d+H 292(100) R+H;  
368(70) M-ibu

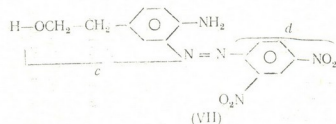


(V) X=o-OH

(VI) X=p-NH<sub>2</sub>

\* Molecular mass of underivatized molecule

\*\* Relative intensities are given in parentheses



(VII)

acetic anhydride in pyridine (the compounds I—V) were analysed unprotected, without derivatization procedure). It was normally performed by means of special techniques: field desorption [23], field ionization [24], activated field desorption emitters [25]. Only little spectral information could be obtained by mass-spectral assay of unprotected compounds using conventional inlet systems, such as direct insertion probe. The field desorption techniques [23] proved to be efficient.

#### EXPERIMENTAL PART

<sup>1</sup>H-NMR-spectra were recorded on a Bruker H-360 (360MHz) spectrophotometer in deuterated chloroform, with HMDS as internal standard. IR, UV—and visual spectra were recorded on Specord UV—VIS.

The field desorption and EI mass spectra with a direct insertion probe were run on RIBERMAG 10—10B quadrupole mass spectrometer. The emission current was 180 $\mu$ A (EI) or 100 $\mu$ A (field desorption spectra), the electron energy was maintained at 70 eV, the source temperature and pressure were approximately 180° and 1 Torr, peak integration time was 1 ms.

The thin layer chromatography (tlc) was carried out on aluminium backed sheets (silica-gel 60F<sub>254</sub>, 0,2 mm, Merck and Silufol 254, Chemapol), TLC plates were developed in the following systems: A) methanol-chloroform 1:9; B) acetone-benzene 1:1. Preparative chromatography was carried out by flash column chromatography on silica-gel L40—100, Chemapol.

NaOH, NaNO<sub>2</sub>, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, alcohol, chloroform, hydrazine hydrate, triphenylphosphine were reagent grade. Dioxane was rendered anhydrous refluxing it for 6 hours upon dispersed metallic sodium with the following distillation. Diethylazodicarboxylate was synthesised according to [26—31].

2-(p-Nitrophenyl)ethyl alcohol (I). 50 ml of 2-phenylethyl alcohol was added dropwise to 330 ml of fuming nitric acid (d 1,5) at 30° and stirred for 1 hour at the same temperature. The mixture was then poured into the ice, upon which the sticky yellowish crystalline precipitate of nitration product was formed (I). It was filtered to get rid of fluid by-products (o- and m-isomers) and flushed, rinsed with CCl<sub>4</sub>. Complete removal of o-isomer could be achieved only through the purification by large scale column chromatography. The yield was 41 g.

2-(p-Aminophenyl)ethyl alcohol (II). To the solution of 165 g (0,9 M) of nitric alcohol (I) and 370 ml of hydrazine hydrate in 1,5 l of methanol the catalyst (Raney nickel, prepared from 1,5 kg of alloy) was added in small portions. The mixture foamed violently at the beginning of addition. The reaction is complete when no more frothing is caused upon catalyst addition. The mixture was refluxed on the steam bath for 0,5 hour, cooled, filtered through N1 sinter glass fritex filter to remove the catalyst and then was evaporated to give crude aminoalcohol (II) as oily residue. Then it was dissolved in 0,5 l chloroform and purified from the unreacted nitric alcohol (I) through the aqueous extraction at pH 1—2. (I) was recovered from chloroform and could be recycled, whereas water phase, containing aminoalcohol (II) as hydrochloride, was adjusted to the neutral pH with 5—10% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solution and (I) (now in the form of free amine) was once again extracted with chloroform, evaporated and left overnight at the room temperature, until fine brownish crystals were formed. Recrystallisation from ethanol yields 121,8 g of pure product.

4-(2-Hydroxyethyl)benzediazonium chloride (III) 0,69 g (10 mmol) of  $\text{NaNO}_2$  dissolved in 5 ml of water was added to the cooled on the ice bath solution of 1,37 g (10 mmol) of (II) in 6,5 ml of 15–20%  $\text{HCl}$ . The excess of  $\text{NaNO}_2$  was controlled by the starch iodide paper. Diazonium salt was left in the ice bath and used the same day.

2, 4-Dinitrobenzediazonium chloride (IV) was prepared by diazotization of 2,5 g (15 mmol) of 2, 4-dinitroaniline with nitrolyl sulfate, obtained from 1,34 g (20 mmol) of  $\text{NaNO}_2$ .

2-Hydroxy-1-(2-hydroxyethyl)phenylazonaphthalene (V). The solution of diazonium salt (III) was added to the cooled on the ice bath solution of 1,44 g (10 mmol) of 2-naphthol and 0,80 g (20 mmol) of  $\text{N}_2\text{CH}$  in 11 ml of water. Azocoupling reaction proceeded in the alkali medium to give a dye (V), which forms red precipitate. It was taken up in chloroform without filtration, washed with water to neutral reaction, dried over  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , evaporated and purified by column chromatography, eluting the product with acetone-benzene mixture. The yield was 1,8 g.

4-Amino-1-(2-hydroxyethyl)phenylazonaphthalene (VI) The solution of 1,43 g (10 mmol) of 2-naphthylamine in 1 ml of 15–20%  $\text{HCl}$  was added to the cooled on the ice bath solution of diazonium salt (III), prepared from 10 mmol of (II). Azocoupling reaction proceeded in the acid medium. Sodium acetate solution was then added to adjust pH to 4–5 and the reaction mixture was left for 2 hours in the ice bath and overnight at 20°. The work up of the reaction mixture was the same as for (V), the yield was 1,9 g.

4-(2-Hydroxyethyl)-2-(2,4-dinitrophenylazo)aniline (VII). The solution of 2,92 g (10 mmol) of aminoalcohol (II) in 10 ml of 10–20%  $\text{HCl}$  was added dropwise to the cooled on the ice bath solution of 2,4-dinitrobenzediazonium chloride, prepared from 15 mmol dinitroaniline. pH was then adjusted to 4–5 by addition of concentrated solution of sodium acetate and was left overnight. The reaction mixture was worked up and the product (VII) purified in the same way, as for (V), the yield was 1,9 g.

2-Hydroxy-1-[2-(N-isobutiryl-2'-deoxyguanosine-6-yl)oxyethyl] phenylazonaphthalene (VIII). 2,5 g (20 mmol) of diethylazodicarboxylate was added dropwise to the solution of 3,8 g (10 mmol) of triisobutiryldeoxyguanosine, 7,36 g (27 mmol) of triphenylphospine and 4,1 g (13 mmol) of azoic dye (V) in 15 ml of free from water dioxan. The mixture was stirred for additional 2 hours and treated in the same way, as in case of (V).

The obtained oil was dissolved in cold 2M ethanolic solution of  $\text{NaOH}$ , (prepared by dissolving 1,2 g of  $\text{NaOH}$  in 30 ml of ethanol). The proceeding of the reaction was controlled on the basis of tlc. After 20-25 min the alkaly reaction mixture was neutralized with acetic acid, extracted with chloroform and refined through the column chromatography, eluting with 2–3% methanol in chloroform, the yield was 1 g.

აზოსალეზგებრი — ნუკლეოტიდების მარკირების ახალი ვარიანტი  
ოლიგონუკლეოტიდური სინთეზისათვის

რეზიუმე

ფენილეთანოლის,  $\beta$ -ნაფტოლისა და  $\alpha$ -ამინონაფტალინის ბაზაზე სინთეზირებულია ნახშირწყალბადოვანი  $(\text{CH}_2)_2$ -ჯაჭვის შემცველი აზოსალეზგებრი სერია. ეს უკანასკნელები წარმოადგენენ  $\beta$ -ჩანაცვლებულ სპირტებს და განკუთვნილია ნუკლეინის ფუძეების სპეციფიური 4-0/6-0-მოდულიზაციისათვის. ნაფტოლის ბაზაზე მიღებული 2-ჰიდროქსი[(2-ჰიდროქსიეთილ)ფენილ]აზო[ნაფტალინის (V) რეაქციით N, 3', 5'-ტრიიზობუტირალიდფენილ]ანოზინთან, დიეთილაზოდიკარბოქსილატთან და ტრიფენილფოსფინთან მიღებულია მოდიფიცირებული ნუკლეოზიდი — 6-0-მდგომარეობაში აზოსალეზგების მოლეკულის შემცველი გუანოზინი.

სინთეზირებული შენაერთების აღნაგობა დამტკიცებულია იწ-, უი- და ბმრ-სპექტროსკოპული, მას-სპექტრომეტრული და პოლარიმეტრული ანალიზით. სპექტრალური კვლევის შედეგები იძლევა შესაძლებლობას მიღებულ სალეზგებს ორი შესაძლო ფორმიდან (კეტოჰიდრაზონული და აზოფორმა) მიეწერათ უკანასკნელი — აზოფორმა, რომელშიც, ამასთანავე, აზოჯგუფის აზოტთან OH-ან  $\text{NH}_2$ -ჯგუფი დაკავშირებულია ძლიერი შიგამოლეკულური წყალბადური ბმით ციკლური ექვსწევრა ხელატური კომპლექსის წარმოქმნით.

ამინოჯგუფის შემცველი 4-ამინო[(2-ჰიდროქსიეთილ) ფენილ]აზო[ნაფტალინის (VI) პროტონირება ძმარმეცავაში ხდება აზონიუმის ფორმის — განცალკავებულმუხტიანი ზღერული რეზონანსული სტრუქტურის წარმოქმნით. მუხტის დელოკალიზაცია, რომელიც შეუძლებელი იქნებოდა ამონიუმის ფორმის ჩარჩოებში, არსებული აზონიუმის ფორმის შიგნით შესაძლებელია და გამოიხატება რეალურად აღრიცხული ძლიერი ბატოქრომული წანაცვლებით (444  $\rightarrow$  555 ნმ), ფერის გაღრმავებით.

М. О. ТАКТАКИШВИЛИ, Т. К. ЦИЦКИШВИЛИ, К. А. ЖГЕНТИ,  
М. И. ГУДАВАДЗЕ

**АЗОКРАСИТЕЛИ — НОВЫЙ ВАРИАНТ НЕРАДИОАКТИВНОГО  
МЕЧЕНИЯ НУКЛЕОТИДОВ ДЛЯ ОЛИГОНУКЛЕОТИДНОГО  
СИНТЕЗА**

Реферат

На базе фенилэтанола,  $\beta$ -нафтола и  $\alpha$ -аминонафталина синтезирован ряд азокрасителей, содержащих углеводородную «ножку»  $(\text{CH}_2)_2$ — $\beta$ -замещенных спиртов для специфической 4-0/6-0-модификации нуклеиновых оснований. Реакцией полученного на базе  $\beta$ -нафтола 2-гидрокси[(2-гидроксиэтил)фенилазо]нафталина (v) с N, 3', 5'-

тризобутирилдезоксигуанозином, диэтилазодикарбоксилатом и трифенилфосфином получен модифицированный нуклеозид — гуанозин, содержащий в 6-0-положении молекулу азокрасителя.

Строение синтезированных соединений доказано ИК-, УФ- и ЯМР-спектроскопически, масс-спектрометрически и поляриметрически. Данные спектрального анализа позволяют из двух возможных форм (кетогидразонной и азоформы) приписать полученным красителям последнюю — азоформу, в которой ОН — либо NH<sub>2</sub>-группа связана сильной внутримолекулярной водородной связью с азотом азогруппы через циклический шестичленный хелатный комплекс.

Протонирование в уксусной кислоте содержащего аминогруппу 4-амино[(2-гидроксиэтил)фенилазо]нафталина (VI) осуществляется по азоту азогруппы с образованием азониевой формы — граничной резонансной структуры с разделенным зарядом, делокализация которого внутри азониевой формы (но не в аммониевой форме) возможна и сопровождается наблюдаемым в действительности сильным батохромным сдвигом (444→555 нм), углублением цвета.

#### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Langer P. R., Woldrop A. E., Ward D. C. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 1981, 78, 6633 - 6637.
2. Smith L. M., Fung S., Hunkapiller M. W., Hood L. E. Nucleic Acids Res., 1985, 13, 2399—2412.
3. Wachter L., Yablonsky I. A., Ramachandran K. L. Nucleic Acids Res., 1986, 14, 7985—7994.
4. Chu B., Wahl G. M., Orgel L. E. Nucleic Acids Res., 1983, 11, 6513—6529.
5. Chu B. C. P., Orgel L. E. DNA, 4, 327—331.
6. Kempe T., Sundquist W. I., Chu P., Hu S. L. Nucleic Acids Res., 1985, 13, 45—57.
7. Chollet A., Kawashima E. H. Nucleic Acids Res., 1985, 13, 1529—1541.
8. Agrawal S., Christodoulou C., Gait M. J. Nucleic Acids Res., 1986, 14, 6227—6245.
9. Connely B. A., Rider P. Nucleic Acids Res., 1985, 13, 4485—4501.
10. Foster A. C., McInnes J. L., Single D. C., Symons R. H. Nucleic Acids Res., 1985, 13, 745—761.
11. Inoue H., Imura A., Ohtsuka E. Nucleic Acids Res., 1985, 13, 7119—7128.
12. Ruth J. L. DNA, 1984, 3, 123.
13. Bryan R. N., Arnold Jr. L. J. DNA, 1984, 3, 124.
14. Xablonski E., Moomaw E. W., Tullis R. H., Ruth J. L. Nucleic Acids Res., 1986, 14, 6115—6128.
15. Renz M. Europ. Mol. Biol. Org. J., 1983, 2, 817—822.
16. Al-Hakim A. L., Hull R. Nucleic Acids Res., 1986, 14, 9965 - 9976.
17. Fourneau P., Lastrange M. J., Memoires Presentes a la Societe Chimique, 1933, 53, 330—340.
18. Методы получения химических реактивов и препаратов. Выпуск 13. М., ИРЕА, 1965.
19. Rasmussen H., Tunniclief H., Brattain R. J. Amer. Chem. Soc. 1949, 71, 1068.
20. Martin J. Nature 1950, 166, 474.
21. Rasmussen H., Brattain R. J. Amer. Chem. Soc., 1949, 71, 874.
22. Dolhun J. J., Wiebers J. L. Org. Mass Spectrom., 1970, 3, 669.
23. Shulien H. R., Beckey H. D. Org. Mass Spectrom., 1983, 7, 861.
24. Brown P., Petit G. R. Robins R. K. Org. Mass Spectrom., 1969, 2, 521.
25. Hunt D. F., Shababowitz J., Botz F. K., Brent D. A. Anal. Chem., 1977, 49, 1160.



26. Watkins B. E., Kiely J. S., Rapport H. J. *Amer. Chem. Soc.* **104**, 5702—5708.
  27. Himmelsbach B. S., Shulz T., Trichtinger R., Charubala R., Pfleiderer W. *Tetrahedron Lett.*, 1984, **10**, 59—62.
  28. Gaffney B. L. *Tetrahedron.*, 1984, **40**, 3391—3393.
  29. Shulz B. S., Pfleiderer W. *Tetrahedron Lett.*, 1983, **24**, 3587—3599.
  30. Engels J. N., Mag M. *Nucleosides and Nucleotides*, 1987, **6**, 473—475.
  31. Himmelsbach F., Shulz B. S., Trichtinger T., Charubala K., Pfleiderer W. *Tetrahedron.*, 1984, **40**, 59—67.
-

ფიზიკური ქიმია

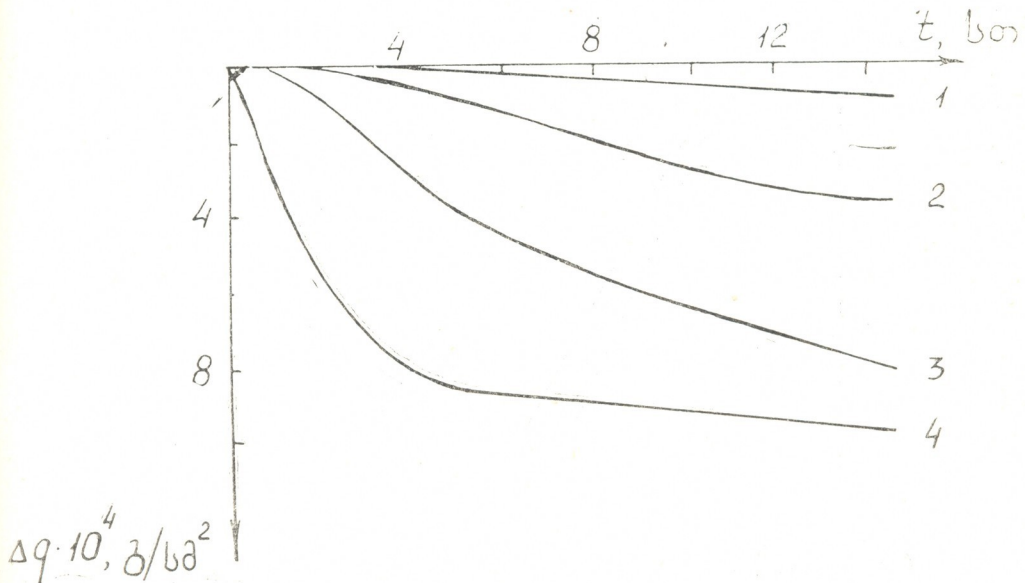
УДК 541.124:541.183

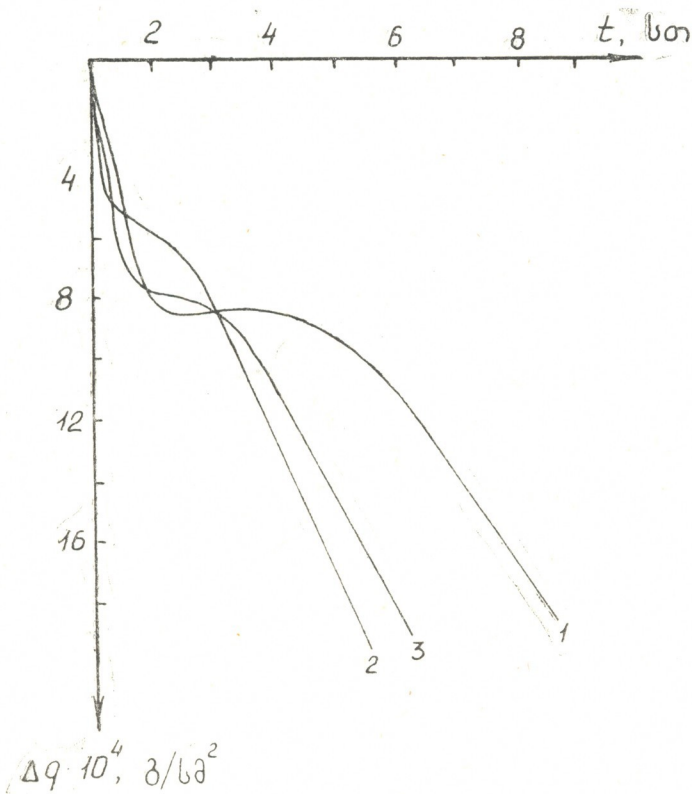
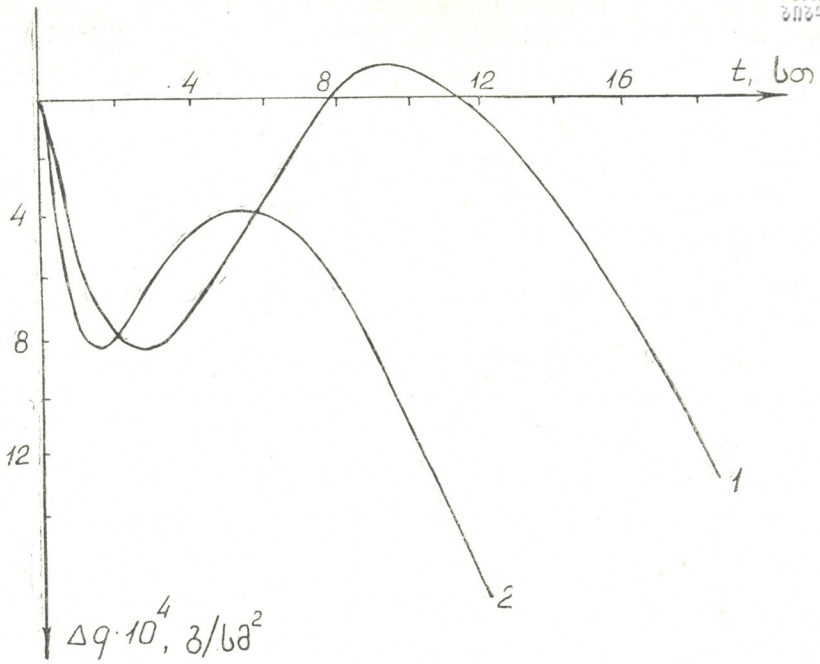
ბ. ბაბრატიშვილი, ი. ნახუცრიშვილი, მ. კაციანიშვილი

ამიაკის ურთიერთქმედების გამოკვლევა გერმანიუმის  
 ზედაპირთან მიკროსასწორის მეთოდით

თანამედროვე მიკროელექტრონიკაში ფართოდ გამოყენებული დიელექტრიკული მასალის გერმანიუმის ნიტრიდის ( $Ge_3N_4$ ) მიღების ერთ-ერთი გავრცელებული მეთოდია გერმანიუმის აზოტირება ამიაკით. [I]-ში სისტემატიზირებულია გერმანიუმის ფხვნილისა და ამიაკის ურთიერთქმედების კინეტიკის კვლევის შედეგები, მიღებული სხვადასხვა ავტორთა მიერ. შესაბამისი მონაცემები გერმანიუმის მონოლითური ფირფიტების აზოტირების შესახებ ლიტერატურაში არ მოიპოვება.

წინამდებარე ნაშრომში შესწავლილია ამიაკის ურთიერთქმედება <III> მიმართულებით ორიენტირებულ მონოკრისტალური გერმანიუმის (კუთრი წინააღმდეგობა 35 ომ·სმ) ზედაპირთან  $600-800^\circ$  ტემპერატურულ ინტერვალში. კინეტიკური გაზომვები ტარდებოდა ნიმუშის უწყვეტი აწონვის მეთოდით ვაკუუმდანადგარში ჩამონტაჟებულ მიკროსასწორზე მგრძნობიარობით  $10^{-6}$  გ. გერმანიუმის ფირფიტების წინასწარი დამუშავება ხდებოდა  $HF : H_2O_2 : H_2O = 1 : 1 : 4$  შედგენილობის ხსნარში. ამიაკის წნევა შეადგენდა 20 ტორ -ს.





სურ. 1. ამიაკისა და გერმანიუმის ურთიერთქმედების კინეტიკური მრუდები. (ა) 1 — 620, 2—640, 3—660, 4—700; (ბ) 1—720, 2—740, (გ) 1—750, 2—760, 3—780° ტემპერატურებზე



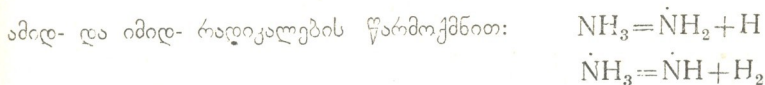
ცდებმა აჩვენა, რომ კინეტიკურ დამოკიდებულებებს (ნიმუშის მასის ცვლილება — დრო) რეაქციის ტემპერატურის მიხედვით განსხვავებული ზუსიათი გააჩნია. ექსპერიმენტული მრუდები ფორმის მიხედვით შეიძლება დაიყოს სამ ტიპურ ჯგუფად (სურ. 1): 600-700° უბანში ისინი უჩვენებენ ნიმუშის მასის მონოტონურ შემცირებას (სურ. 1ა), რაც განპირობებულია გერმანიუმის ზედაპირის გაზური ამოჭმის პროცესით. 640°-მდე ნიმუშის მასა სწორხაზოვნად მცირდება, ხოლო ტემპერატურის გაზრდისას ხდება კინეტიკური დამოკიდებულებების გამრუდება (სურ. 1ა), რაც დაკავშირებულია ნიმუშის ზედაპირზე რეაქციის პროდუქტის (გერმანიუმის ნიტრიდის) დაგროვებასთან:



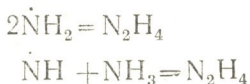
ნიტრიდის წარმოქმნის სიჩქარე ტემპერატურის ზრდასთან ერთად მატულობს, რაც განსაკუთრებით მკაფიოდ ჩანს 700—750° უბანში, სადაც შეინიშნება ნიმუშის მასის თანდათანობითი მატება (სურ. 1ბ).  $\text{Ge}_3\text{N}_4$ -ის ზრდას თანახლავს მისი ერთდროული აორთქლება, რაზეც მიუთითებს ნიტრიდის კონდენსაცია რეაქტორის ცივ ზონაში.  $\text{Ge}_3\text{N}_4$ -ის აორთქლება იწვევს ნიმუშის მასის ხელმეორედ შემცირებას, რაც მკაფიოდაა გამოხატული რეაქციის ბოლო ეტაპზე (სურ. 1ბ). ნიტრიდის აორთქლება განსაკუთრებით ინტენსიური ხდება მესამე ტემპერატურულ უბანში (750—800°), რაც იწვევს კინეტიკურ მრუდებზე მაქსიმუმის ჩახშობას (სურ. 1გ).

2-ე სურათზე წარმოდგენილია განხილული პროცესების (გერმანიუმის ზედაპირის გაზური ამოჭმის, ნიტრიდის ზრდისა და მისი აორთქლების) სიჩქარეთა ტემპერატურული დამოკიდებულება არენიუსის კოორდინატებში. სიჩქარეები გამოითვლებოდა კინეტიკური დამოკიდებულებების სწორხაზოვანი უბნებიდან\*. გერმანიუმის ზედაპირის გაზური ამოჭმის პროცესი 600—700° ტემპერატურულ ინტერვალში ხასიათდება აქტივაციის ენერგიით  $E \sim 73$  კკალ/მოლ, ხოლო 700-800° უბანში —  $E_a \sim 51$  კკალ/მოლ.

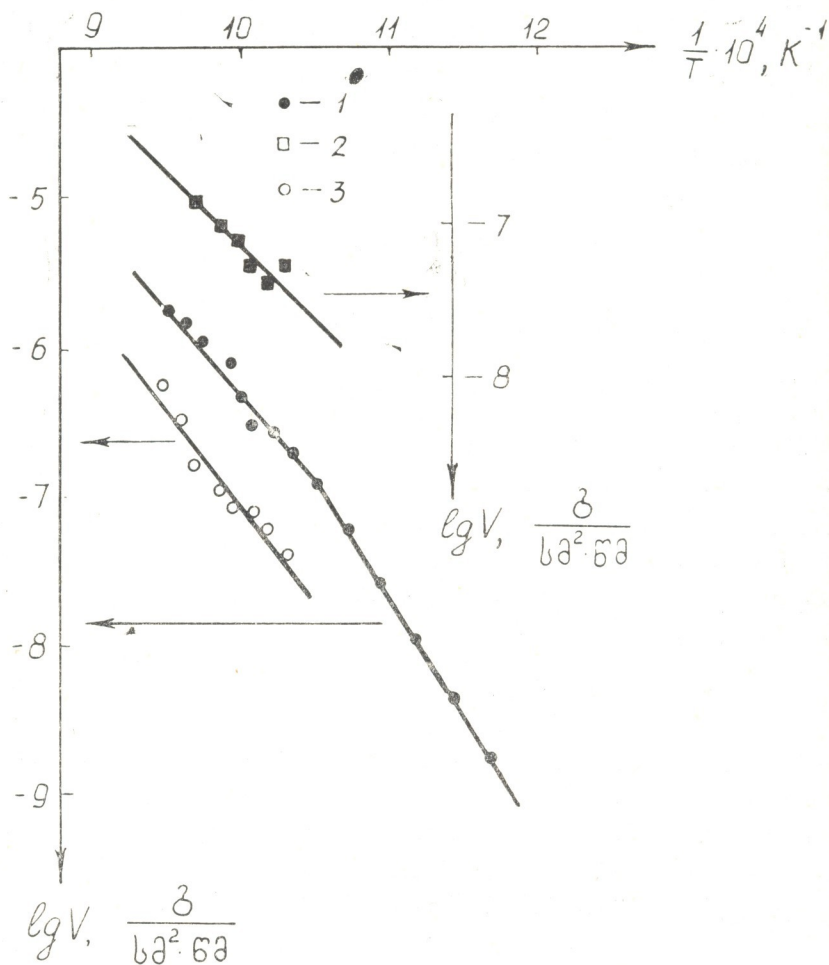
ცნობილია, რომ ამიაკის დისოციაცია გაზურ ფაზაში იწყება 1200°-ს ზევით. კატალიზატორების გავლენით კი ამიაკი შეიძლება დაიშალოს გაცილებით უფრო დაბალ ტემპერატურებზე შუალედური პროდუქტების, მაგალითად,



ამ უკანასკნელთ, თავის მხრივ, შეუძლიათ ჰიდრაზინის მოლეკულის წარმოქმნა [3]:



\* ნიტრიდის ზრდის მრუდები 750—800° ტემპერატურულ ინტერვალში მიღებულია ექსპერიმენტული მონაცემებიდან გრაფიკული აგებით [2].



სურ. 2. გერმანიუმის ზედაპირის გაზური ამოქმის (1), ნიტრიდის ზრდისა (2) და მისი აორთქლების (3) სიჩქარეების ტემპერატურული დამოკიდებულება.

ზემოთქმულის გათვალისწინებით უნდა ვივარაუდოთ, რომ გერმანიუმის ზედაპირის გაზური ამოქმის დაბალტემპერატურული უბანი ( $E_a \sim 73$  კკალ/მოლ-ით) განპირობებულია ამიაკის, ხოლო მაღალტემპერატურული ( $E_a \sim 51$  კკალ/მოლ-ით) — ამიაკის კატალიზური დაშლის შედეგად წარმოქმნილი ჰიდრაზინის მოქმედებით. ასეთი დასკვნის დასტურად გამოდგება [2]-ში განსაზღვრული სიდიდე  $53 \pm 3$  კკალ/მოლ გერმანიუმის ზედაპირის ამოქმის პროცესის აქტივაციის ენერჯისა ჰიდრაზინის ორთქლით  $600-750^\circ$  ტემპერატურულ ინტერვალში. ამასთან გათვალისწინებული უნდა იქნას აგრეთვე წყალბადის წინააღსაზღვრის როლიც ამიაკით გერმანიუმის ზედაპირის ამოქმისას. როგორც ეს შეინიშნებოდა გალიუმის არსენიდის შემთხვევაში [4].

გერმანიუმის ნიტრიდის ზრდის პროცესის აქტივაციის ენერგია შეადგენს  $\sim 45$  კკალ/მოლ-ს. რაც შეეხება  $\text{Ge}_3\text{N}_4$ -ის აორთქლების პროცესს, მისი აქტივაციის ენერგია შეიძლება შეფასდეს სიდიდით  $\sim 57$  კკალ/მოლ. ეს მნიშვნელობა ექსპერიმენტის ცდომილების ფარგლებში უახლოვდება  $\text{Ge}_3\text{N}_4$ -ის აორთქლების სიბოზს ( $66 \pm 6$  კკალ/მოლ), განსაზღვრულს გერმანიუმის ურთიერთქმედებისას ჰიდრაზინის ორთქლთან [2]. აღნიშნული ფაქტი მიუთითებს ამიაკთა და ჰიდრაზინის ორთქლით გერმანიუმის აზოტირების პროდუქტების იდენტურობაზე, რაც რენტგენოგრაფიული ანალიზის საფუძველზე წარმოადგენს  $\text{Ge}_3\text{N}_4$ -ის  $\alpha$ - და  $\beta$ - მოდიფიკაციების ნარეცს.

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის  
კიბერნეტიკის ინსტიტუტი

შემოსულია  
22.04.1990

Г. Д. БАГРАТИШВИЛИ, И. Г. НАХУЦРИШВИЛИ, М. Р. КАЦИАШВИЛИ  
**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АММИАКА  
С ПОВЕРХНОСТЬЮ ГЕРМАНИЯ МЕТОДОМ  
МИКРОВЗВЕШИВАНИЯ**

Резюме

Исследована кинетика взаимодействия аммиака с поверхностью германия в интервале температур  $600\text{--}800^\circ$  методом непрерывного микровзвешивания. В зависимости от температуры реакции, кинетические кривые делятся на три типичные группы: 1 — в области  $600\text{--}700^\circ$ , они показывают монотонное уменьшение веса образца, что связано с процессом газового травления поверхности германия; 2 — в области  $700\text{--}750^\circ$  вес образца начинает увеличиваться, что обусловлено накоплением на поверхности образца продукта реакции — нитрида германия. Росту нитрида сопутствует его одновременное испарение, что вызывает повторное уменьшение веса образца, которое становится особенно интенсивным в области 3 ( $750\text{--}800^\circ$ ). Рассчитаны энергии активации указанных процессов. Процесс травления характеризуется двумя значениями энергии активации  $\sim 73$  ккал/моль (в области  $600\text{--}700^\circ$ ) и  $\sim 51$  ккал/моль (в области  $700\text{--}800^\circ$ ). Низкотемпературная область травления поверхности германия обусловлена действием аммиака, а высокотемпературная — паров гидроксида, образованных в результате каталитического разложения аммиака. Энергия активации процесса роста нитрида составляет  $\sim 45$  ккал/моль, а его испарения  $\sim 57$  ккал/моль.

G. D. BAGRATISHVILI, I. G. NAKHUTSRISHVILI, M. R. KATSIASHVILI  
**THE INVESTIGATION OF THE INTERACTION OF AMMONIA  
WITH GERMANIUM SURFACE BY MICROGRAVIMETRIC  
METHOD**

Summary

Kinetics of the interaction of ammonia with germanium surface has been studied in the temperature range  $600^\circ\text{--}800^\circ$  by microgravimetric method.

The existence of different thermal regions, which differ by kinetics nature, was established.

The corresponding activation energies for etching of germanium samples, germanium nitride growth and the process of its evaporation were calculated.

1. Самсонов Г. В., Кулик О. П., Полищук В. О. Получение и методы анализа нитридов. Киев: Наукова думка, 1978, 188.
2. Арсламбеков В. А., Багратишвили Г. Д., Джанелидзе Р. Б., Ментешашвили З. Р., Нахуцришвили И. Г. Сообщ. АН ГССР, 1988, 130, 2, 337.
3. Коровин Н. В. Гидразин. М.: Химия, 1980, 128.
4. Багратишвили Г. Д., Джанелидзе Р. Б., Курдиани Н. И., Саксаганский О. В. Сообщ. АН ГССР, 1975, 79, № 1, 85.

UDC 541.1.11:536

N. ZOIDZE

 APPLICATION OF CATASTROPHE THEORY TO THE THEORY OF  
 PHASE TRANSFORMATIONS IN MULTICOMPONENT SYSTEMS

For an overall survey of phase separation problem in multicomponent systems usually the equation of spinodal surface is analyzed [1]. However this method deduces that two, three, etc critical temperatures must appear for phase transitions in binary, ternary, etc solutions which makes the whole approach doubtful.

In the present paper some principles are proposed on which the thermodynamic theory of solutions must be founded. One well known general principle is that the potential of a system in equilibrium must be convex from below [1]. In the theory of solutions another important principle claiming that the potential derivatives near the pure components must approach infinity is adopted. This principle implies that phases containing only one component can not be in equilibrium with solutions [2].

To describe a physical system, we introduce a general family of potentials  $V(x,c)$  depending on  $n$  state variables  $x \in R^n$  and  $k$  control parameters  $c \in R^k$ . In the simplest case both above mentioned requirements can be satisfied by the convex potential with a unique minimum. According to the Catastrophe Theory [3] this type of potentials (O-saddle Morse functions) are stable. It can be shown that locally at any point of this smooth function it can be reduced to:

$$V(x,c) = x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_i^2 \cdot x_n^2 \quad (1)$$

where  $x_i$ -are state variables (for solutions-mole fractions) and  $V: R^n \rightarrow R$ . such reduction is possible for potentials with nondegenerate critical points (the Hessian is not equal to 0).

It must be noted that in (1) control parameters (e. g. temperature, pressure) are "switched off" that means that critical point degeneration is not possible in the whole range of variation of control parameters. Thus, it can be concluded that a homogeneous system is stable to variations of control parameters if its potential is equivalent to O-saddle Morse function.

At some values of control parameters the potential surface becomes both concave and convex i. e. its critical point degenerates and then the system becomes unstable and phase transitions can occur.

The typical case of degeneration are analyzed in the Catastrophe Theory. The theory asserts that such cases are limited and can be described by degenerations that occur in standard Elementary Catastrophes of Thom [3]. Only three of them are convex from below:

$$y^4 + ay^3 + by + \sum_{i=2}^n x_i^2 \quad (A_{+3}, \text{ cusp}) \quad (2)$$

$$y^6 + ay^4 + by^3 + cy^2 + d + \sum_{i=4}^n x_i^2 \quad (A_{+5}, \text{ butterfly})$$

$$x^2y + y^4 + ax^2 + by^2 + cx + dy + \sum_{i=2}^n x_i^2 \quad (D_5) \quad (4)$$

where:  $a, b, c, d$  — depend on control parameters. All potentials that are deformations of these catastrophes can be reduced to them after expansion in series and diffeomorphic conversion.

The ideas outlined above can be applied to thermodynamics of solutions. The Gibbs thermodynamic potential (GTP) of solution with  $n$  components at a given temperature and pressure can be expressed as:

$$G^a = \sum_{i=1}^n x_i G_i^\circ(T) + RT \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^{n-1} x_i x_j \sum_{k=0}^k A_k^{ij} (x_i)^k$$

with  $x_i$  and  $G_i^\circ(T)$  — correspondingly mole fraction and standard GTP of each component,  $A_k^{ij}$  — interaction energy parameters.

In the case of binary subregular solutions  $k=1$  and  $n=2$ . If phase transition starts at  $T_*$  and mole fraction  $x_{2*}$ , then the origin of  $G$ - $x$ - $T$  space can be placed at that point. After the introduction of new state variable  $y = x_2 - x_{2*}$ , scaled temperature  $t = (T - T_*)/T$  and scaled potential  $G_r = G^a/RT_*$  we can write:

$$G_r = (t + i)((y + x_{2*}) \ln(y + x_{2*}) + (1 - (y + x_{2*})) \ln(1 - (y + x_{2*}))) + \\ + (y + x_{2*})(1 - (y + x_{2*}))(a_0^{12} + (y + x_{2*})a_1^{12}) \\ a_0^{12} = A_0^{12}/RT_*; \quad a_1^{12} = A_1^{12}/RT_*$$

where the standard potentials are omitted. After Taylor's series expansion up to the fifth order - derivative of  $y$  and the first of  $t$ , the following equation can be received:

$$G = (t + 1)(1/x_{1*}^4 - 1/x_{2*}^4)y^5/20 + (t + 1)(1/x_{1*}^3 + 1/x_{2*}^3)y^4/12 + ((t + 1)(1/x_{1*}^2 - \\ - 1/x_{2*}^2) - 6a_1^{12})y^3/6 + ((t + 1)(1/x_{1*} + 1/x_{2*})/2 - a_0^{12} + a_1^{12}(1 - 3x_{2*}))y^2 \times \\ + (a_0^{12}(1 - 2x_{2*}) + a_1^{12}(2x_{2*} - 3x_{2*}^2) + (i + 1) \ln(x_{2*}/x_{1*}))y \quad (5)$$

According to [3, theorem 8,6] equation (5) reduces to  $A_{+3}$  catastrophe if the temperature independent parts of all derivatives up to the 5-th order with the exception of the 4-th become zero. Besides, the temperature dependent part of the 3-th must also disappear. Then we receive:

$$\ln(x_{2*}/x_{1*}) + a_0^{12}(1 - 2x_{2*}) + a_1^{12}(2x_{2*} - 3x_{2*}^2) = 0 \quad (6a)$$

$$1/x_{2*} + 1/x_{1*} - 2a_0^{12} + a_1^{12}(2 - 6x_{2*}^2) = 0 \quad (6b)$$

$$1/x_{1*}^2 - 1/x_{2*}^2 - 6a_1^{12} = 0 \quad (6c)$$

$$1/x_{1*}^4 - 1/x_{2*}^4 = 0 \quad (6d)$$

conditions (6b), (6c) render the well known results:

$$a_0^{12} = (-9x_{2*}^2 + 8x_{2*} - 1)/(6x_{2*}^2 x_{1*}^2) \\ a_1^{12} = (1/x_{1*}^2 - 1/x_{2*}^2)/6 \quad (7)$$

As we see only in the case when  $x_{1*} = x_{2*} = 0.5$  the 3-d derivative in a whole can be eliminated. In more general case state variable conversion:

$$x = y + b_1 y^2 + bt$$

becomes necessary. In this diffeomorphic conversion  $b_1$  must be sufficiently small to satisfy inequality  $y > -1/b_1$ .

The condition (6a) can be satisfied by the addition of linear equation to  $t$  and  $y$ . This procedure can be applied because it does not change phase equilibrium equations. Thus the equivalence of (5) with the cusp catastrophe is proved.

If the coefficients  $A_i^{12}$  depend on temperature linearly —

$$A_0^{12} = A_{00}^{12} + A_{0T}^{12} T \quad \text{and} \quad A_1^{12} = A_{10}^{12} + A_{1T}^{12} T$$

then  $x_{2*}$  and  $T_*$  can be derived from the set of equations:

$$\begin{aligned} RT_* &= 6A_{10}^{12} / (1/x_{1*}^2 - 1/x_{2*}^2) - 6A_{1T}^{12} \\ a_{00}^{12} &= (-9x_{2*}^2 + 8x_{2*} - 1) / (6x_{1*}^2 x_{2*}^2) - A_{0T}^{12} \end{aligned} \quad (8)$$

If  $A_1^{12} = 0$ , then  $x_{2*} = 0.5$  and  $T_* = A_0^{12} / 2R$  — the crucial result of the theory of regular solutions. It must be noted that in this case (5) specifies to the symmetric Ginzburg-Landau potential:

$$G_1 = y^4 + ay^2$$

GTP (4) can be reduced also to another elementary catastrophe  $A_5^+$ . According to the theorem 8.6 [3], in this case the temperature independent parts of all derivatives up to the 9-th order except the 6-th must become zero. From the second to the fifth order derivative this can be done with the help of four coefficients that satisfy the following equations:

$$\begin{aligned} RT_* &= 2x_{2*} x_{1*} (A_0^{12} - A_1^{12} (1 - 3x_{2*}) - A_2^{12} (1 - 2x_{2*}) - 2A_3^{12} x_{2*} (3 - 5x_{2*})) \\ A_1^{12} &= A_2^{12} (1 - 4x_{2*}) + 2A_3^{12} x_{2*} (2 - 5x_{2*}) + RT_* (1/x_{1*}^4 - 1/x_{2*}^2) / 6 \\ A_2^{12} &= A_3^{12} (1 - 5x_{2*}) + RT_* (1/x_{1*}^3 + 1/x_{2*}^3) / 12 \\ A_3^{12} &= RT_* (1/x_{1*}^4 - 1/x_{2*}^4) / 20 \end{aligned} \quad (9)$$

The remaining coefficients and the temperature dependent part of the fifth order derivative can be eliminated by the diffeomorphic substitution:

$$x = y + b_1 y^2 + b_2 y^3 + b_3 y^4 + bt \quad (10)$$

The symmetric case again corresponds to  $x_{2*} = 0.5$  with

$$A_3^{12} = 0; \quad A_1^{12} = -A_2^{12} = A_0^{12} / 2; \quad RT_* = 3A_0^{12} / 8 \quad (11)$$

and GTP specifies to the Ginzburg-Landau potential for the first order transitions:

$$G_{LG} = y^6 + ay^4 + by^2$$

If  $A_3^{12} = A_2^{12} = 0$ , then the conditions (9) are reduced to the conditions (6) for subregular solutions and in the case, when  $A_3^{12} = A_2^{12} = A_1^{12} = 0$  we have regular solutions.

Generally the coefficients depend on temperature and their total number can reach 18, if all the second, third, fourth and fifth order members are included in the potential.

The potential given below:

$$G_b = (A_0^{12} + A_1^{12}x_2 + A_2^{12}x_2^2 + A_3^{12}x_2^3) x_1 x_2 + RT (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln(x_2))$$

with:  $A_0^{12} = 24754 + 2.05735t$

$A_1^{12} = 14342.61 - 1.01486t$

$A_2^{12} = 15511.637 + 2.60325t$

$A_3^{12} = -2344.347 - 2.80173t$

where  $t = (T - 1093)/1093$  has five critical points (three minimums among them) and approximately describes  $\alpha - \delta$  equilibrium in Fe—Cr binary system below 950°K. Thus we see that with this type of potentials the separation phenomena can be treated not only in ordinary solutions but also in compounds with solubility range.

The most fundamental principle of the Catastrophe Theory claims that, the maximum number of critical points can not exceed five for any given potential. This means that for potentials convex from below three possible minimums i. e. only three phases precipitated from a solution can be in equilibrium at a given temperature. This conclusion doesn't contradict the Gibbs phase rule.

The new relations were obtained for systems with  $n > 2$ ,

Let us consider the case of ternary regular solutions. If a phase transition occurs at  $T = T_*$ ,  $x_1 = x_{1*}$ ,  $x_2 = x_{2*}$  then we can shift the origin of the corresponding space to that critical point. In [3] it was shown that for the reduction of the potential of MS to one of the catastrophes the diagonalization of its Hessian must be performed. After linear substitution:

$$x_1 = x_1 + b_0 y_2$$

$$x_2 = y_2$$

and a Taylor's series expansion near the origin we can receive the scaled diagonalized potential if:

$$D_{y_1 y_2}^2 = a_0^{12} - a_0^{13} - a_0^{23} + (t+1)/x_{3*} + b_0(-2a_0^{13} + (t+1)(1/x_{3*} + 1/x_{1*})) = 0 \quad (12)$$

This equation can be split in two in order to eliminate the temperature dependent and independent parts separately:

$$(1/x_{3*} + 1/x_{1*})b_0 + 1/x_{3*} = 0 \quad (13a)$$

$$b_0 = (A_0^{12} - A_0^{13} - A_0^{23})/A_0^{13}/2 = -x_{1*}/(1 - x_{2*}) \quad (13b)$$

Hessian degenerates at the critical point. This gives:

$$D_{y_2}^2 = 0 = -2a_0^{23} + (t+1)(1/x_{3*} + 1/x_{2*}) - b_0^2(-2a_0^{13} + (t+1)(1/x_{1*} + 1/x_3)) \quad (14)$$

The potential can be reduced to the cusp catastrophe if:

$$D_{y_3}^3 = 0 \quad (15)$$

For all values of  $x_{1*}$  (15) holds for  $x_{2*} = 0.5$ .

Furthermore, if we apply the procedure of splitting of the potential on degenerate and nondegenerate parts [3] the equivalence of the potential to the cusp catastrophe can be proved. Finally, for the critical values we have:

$$x_{1*} = (A_0^{12} + A_0^{13} - A_0^{23})/A_0^{13}/4$$

$$x_{1*} = 0.5$$

$$T^* = (A_0^{23} - 4x_{1*}^2 A_0^{13})/2/R \quad (16)$$



This result for regular solutions was received by Meijering and Haidy [1].

The equations (13—15) differ for other model of solutions but the algorithm outlined above is still applicable to solutions with no restrictions on the number of components.

If a potential is of butterfly type, then the additional conditions are:

$$D_{y_2}^4 = D_{y_2}^5 = 0$$

and the diffeomorphic substitution (10) must be performed for the elimination of the temperature dependent parts of the 7-th, 8-8th and 9-th derivatives of  $y_2$ .

The following potential can be reduced to  $A_{+1}$ :

$G = A_0^{12} x_1 x_2 + A_0^{13} x_1 x_3 + x_2 x_3 (A_0^{23} + A_1^{23} x_2 + A_2^{23} x_3) + RT (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + x_3 \ln x_3)$   
 where:  $a_0^{12} = 5.51285$ ,  $a_0^{13} = 3.45$ ,  $a_0^{23} = 2.686$ ,  $a_1^{23} = a_2^{23} = 1.389$ . The critical mole fractions are:  $x_{1*} = 0.02$ ,  $x_{2*} = 0.5$ . The critical temperature  $T_*$  is:

$$T_* = 2(A_0^{23} - A_1^{23}(x_{3*} - 2x_{2*}) - 3x_{2*}(x_{3*} - x_{2*})A_2^{23} + (x_{1*}/x_{2*} - 1)^2 A_0^{15}) / (1/x_{3*} + 1/x_{2*}) - (x_{1*}/x_{2*} - 1)(1/x_{3*} + 1/x_{1*}) / R \quad (17)$$

when  $a_1^{23} = a_2^{23} = 0$  then (17) specifies to (16) and if  $a_0^{13} = a_0^{23} = 3/4$ ,  $a_0^{12} = 4$  and  $x_{1*} = x_{3*} = 0.25$  then the potential (4) can be reduced to  $D_5$ .

The latter catastrophe can be received also after diffeomorphic substitution of variables:

$$\begin{aligned} x_1 &= y_1 + b_0 y_2 \\ x_2 &= y_1 - y_2 \end{aligned}$$

and elimination of all third order derivatives except  $D_{y_1 y_2}^3$ . For quaternary systems after the substitution:

$$\begin{aligned} x_3 &= y_3 + a_0 y_1 + c_0 y_2 \\ x_1 &= y_1 + b_0 y_2 \\ y_2 &= y_2 \\ x_4 &= 1 - x_1 - x_2 - x_3 \end{aligned}$$

all results of [1] can be received:

$$\begin{aligned} T^* &= (A_0^{21} - b_0(A_0^{12} - A_0^{11} - A_0^{14}) + b_0^2 A_0^{14} - c_0^2 A_0^{24}) / 2R \\ x_{3*} &= -c_0 / 2 = -(A_0^{14}(A_0^{23} - A_0^{24} - A_0^{34}) + (A_0^{12} - A_0^{11} - A_0^{24}) * \\ & \quad * (A_0^{13} - A_0^{14} - A_0^{81}) / 2) / (4A_0^{14} A_0^{31} - (A_0^{13} - A_0^{14} - A_0^{34})^2) \\ x_{1*} &= -b_0 / 2 = (A_0^{14} + A_0^{21} - A_0^{12} - c_0(A_0^{13} - A_0^{14} - A_0^{34}) / A_0^{14}) / 4 \\ x_{2*} &= 5 \end{aligned}$$

$$a_0 = -x_{3*} / (x_{1*} + x_{3*}) = (A_0^{14} + A_0^{21} - A_0^{12}) / A_0^{24} / 2$$

although the last restriction is not mentioned in [1].

The Catastrophe Theory can be applied to the thermodynamics of interstitial solutions. For example, the GTP of a ternary system can be:

$$G_1 = (1 - y_1)(A_0^{11} y_1 + (A_0^{23} + A_1^{23} y_1) y_1 y_2) + RT (y_1 \ln(y_1) + (1 - y_1) (\ln(1 - y_1) + y_1 \ln(y_1) + y_2 \ln(y_2)))$$

$$y_1 = x_1 / (1 - x_{12}); \quad y_1 = x_1 / (1 - x_1); \quad y_2 = 1 - y_1$$



where  $x_1$  is interstitial and  $x_1, x_2$  — substitutional mole fractions. Potential reduces to the cusp catastrophe if:

$$x_{2*} = 0.5$$

$$T_* = (A_0^{2*} + A_1^{2*} y_1) / R/2$$

If in addition  $y_{1*} = 5$ , then the potential specifies to  $D_{+5}$ .

The most important feature of the procedures described above is that the critical values can be derived from the sets of equations that linearly depend on temperature and consequently they render the unique values of the critical temperatures. This is an advantage over Meijering-Hardy procedure [1] and thus indicates that the concepts founded on the Catastrophe Theory describe the phase transitions in MS more adequately.

F. Tavadze Institute of Metallurgy of the Georgian Academy of Sciences

6. ზოიძე

მრავალკომპონენტური სისტემების ფაზური გარდაქმნების აღწერა კატასტროფების თეორიის დახმარებით

რეზიუმე

დამუშავებულია ახალი მიდგომა სხნარების თეორიისადმი, რომელიც აგებულია კატასტროფების თეორიის პრინციპებზე. ნაჩვენებია, რომ იმ მრავალკომპონენტური სისტემების თერმოდინამიკური პოტენციალები, რომლებშიც ხდება ფაზური გარდაქმნები ექვივალენტური უნდა იყვნენ ერთ-ერთი ელემენტალური კატასტროფის:  $A_{+3}$  (ნაოჭი),  $A_{+5}$  (პეპელა),  $D_5$  (პარაბოლური ომბილიკა). თეორია საშუალებას იძლევა გამოითვალოს გარდაქმნების კრიტიკული ტემპერატურა და შედგენილობები არა მარტო ბინარულ სხნარებში, არამედ მრავალკომპონენტურ სისტემებში და გამოდგება თხევადი, ჩანაცვლების და ჩანერგვის სხნარებისათვის.

Н. А. ЗОИДЗЕ

ПРИЛОЖЕНИЕ ТЕОРИИ КАТАСТРОФ К ТЕОРИИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

Резюме

Разработана новая теория растворов, в которой использовано положение теории катастроф. Показано, что потенциалы, описывающие термодинамику равновесных фазовых переходов в многокомпонентных системах, должны быть эквивалентны одной из трех элементарных катастроф:  $A_{+3}$  (сборка),  $A_{+5}$  (бабочка) либо  $D_{+5}$  (параболическая омбилика). Теория позволяет рассчитать составы и критическую температуру начала фазовых переходов не только в бинарных сплавах, но и в многокомпонентных системах.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Meijering J. L., Hardy H. K. Acta metall., 1953. 5, 3, 249.
2. Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах. М.: Мир, 1978, I, 806.
3. Постон Т., Стюарт И. Теория катастроф и ее приложение. М.: Мир, 1980, 670.
4. Kaufman L., Berstein H. Computer Calculation of Phase Diagrams. New York and London. Academic Press, 1970.

УДК 541.135

О. Г. ЦИКЛАУРИ, Г. А. ГЕЛОВАНИ, В. Д. ДЖАПАРИДЗЕ

### ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ $\text{VF}_3$ НА ФОНЕ РАСПЛАВА $\text{KCl}-\text{NaCl}$

В работах [1—3] было указано на существенное влияние реакции донорно-акцепторных переходов ионов фтора как на энергетiku, так и на кинетику процессов электровосстановления высших фторидных комплексов поливалентных элементов на фоне расплавленных хлоридов щелочных металлов. В частности, в работе [3] высказано предположение, что при растворении  $\text{KBF}_4$  в расплаве  $\text{KCl}-\text{NaCl}$  тетрафторборат диссоциирует с образованием молекулярного фторида, находящегося в равновесии с галогенидными ионами и принимающего участие в стадии необратимого переноса заряда.

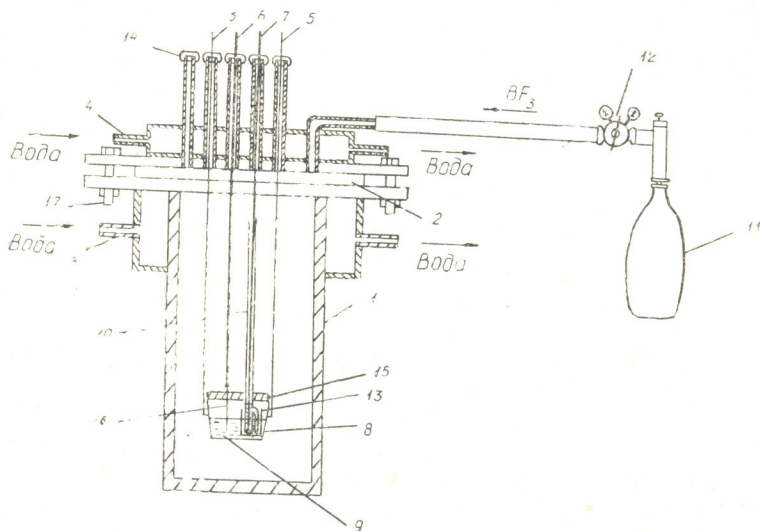


Рис. 1. Электрохимическая ячейка, применяющаяся для вольтамперных измерений в расплаве  $\text{KCl}-\text{NaCl} + \text{VF}_3$ : 1—корпус ячейки из нержавеющей стали, 2—резиновые прокладки, 3—водяная рубашка, 4—водяная рубашка, 5—трубка для ввода  $\text{VF}_3$ , 6—катод, 7—токоподвод к электроду ( $\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}$ ), 8—контейнер расплава (анод), 9—расплав, 10—чехол электрода сравнения, 11—баллон с  $\text{VF}_3$ , 12—редуктор.

При этом отмечается, что процесс протекает в диффузионном режиме. Наличие продуктов диссоциации  $\text{VF}_4^-$  в исследуемом расплаве было доказано также методом эмиссионной ИК-спектроскопии [4].

Целью данной работы являлась проверка предложенной в работе [3] схемы процесса электровосстановления  $\text{VF}_4^-$ , а также получение информации о кинетических закономерностях протекания катодного

процесса в расплаве  $KCl-NaCl$ , содержащем  $BF_3$ , учитывая обстоятельство, что подобные исследования в литературе не встречаются.

Экспериментальные исследования проводились в герметичной ячейке (рис. 1), в которую после вакуумирования запускали  $BF_3$  под давлением  $(1,05-5,05) \cdot 10^5$  Па при  $T=973$  К. В качестве электрода сравнения был использован свинцовый ( $KCl-NaCl+2,5\%$  мол.  $PbCl_2$ ), а контейнер расплава — стакан из стеклоглерода (СУ) одновременно служил противозэлектродом. В качестве рабочего электрода применялись платиновые и стеклоглеродные стержни. В последнем случае получались наиболее воспроизводимые результаты.

Поляризационные измерения проводились как в стационарном, так и в нестационарном потенциодинамическом режимах поляризации.

На поляризационных характеристиках катодного процесса выделяются две области потенциалов, где формируются волны (пики) (рис. 2). По мере увеличения давления (концентрации) трифторида

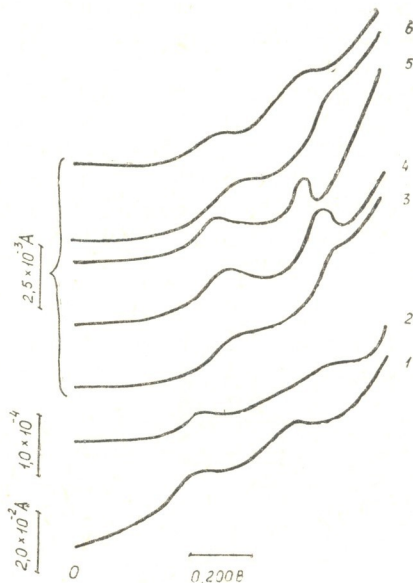


Рис. 2. Хроновольтамперные зависимости процесса электровосстановления  $BF_3-KCl-NaCl$ . 1.  $V=4$  В/с, 2. 2 В/с в расплаве  $KCl-NaCl+KBF_4$  на стеклоглеродном катоде, 3.  $V=4$ , 4.  $V=2$ , 5.  $V=1$  В/с, 6.  $3,03 \cdot 10^5$  Па,  $V=4$  В/с; 7.  $2,02 \cdot 10^5$  Па;  $V=4$  В/с. 3, 4, 5, 6, 7 -- на платиновом катоде.  $T=973$  К.

бора плотность тока растет пропорционально (рис. 3). Последнее указывает на то, что скорость катодного процесса в основном лимитируется скоростью массопереноса. Это подтверждается также анализом экспериментальных данных в координатах  $i_p - V^{1/2}$  и  $i_p/V^{1/2} - V^{1/2}$  (рис. 4).

Плотность предельного тока в стационарных условиях поляризации определяется отношением:

$$i_{пр} = nFC D/\delta, \quad (1)$$

где  $i_{пр}$  — плотность предельного диффузионного тока, А/см<sup>2</sup>;

$\frac{D}{\delta}$  — диффузионная константа, см/с;

C — концентрация деполаризатора, мол/см<sup>3</sup>.

Остальные величины имеют общепринятые обозначения. Если допустить, что  $D_{BF_4} \approx D_{BF_3}$ , то согласно данным, приведенным в [3],  $D_{BF_3} = 1,5 \cdot 10^{-5}$ , см<sup>2</sup>/с,  $\delta = 2 \cdot 10^{-2}$  см.

По данным экспериментальных значений плотностей предельных токов была рассчитана концентрация  $\text{BF}_3$  в расплаве. Соответствующая зависимость  $i_p - C_{\text{BF}_3}$  приведена на (рис. 2).

Анализ продукта электролиза, проведенного при потенциале завершения первой волны, не показал наличия элементарного бора. Бор выделяется при потенциалах завершения второй волны. При этом суммарный ток ( $i' + i''$ ) растет пропорционально давлению (концентрации)  $\text{BF}_3$ . Исходя из этого, можно предположить ступенчатое восстановление электрохимически связанных частей.

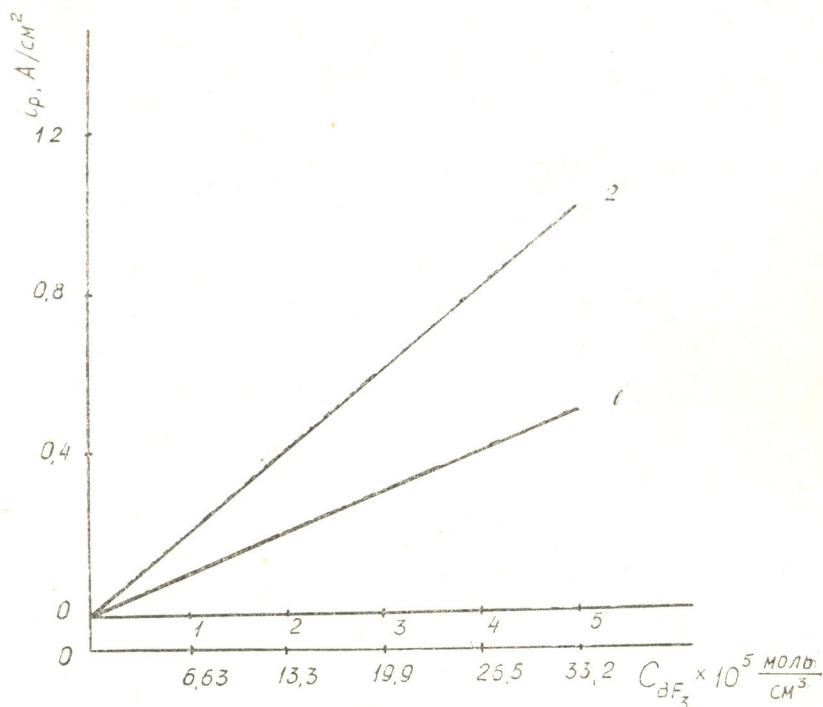


Рис. 3. Зависимость  $i_p - P_{\text{BF}_3} (C_{\text{BF}_3})$  для процесса электровосстановления  $\text{BF}_3$  на фоне расплава  $\text{KCl}-\text{NaCl}$  на платиновом катоде.  $T=973 \text{ K}$ .

С целью установления степени необратимости (обратимости) стадии переноса заряда были сняты циклические хроновольтамперные характеристики процесса электровосстановления в исследуемом расплаве (рис. 6). Результаты анализа этих данных указывают на необратимость электродной стадии. Значения кинетических параметров ( $\alpha n_a$ ) были оценены по критериальной зависимости Мацуды и Айба для необратимых нестационарных процессов [5].

$$E_p - E_{p/2} = -1,857 \frac{RT}{\alpha n_a F} \quad (2)$$

Исходя из вышесказанного, можно предложить схему электродной стадии восстановления в расплаве  $\text{KCl}-\text{NaCl} + \text{BF}_3$ :



Гетерогенная константа переноса заряда при потенциале пика рассчитывалась по уравнению Гохштейна [6].

$$K_{fh} = 435 \frac{i_p}{nFC} \exp\left(\frac{\alpha n_a E_p F}{RT}\right) \quad (3)$$

где  $E_p$  — потенциал пика, В,  $i_p$  — плотность пикового тока, А/см<sup>2</sup>,  $K_{fh}$  — гетерогенная константа скорости переноса заряда, см/с.

Рассчитанные значения параметров процесса электровосстановления  $BF_3$  на фоне расплава  $KCl-NaCl$  приведены в табл. 1.

Таблица 1

Параметры процессов электровосстановления  $BF_3$  на фоне расплава  $KCl-NaCl$ . Катод - СУ - 2000,  $T = 973$  К.  $P_{BF_3} = 3,03 \cdot 10^5$  Па.

V, В/с	$E'_p$ , В	$E''_p$ , В	$i'_p \cdot 10^2$ , А/см <sup>2</sup>	$i''_p \cdot 10^2$ , А/см <sup>2</sup>	$(\alpha n_a)'$	$(\alpha n_a)''$	$K'_{fh}$ , см/с	$K''_{fh}$ , см/с
0,25	-0,088	-0,681	1,150	3,540	2,152	1,389	$9,53 \cdot 10^0$	$7,85 \cdot 10^4$
0,50	-0,113	-0,781	1,860	4,720	2,864	0,929	$8,90 \cdot 10^0$	$2,49 \cdot 10^4$
1,00	-0,175	-0,863	2,120	6,190	2,768	0,878	$7,68 \cdot 10^0$	$9,07 \cdot 10^3$
2,00	-0,231	-0,969	2,330	6,780	1,779	0,783	$6,86 \cdot 10^0$	$6,22 \cdot 10^3$
4,00	-0,400	-0,105	2,590	10,500	1,238	0,733	$8,84 \cdot 10^{-1}$	$3,52 \cdot 10^3$
8,00	-0,456	-0,175	2,710	11,800	1,065	0,656	$3,15 \cdot 10^{-1}$	$2,72 \cdot 10^3$

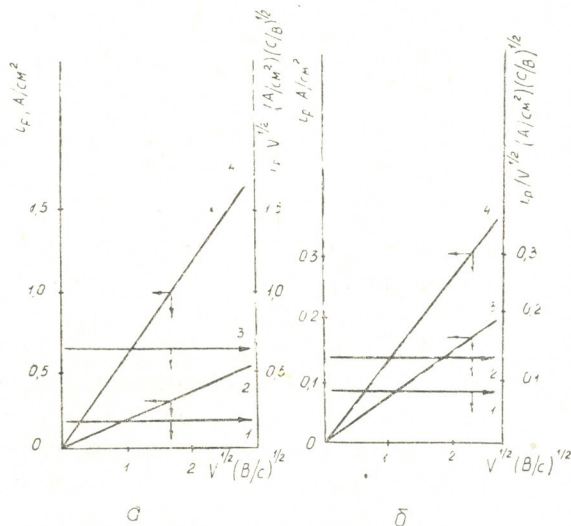


Рис. 4. Зависимости  $i_p - V^{1/2}$  и  $i_p/V^{1/2} - V^{1/2}$  для процесса электровосстановления  $BF_3$  на фоне расплава  $KCl-NaCl$  на платиновом катоде.  $T = 973$  К. а) — для I пика —  $1,2 - P_{BF_3} = 1,01 \cdot 10^5$  Па,  $3,4 - P_{BF_3} = 4,04 \cdot 10^5$  Па б) — для II пика —  $1,2 - P_{BF_3} = 1,01 \cdot 10^5$  Па,  $3,4 - P_{BF_3} = 4,04 \cdot 10^5$  Па.

С целью выяснения влияния состава электролита на процесс электровосстановления трифторида бора в расплав  $KCl-NaCl$ , содержащий  $BF_3$ , добавляли донор ионов фтора ( $NaF$ ). Сопоставление хроновольтамперных характеристик катодного процесса до и после добавки  $NaF$  показывает, что первый пик электровосстановления  $BF_3$  по-

давляется, а второй соответственно возрастает и сдвигается в катодную сторону (рис. 6). Последнее является следствием уменьшения концентрации  $\text{BF}_3$  при подщелачивании и увеличения соответственно кон-

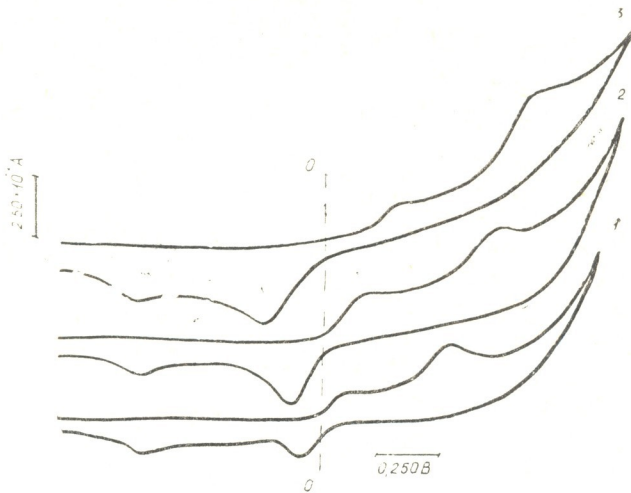


Рис. 5. Циклические хроновольтамперные зависимости на фоне расплава  $\text{KCl-NaCl-BF}_3$  на стеклоуглеродном катоде. 1— $V=0,25$ , 2— $V=1$ , 3— $V=8$  В/с, электрод сравнения —  $\text{Pb/Pb}^{2+}$ ,  $T=973$  К.

центрации комплексного аниона  $\text{BF}_4^-$ ; т. е. при переходе от чисто хлоридного к хлоридно-фторидному расплаву равновесия реакция обра-

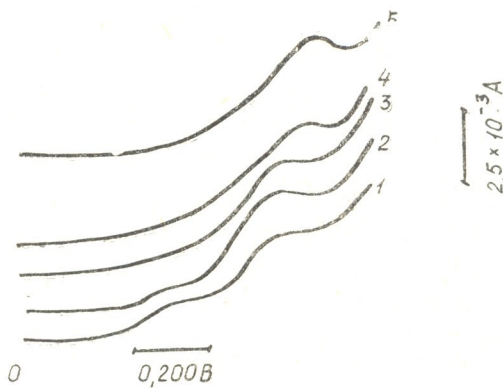


Рис. 6. Хроновольтамперные зависимости процесса электро восстановления: 1— $\text{BF}_3$  на фоне эквимольного расплава  $\text{KCl-NaCl}$ . 1— $P_{\text{BF}_3}=2,02 \cdot 10^5$  Па. 2 —  $\text{BF}_3$  на фоне эквимольного расплава  $\text{KCl-NaCl} + 4$  мол  $\text{NaF}$ ,  $P_{\text{BF}_3}=2,02 \cdot 10^5$  Па. 3 —  $P_{\text{BF}_3}$  на фоне эквимольного расплава  $\text{KCl-NaCl} + 8\%$  мол,  $\text{NaF}$ ,  $P_{\text{BF}_3}=2,02 \cdot 10^5$  Па. 4 —  $\text{BF}_3$  на фоне эквимольного расплава  $\text{KCl-NaCl} + 12\%$  мол  $\text{NaF}$ ,  $P_{\text{BF}_3}=2,02 \cdot 10^5$  Па, 5 —  $\text{KBF}_4$  на фоне эквимольного расплава  $\text{KCl-NaCl} + 15\%$  мол  $\text{NaF}$ . Катод— $\text{Cu}$ ,  $T=973$  К.

зования  $\text{BF}_4^-$  сдвигается в правую сторону. Таким образом, подтверждается механизм электровосстановления  $\text{BF}_4^-$  на фоне  $\text{KCl—NaCl}$  предшествующей реакцией диссоциации комплекса с образованием свободных электрохимически активных частиц, преимущественно в виде



Институт неорганической химии  
и электрохимии им. Р. И. Агладзе  
АН Грузии

Поступило 26.06.1990

მ. წიკლაური, ვ. გელოვანი, ვ. ჯაპარიძე

$\text{BF}_3$ -ის ელექტროქიმიური აღდგენის პროცესის კინეტიკა  $\text{KCl—NaCl}$ -ის ნალბობის ფონზე

რეზიუმე

პოლარიზაციის სტაციონალურ და რელაქსაციურ რეჟიმებში შესწავლილია  $\text{BF}_3$ -ის ელექტროქიმიური აღდგენის პროცესის კინეტიკა  $\text{KCl—NaCl}$ -ის ნალბობის ფონზე. ტემპერატურისა და წნევის შემდგომ მნიშვნელობებისათვის  $T=973\text{K}$ ,  $P=(1 \pm 0,5 \div 5,05) \cdot 10^5 \text{Па}$ . პროცესის ვოლტამპერული მახასიათებლების ანალიზის საფუძველზე დადგენილია, რომ  $\text{BF}_3$ -ის აღდგენა ხდება ორ საფეხურად მუხტების შექცევადი გადატანის პირობებში, ხოლო შერეული კომპლექსის  $[\text{BF}_3\text{Cl}_x]^{x-}$  აღდგენა კი ერთი ტალღის პოტენციალთა მიდამოში სამელექტრონიანი შექცევადი გადასვლით.

შემოთავაზებულია პროცესის სქემა და გათვლილია შესაბამისი პარამეტრები.

O. G. TSIKLARI, G. A. GELOVANI, V. D. DJAPARIDZE  
ELECTROREDUCTION OF  $\text{BE}_3$  IN  $\text{KCl—NaCl}$  MELT

Summary

Kinetics of the  $\text{BF}_3$  electrochemical reduction process has been studied in the stationary and relaxation regimes of polarization in the  $\text{KCl—NaCl}$  melt. The values of temperature and pressure:  $T=973\text{K}$ ;  $P=(1,05 \div 5,05) \cdot 10^5 \text{ Pa}$ . On the strength of an analysis of the voltammetric characteristics of the process has been established that reduction of  $\text{BF}_3$  carries out in two steps in the conditions of an irreversible charge transfer; reduction of the mixed complex  $[\text{BF}_3\text{Cl}_x]^{x-}$  carries out in the one—wave potentials region by 3 electron irreversible transfer.

The scheme of the process has been suggested and the corresponding parameters have been calculated.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Циклаური О. Г., Шаповал В. И., Авалиანი А. Ш., Двали Н. В. Ионные расплавы и твердые электролиты, Киев: Наукова думка, 1986, вып. 1, с. 47—53.
2. Циклаური О. Г., Шаповал В. И., Двали Н. В. Электрохимия, 1986, т. XXII, вып. 10, с. 1426—1428.
3. Циклаური О. Г., Авалиანი А. Ш., Байрамашвили И. А., Кобалава М. Н. Сообщения АН ГССР, 1989, 134. № 3, 133—136.
4. Безарашвили Л. Р., Буряк Н. И., Волков С. В., Циклаური О. Г. Укр. хим. журн., 1988, 54, 7, 769—770.
5. Гороховский В. И., Гороховская В. М. Практикум по осциллографической полярографии. М.: Высшая школа, 1973, 112 с.
6. Гохштейн А. Я., Гохштейн Я. И. ДАН СССР, 1960, 131, 3, 601—604.



## მოკლე წერილები

შპკ 547.972

## 3. მუმილდაჰი

## ფლავონოიდების რაოდენობა HEDERA HELIX ფოთლებში

Araliaceae-ბის ოჯახის გვარი Hedera — სურო საქართველოში წარმოდგენილია სამი სახეობით: Hedera helix L., H. colchica C. Koch., H. postuchowii Woron.

სუროებს ძველი დროიდან იყენებენ ხალხურ მედიცინაში, როგორც ამოსახველებელ და ანთების საწინააღმდეგო საშუალებას [1]. დასავლეთ ევროპაში მოზარდ Hedera helix-დან დამზადებულია ბრონქოსპაზმოლიტიური აქტურობის პრეპარატები ჰედელიქსი და პროსპანი [2].

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის ფარმაკოქიმიის ინსტიტუტში დადგენილ იქნა, რომ ჩვენში მოზარდი სუროს სამივე სახეობა მდიდარია ტრეტერპენული გლიკოზიდებით და შესწავლილია მათი ქიმიური შედგენილობა [3]. სუროს გვარის ერთ-ერთ მოქმედ ნივთიერებად ფლავონოიდებიც ითვლებიან [4]. აქედან გამომდინარე ჩვენ ჩავატარეთ საქართველოში ფართოდ გავრცელებული Hedera helix-ის — ჩვეულებრივი სუროს ფოთლებში ფლავონოიდების რაოდენობრივი განსაზღვრა. ამ მიზნით ჰაერშიშრალ დაწვრილმანებული ფოთლების 1 გრ-ს (ზუსტი წონა) ვწვლილავდით 30 მლ 50% ეთანოლით მდულარე წყლის აბაზანაზე 30 წუთის განმავლობაში სამჯერად. გამოწვლილებს ვფილტრავდით და ვათავსებდით 100 მლ-იან გამზომ კოლბაში, სითხის მოცულობა აგვყავდა ნიშნულამდე იგივე გამხსნელით. მიღებული ხსნარის 1 მლ გადაგვქონდა 25 მლ ტევადობის საზომ კოლბაში, ვამატებდით 2 მლ 2%-იანი ალუმინის ქლორიდის სპირტიან ხსნარს და მოცულობა აგვყავდა ნიშნულამდე 95%-იანი ეთანოლით. 40 წუთის შემდეგ ვსაზღვრავდით მიღებულ ხსნარის ოპტიკურ სიმკვრივეს სპექტროფოტომეტრ CФ—16-ზე, 415 ნმ ტალღის სიგრძეზე, 10 მმ კიუვეტში. პარალელურად ვატარებდით ცდას სტანდარტული რუტინის ხსნარის ნიმუშზე. ფლავონოიდების შემცველობას აბსოლუტურად მშრალ ნედლეულში რუტინზე გადაანგარიშებით ვსაზღვრავდით ფორმულით:

$$X = \frac{D \cdot m_0 \cdot 100 \cdot 100 \cdot 100}{D_0 \cdot m \cdot 100 (100 - W)}$$

სადაც X — არის ფლავონოიდების შემცველობა პროცენტებში,

D — საკვლევი ხსნარის ოპტიკური სიმკვრივე,

D<sub>0</sub> — რუტინის ხსნარის ოპტიკური სიმკვრივე,

m<sub>0</sub> — რუტინის მასა გრამებში,

m — ნედლეულის მასა გრამებში,

W — ნედლეულის ნაშიანობა.

ზემოთ აღწერილი მეთოდის გამოყენებით ჩავატარეთ საქართველოში სხვადასხვა რაიონში მოზარდი სუროს 5 ნიმუშის ანალიზი. დადგენილი მათში ფლავონოიდების შემცველობა 0,4—0,6% ფარგლებში მერყეობს.

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის  
ე. ქუთათელაძის სახ. ფარმაკოქიმიის  
ინსტიტუტი

შემოსულობა 17.02.1991

В. Д. МШВИЛДАДЗЕ

## СОДЕРЖАНИЕ ФЛАВОНОИДОВ В ЛИСТЬЯХ HEDERA HELIX

Резюме

Проведено количественное определение флавоноидов в листьях *Hedera helix* L. — плюща обыкновенного (сем. Araliaceae) с помощью спектрофотометрического метода.

Установлено, что содержание флавоноидов в абсолютно сухих листьях в пересчете на рутин колеблется от 0,4 до 0,6%.

V. D. MSHVILDADZE

## CONTENT OF FLAVONOIDES IN THE LEAVES OF HEDERA HELIX

Summary

Quantitative determination of flavonoids in the leaves of *Hedera helix* L. (Araliaceae) is described by spectrophotometric method. It is shown that the content of flavonoids in dry leaves accounting rutin fluctuates from 0,4—0,6 %.

### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Растительные ресурсы СССР. Л.: Наука, 1988, 62—63.
2. *Gesundheit V. Arzneimittel — Verzeichnis*, Berlin, 1984, 138.
3. Деканосидзе Г. Е. Автореферат диссерт. на соиск. учен. степ. канд. фарм. наук. Тбилиси, 1972.
4. Алания М. Д., Комиссаренко Н. Ф., Кемертелидзе Э. П. Химия прир. соед., 1971, 531, 4.

## К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Цитируемая литература приводится в следующем порядке:

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

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

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

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

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

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

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

Редакция бесплатно выдает авторам 12 отдельных оттисков статьи.

