

84-f
387

ISSN-0132-6074
საქართველოს
აკადემიის
ბიულეტენი

საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე

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

ქიმიკი

46
84-f

სერია
СЕРИЯ

ХИМИЧЕСКАЯ

1987 N 3 - თბილისი - ტომი
TBILISI - TOM
VOL.

13

საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИНСКОЙ ССР



ქიმიის სერია СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ტომი 13, № 3
Том

ჟურნალი დაარსდა 1975 წელს
Журнал основан в 1975 году

გამომცემლობა „მეცნიერება“ თბილისი 1987
ИЗДАТЕЛЬСТВО «МЕЦНИЕРЕБА» ТБИЛИСИ



Известия АН ГССР
© Серия химическая, 1987

საბუნებისმეტყველო კოლეგია

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

პასუხისმგებელი მდივანი ვ. შუბლაძე

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

Ответственный секретарь В. В. Шубладзе

EDITORIAL BOARD

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

Executive Secretary V. V. Shubladze

ჟურნალი გამოდის 3 თვეში ერთხელ
Журнал выходит раз в 3 месяца

საქართველოს
აკადემიის
საბუნებისმეტყველო
მეცნიერებათა
სამეცნიერო ცენტრი

არამრბანული და ანალეზური ძივია

ლაფერაშვილი ლ., სტრილჩუკი ლ., ბანახი თ. კადმიუმის კატიონებით მოდიფიცირებული Y ტიპის ცეოლითების ქრომატოგრაფიული თვისებები	169
ოგანეზოვი კ., ბაირამაშვილი ი., ანდრიასოვი ი., ტაბუციძე მ. ბორის ანტიდრიდის შემცველობის განსაზღვრა ბორის ფხენილში	174
კულუშბეგაშვილი ვ., ოსტროუშოვი ე. N-ცინამოილფენილჰიდროქსილამინი, როგორც რეაგენტი თუთიის დალექვისა და განსაზღვრისათვის	180

ორბანული ძივია

სიღამონიძე ლ., გახოციძე რ., სვანიძე ლ., ლაბარტყავა მ., ციციშვილი ე. 2-დეზოქსიშაქრების და მათი ზოგიერთი ნაწარმის 13C სპექტროსკოპული შესწავლა.	184
--	-----

ფიზიკური ძივია

ნადირაძე ა. იშვიათმიწა ელემენტების ვოლფრამატების წარმოქმნის სტანდარტული ენთალპიის გამოსათვლელი განტოლება.	189
მინდინი ე., ერისთავი ვ., გვახარია ვ., ივანოვი ე. ეგმ-ზე დამყანველის სიჭარბის ტემპერატურისა და კოეფიციენტის გავლენის განსაზღვრა კალის ატომიზაციის ხარისხზე.	192
ხოშტარია ლ., ლეკვეიშვილი ე., მარსაგიაშვილი თ., ქართველი-შვილი ე. ფენანტრენის მალეინის ანტიდრიდთან ფოტოკონდენსაციის რეაქციის კინეტიკა და მექანიზმი.	199
კობახიძე ე., ქურიძე ლ., სალუქვაძე ე., ჭაფარიძე ლ., აბაშიძე ს. მარილებს გავლენა, ასანგელის ორგანოფილური სუსპენზიების საექსპლუატაციო თვისებებზე დაბალი ტემპერატურის პირობებში.	204
პენაშვილი ე., ძლენტი შ., როგავა მ., გორდაძე გ., ბუნებრივი და მოდიფიცირებული კლინობოლოგიების კატალიზური აქტიურობა ჰეპტენ-1-ის გარდაქმნის რეაქციაში	209
ვოროჟეიკინა ლ., მახარაძე თ., კიკაჩიეიშვილი ც. მეთილირებულ ამინებზე ოპტიური ინფორმაციის ჩაწერა	214

ბიქნოლოგია

ქარდავა მ., ციციშვილი გ., ანდრონიკაშვილი თ., შაისურაძე გ., კოვალჩუკი ნ., ფირცხალავა მ. სასუქების ფონზე კლინობოლოგიით შემცველი ტუფების გამოყენების ეფექტურობა ტომატის მოსავლიანობაზე.	217
მოდებაძე თ., ვასეჩმანი ი. მინისა და ოქროს მიჩრიღვა ელემტრონულ ხელსაწყოთა აქტიური და პასიური ელემენტებისათვის	223
ჭაფარიძე ე., ცისკარიშვილი პ., იოსავა ი., აბნეროვა ს. ტემპერატურის ზრდის სიჩქარის გავლენა ტუიბლის ფისოვანი ნახშირის კონცენტრაციის თერმომალსტიფიკაციის პროდუქტებს თვისებებზე	227

მოკლე წერილები

ანდრონიკაშვილი თ., გასპარიანი ს., კანკანიანი ა. დიატომიტური სარჩულების თხელ ფენაში პლატინის (IV), პალადიუმის (II) და როდიუმის (III) იონების ინდენტოფიკაცია და დაყოფა	230
გვერდწითელი დ., ბარაბაძე შ. 1,3-დიმეთილბენზოლის ალკილირება 2,5-დიქლორ-2,5-დიმეთილპექსანთან უწყლო ქლოროანი ალუმინის თანაობისას	233
ნადირაშვილი მ., კაჭარავა ა., ქურიძე ლ., არზიანი ბ., გიგაური მ. ნიშანდებული ქლორქოლიქლორიდის სინთეზის შესახებ	236

ძრონიკა

СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ



Лаперашвили Л. Я., Стрельчук Л. В., Банах О. С. Хроматографические свойства цеолитов типа Y, модифицированных катионами кадмия	167
Огапезов К. А., Байрамашвили И. А., Андриасова И. А., Табуцидзе М. Л. Определение содержания борного ангидрида в порошке бора	171
Кулумбегашвили В. А., Остроумов Э. А. N-цицинамидфенилгидроксилами́н как реагент для осаждения и определения цинка	176

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Сидамонидзе Н. Н., Гахокидзе Р. А., Сванидзе Л. М., Лабарткава М. О., Цицишвили Г. В. ЯМР ^{13}C спектроскопическое исследование некоторых 2-дезоксисахаров и их производных	181
---	-----

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Надирадзе А. А. Уравнение для расчета стандартной энтальпии образования вольфраматов редкоземельных элементов	185
Миинди Н. Ю., Эристави В. Д., Гвахария В. Г., Иванов В. К. Эксперимент на ЭВМ по определению влияния температуры и коэффициента избытка окислителя на степень атомизации олова	190
Хоштария Д. Э., Леквеншвили Э. Г., Марсагишвили Т. А., Картвелишвили Э. В. Кинетика и механизм реакции фотоконденсации фенантрена с малеиновым ангидридом	194
Кобахидзе Е. И., Куридзе Л. В., Салуквадзе Э. Ш., Джапаридзе Л. Д., Абашидзе С. Г. Влияние солей на эксплуатационные свойства органофильных суспензий аскангеля в условиях низких температур	201
Бенашвили Е. М., Жгенти Ш. Ш., Рогова М. М., Гордадзе Г. Н. Каталитическая активность природного и модифицированных клиноптилолитов в реакции превращения гептена-1	206
Ворожейкина Л. Ф., Махарадзе Т. Н., Кикачейшвили Ц. В. Запись оптической информации на метилированных аминах	211

ТЕХНОЛОГИЯ

Кардава М. А., Цицишвили Г. В., Андрионикашвили Т. Г., Майсурадзе Г. В., Ковальчук Н. А., Пирцхалава М. В. Эффективность использования клиноптилолитсодержащих туфов для выращивания томатов на фоне удобрений	215
Модебадзе О. Е., Вассерман И. Э. Спай стекла с золотом для активных и пассивных элементов электронных приборов	219
Джапаридзе К. К., Цискаришвили П. Д., Иосава И. Г., Абнерова С. В. Влияние скорости нагревания на свойства продуктов термопластификации концентрата ткибульского смоляного угля	225

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

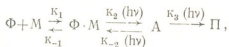
Андрионикашвили Т. Г., Гаспарян С. Е., Канкян А. Г. Разделение и идентификация ионов Pt(IV), Pd(II) и Rh(III) в тонких слоях диатомитовых носителей	229
Гвердцители Д. Д., Барабадзе Ш. Ш., Алкилирование 1,3-диметилбензола 2,5-дихлор-2,5-диметилгексаном в присутствии безводного хлористого алюминия	232
Надирашвили М. Д., Качарава А. П., Куридзе Д. Г., Арзиани Б. А., Гигаури М. И. Синтез меченого хлорхолинхлорида	235

ХРОНИКА

ется с увеличением концентрации последних. Это свидетельствует о сложном характере механизма рассматриваемого процесса. Наблюдаемую зависимость скорости от концентрации можно объяснить, если допустить существование предреакционного комплекса, вероятно, комплекса с переносом заряда — КПЗ (как это общепринято для реакций конденсаций ароматических углеводородов с различными диенофилами [12]), способного после поглощения квантов света либо превращаться в аддукт, либо передать энергию возбуждения одному из свободных реагентов. В таком случае, если равновесие сдвинуто в сторону свободных реагентов¹, увеличение концентрации реагентов может уменьшить эффективную константу фотопроцесса. Высказанное предположение о механизме подтверждается также специально проведенным экспериментом. Добавление бензола, также способного принять возбуждение при концентрации $4,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л, заметно замедляет процесс фотоконденсации фенантрена с малеиновым ангидридом.

Следует отметить также, что заметна тенденция уменьшения скорости процесса при повышении температуры. Указанное явление можно объяснить, если принять, что комплексы с переносом заряда находятся на пути реакции фотоконденсации, и энтальпия образования комплекса по абсолютной величине больше, чем энтальпия активации превращения его в аддукт [13], что для фотохимического процесса является естественным.

Таким образом, количественные расчеты кинетических параметров реакции фотоконденсации фенантрена с малеиновым ангидридом и качественный анализ кривых спектров поглощения как функций от времени позволяют сделать вывод, что процесс не ограничивается только присоединением малеинового ангидрида к фенантрону, но имеет место и побочный фотопроцесс. В целом, наблюдаемые фотопревращения можно описать единой схемой:



где $\Phi \cdot M$ — КПЗ, Π — конечный продукт побочного процесса, возможно, поликонденсации аддукта.

Однако следует отметить, что при целевом синтезе аддукта фенантрена в условиях эксперимента при концентрации фенантрена в пределах $1-1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л (на 2—3 порядка выше концентрации при кинетических опытах) и времени облучения 2—4 часа протекание побочного процесса практически не наблюдается. Условия эксперимента соответствуют начальным участкам кинетических кривых, где имеет место только основной процесс, а для достижения «псевдоравновесия» в указанных условиях, как это следует из проведенных экспериментов, понадобилось бы время облучения $\sim 250-300$ часов.

¹ В пользу этого предположения говорит тот факт, что в смеси фенантрен—малеиновый ангидрид в n-гексане КПЗ спектрально не фиксируются.

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

Институт неорганической химии и электрохимии АН ГССР

Поступило 09.04.1985



НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.544

Л. Я. ЛАПЕРАШВИЛИ, Л. В. СТРИЛЬЧУК, О. С. БАНАХ

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕОЛИТОВ ТИПА Y, МОДИФИЦИРОВАННЫХ КАТИОНАМИ КАДМИЯ

Исследование цеолитов, модифицированных катионами кадмия, представляет несомненный интерес в связи со своеобразием электронной структуры катионов кадмия [1, 2].

Объектом наших исследований служил цеолит NaY, в котором путем ионообмена катионы натрия замещались катионами кадмия в низкой, средней и высокой степенях замещения. Гранулами приготовленных образцов (размер 0,5—1,0 мм) заполнялись 1 м хроматографические колонки хроматографа «Цвет» (модель 4—67), где с помощью газа-носителя (He или N₂) подвергались разделению модельные смеси, состоящие из инертных газов, водорода, кислорода, метана, азота. Хроматографические пики для названных газов получались симметричные, что свидетельствовало о линейности изотермы адсорбции.

Как показало исследование, по своим хроматографическим свойствам кадмиевые цеолиты в некоторой степени похожи на серебро-

Таблица 1

Значения объемов V_v на кадмийсодержащих цеолитах

Газ	T, К	Степень замещения Na ⁺ на Cd ²⁺ , %						
		0	1	26	64	71	85	96
Ar	293	6,6	5,7	6,6	6,8	6,6	7,9	9,4
Kr	293	21,5	16,6	20,2	19,0	18,9	18,6	18,4
Xe	293	99,8	85,0	95,0	86,9	91,5	127,2	165,7
CH ₄	293	28,1	23,0	27,2	24,2	24,5	28,2	26,3
N ₂	293	15,8	14,9	17,4	15,1	15,2	15,9	12,0
O ₂	293	19,7	8,6	11,0	11,9	9,5	11,7	8,9

содержащие формы цеолитов [3]. Так, величины удерживаемых объемов V_v хроматографических газов заметно уменьшаются в сравнении с данными, полученными на исходной натриевой форме для низкой степени замещения катионов натрия кадмием (табл. 1). Катионы кадмия, по-видимому, расположены в экранированных S₁-позициях, поэтому интенсивность электростатического взаимодействия катиона с адсорбатом незначительна. По мере увеличения количества кадмия в решетке цеолита значения V_v увеличиваются, так как поляризуемость катионов кадмия вдвое больше суммарной поляризуемости двух ионов натрия, которая приводит к увеличению энергии дисперсионного и электростатического взаимодействия электрического поля кадмия с молекулами хроматографируемых соединений. Но при высоких концентрациях кадмия в цеолите для Ar, Kr, CH₄, O₂ наблюдается падение величин V_v. Вероятно, катионы кадмия занимают S₁₁ позиции на менее экранированных участках, но, обладая большей

гидрофильностью, чем ион натрия, экранируются молекулами воды, что приводит к уменьшению величин удерживаемых объемов. Однако для ксенона характерно увеличение объема V_V с ростом содержания кадмия в цеолите, что, по-видимому, связано с геометрическим фактором.

Из таблицы 1 следует, что величины V_V для инертных газов увеличиваются по мере утяжеления инертного газа.

На рис. 1 приведена хроматограмма разделения газов на образце 0,26 CdNaY (газ-носитель азот, скорость 50 мл/мин, 273 К). Из рисунка видно, что инертные газы элюируются из хроматографической колонки в порядке возрастания их радиуса. Причем, хроматографические пики газов, обладающих большей (He) и меньшей (Ar, Kr, Xe) теплопроводностью, чем газ-носитель азот, расположены по раз-

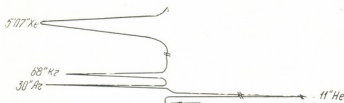


Рис. 1. Хроматограмма разделения инертных газов. Газ-носитель — азот. Образец 0,26 CdNaY, 273 К

ные стороны от нулевой линии. Смесь легких газов He-H₂ частично разделяема на цеолитах CdNaY при низких и средних степенях обмена ионов натрия на кадмий. Более полное разделение наблюдается на образцах с высоким содержанием кадмия в решетке цеолита.

Для определения величины равномерности распределения пиков на хроматограмме были рассчитаны критерий равномерности ($\bar{\Delta}$) разделения многокомпонентной смеси газов (Ne₂, H₂, O₂, Ar, N₂, CH₄, Kr), коэффициенты быстройдействия (λ), дающие возможность судить о качестве и скорости хроматографического разделения многокомпонентной смеси, а также данные о длине колонки ($L_{k=1}$), необходимой для полного разделения наихудшим образом разделяемой пары компонентов, а также соответствующая продолжительность анализа ($t_{k=1}$) для данной смеси в указанных условиях эксперимента (табл. 2).

Таблица 2

Критерий равномерности ($\bar{\Delta}$), величины λ , $L_{k=1}$, $t_{k=1}$ смеси низкокипящих газов на кадмийзамещенных цеолитах при 293 К

Параметры	Степень обмена Na ⁺ на Cd ²⁺ , %						
	0	1	26	64	71	85	96
$\bar{\Delta}$	0,075	0,113	0,099	0,124	0,061	0,112	0,109
$\lambda \cdot 10^{-3} \text{с}^{-1}$	12,0	23,0	9,3	23	6,2	10,0	20,0
$L_{k=1}, \text{м}$	9	5,75	13	7	23	13	7
$t_{k=1}, \text{с}$	168	117	198	109	226	172	119

Данные таблицы свидетельствуют о влиянии степени обмена катионов натрия на кадмий, на величину критерия равномерности, а также на время анализа многокомпонентной смеси газов.

Теплоты адсорбции газов, рассчитанные по хроматографическим данным на образцах, содержащих меньше 50% кадмия в решетке цеолита, мало отличаются от величин, полученных на исходной натриевой форме. И только замещение больше половины катионов натрия на кадмий приводит к заметному увеличению теплот адсорбции. Увеличение теплот адсорбции можно отнести за счет увеличения дисперсионных и поляризационных взаимодействий при высоких концентрациях кадмия, так как поляризуемость кадмия выше поляризуемости натрия.

Изменение мольной энтропии, то есть перехода молекул из газовой фазы в адсорбированное состояние ($-\Delta S$), происходит по-разному (рис.2). Так, для Xe, N₂, Ar малые степени замещения способст-



Рис. 2. Влияние степени замещения натрия кадмием (C_{cd}) на изменение энтропии адсорбции $-\Delta S$

вуют росту $-\Delta S$, т. е. движение молекул в полостях цеолита для них ограничено. Увеличение степени замещения ионов натрия кадмием приводит к значительному росту $-\Delta S$ для Xe, CH₄ и падению ее для Ar, Kz, N₂, что говорит о дальнейшем ограничении движения для первых газов и повышении свободы перемещения для более легких газов. Вероятно, это связано с геометрическими размерами молекул, их поляризуемостью, а также размерами входных окон и полостей в кристаллической ячейке цеолита.

Таким образом, можно заключить, что кадмийзамещенные формы цеолитов по своим свойствам в некоторой степени аналогичны серебряным формам цеолитов, но менее эффективны.

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

Луцкий филиал Львовского ордена Ленина политехнического института им. Ленинского комсомола

Поступило 07.05.1985

ლ. ლაფერაშვილი, ლ. სტრილჩუკი, ო. ზანანი

კადმიუმის კაბიონაბით მოღვიძინებაული ყ ების ცეოლითაბის კრომატოგრაფიული თვისებაბი

რეზიუმე

იონმიმოცვლითი მეთოდით საწყისი ნატრიუმის ფორმის ტიბის ცეოლითისაგან მიღებულია ჩანაცვლების სხედასხვა ხარისხის მქონე კადმიუმის კაბიონების შემცველი ცეოლითები.

შესწავლილია კატიონის ბუნებისა და მისი ჩანაცვლების ხარისხის გავლენა ცეოლითის დამყოფ უნარიანობაზე ინერტული აირების, მეთანის, წყალბადის და ეანგბადის ნარევის მიმართ.

დადგენილია, რომ აირების შეკავებითი მოცულობები, ადსორბციის სიბო, მოლური ენტროპიის ცვლილება მატულობს ცეოლითის კრისტალურ მესერში კადმიუმის შემცველობის ზრდით.

ერთი მეტრის სიგრძის ქრომატოგრაფიულ სვეტზე მიღწეულია ინერტული აირების მკაფიო დაყოფა. ელუირება ცალკეული კომპონენტებით ხორციელდება მათი ატომთა რადიუსის ზრდის შესაბამისად.

L. I. LAPERASHVILI, L. V. STRIL'CHUK, O. S. BANAKH
CHROMATOGRAPHIC PROPERTIES OF Y TYPE ZEOLITES,
MODIFIED BY CADMIUM CATIONS

Summary

Using the ion-exchange method, the samples with a low, medium, and high content of cadmium cations in the zeolite lattice were obtained from the initial natrium form of the NaY type zeolite.

The effect of the nature and degree of substitution of initial ions by cadmium cations on chromatographic properties of modified adsorbents is investigated with respect to separation of mixtures of different gases: inert gases, methane, hydrogen, nitrogen, oxygen.

It is found that while the amount of cadmium cations in the zeolite lattice increases, the values of retention volumes, adsorbtion heat increase as well as the changes in the molar entropy of the chromatographed gases compared with the values obtained from the initial form.

Perfect separation of inert gases eluated in the order of increasing atomic radii is achieved on 1 m high columns.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г., Чумбуридзе Т. А., ДАН СССР, 1966, 170, № 3, 611.
2. Eberly P. E., J. Phys. Chem., 1962, 65, 5, 812.
3. Стрильчук Л. В., Банах О. С. Сб. Газовая хроматография, Тбилиси, Мецниереба, 1982, 46.

УДК 546.27 : 620.18

К. А. ОГАНЕЗОВ, И. А. БАЙРАМАШВИЛИ, И. А. АНДРИАСОВА,
 М. Л. ТАБУЦИДЗЕ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ БОРНОГО АНГИДРИДА В ПОРОШКЕ БОРА

Порошок бора, особенно его мелкодисперсная фракция, при взаимодействии с кислородом образует окисные фазы, наиболее распространенными из которых являются борный ангидрид и борная кислота [1]. Обе эти фазы всегда присутствуют в порошке, и их количество достигает порой значительных величин. В работе [2] было показано, что при сухом измельчении кристаллического бора на воздухе в результате локального нагрева и окисления общее содержание кислорода и борного ангидрида определяется средним размером частиц и достигает 20—25% масс. и 6—7% масс. соответственно. Увеличение газовых составляющих в высокодисперсном порошке бора для исследовательских или каких-либо других целей требует предварительной количественной оценки газосодержания и, особенно, кислородных соединений в нем.

Существующие методы анализа борного ангидрида в боре включают перевод его в водный раствор и последующий анализ одним из известных методов [4]. Предлагаемая в данной работе методика также основана на переводе борного ангидрида в водный раствор и отличается от существующих тем, что содержание борного ангидрида определяется по разности скоростей упаривания раствора и эталона.

Методика включает в себя размещение анализируемых проб в бюксы, термостатирование проб с целью удаления из них исходной влаги, перевод ангидрида в водный раствор (заливка пробы дистиллированной водой) и упаривание раствора и эталона при рабочей температуре. Содержание борного ангидрида определяется по предварительно построенному графику в координатах $\delta = f(C_{H_3BO_3})$,

$$\text{где } \delta = \left(\frac{\Delta m}{m_{\text{исх}}} \right)_{\text{раств}} - \left(\frac{\Delta m}{m_{\text{исх}}} \right)_{\text{эт}}$$

Методика была разработана на высокодисперсных порошках аморфного бора, полученного пиролизом диборана (образец I) и восстановлением галогенида бора в плазме водородом (образец II). Содержание борного ангидрида в этих порошках составляло 1% масс. и 17% масс., удельные поверхности равнялись 8 м²/г и 1,3 м²/г, соответственно.

В связи с тем, что метод основан на точном взвешивании (с точностью 10⁻³ мг), необходимо исключить побочные факторы, приводящие к неконтролируемому изменению веса, в частности, имеется в виду способность порошка бора адсорбировать атмосферную влагу.

Наиболее приемлемым способом удаления влаги перед анализом является термическая обработка порошка. Для установления оптимальной температуры и времени нагрева порошка с целью удаления

адсорбированной влаги проводили нагрев порошка (1) при различных температурах.

На рис. 1 приведены кривые зависимости изменения веса образца от времени при 70° для двух исходных количеств исследуемых порошков — весом 0,1 г (кривая 1) и 0,2 г (кривая 2). Из рисунка

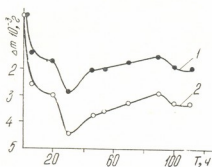


Рис. 1. Зависимость изменения веса образца (1) от времени выдержки при 70° : 1—для пробы весом 0,1 г; 2—для пробы весом 0,2 г

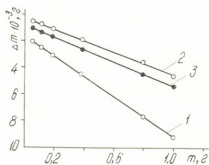


Рис. 2. Зависимость изменения веса порошка аморфного бора от исходного веса пробы при нагреве при 70° (1), 100° (2), 150° (3) в течение 6 часов

видно, что при этой температуре имеют место два последовательных процесса: удаление влаги, проходящее в два этапа, и окисление бора. На этом же рисунке представлены точки, характеризующие изменение веса порошков при резком повышении температуры до 150° .

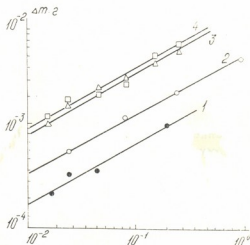


Рис. 3. Зависимость изменения веса раствора порошка бора (1) от концентрации борной кислоты в исходном растворе после упаривания 1— 20° , 2— 40° , 3— 70° , 4— 98°

Ход кривой говорит о том, что над процессом окисления преобладает процесс дегидратации ортоборной кислоты. Это предположение подтверждает серия опытов с различными количествами порошка при различных температурах. На рис. 2 представлена зависимость уменьшения веса от количества исходного порошка. Большая скорость

уменьшения веса при 70°C связана с удалением влаги. Скорость уменьшения веса при $T=150^{\circ}\text{C}$ (кривая 3) больше, чем при $T=100^{\circ}\text{C}$ (кривая 2), так как при $T=150^{\circ}\text{C}$ преобладающим является процесс окисления, в то время как при $T=100^{\circ}\text{C}$ процесс окисления торозит уменьшение веса. Таким образом, для удаления исходной влаги из порошков наиболее оптимальными являются температура 70°C и время 6 часов.

В связи с тем, что метод основан на переводе борного ангидрида или кислоты, находящихся в порошке бора, в раствор, следует рассмотреть условия изменения веса раствора при различных температурах и концентрациях раствора.

В работе [5] отмечается, что борная кислота сама по себе имеет очень незначительную летучесть, которая значительно повышается с температурой в присутствии воды. Это обстоятельство авторы работы [6] объясняют образованием летучих компонентов $\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или $\text{HBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Поэтому было выяснено влияние температуры нагрева растворов с различной концентрацией борной кислоты, получаемой при различных соотношениях порошков (I) и (II), на изменение веса. На рис. 3 представлена эта зависимость. Угол наклона этих прямых один и тот же, из чего следует, что скорость уменьше-

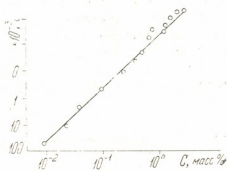


Рис. 4. Градуировочный график для определения концентрации B_2O_3 в порошке бора ($T=70^{\circ}$)

ния веса растворов при заданных температурах одинакова, т. е. при нагревании до 98°C не наблюдается удаления из растворов кислоты.

Нами для определения борного ангидрида в пробах весом 0,1 г градуировочный график в координатах $\delta = f(C_{\text{H}_3\text{BO}_3})$ строился при рабочей температуре 70°C . В качестве эталона и для растворения борного ангидрида использовали дистиллированную воду в объеме 15 мл. Различные концентрации растворов получали двумя способами: 1) при различных весовых соотношениях исходных порошков (I и II) и 2) при растворении различных количеств чистого борного ангидрида в воде с добавлением одного и того же количества бора (I) для учета влияния порошка на величину изменения веса. Градуировочный график приводится на рис. 4. Из рисунка видно, что при заданных выше параметрах (вес пробы, рабочая температура, объем дистиллированной воды) метод позволяет количественно оценить концентрацию борного ангидрида в порошках бора с чувствительностью до $10^{-2}\%$ масс. с относительным стандартным отклонением на пределе чувствительности 0,2.



Предложенный метод в отличие от существующих прост, не требует дорогостоящего оборудования и высокочистых реактивов. Сравнительно большая продолжительность десорбции влаги компенсируется возможностью проанализировать за короткое время большое число проб.

Институт стабильных изотопов,
г. Тбилиси

Поступило 22.03.1985

ა. ოგანეზოვი, ი. ბაირამაშვილი, ი. ანდრიასოვა, მ. ტაბუციძე

ბორის ანჰიდრიდის შამაცხილვის განსაზღვრა ბორის ფხვნილში

რეზიუმე

შემუშავებულია ბორის ფხვნილში ბორის ანჰიდრიდის რაოდენობის განსაზღვრის მეთოდიკა. მეთოდიკა ემყარება ბორის ანჰიდრიდის წყალხსნარის აორთქლების სიჩქარის დამოკიდებულებას ხსნარის კონცენტრაციაზე.

შესწავლილია ბორის ფხვნილების წონის ცვლილება გახურებისას. დადგენილია აღსორბირებული წყლის მოშორების მიზნით სინჯის დამუშავების ოპტიმალური დრო და ტემპერატურა. ეტალონებისა და სხვადასხვა კონცენტრაციის ბორის ანჰიდრიდის წყალხსნარების წონის ცვლილების შედარების საფუძველზე შედგენილია მახასიათებელი მრუდი.

ანალიზის მგრძობიარობა ტოლია 10^{-2} მასური %. ფარდობითი სტანდარტული გადახრა მგრძობიარობის საზღვარზე შეადგენს 0, 2.

K. A. OGANEZOV, I. A. BAIRAMASHVILI, I. A. ANDRIASOVA,
M. L. TABUTSIDZE

DETERMINATION OF THE BORON ANHYDRIDE CONTENT IN
THE BORON POWDER

Summary

A method has been presented whereby the boron anhydride content of the boron powder can be determined based on the dependence of evaporation rate of boron anhydride on its concentration in the solution. The change in the boron powders weight is studied and optimal temperatures are estimated as well as the time of preliminary processing of the sample in order to remove adsorbed moisture from it. On the basis of comparison of changes in the weight of standards and boron anhydride solutions of various concentrations a calibration curve has been plotted.

The analysis sensitivity is limited to 10^{-2} mass percent of boron anhydride. The relative standard deviation 0.2 is at the sensitivity limit.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Самсонов Г. В., Марковский Л. Я., Жигач А. Ф., Валяшко М. Г. Бор, его соединения и сплавы, Киев: изд. АН УССР, 1960, 590 с.
2. Цома Я. П., Табуния Д. Л., Книшев Э. Н., Кобяков В. А. Порошковая металлургия, 1975, № 2, с. 83—87.



3. Марковский Л. Я., Твардовский И. П., Мезур Э. Н. Сб. трудов конф. по химии бора и его соединений, М.: Госхимиздат, 1958, с. 90-97.
4. Васильева Н. Г., Лалыкина В. М., Махарашвили Н. А., Соколова А. Л., Сойфер В. М., Цкирия Н. Г. Анализ бора и его неорганических соединений, М.: Атомиздат, 1965, 267 с.
5. Соловьев Н. Е., Шелухина В. Н. Сб. Полупроводниковые материалы и их применение, Воронеж: изд. Воронежского университета, 1966, с. 179-186.
6. Bezzì S., Annali di Chimica Applicate, 1932, XI, v. 22, № 11, p. 713.

УДК 543.21

В. А. КУЛУМБЕГАШВИЛИ, Э. А. ОСТРОУМОВ

N-ЦИННАМОИЛФЕНИЛГИДРОКСИЛАМИН КАК РЕАГЕНТ ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦИНКА

N-циннамоилфенилгидроксиламин (ЦФГА) применяется в аналитической практике, как реагент для количественного осаждения, отделения и определения ряда элементов [1—8]. Что касается осаждения цинка при помощи ЦФГА, то этот вопрос не изучался.

Нами была поставлена задача — исследовать возможности использования ЦФГА для количественного осаждения и определения цинка с целью расширения области применения этого перспективного реагента.

Для проведения опытов были приготовлены стандартные растворы: раствор цинка (1 мг/мл ZnO) готовили растворением навески металлического цинка (99,999%) в соляной кислоте, титр устанавливали гравиметрически хинальдиновой кислотой [9]; растворы винной, шавелевой, лимонной кислот и аммонийные соли серной, азотной и соляной кислот готовили из реактивов квалификации х.ч. и ч.д.а. В качестве реагента применяли 2%-ный этанольный раствор N-циннамсилфенилгидроксиламина. Растворимость ЦФГА в этаноле при 18° равна 0,97 г в 100 мл, однако при нагревании примерно до 40° растворимость значительно увеличивается и таким путем возможно получить 2%-ный раствор. После охлаждения до комнатной температуры раствор не выделяет кристаллы примерно 4—5 ч. При выделении кристаллов реагент вновь слегка подогревают на водяной бане до растворения кристаллов и используют после охлаждения.

pH растворов измеряли на приборе pH-673М, ИК-спектры препаратов снимали на приборе UR-20.

Предварительные опыты показали, что при действии ЦФГА на растворы, содержащие ионы цинка, выделяется осадок светло-желтого цвета; необходимо было установить возможность количественного осаждения цинка и выяснить оптимальные условия его выделения.

Для изучения зависимости количественного осаждения цинка от pH растворов опыты проводились в следующих условиях: в стаканы отмеряли по 10 мл стандартного раствора хлорида цинка (10,4 мг ZnO), разбавляли водой до ~ 100 мл и прибавлением HCl или NH₄OH устанавливали различные величины pH среды. В тех опытах, где pH > 5, для предотвращения гидролиза ионов цинка прибавляли по 5 мл 10%-ного раствора винной кислоты, которая, как показали предварительные опыты, не мешает осаждению цинка.

Стаканы с содержимым нагревали до ~ 60—70° и при постоянном помешивании по каплям прибавляли по 10 мл 2%-ного этанольного раствора ЦФГА. Для коагуляции выделяющегося осадка стакан помещали на кипящую водяную баню на 10—15 мин. После охлаждения раствора до комнатной температуры осадки отфильтровывали на фильтрах «белая лента», промывали 100 мл воды, фильтры с осадками переносили во взвешенные фарфоровые тигли, высушивали, ос-

торожно обугливали, озоляли на электроплитке и прокаливали в муфельной печи при $\sim 800^\circ$ до получения постоянного веса ZnO.

Результаты опытов (табл. 1) показывают, что количество осадения цинка достигается в интервале pH 8,5—10,6. При дальнейшем увеличении pH, вследствие гидролиза в этих условиях комплекса цинка с ЦФГА, образуется растворимое соединение цинка, и осадение его становится не количественным.

В опытах, где осадение цинка по весовому определению было количественным, для контроля фильтраты и промывные воды прове-

Таблица 1
Влияние pH раствора на осадение цинка (взято по 10,4 мг ZnO, объем раствора ~ 100 мл)

pH	ZnO, мг		Осаждение, %	Найдено ZnO в фильтратах, мг
	найдено	ошибка		
1,0	не осажд.	—	0,0	не определено
4,0	0,4	—10,0	3,9	"
7,0	0,5	—9,9	4,8	"
8,0	4,2	—6,2	40,3	"
8,4	10,2	—0,2	99,0	0,22
8,5	10,4	0,0	100,0	0,03
9,0	10,5	+ 0,1	100,0	0,02
10,0	10,4	0,0	100,0	0,02
10,6	10,5	+ 0,1	100,0	0,02
10,7	10,2	—0,2	99,0	0,25
11,0	3,8	—6,6	37,0	—

ряли на содержание цинка фотометрически цинконом [10]; количество цинка не превышало 0,02—0,03 мг (в расчете на ZnO).

В предыдущих опытах для осадения цинка реагент брали в заведомом избытке, необходимо было установить зависимость полноты осадения цинка от количества прибавляемого реагента. Для этого

Таблица 2
Влияние количества реагента на полноту осадения цинка (взято по 10,4 мг ZnO, объем ~ 100 мл, реагент 2% этанольный раствор ЦФГА)

Добавлено реагента, мл	ZnO, мг		Осаждение, %	Найдено ZnO в фильтратах, мг
	найдено	ошибка		
1,0	3,4	—7,0	32,6	не определено
2,0	7,4	—3,0	71,2	"
3,0	10,2	—0,2	98,0	0,26
4,0	10,3	—0,4	99,0	0,09
4,5	10,4	0,0	100,0	0,03
5,0	10,4	0,0	100,0	0,02
6,0	10,4	0,0	100,0	0,02

в стаканы помещали по 10,4 мг цинка (в расчете на ZnO), прибавляли 5 мл 10%-ного раствора винной кислоты, разбавляли водой до ~ 100 мл, прибавлением NH_4OH устанавливали pH ~ 9 и различным количеством реагента проводили осадение и определение цинка, как это указано выше. Результаты опытов (табл. 2) показали, что из объема ~ 100 мл для количественного осадения цинка на каждые 10 мг (в расчете на ZnO) необходимо 4,5 мл 2%-ного этанольного раствора ЦФГА. При меньшем содержании цинка необхо-

димо применять то же количество реагента. Для установления максимального количества цинка, которое можно осадить из объема 100 мл, брали различные количества цинка, устанавливали прибавлением соответствующего количества реагента осаждение и определение цинка, как это указано выше. Опыты показали (табл. 3), что из объема ~ 100 мл можно осадить до 40 мг цинка (в расчете на ZnO), однако, учитывая большой объем осадков, фильтрование и промывание их несколько затрудняется, поэтому из объема ~ 100 мл целесообразно осаждают до ~ 30 мг цинка.

Исследование влияния аммонийных солей и комплексобразующих органических кислот показало, что при осаждении 1—30 мг цинка при помощи ЦФГА из объема ~ 100 мл количественному осаждению не мешают до 5 г сульфата, хлорида или нитрата аммония, а

Таблица 3

Осаждение цинка в оптимальных условиях

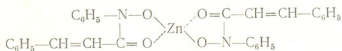
Взято, мг	ZnO, мг		Взято ZnO, мг	ZnO, мг	
	найдено	ошибка		найдено	ошибка
1,0	1,0	0,0	20,8	20,9	+0,1
1,0	1,1	+0,1	20,8	20,7	-0,1
5,2	5,2	0,0	31,2	31,2	0,0
5,2	5,2	0,0	31,2	31,3	+0,1
10,4	10,4	0,0	41,6	41,4	-0,2
10,4	10,3	-0,1	41,6	41,3	-0,3

также до 0,5 г шавелевой, 1,5 г лимонной и 5 г винной кислот, что открывает перспективу отделения цинка от других элементов, связывая их в комплекс с указанными соединениями.

Для установления состава образующегося соединения цинка с ЦФГА были получены препараты осаждением цинка в указанных условиях эквивалентным количеством реагента, исключая введение в раствор его избытка, так как отмыть избыток реагента от осадка практически невозможно. Полученные соединения отфильтровывали с отсасыванием через стеклянный фильтрующий тигель и промывали теплой водой. Осадок высушивали при 110° до постоянного веса. В полученных препаратах определяли цинк прокаливанием навески до ZnO; кроме того, были определены С, Н и N.

Найдено, %: Zn—12,07—12,11—12,04; С—66,78—66,02; Н—4,92—4,80; N—5,70—5,42, что практически соответствует формуле $Zn(C_{15}H_{12}O_2N)_2$, где теоретически содержится, %: Zn—12,06; С—66,49; Н—4,46; N—5,16.

При осаждении цинка N-циннамоилфенилгидроксиламином состав образующегося соединения отвечает двухзамещенному производному цинка, являющемуся внутрикомплексной солью, строение которой можно представить в виде:



Для подтверждения предлагаемой структуры комплекса N-циннамоилфенилгидроксиламина с цинком были использованы данные ИК-спектроскопии. Были сняты спектры свободного лиганда $C_{15}H_{12}O_2N$, а также его комплекса с цинком $Zn(C_{15}H_{12}O_2N)_2$ аналогично тому, как это было сделано нами ранее [6].

Из сравнения ИК-спектров свободного лиганда и комплекса можно получить данные о строении комплекса (см. рис. 1).



В спектре свободного лиганда (кривая 1) в области валентных колебаний С=О и С=С связей наблюдаются соответственно соответствующие две интенсивные полосы 1596 и 1637 см⁻¹; в области валентных колебаний ОН-группы наблюдаются соответственно две интенсивные широкие полосы 3120 и 2900 см⁻¹.

В спектре комплекса (кривая 2) интенсивность полосы валентных колебаний С=О связи сильно снижена (за счет координации металла), но качественно явно сохраняется; полоса С=С свя-

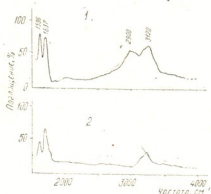


Рис. 1. ИК-спектры свободного лиганда—ЦФА (1) и комплекса цинка (2)

зи — остается без изменений; интенсивные полосы, характерные для валентных колебаний группы ОН, исчезают, т. е. группа ОН отсутствует.

Таким образом, присоединение цинка к лиганду происходит за счет валентного замещения иона водорода группы N—ОН и возникновения координационной связи цинка с кислородом группы С=О.

Соединение светло-желтого цвета мало растворимо в органических растворителях, температура плавления 246°.

Раствор, содержащий 1—30 мг цинка (в расчете на ZnO), разбавляют водой примерно до 100 мл, прибавляют 0,5—1 г винной кислоты, при помощи NH₄OH устанавливают рН в интервале 9-10, нагревают до 60—70° и при постоянном помешивании по каплям прибавляют такое количество реагента, чтобы на каждые ожидаемые 10 мг ZnO приходилось по 4,5 мл 2%-ного этанольного раствора ЦФА; при содержании ZnO менее 10 мг количество реагента не уменьшают. Для коагуляции выпавшего осадка стакан помещают на кипящую водяную баню на 10—15 мин и периодически перемешивают. После охлаждения до комнатной температуры осадок отфильтровывают на фильтре «белая лента», промывают 100 мл воды, фильтр с осадком переносят во взвешенный фарфоровый тигель, высушивают, обугливают и осторожно озоляют на электроплитке. Затем тигель переносят в муфельную печь и при ~ 800° прокалывают до получения ZnO, которую взвешивают.



რეზიუმე

შესწავლილია თუთიის ურთიერთქმედება N-ცინამოილფენილჰიდროქსილამინთან, ხსნერების pH-ის, რეაგენტის რაოდენობის, ღვინის ლიმონის, მჟავების მჟავების, ამონიუმის ქლორიდის, სულფატ- და ნიტრატ-იონის გავლენა თუთიის სრულ დალექვაზე. დადგენილია თუთიის სრული დალექვის ოპტიმალური პირობები.

ელემენტური ანალიზისა და ინფრაწითელი სპექტროსკოპიის მონაცემების საფუძველზე დადგენილია N-ცინამოილფენილჰიდროქსილამინის თუთიასთან ნერთის შედგენილობა და აგებულება, რომელიც წარმოადგენს ყვითელი ფერის ორჩანაცვლებულ შიდაკომპლექსურ მარილს $Zn(C_{15}H_{12}O_2N)_2$.

შემუშავებულია N-ცინამოილფენილჰიდროქსილამინით თუთიის დალექვისა და გრავიმეტრიული განსაზღვრის მეთოდი.

V. A. KULUMBEGASHVILI, E. A. OSTROUMOV

N-CINNAMOYLPHENYLHYDROXYLAMINE AS A REAGENT FOR ZINC PRECIPITATION AND DETERMINATION

Summary

The precipitation of zinc by N-cinnamoylphenylhydroxylamine has been studied and the gravimetric method of zinc determination has been worked out. The effect of pH, quantity of reagents, tartrate, citrate and oxalate acids as well as ammonium sulfate, chloride and nitrate is established. Optimal precipitation conditions are pointed out (pH 9—10), the determination ends with weighing ZnO after calcination. By the elemental and IR-spectroscopic analyses the composition and structure of the zinc and N-cinnamoylphenylhydroxylamine compound are established which is yellow chelate $Zn(C_{15}H_{12}O_2N)_2$.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Majumdar A. K., Mukherjee A. K. *Analyt. chim. acta*, 1960, v. 22, 6, 514.
2. ოსტროუმოვი ე. ა., კულუმბეგაშვილი ვ. ა. *Ж. аналит. химии*, 1971, т. 22, вып. 1, 91.
3. ოსტროუმოვი ე. ა., კულუმბეგაშვილი ვ. ა. *Ж. аналит. химии*, 1971, т. 26, вып. 6, 1111.
4. კულუმბეგაშვილი ვ. ა., ოსტროუმოვი ე. ა. *Ж. аналит. химии*, 1972, т. 27, вып. 10, 1929.
5. კულუმბეგაშვილი ვ. ა., ოსტროუმოვი ე. ა., ტეტრაშვილი მ. ს. *Сб.: Химический анализ морских осадков*, М.: Наука, 1977, с. 128.
6. კულუმბეგაშვილი ვ. ა., ოსტროუმოვი ე. ა., ტეტრაშვილი მ. ს. *Ж. аналит. химии*, 1980, т. 35, вып. 10, 1931.
7. კულუმბეგაშვილი ვ. ა., ოსტროუმოვი ე. ა., საგარაძე პ. გ. *Сб.: Химический анализ морских осадков*, М.: Наука, 1980, с. 90.
8. კულუმბეგაშვილი ვ. ა., ოსტროუმოვი ე. ა. *Сб.: Химический анализ морских осадков*, М.: Наука, 1980, с. 83.
9. Ray P., Bose M. K. *Z. analyt. Chem.*, 1933, v. 95, 11—12, 400.
10. Yoe J. H., Rush R. M. *Analyt. chim. acta*, 1952, v. 6, 6, 526.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.455:543.422.23

Н. Н. СИДАМОНИДЗЕ, Р. А. ГАХОКИДЗЕ, Л. М. СВАНИДЗЕ,
 М. О. ЛАБАРТКАВА, В. Г. ЦИЦИШВИЛИ

ЯМР ¹³C СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
 НЕКОТОРЫХ 2-ДЕЗОКСИСАХАРОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Дезоксисахара с различным расположением метиленовой группы имеют большое значение в синтетической органической химии, благодаря большому числу хиральных центров с разнообразным сочетанием их абсолютной и относительной конфигурации, легко трансформируемым гидроксильным группам и возможностью оперировать циклическими и ациклическими формами.

В связи с этим, разработка методов анализа структуры и изучение стереохимии указанных соединений представляет несомненный интерес. В работе анализируются спектры ЯМР ¹³C 2-дезоксид-Л-глюкозы (I), Са-соли глюкосахариновой кислоты (II), 2-дезоксид-Д-галактозы (III), 2-дезоксид-Л-рибозы (IV) и Са-соли 2-дезоксид-Л-рибоновой кислоты (V).

Кроме того, для сравнения и проверки отнесения рассмотрены ЯМР ¹³C спектры D-глюкозы (VI), D-галактозы (VII) и L-рибозы (VIII).

Для отнесения сигналов резонанса ядер углерода использовано сопоставление с литературными данными [1, 2], приняты во внимание некоторые общие закономерности, характерные для спектров ЯМР ¹³C углеводов [3].

Поскольку в водных растворах углеводов существует равновесие между пиранозной и фуранозной формами, а спектры снимались в виде раствора в D₂O, то в них (I, III, V) наблюдаются все соответ-

Таблица 1

Значения химических сдвигов (м. д.) 2-дезоксидсахаров и их производных

№ соед.	Оксидное кольцо	Аномеры	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
I	пираноза	α	94,1	40,4	71,3	71,75	76,8	61,9
		β	92,1	38,2	68,8	72,1	72,9	61,7
II	открытое		172,1	77,0	74,2	70,8	72,6	62,0
III	пираноза	α	93,3	35,47	66,3	69,1	67,56	64,5
		β	95,5	36,77	68,2	68,9	67,56	64,5
	фураноза	α	99,7	42,7	72,8	86,9	67,5	63,2
		β	99,7	42,7	72,6	87,4	67,5	63,2
IV	пираноза	α	94,9	36,2	67,7	68,6	64,0	—
		β	92,8	35,0	65,8	68,4	66,9	—
	фураноза	α	99,2	42,3	72,4	86,9	62,7	—
V	открытое	α	99,2	42,3	72,1	86,1	62,7	—
		β	170,1	41,4	70,9	75,5	63,7	—

ствующие данному равновесию (схема I) сигналы. В качестве примера на рисунке 1 приведен спектр ЯМР ^{13}C 2-дезоксидеозы. Отнесение резонансных сигналов ядер углерода для веществ I—V приводится в таблице 1.

Отметим, что во всех спектрах содержатся принадлежащие метиленовой группировке резонансные сигналы в области 34—41 м. д., которые можно использовать для качественного отнесения полученных

Таблица 2
Значение химических сдвигов ядер углерода (м. д.)

№ соединений	Аномеры	C—1	C—2	C—3	C—4	C—5	C—6
VI	α	96,5	74,8	76,4	70,3	76,6	61,5
	β	92,7	72,1	73,4	70,4	72,1	61,3
VII	α	93,6	69,8	70,5	70,6	71,7	62,5
	β	97,7	73,3	74,2	70,1	76,3	62,3
VIII	α	95,3	72,6	72,6	70,0	64,3	—
	β	94,8	70,1	71,7	69,0	64,3	—

соединений к дезоксирибозе [2]. При определении положения дезокси-группы в молекуле мы исходили из сущности использованного нами метода синтеза, а также из полученных значений химических сдвигов остальных ядер углерода. Сопоставление полученных значений хими-

Таблица 3
Изменение химических сдвигов (м. д.) сигналов β -атомов при изменении структуры соединений

Изменение структуры	Аномеры	C—1	C—2	C—3	C—4	C—5	C—6
VI → I	α	-2,4*	-33,4	-5,1	+1,45	+0,2**	+0,4
	β	-0,6	-33,8	-4,6	+1,7	+0,8	+0,3
VII → III	α	-0,3	-36,5	-4,2	+1,5	+0,4	+0,2
	β	-2,2	-36,5	-6,0	+1,2	+0,7	+0,2
VIII → IV	α	-0,4	-36,4	-4,9	-1,4	-0,3	—
	β	-2,0	-35,1	-5,9	-0,6	+2,6	—

ческих сдвигов (табл. 1) показывает, что максимальное изменение (порядка 5 м. д.) химического сдвига для остальных углеродных ядер наблюдается для ядра C—3 и соответствует β -эффекту; для углеродного атома C—4 γ -эффект приводит к смещению в слабое поле на 1,2—2 м. д. (табл. 2 и 3). Эти факты однозначно указывают на место введения дезокси-группы в молекулу.

В заключение отметим некоторые общие особенности спектров ЯМР ^{13}C дезоксисахаров, которые могут быть полезны при отнесении спектральных линий подобных соединений:

1. Сигналы в области 36—41 м. д. соответствуют резонансу метиленового ядра углерода дезоксисахаров.

2. Сигналы в области 82—86 м. д. однозначно указывают на наличие фуранозной формы в растворе.

*) знак "—" соответствует сдвигу в сильное поле

**) знак "+" соответствует сдвигу в слабое поле

3. Область 90—100 м. д. характеризует резонанс аномерных ядер углерода.
4. Сигналы в области 170 м. д. принадлежат карбонильной группе, входящей в состав карбоксильной группы.

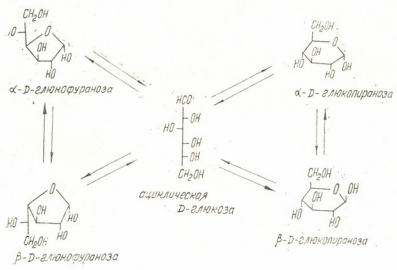


Рис. 1. Система равновесия для D-глюкозы

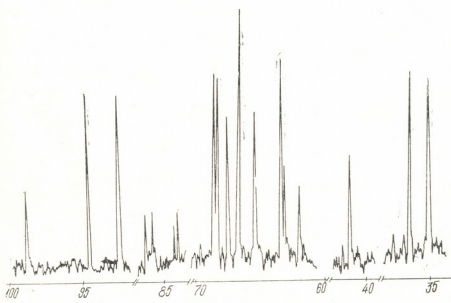


Рис. 2. ЯМР ¹³C спектр 2-деоксирибозы

Спектры ЯМР ¹³C моносахаридов в виде растворов в D₂O снимали на приборе WM — 250 фирмы «Bruker» с рабочей частотой по углероду 62, 58 МГц. Химические сдвиги измеряли относительно метанола, как внутреннего стандарта, и пересчитывали относительно TMS по со-



отношению $\delta_{\text{MeOH}} = \delta_{\text{TMS}} + 50,12$ м. д., полученному в эксперименте.

Соединения I—VIII синтезировали по методике, описанной в работах [4, 5].

Тбилисский государственный университет,
Институт фармакохимии АН ГССР.
им. И. Г. Кутателадзе
РЦС ЯМР

Поступило 15.04.1985

ბ. სიღამონიძე, რ. გახოკიძე, ლ. სვანიძე, მ. ლაბარტკავა, ვ. ციციშვილი

2-დეოქსისუქაროზის და მათი ზოგიერთი ნაწარმის ^{13}C სპექტროსკოპული შესწავლა

რეზიუმე

შესწავლილია 2-დეოქსი-L-გლუკოზის, 2-გლუკოსაქარინის მეფავას კალციუმის მარილის, 2-დეოქსი-D-გალაქტოზის, 2-დეოქსი-L-რიბოზის და 2-დეოქსი-L-რიბონის მეფავას კალციუმის მარილის ბმრ ^{13}C სპექტრები.

შესრულებულია დასახელებული ნაერთების ნახშირბადის ყველა ატომის შესაბამისი რეზონანსული სიგნალის განკუთვნება.

N. N. SIDAMONIDZE, R. A. GAKHOKIDZE, L. M. SVANIDZE,
M. O. LABARTKAVA, V. G. TSITSISHVILI

^{13}C NMR SPECTROSCOPIC STUDIES OF 2-DEOXY-SUGARS
AND THEIR DERIVATIVES

Summary

The 2-deoxy-L-glucose, calcium salt of the glucosaccharinic acid, 2-deoxy-D-galactose, 2-deoxy-L-ribose, and calcium salt of the 2-deoxy-L-ribonic acid have been studied by ^{13}C NMR spectroscopy.

A complete assignment of resonance signals of all the carbon nuclei has been carried out.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Шашков А. С., Чижов О. С. Биоорганическая химия, 1976, т. 2, № 4, с. 437—496.
2. Cook K., Pedersen C. Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry, 1983, v. 41, p. 27—66.
3. Breitmeier E., Voelter W., Carbon-13 NMR Spectroscopy, Verlag Chemie, Weinheim, 1979.
4. Гахокидзе Р. А. ЖОХ, 1976, т. 46, с. 1620.
5. Гахокидзе Р. А. ДАН СССР, 1982, т. 265, № 3, с. 625.



ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 536.722+546.65/66

А. А. НАДИРАДЗЕ

УРАВНЕНИЕ ДЛЯ РАСЧЕТА СТАНДАРТНОЙ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ВОЛЬФРАМАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Предлагаемая работа посвящена вопросу определения расчетным путем важной термодинамической константы — стандартной энтальпии образования вольфраматов редкоземельных элементов.

К настоящему времени разработан ряд способов [1—8], которые могут быть использованы для оценки неизвестных значений стандартной энтальпии образования (ΔH°_{298}) двойных оксидов на основании различных эмпирических и полуэмпирических уравнений. Однако эти способы не универсальны и приемлемы лишь для расчета ΔH°_{298} определенного вида двойных оксидов; наряду с этим, при их использовании для оценки ΔH°_{298} вольфраматов редкоземельных элементов возникают затруднения, связанные с отсутствием исходных данных, необходимых для выполнения расчетов.

В данной работе предложено уравнение, позволяющее рассчитать значения ΔH°_{298} вольфраматов редкоземельных элементов на основании аналогичных данных для составляющих оксидов-компонентов.

С этой целью вольфрамат редкоземельного элемента представим в виде: $xA \cdot yB$, где A — R_2O_3 (R — редкоземельный элемент, Sc, Y), B — WO_3 , x и y — стехиометрические коэффициенты. Введем обозначения: $N_A = x/(x+y)$ — мольная доля компонента A (т. е. оксида редкоземельного элемента), ΔH^A_{298} — его стандартная энтальпия образования из простых веществ, ΔH^B_{298} — стандартная энтальпия образования компонента B из простых веществ.

Рассмотрим стандартную энтальпию образования вольфрамата редкоземельного элемента из оксидов R_2O_3 и WO_3 , т. е. изменение энтальпии реакции $xR_2O_3 + yWO_3 = xR_2O_3 \cdot yWO_3$, так как устойчивость исследуемых соединений при высоких температурах можно охарактеризовать лишь с помощью энергетических характеристик именно этой реакции.

Введем безразмерный параметр ω , определяемый из соотношения

$$\omega = \frac{\Delta H^{\text{ОКС}}_{298}}{\Delta H^{\text{СМ}}_{298}}, \quad (1)$$

где $\Delta H^{\text{ОКС}}_{298}$ — стандартная энтальпия образования вольфрамата редкоземельного элемента из оксидов R_2O_3 и WO_3 ; $\Delta H^{\text{СМ}}_{298}$ — сумма стандартных энтальпий образования R_2O_3 и WO_3 из простых веществ, т. е.

$$\Delta H^{\text{СМ}}_{298} = x \Delta H^A_{298} + y \Delta H^B_{298}$$

Результаты расчетов параметра α для вольфраматов некоторых РЗЭ

Вольфрамат	$-\Delta H_{298}^A$	$-\Delta H_{298}^{CM}$	$-\Delta H_{298}^{OCC}$	$\alpha \cdot 10^3$	N_A	Вольфрамат	$-\Delta H_{298}^A$	$-\Delta H_{298}^{CM}$	$-\Delta H_{298}^{OCC}$	$\alpha \cdot 10^3$	N_A
	ккал/моль						ккал/моль				
$3Y_2O_3 \cdot WO_3$	455,3	1567,3	32,5	20,7	0,75	$Sm_2O_3 \cdot 3WO_3$	-	1039,8	46,1	44,3	0,25
$5Y_2O_3 \cdot 2WO_3$	-	2679,3	60,6	26,0	0,714	$3Dy_2O_3 \cdot WO_3$	445,2	1537,0	34,5	22,4	0,75
$7Y_2O_3 \cdot 4WO_3$	-	3932,7	137,4	34,4	0,636	$5Dy_2O_3 \cdot 2WO_3$	-	2028,8	62,4	23,7	0,714
$Y_2O_3 \cdot WO_3$	-	656,7	35,8	54,5	0,50	$7Dy_2O_3 \cdot 4WO_3$	-	3022,0	109,3	27,9	0,636
$Y_2O_3 \cdot 3WO_3$	-	1059,5	39,5	37,3	0,25	$Dy_2O_3 \cdot WO_3$	-	646,6	24,8	38,4	0,50
$5La_2O_3 \cdot 2WO_3$	429,0	2547,8	84,5	33,2	0,714	$Dy_2O_3 \cdot 3WO_3$	-	1049,4	51,4	49,0	0,25
$3La_2O_3 \cdot 2WO_3$	-	1689,8	56,3	57,0	0,60	$3Ho_2O_3 \cdot WO_3$	449,6	1550,2	33,3	21,5	0,75
$La_2O_3 \cdot WO_3$	-	630,4	42,4	67,3	0,50	$5Ho_2O_3 \cdot 2WO_3$	-	2650,8	68,2	25,7	0,714
$7La_2O_3 \cdot 8WO_3$	-	4614,2	333,1	72,2	0,467	$7Ho_2O_3 \cdot 4WO_3$	-	3952,8	126,8	32,1	0,636
$La_2O_3 \cdot 2WO_3$	-	831,8	64,2	77,2	0,333	$Ho_2O_3 \cdot WO_3$	-	651,0	28,7	44,1	0,50
$La_2O_3 \cdot 3WO_3$	-	1033,2	69,7	67,5	0,25	$Ho_2O_3 \cdot 3WO_3$	-	1053,8	44,9	42,6	0,25
$5La_2O_3 \cdot 22WO_3$	-	6575,8	363,2	55,2	0,185	$3Nd_2O_3 \cdot WO_3$	432,2	1498,0	56,4	37,6	0,75
$3Sm_2O_3 \cdot WO_3$	435,6	1508,2	54,5	36,1	0,75	$3Gd_2O_3 \cdot WO_3$	435,1	1506,7	47,0	31,2	0,75
$7Sm_2O_3 \cdot 4WO_3$	-	3854,8	183,6	47,6	0,636	$3Lu_2O_3 \cdot WO_3$	448,9	1548,1	29,5	19,1	0,75
$Sm_2O_3 \cdot WO_3$	-	637,0	39,1	61,4	0,50	$3Er_2O_3 \cdot WO_3$	394,7	1385,5	43,8	31,6	0,75
$Sm_2O_3 \cdot 2WO_3$	-	898,4	44,2	52,7	0,333						

В таблице 1 приведены результаты расчета параметра ω для некоторых вольфрамов редкоземельных элементов. При этом использовался имеющийся к настоящему времени экспериментальный материал по величинам $\Delta H_{298}^{ок}$ для ряда вольфрамов редкоземельных элементов, заимствованных в основном из сводки, представленной в [9]. Значения величин ΔH_{298}^A брались из [10], а для WO_3 согласно данным [11] принято $\Delta H_{298}^B = 201,4$ ккал/моль.

Анализируя данные табл. 1, можно заключить, что существует определенная корреляция между величинами ω и N_A , при этом, по

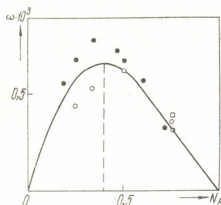


Рис. 1. Зависимость параметра ω от молярной доли оксида редкоземельного элемента цериевой подгруппы в вольфраме — N_A : вольфраматы лантана — ●, неодима — □, европия — ● и самария — ○

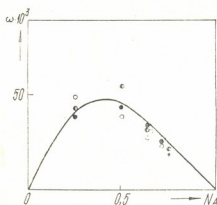


Рис. 2. Зависимость параметра ω от молярной доли оксида редкоземельного элемента иттриевой подгруппы в вольфраме — N_A : вольфраматы иттрия — ●, гадолиния — □, диспрозия — ○, гольмия — ● и лютеция — +

характеру функциональной зависимости $\omega = f(N_A)$, рассмотренные соединения можно разделить на две подгруппы [12]: вольфраматы цериевых (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu) и иттриевых (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tu, Yb, Lu, Y) элементов.

На рис. 1 и 2 представлены кривые зависимости параметра ω от величины N_A для обеих групп вольфрамов редкоземельных элемен-



тов. Как видно из приведенных рисунков, полученные кривые по форме практически идентичны, однако различаются по величинам параметра ω при одинаковых значениях N_A . Для обеих групп исследуемых вольфраматов характерной является асимметричность кривой $\omega = f(N_A)$, несколько сдвинутой в сторону, богатую WO_3 . Приведенные гладкие кривые $\omega = f(N_A)$ с высокой точностью аппроксимируются следующими уравнениями:

1) для вольфраматов цериевых элементов

$$\omega = 0,36 \cdot N_A (1 - N_A)^{3/2} \quad (2)$$

2) для вольфраматов иттриевых элементов

$$\omega = 0,26 N_A (1 - N_A)^{3/2} \quad (3)$$

Комбинируя уравнения (1), (2) и (3), получим:

1) для вольфраматов цериевых элементов

$$\Delta H_{298}^{OKC} = 0,36 \cdot \Delta H_{298}^{CM} N_A (1 - N_A)^{3/2} \quad (4)$$

2) для вольфраматов иттриевых элементов

$$\Delta H_{298}^{OKC} = 0,26 \cdot \Delta H_{298}^{CH} N_A (1 - N_A)^{3/2} \quad (5)$$

Результаты расчетов величины ΔH_{298}^{OKC} для рассмотренных соединений на основании уравнений (4) и (5) приведены в табл. 2. Символом Δ обозначены расхождения между расчетными и экспериментальными (табл. 1) величинами ΔH_{298}^{OKC} (в ккал/моль). Так как вели-

Таблица 2

Результаты расчетов величины ΔH_{298}^{OKC} по уравнениям (4) и (5) для рассмотренных вольфраматов РЗЭ

Вольфрамат	$-\Delta H_{298}^{OKC}$	Δ	Δ'	Вольфрамат	$-\Delta H_{298}^{OKC}$	Δ	Δ'
	ккал/моль				ккал/моль		
$3Y_2O_3 \cdot WO_3$	38,2	+ 5,7	+1,4	$Sm_2O_3 \cdot 3WO_3$	60,8	+ 4,7	+1,2
$5Y_2O_3 \cdot 2WO_3$	76,1	+ 6,5	+0,9	$3Dy_2O_3 \cdot WO_3$	37,5	+ 3,0	+0,8
$7Y_2O_3 \cdot 4WO_3$	145,0	+ 7,6	+0,7	$5Dy_2O_3 \cdot 2WO_3$	74,6	+12,2	+1,7
$Y_2O_3 \cdot WO_3$	30,2	- 5,6	-2,8	$7Dy_2O_3 \cdot 4WO_3$	142,5	+33,2	+3,0
$Y_2O_3 \cdot 3WO_3$	44,7	+ 5,2	+1,3	$Dy_2O_3 \cdot WO_3$	29,7	+ 4,9	+2,5
$5La_2O_3 \cdot 2WO_3$	100,2	+15,7	+2,2	$Dy_2O_3 \cdot 3WO_3$	44,3	- 7,1	-1,8
$3La_2O_3 \cdot 2WO_3$	92,3	- 4,0	-0,8	$3Ho_2O_3 \cdot WO_3$	37,8	+ 4,5	+1,1
$La_2O_3 \cdot WO_3$	40,1	- 2,3	-1,2	$5Ho_2O_3 \cdot 2WO_3$	75,3	+ 7,1	+1,0
$7La_2O_3 \cdot 8WO_3$	301,8	-31,3	-2,1	$7Ho_2O_3 \cdot 4WO_3$	143,6	+16,8	+1,5
$La_2O_3 \cdot 2WO_3$	54,3	- 9,9	-3,3	$Ho_2O_3 \cdot WO_3$	29,9	+ 1,2	+0,6
$La_2O_3 \cdot 3WO_3$	60,4	- 9,3	-2,3	$Ho_2O_3 \cdot 3WO_3$	44,5	- 0,4	-0,1
$5La_2O_3 \cdot 22WO_3$	322,2	-41,0	-1,5	$3Nd_2O_3 \cdot WO_3$	50,6	- 5,8	-1,5
$3Sm_2O_3 \cdot WO_3$	50,9	- 3,5	-0,9	$3Gd_2O_3 \cdot WO_3$	36,7	-10,3	-2,6
$7Sm_2O_3 \cdot 4WO_3$	193,9	+10,3	+0,9	$3Lu_2O_3 \cdot WO_3$	37,8	+ 8,3	+2,1
$Sm_2O_3 \cdot WO_3$	40,5	+ 1,4	+0,7	$3Eu_2O_3 \cdot WO_3$	46,8	+ 3,0	+0,8
$Sm_2O_3 \cdot 2WO_3$	54,8	+10,6	+3,5				+1,5
					$\bar{\Delta}'$		

чина стандартной энтальпии образования вольфрамата в значительной степени зависит от его стехиометрии, то точность уравнений (4) и (5) следует оценить с помощью соотношения $\bar{\Delta}' = \Delta / (x + y)$ (в ккал/(x+y)). Из данных табл. 2 получаем, что среднее значение расхождений ($\bar{\Delta}' = \Sigma \Delta' / n$, где n число рассмотренных вольфраматов редкоземельных элементов) равно $\pm 1,5$ ккал/(x+y). Следовательно, рас-

считанным из уравнений (4), (5) значениям энтальпии образования вольфрамата данного состава следует приписать среднюю погрешность, равную $\pm 1,5(x+y)$ ккал/моль. Таким образом, точность расчета стандартной энтальпии образования вольфрамовых редкоземельных элементов из уравнений (4) и (5) является вполне удовлетворительной и соответствует принятым в настоящее время критериям оценки погрешности этой термодинамической функции, найденной расчетным путем.

Институт металлургии
им. 50-летия СССР АН ГССР

Поступило 23.05.1985

ა. ნადირაძე

იზვიათიონა ელემენტების ვოლფრამების წარმოქმნის სტანდარტული
ენტალპიის გამოსათვლელი განტოლება

რეზიუმე

მიღებულია განტოლება, რომელიც საშუალებას იძლევა პრაქტიკული მიზნებისათვის დამაკმაყოფილებელი სიზუსტით გავიანგარიშოთ იზვიათიონა ელემენტების ვოლფრამატების წარმოქმნის სტანდარტული ენთალპიების მნიშვნელობები შემაღლებული ოქსიდების ანალოგიური თერმოდინამიკური მონაცემების საფუძველზე.

A. A. NADIRADZE

AN EQUATION FOR CALCULATION OF STANDARD ENTHALPY OF FORMATION OF RARE-EARTH ELEMENTS TANGSTATES

Summary

On the basis of thermodynamic data on constituent oxides an equation has been presented. The latter permits one to estimate with a reasonable accuracy the values of standard enthalpies of formation of rare-earth elements tangstates.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Erdős E. Collect. Czech. Chem. Commun., 1962, 27, 1428.
2. Wilcox D. E., Bromley L. A. Ind. and Engin. Chem., 1963, 55, № 7, 32.
3. Schwitzgebel K., Lowell Ph. S., Parsons T. B., Seadek K. G. J. Chem. and Eng. Data, 1971, 16, № 4, 418.
4. Резницкий Л. А. Вестн. Моск. ун-та. Химия, 1976, 17, № 5, 617.
5. Беляев Э. К., Цейтлин Н. А. Хим. термодинамика и термохимия, М., 1979, с. 46.
6. Лагздиня С. Е., Седмалис У. Я., Вайвод Я. А., Норман И. П. Изв. АН Латв. ССР, сер. химическая, 1978, № 3, с. 304.
7. Мальцев В. Т., Кутюлин С. А. Журнал неорганической химии, 1979, т. 24, № 1, с. 12.
8. Цагареншвили Д. Ш. Термодинамика исследования неорганических материалов, Тбилиси: Мецниереба, 1960, с. 42.
9. Гвелесиანი Г. Г., Цагареншвили Д. Ш., Надирадзе А. А. Термодинамика кислородных соединений редкоземельных металлов при высоких температурах, Тбилиси: Мецниереба, 1983.
10. Термические константы веществ (Под ред. В. П. Глушко), вып. 8, М.: ВИНТИ, 1978.
11. Термические константы веществ (Под ред. В. П. Глушко), вып. 7, М.: ВИНТИ, 1974.
12. Ахметов Н. С. Неорганическая химия, М.: Высшая школа, 1975, с. 670.



УДК 543.42

В. Ю. МИНДИН, В. Д. ЭРИСТАВИ, В. Г. ГВАХАРИЯ,
В. К. ИВАНОВ**ЭКСПЕРИМЕНТ НА ЭВМ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ВЛИЯНИЯ
ТЕМПЕРАТУРЫ И КОЭФФИЦИЕНТА ИЗБЫТКА ОКИСЛИТЕЛЯ
НА СТЕПЕНЬ АТОМИЗАЦИИ ОЛОВА**

В предыдущем сообщении нами была показана эффективность использования модельных представлений, вычислительной техники и корректных термодинамических данных для определения степени атомизации в результате эксперимента на ЭВМ [1]. В этой же работе было подчеркнуто, что для практических целей может оказаться полезной информация о зависимости степени атомизации от различных факторов, в том числе и от температуры.

Настоящая работа посвящена изложению результатов моделирования на ЭВМ процесса атомизации олова в водородо-воздушном пламени в диапазоне температур 1000—3000К при изменении коэффициента избытка окислителя (α) в пределах $0,1 < \alpha < 1,2$. В расчете учтены 33 компонента по [2].

Ионизированные формы и электронный газ не учитывались, так как в [1] было показано, что при температурах менее 3000К их учет практически не изменяет результатов расчета.

Необходимые для расчета значения приведенных энергий Гиббса получены с использованием данных [2] по формуле:

$$C_j = \frac{G_j}{RT} = \frac{\Delta_f \text{Ho}^\circ_j}{RT} - \frac{\Phi(T)_j}{R}, \quad (1)$$

где G_j — энергия Гиббса j -го компонента при T , К,

$\Delta_f \text{Ho}^\circ_j$ — энтальпия образования j -го компонента из элементов при ОК.

$\Phi(T)_j$ — приведенный термодинамический потенциал j -го компонента при T , К.

Все расчеты проведены с использованием программного комплекса моделирования многокомпонентных гетерогенных химических равновесий [3] на ЭВМ СМ-4 в диалоговом режиме.

По результатам расчетов построены зависимости степени атомизации от температуры и коэффициента избытка окислителя (рис.1). Во всех расчетах исходная смесь принималась состоящей из следующего числа молей атомов: азота — 52,27; кислорода — 15,75; олова — $1 \cdot 10^{-4}$. Количество молей атомов водорода задавалось выражением

$$H = \frac{28,17 + 3,333}{\alpha}, \quad (2)$$

где α — коэффициент избытка окислителя.

Анализ результатов расчета подтверждает ранее высказанное предположение о достижении предельной степени атомизации (СА)



при $\alpha \rightarrow 0$, которое может быть дополнено утверждением, что этот эффект имеет место во всем исследованном диапазоне температур.

Дополнительно (при $T=2000\text{K}$) было исследовано влияние избыточного давления газовой фазы на СА олова (табл. 1). Оказалось, что

Таблица 1

Зависимость степени атомизации олова при 2000 К от коэффициента избытка окислителя α , %.

α	Давление, ат			
	0,01	0,1	1,0	10,0
0,1	31,1336	31,2409	31,2748	31,2835
0,2	16,719	16,7968	16,8214	16,8277
0,3	10,475	10,5328	10,5511	10,556
0,4	6,9903	7,0339	7,0479	7,0516
0,5	4,7683	4,8006	4,8112	4,8141
0,6	3,2294	3,2519	3,2595	3,2617
0,7	2,103	2,1154	2,1201	2,1215
0,8	1,2478	1,2469	1,2482	1,2487
0,9	0,5966	0,5656	0,5504	0,5593
1,1	0,2191	0,1027	0,0485	0,0231
1,1	0,125	0,0416	0,0133	0,0042
1,2	0,0959	0,0307	0,0097	0,003

давление практически не влияет на СА. Аналогичный результат обсуждался в [4].

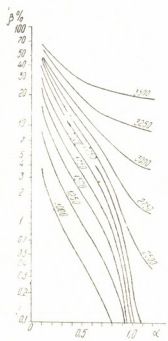


Рис. 1. Зависимость степени атомизации олова β в системе олово — водород — воздух при 101 кПа (1 ат) от температуры и коэффициента избытка окислителя (α)

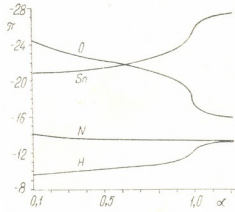


Рис. 2. Зависимость приведенного химического потенциала элементов (π) системы олово — водород — воздух от коэффициента избытка окислителя (α) при 2000 К и 101 кПа (1 ат). Количество молей атомов олова $1 \cdot 10^{-4}$, азота — 52,27; кислорода — 15,75, $H = (3, 33 + 28, 17) / \alpha$.

Кроме СА олова в расчетах было получено около 4000 чисел (парциальные давления всех компонентов, энергии Гиббса системы и некоторые другие данные). Привести все эти данные в статью невозможно, поэтому мы ограничиваемся данными по химическим потенциалам элементов для $\alpha=0,1$ (табл. 2).

Таблица 2
Химические потенциалы олова, водорода, азота и кислорода в системе Sn—H—N—O в зависимости от T, K для $\alpha=0,1$

T, K	π_{Sn}	π_H	π_N	π_O
1000	- 2,43453022	- 8,37859872	- 12,83425994	- 38,00716403
1250	- 9,51930663	- 8,77150330	- 13,24304054	- 32,45855659
1500	- 14,382224216	- 9,09651013	- 13,58387788	- 28,81260415
1750	- 17,96074456	- 9,37520250	- 13,87728605	- 26,25084165
2000	- 20,72566910	- 9,62069677	- 14,13572733	- 24,36382078
2250	- 22,94108435	- 10,84263726	- 14,36785873	- 22,92346148
2500	- 24,76905967	- 9,05018254	- 14,58079972	- 21,79239759
2750	- 26,31653995	- 10,25392336	- 14,78149534	- 20,88480481
3000	- 27,65648262	- 10,46677804	- 14,97720947	- 20,15203980
3250	- 28,83441015	- 10,70363154	- 15,17505360	- 19,58649363
3500	- 29,86953192	- 10,97951819	- 15,37931333	- 19,23614117

Используя эти данные и величины C_j по (2), легко определить парциальное давление любого газообразного компонента по уравнению [5]:

$$P_j = \exp \left(\sum_{i=1}^m \alpha_{ij} \pi_i - C_j \right), \quad (3)$$

где P_j — парциальное давление j-го компонента

α_{ij} — число атомов элемента i в j-м компоненте,

π_i — химический потенциал i-го элемента в равновесной смеси,

m — общее число различных элементов в системе.

Использование понятия о химических потенциалах элементов позволяет в сжатой форме не только представлять результаты расчетов, но и оценивать влияние различных факторов.

На рис. 2 в координатах « α — π » представлены результаты расчета при 2000K. Отчетливо отмечается резкое изменение потенциалов кислорода, водорода и олова с изменением коэффициента избытка окислителя при $\alpha=1,0$, т. е. при переходе пламени от восстановительного к окислительному.

Грузинский политехнический институт им. В. И. Ломоносова

Поступило 18.04.1985

З. მიხეიძე, ვ. ბერიძე, ვ. ზახარია, ვ. ივანოვი

გამ-ზე დაქვეყნების სივრცის მთავარადგომის და კოეფიციენტის გავლენის განსაზღვრა კალის ატომიზაციის ხარისხზე

რეზიუმე

ჩატარებულია წყალბად-ჰაერის აღში კალის ატომიზაციის პროცესის იმიტაციული მოდელირება ეგმ-ზე ატომიზაციის ოპტიმალური პირობების დადგენის მიზნით. ტემპერატურის დიაპაზონი შეადგენდა 1000—3500 K-ს, საერთო წნევა — 101 კპა, დამქანველის სიჭარბის კოეფიციენტი (α) იცვლებოდა 0,1-დან 1,0-მდე.

დადგენილია, რომ ატომიზაციის ხარისხი მონოტონურად იზრდება ტემპერატურის ზრდისა და α -ს შემცირებისას. ასევე დადგენილია, რომ წნევის ცვლილება პრაქტიკულად არ ახდენს გავლენას ატომიზაციის ხარისხზე $T=2000$ K დროს. ნაჩვენებია ელემენტთა ქიმიური პოტენციალის ცნების გამოყენების შესაძლებლობა გაანგარიშების შედეგების შეკრებისა და წარმოდგენისათვის.

V. Yu. MINDIN, V. D. ERISTAVI, V. G. GVAKHARIA, V. K. IVANOV

COMPUTER SIMULATION OF THE EFFECT OF TEMPERATURE AND EXCESS-OXIDIZER COEFFICIENT ON TIN ATOMIZATION

Summary

Computer simulation of the tin atomization process in hydrogen-aerial flame has been carried out in order to determine optimal atomization conditions in the temperature range 1000 (2500) 3500 K under total pressure of 101 kPa (1 at.) and with the excess-oxidizer coefficients (α) within 0.1—1.0.

The atomization intensity (AI) is found to be monotonously increasing with the rise in temperature and with the decrease of α .

For $T=2000$ K it is stated that AI is practically independent of pressure variations.

There is shown a possibility of applying the concept of chemical potentials to convolution and presentation of computational results.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Гвахария В. Г., Иванов В. К., Миндин В. Ю., Эристави В. Д. Извест. АН ГССР, сер. химич., 1984, т. 10, № 1, 52.
2. Гурвич Л. В., Вейц И. В., Медведев В. А. Термодинамические свойства индивидуальных веществ, М.: Наука, 1978—1982, т. 1—4.
3. Миндин В. Ю. Расшир. тезисы 37 совещ. междунар. эл.-хим. об-ва, Вильнюс, 1986, т. 4, 334.
4. Львов Б. В., Кругликова Л. П., Ползик Л. К., Кацков Д. А. ЖАХ, 1975, т. XXX, вып. 5, 846.
5. Миндин В. Ю. Извест. АН ГССР, сер. химич., 1985, т. 11, № 4, 271.



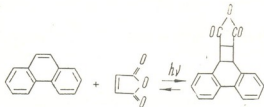
УДК 547.677.2 : 541.14

Д. Э. ХОШТАРИЯ, Э. Г. ЛЕКВЕИШВИЛИ,
 Т. А. МАРСАГИШВИЛИ, Э. В. КАРТВЕЛИШВИЛИ

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ФОТОКОНДЕНСАЦИИ ФЕНАНТРЕНА С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ

Кинетика и механизм реакции фотоконденсации бензола с малеиновым ангидридом [1—4] и термической конденсации антраценовых и нафталиновых углеводородов с малеиновым ангидридом [5, 6] изучены многими исследователями. Что касается фенантрена, лишь в 1961 г. была впервые проведена реакция с малеиновым ангидридом фотохимическим путем [7]. Впоследствии указанная реакция была изучена на различных производных фенантрена [8, 9], однако данных о кинетике и механизме этих реакций в литературе не имеется.

Целью настоящей работы было изучение кинетики и механизма фотопроцессов образования и распада аддукта фенантрена с малеиновым ангидридом, протекающих по следующей схеме:



Экспериментальная часть

Нами была разработана методика кинетических исследований реакции фотоконденсации фенантрена с малеиновым ангидридом, основанная на спектрофотометрических измерениях. Раствор фенантрена и малеинового ангидрида (или аддукта) в оптически чистом *n*-гексане облучали ртутно-кварцевой лампой ПРК-2 в герметической кварцевой кювете (объем 2,2 мл) с термостатируемым устройством. Диапазон УФ-излучения охватывает области поглощения фенантрена (максимум 252 нм) и аддукта (максимум 215 нм). Через определенные промежутки времени фотопроцесс «замораживали» удалением кюветы из облучаемой области и помещали в спектрофотометр «Specord UV Vis» для спектральных измерений. Оптически чистый *n*-гексан получали по методике, описанной в [10]. Его УФ-спектр идентичен со спектром, приведенным в [11]. Индивидуальность фенантрена и малеинового ангидрида установлена методом газожидкостной хроматографии на хроматографе «Цвет 1—64» с твердым носителем хроматоном N и жидкой фазой — селективным эластомером SE-30 (5%). Чистота аддукта фенантрена с малеиновым ангидридом была подтверждена данными анализа, УФ-, ИК- и ПМР-спектрами. Концентрация реагентов варьировалась в следующих пределах

лах: для фенантрена — $(0,7-1,4) \cdot 10^{-5}$ моль/л, малеинового ангидрида — $(0,5-4) \cdot 10^{-5}$ моль/л, аддукта фенантрена — $(3-5) \cdot 10^{-4}$ моль/л. Измерения проводили при температурах: 4° , 11° и $26^\circ (\pm 1^\circ\text{C})$.

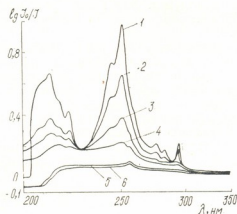


Рис. 1. Изменение УФ-спектра поглощения системы в процессе облучения фенантрена с малеиновым ангидридом в *n*-гексане при $t = 11^\circ (\pm 1^\circ)$ и мольном соотношении реагентов 1:1. Кривая 1 — до облучения, 2 — время облучения 1 ч, 3 — 2 ч, 4 — 3 ч, 5 — 5 ч, 6 — 6 ч

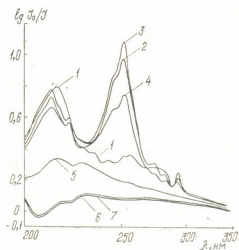


Рис. 2. Изменение УФ-спектра поглощения системы в процессе облучения аддукта фенантрена в *n*-гексане при $t = 11^\circ (\pm 1^\circ)$. Кривая 1 — до облучения, 2 — время облучения 0,17 ч, 3 — 1,33 ч, 4 — 3,5 ч, 5 — 6 ч, 6 — 9 ч, 7 — 10 ч

¹ Из-за низкой растворимости аддукта фенантрена в *n*-гексане использовался пересыщенный раствор, полученный нагреванием аддукта с *n*-гексаном и последующим отделением кристаллизационных центров центрифугированием в нагретом состоянии.



На рис. 1 приведены некоторые УФ-спектры поглощения, снятые для процесса фотоконденсации фенантрена с малеиновым ангидридом в ходе кинетических исследований. В конечном «псевдоравновесном» состоянии отсутствуют спектры с максимумами, характерными для фенантрена и аддукта. Это позволяет предположить наличие некоторого побочного необратимого процесса (возможно, поликонденсации аддукта).

На рис. 2 приведены некоторые УФ-спектры поглощения для фоторазложения аддукта во времени. Процесс сопровождается появлением вначале характерного для фенантрена поглощения, которое достигает максимума, а затем начинает постепенно исчезать, и в конце наступает «псевдоравновесие», похожее на приведенное на рис. 1.

При построении кинетических кривых для процесса фотоконденсации критерием изменения концентрации фенантрена, а, следовательно, и скорости реакции является уменьшение оптической плотности в максимуме поглощения фенантрена. Таким путем был полу-

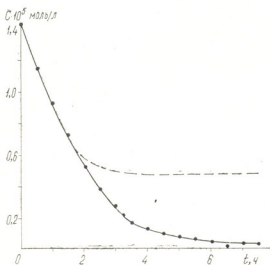


Рис. 3. Кривая зависимости концентрации фенантрена от времени облучения при $t=11^\circ (\pm 1^\circ)$ и мольном соотношении фенантрена и малеинового ангидрида 1:1

чен ряд кинетических кривых при различных концентрациях и соотношениях исходных реагентов и различных температурах.

Полученные данные были обработаны методом наименьших квадратов. Оказалось, что начальные участки кривых, снятые в течение 2,5 часов после начала облучения, с высокой точностью можно аппроксимировать одной экспоненциальной зависимостью. Это указывает, что изменение оптической плотности за это время обусловлено одним кинетическим процессом. Со временем на основной процесс фотоприсоединения малеинового ангидрида к фенантрону накладываются и другие процессы (фотораспад аддукта и, вероятно, поликонденсация аддукта), и в конце достигается «псевдоравновесие».

На рис. 3 показана типичная кинетическая кривая для рассматриваемого процесса. Пунктиром показана гипотетическая кинетическая кривая в отсутствие побочного процесса. В этом случае установилось бы истинное равновесие с определенной концентрацией фенантрена. На рис. 4 показана аналогичная кинетическая кривая для

обратного процесса — фоторазложения аддукта. Пунктиром показана гипотетическая форма кривой в отсутствие побочного процесса, как и на рис. 2, соответствует истинному равновесию $\Phi + M \xrightleftharpoons{h\nu} A$, где Φ — фенантрен, M — малеиновый ангидрид, A — аддукт фенантрена с малеиновым ангидридом.

В таблице 1 приведены некоторые кинетические параметры исследуемой реакции, рассчитанные по методу наименьших квадратов

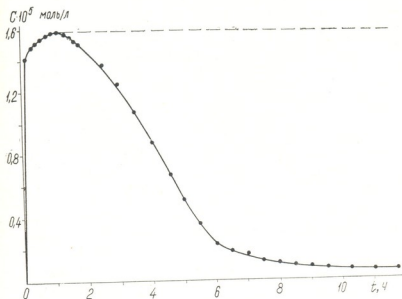


Рис. 4. Кривая зависимости концентрации фенантрена от времени облучения при фоторазложении аддукта фенантрена при $t = 11^\circ (\pm 1^\circ)$

Таблица 1

Кинетические параметры реакции фотоконденсации фенантрена с малеиновым ангидридом при различных условиях

$t^\circ \pm 1$	Концентрация фенантрена, $C_0 \cdot 10^5$ моль/л	Концентрация бензола, $C_0 \cdot 10^4$ моль/л	Концентрация аддукта, $C_0 \cdot 10^4$ моль/л	$\frac{C_0 \text{ фенантрена}}{C_0 \text{ малеинового ангидрида}}$	$v \cdot 10^{10}$ моль · л ⁻¹ · с ⁻¹	$K_{эф} \cdot 10^4$ с ⁻¹
4	0,74	—	—	1 : 1	1,45	1,96
"	1,43	—	—	"	1,67	1,17
11	0,74	—	—	"	1,32	1,79
"	1,43	—	—	"	1,57	1,09
26	0,73	—	—	"	1,13	1,55
"	1,43	—	—	"	1,57	1,09
11	0,91	—	—	2 : 1	0,55	0,60
"	1,40	4,4	—	1 : 1	1,19	0,85
"	—	—	3,98	—	233*)	0,585*)

из начальных участков кинетических кривых при различных концентрациях реагентов и температурах. Из данных таблицы видно, что скорость фотопроцесса не проявляет пропорциональной зависимости от концентрации реагентов, а эффективная константа ($K_{эф}$) даже уменьша-

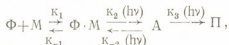
*) Оценка скорости фоторазложения аддукта фенантрена с малеиновым ангидридом проведена по двум точкам, соответствующим времени $t_1 = 0$ и $t_2 = 10$ мин.

ется с увеличением концентрации последних. Это свидетельствует о сложном характере механизма рассматриваемого процесса.

Наблюдаемую зависимость скорости от концентрации можно объяснить, если допустить существование предреакционного комплекса, вероятно, комплекса с переносом заряда — КПЗ (как это общепринято для реакций конденсаций ароматических углеводородов с различными диенофилами [12]), способного после поглощения квантов света либо превращаться в аддукт, либо передать энергию возбуждения одному из свободных реагентов. В таком случае, если равновесие сдвинуто в сторону свободных реагентов¹, увеличение концентрации реагентов может уменьшить эффективную константу фотопроцесса. Выказанное предположение о механизме подтверждается также специально проведенным экспериментом. Добавление бензола, также способного принять возбуждение при концентрации $4,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л, заметно замедляет процесс фотоконденсации фенантрена с малеиновым ангидридом.

Следует отметить также, что заметна тенденция уменьшения скорости процесса при повышении температуры. Указанное явление можно объяснить, если принять, что комплексы с переносом заряда находятся на пути реакции фотоконденсации, и энтальпия образования комплекса по абсолютной величине больше, чем энтальпия активации превращения его в аддукт [13], что для фотохимического процесса является естественным.

Таким образом, количественные расчеты кинетических параметров реакции фотоконденсации фенантрена с малеиновым ангидридом и качественный анализ кривых спектров поглощения как функций от времени позволяют сделать вывод, что процесс не ограничивается только присоединением малеинового ангидрида к фенантрону, но имеет место и побочный фотопроцесс. В целом, наблюдаемые фотопревращения можно описать единой схемой:



где $\Phi \cdot M$ — КПЗ, P — конечный продукт побочного процесса, возможно, поликонденсации аддукта.

Однако следует отметить, что при целевом синтезе аддукта фенантрена в условиях эксперимента при концентрации фенантрена в пределах $1-1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л (на 2—3 порядка выше концентрации при кинетических опытах) и времени облучения 2—4 часа протекание побочного процесса практически не наблюдается. Условия эксперимента соответствуют начальным участкам кинетических кривых, где имеет место только основной процесс, а для достижения «псевдоравновесия» в указанных условиях, как это следует из проведенных экспериментов, понадобилось бы время облучения $\sim 250-300$ часов.

¹ В пользу этого предположения говорит тот факт, что в смеси фенантрен—малеиновый ангидрид в *n*-гексане КПЗ спектрально не фиксируются.

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

Институт неорганической химии и электрохимии АН ГССР

Поступило 09.04.1985



რ ე ზ ი მ ე

შესწავლილია ფენანტრენის მალეინის ანჰიდრიდთან ფოტოკონდენსაციის რეაქციის კინეტიკა და მექანიზმი ნ-ჰექსანში სპექტროფოტომეტრიულ გამოვლენებზე დამყარებული მეთოდის გამოყენებით. ნაჩვენებია, რომ ფოტოპროცესის სიჩქარე რეაგენტების კონცენტრაციის პროპორციული არ არის, ხოლო სიჩქარის ეფექტური კონსტანტა მცირდება ტემპერატურის და რეაგენტების კონცენტრაციის ზრდასთან ერთად. მიღებული მონაცემების საფუძველზე მოწოდებულია გამოსაკვლევი პროცესების ზოგადი - კინეტიკური სქემა, რომელიც ითვალისწინებს მუხტის გადატანის წინასწარი კომპლექსის და ფოტოპროცესის თანამდე პროდუქტის წარმოქმნას.

D. E. KHOSHTARIA, E. G. LEKVEISHVILI, T. A. MARSAGISHVILI,
E. V. KARTVELISHVILI

THE MECHANISM AND KINETICS OF THE PHOTOCONDENSATION REACTION OF PHENANTHRENE WITH MALEIC ANHYDRIDE


Summary

The mechanism and kinetics of the reversible photocondensation reaction of phenanthrene with maleic anhydride have been studied spectrophotometrically in n-hexane. The kinetic parameters are calculated for various temperatures and reagent concentrations. It is shown that the initial portions of the kinetic curves are approximated by a single exponential dependence with a high accuracy pointing to a single kinetically significant process in the initial stage of radiation. In the course of time, apart from the reversible reaction (photodecomposition of the phenanthrene adduct with maleic anhydride) a side photoprocess starts, probably due to adduct polycondensation.

A general kinetic scheme has been proposed for photoconversion studies including prereaction complex formation with transfer of charge and photoprocess by-product.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Bryce-Smith D., Gilbert A. J. Chem. Soc., 1965, № 2, 918.
2. Hammond G. S., Hardham W. M. J. Am. Chem. Soc., 1967, 89, № 13, 3200.
3. Пашаян А. А., Степанян С. Н., Матевосян Р. О. Арм. хим. журн., 1983, 36, № 7, 421.
4. Bryce-Smith D., Gilbert A. Tetrahedron., 1977, 33, № 19, 2459.
5. Налетова Г. П., Счастливецова Н. В., Голечек А. А. ЖОХ, 1971, 41, № 1, 40.
6. Andrews L. J., Keefer R. M. J. Am. Chem. Soc., 1953, 75, № 15, 3776.
7. Bryce-Smith D., Vickery B. Chem. Ind., 1961, № 14, 429.

- 
8. Меликадзе Л. Д., Леквейшвили Э. Г. Фотохимическая конденсация
маленинового ангидрида с углеводородами фенантренового ряда.
Мецниереба, 1977, 34.
9. Леквейшвили Э. Г., Меликадзе Л. Д., Тевдорашвили М. Н.,
Картвелишвили Э. В. Нефтехимия, 1979, 19, № 5, 689.
10. Штери Э., Тиммонс К. Электронная абсорбионная спектроскопия в ор-
ганической химии, М.: Мир, 1974, 287.
11. UV Atlas organischer Verbindungen. v. 1, London, Butterworths, Weinheim. Verlag
Chemie., 1966, 230.
12. Коновалов А. И. Исследование механизма реакции диеонового синтеза. В
кн.: Строение и реакционная способность органических соединений, М.: На-
ука, 1978, 259.
13. Kiselev V. D., Miller T. G. J. Am. Chem. Soc., 1975, 97, № 14, 4036.
-



УДК 622.244.45

Е.И. КОБАХИДZE, Л. В. КУРИДZE, Э. Ш. САЛУКВАДZE,
Л. Д. ДЖАПАРИДZE, С. Г. АБАШИДZE

ВЛИЯНИЕ СОЛЕЙ НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ОРГАНОФИЛЬНЫХ СУСПЕНЗИЙ АСКАНГЕЛЯ В УСЛОВИЯХ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР

Как известно, бурение на нефть часто сопровождается различными геологическими осложнениями. Эти осложнения в нефтебурении Грузии обусловлены большой глубиной залегания нефти, тектоническими нарушениями проходимых пластов, содержащих набухающие глинистые породы и электролиты, водогазопроявлениями, поглощением промысловых жидкостей и другими факторами [1]. Часто в Грузии проходка скважин не представляется возможной даже при применении высококоллоидальных водных глинистых суспензий, особенно при разбуривании набухающих пород Эльдарской свиты (Восточная Грузия). В подобных сложных условиях рекомендуется применение различных эмульсионных [2] и битумных растворов на нефтяной основе [3].

Нами впервые на базе асканского монтмориллонита (Грузинская ССР) на нефтяной основе получены промысловые суспензии [4], оказавшиеся термо-солеустойчивыми, и их эксплуатационные свойства вполне соответствуют условиям бурения на нефть в осложненных геологических условиях [5]. По реологическим свойствам суспензии аскангеля на нефтяной основе аналогичны водным суспензиям [6]. Дальнейшие исследования показали, что суспензии аскангеля на нефтяной основе являются также морозостойкими системами [7].

В данной работе приводятся установленные нами оптимальные условия для получения морозостойких глинистых суспензий на нефтяной основе и результаты изучения влияния низких температур на их эксплуатационные свойства в условиях солевой агрессии и водогазопроявлений. Изучению этих вопросов уделяется особо большое внимание в последнее время с целью развития нефтедобывающей промышленности в районах Западной Сибири и на севере Европейской части страны [8].

Морозостойкие буровые суспензии на нефтяной основе были приготовлены по разработанному нами ранее способу [4] на базе местной бентонитовой глины — аскангеля. В качестве гидрофобизирующего реагента был применен октадециламин, дисперсионной среды — соляровое масло, являющееся высококипящей фракцией нефти.

Эксплуатационные свойства суспензии на нефтяной основе изучались стандартными методами, которые обычно применяются в практике нефтебурения для характеристики водных глинистых растворов [9]. Тиксотропные свойства изучались на приборе Вейлера-Ребиндера [10].

Суспензии аскангеля на нефтяной основе подвергались воздействию низких температур до -30° . Применялась охлаждающая смесь с твердой углекислотой. Суспензии выдерживались под влиянием низких температур в течение 24 часов, затем их доставали из охладителя

тальной смеси и при комнатной температуре измеряли все эксплуатационные параметры. Визуальное наблюдение показало, что с понижением температуры вязкость суспензии постепенно увеличивается, сохраняя текучесть до -10° . При -30° и ниже система замерзает и становится твердообразной, после удаления из охлаждающей смеси она быстро размораживается, восстанавливая первоначальные свойства. Например, 10%-ная суспензия аскангеля на нефтяной основе до и после низкотемпературной обработки (-30°) характеризуется следующими параметрами: вязкость 160 с, стабильность 0 г/см³, фильтрация 2,5 мл, P_0 — первоначальная прочность структуры — 7,0 Па, P_m — предельная прочность структуры — 13 Па, коэффициент тиксотропии $K_T = 0,85$.

На рис. 1 представлена кинетика тиксотропного упрочнения суспензии аскангеля на нефтяной основе до и после низкотемпературной обработки (-30°). Как видно из этой кривой, все точки измере-

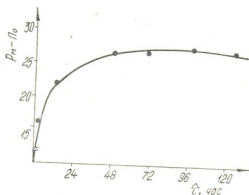


Рис. 1. Кинетика тиксотропного упрочнения 10%-ной органофильной суспензии аскангеля на нефтяной основе до и после низкотемпературной обработки при -10°

ния ложатся на одну кривую. После низкотемпературной обработки тиксотропные свойства органофильной суспензии аскангеля на нефтяной основе не меняются.

Измерялись вязкость, фильтрация и коэффициент тиксотропии суспензии непосредственно при низких температурах до -10° . Эти данные приведены в таблице 1. Следует отметить, что суспензия является стабильной, характеризуется нулевой фильтрацией и тиксотропным структурообразованием.

Нами изучена морозостойкость органофильной суспензии аскангеля на нефтяной основе в условиях солевой агрессии, водопроявлений и утяжеления. Как известно, для предотвращения выбросов из скважин при проходке высоконапорных газовых и нефтеносных пластов в практике бурения используются утяжеленные промывочные жидкости [11].

Для солевой агрессии добавляли NaCl и CaCl₂, а в качестве утяжелителя — BaSO₄ с плотностью 4,36 г/см³.

В 10%-ную органофильную суспензию аскангеля на нефтяной основе добавляли в соответствующих количествах утяжелитель, 1%-ные растворы NaCl, CaCl₂ и воду. Суспензии энергично взбалтывали в течение двух часов, а затем изучали их эксплуатационные свойства до и после низкотемпературной обработки. Результаты экспериментов приведены в таблицах 2—4.

Эксплуатационные свойства 10%-ой суспензии аскангеля на нефтяной основе в зависимости от влияния низких температур

Температура, °С	Стабильность, г/см ³	Условная вязкость, с	Фильтрация, мл	Корка, мм	Отстой, %	Начальная прочность структуры (P ₀), Па	Пределная прочность структуры (P _{пр}), Па	Коэфф. tiksотропии, К _T
20	0,01	384	0	0,5	2	6,4	11,2	0,75
— 12	0,01	540	0	0,5	2	32,0	56,0	0,75
— 7	0,01	840	0	0,5	2	48,0	72,0	0,50
— 10	0,01	н/т	0	0,5	2	64,0	88,0	0,33

Таблица 2

Влияние NaCl на эксплуатационные свойства 10%-ных суспензий аскангеля на нефтяной основе до и после замерзания при — 10°С

Плотность суспензии, г/см ³	Кол-во NaCl, %	Стабильность, г/см ³	Условная вязкость, с	Фильтрация, мл	Корка, мм	Начальная прочность структуры (P ₀), Па	Пределная прочность структуры (P _{пр}), Па	Коэфф. tiksотропии, К _T
1,02	0	0,01	384	0	0,5	6,4	11,2	0,75
	5	0,00	400	0	0,5	7,2	12,0	0,66
	10	0,00	480	0	0,5	8,0	14,0	0,75
	15	0,00	550	0	0,5	9,6	16,0	0,67
	20	0,00	650	2	0,5	10,4	16,0	0,50
1,30	0	0,02	457	0	1,0	8,0	12,8	0,60
	10	0,03	650	0	1,0	8,0	14,4	0,80
	20	0,04	725	2,5	1,5	9,6	17,6	0,80
1,50	0	0,05	н/т	2,0	1,5	11,2	17,6	0,50
	10	0,05	н/т	2,5	2,0	12,8	19,2	0,42

Таблица 3

Влияние CaCl₂ на эксплуатационные свойства 10%-ных суспензий аскангеля на нефтяной основе до и после замерзания при — 10°С

Плотность суспензии, г/см ³	Кол-во CaCl ₂ , %	Стабильность, г/см ³	Условная вязкость, с	Фильтрация, мл	Корка, мм	Начальная прочность структуры (P ₀), Па	Пределная прочность структуры (P _{пр}), Па	Коэфф. tiksотропии, К _T
1,02	0	0,01	384	0	0,5	6,4	11,2	0,75
	3	0,01	440	0	0,5	7,2	12,8	0,77
	10	0,01	480	0	0,5	8,6	14,4	0,80
	10	0,02	н/т	2	0,5	9,6	14,4	0,50
1,30	0	0,02	н/т	0	0,5	6,4	11,2	0,75
	5	0,03	н/т	0	1,0	11,2	17,6	0,50
	10	0,04	н/т	2,5	1,0	14,4	19,2	0,30

Как видно из этих данных, органотфильные суспензии аскангеля на нефтяной основе независимо от низкотемпературной обработки выдерживают влияние NaCl до 20%, CaCl₂ — не более 10% и воды — до

30%. Не ухудшаются свойства и утяжеленных суспензий с плотностью до 1,5 г/см³ при воздействии до 20% NaCl. Утяжеленная суспензия с плотностью 1,3 г/см³ сохраняет также стабильность и вязкость при содержании до 10% CaCl₂ и 30% воды. Однако при

Таблица 4

Влияние воды на эксплуатационные свойства 10%-ных суспензий аскангеля на нефтяной основе до и после заморозания при 10°C

Плотность суспензии, г/см ³	Кол-во H ₂ O, %	Стабильность, г/см ³	Условная вязкость, с	Фильтрация, МК	Корка, мм	Начальная прочность структуры (P ₀), Па	Пределная прочность структуры (P _л), Па	Коефф. тексотропии, К _т
1,02	0	0,01	384	0	0,5	6,4	11,2	0,75
	5	0,01	395	0	0,5	6,4	11,2	0,75
	10	0,01	420	0	0,5	7,2	12,8	0,77
	15	0,01	480	0	0,5	8,0	13,6	0,77
	20	0,01	560	0	0,5	9,6	17,6	0,83
1,30	30	0,00	н/т	0	0,5	12,8	17,6	0,30
	0	0,02	н/т	0	0,5	6,4	11,2	0,75
	20	0,02	н/т	0	0,5	12,0	19,0	0,40
	30	0,03	н/т	2	1,0	14,0	16,8	0,10

утяжелении выше 1,3 г/см³ под действием CaCl₂ и воды наблюдается резкое повышение вязкости.

Таким образом, приведенные здесь и ранее полученные экспериментальные данные [7] позволяют рекомендовать суспензии аскангеля на нефтяной основе как солеустойчивые, морозостойкие промывочные жидкости для применения в бурении на нефть в низкотемпературных условиях.

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

Поступило 14.03.1985

ა. კობახიძე, ლ. ჭურჩიძე, თ. სალუშვაძე, ლ. ჯაფარიძე, ს. აბაშიძე

მარილების გავლენა ასკანგელის ორგანოფილური სუსპენზიების საკანალებად
თვისებაზე დაბალი ტემპერატურის პირობებში

რეზიუმე

დამუშავებულია ნეთობის საფუძველზე ასკანგელისაგან ყინვაგამძლე, მარილმდგრადი, შემძიმებული სუსპენზიების მიღების ოპტიმალური პირობები.

ნეთობის საფუძველზე მიღებული 10% ასკანგელის სუსპენზიები — 10°C-მდე ინარჩუნებენ სტაბილობას, მინიმალური ფილტრაციის უნარს და ტექსტროპიულ თვისებებს. —30°C-ზე სუსპენზია იყინება. საყურადღებოა, რომ გამაცივებელი ნარევიდან იზოლირებული სუსპენზია სწრაფად ღებება საწყისი თვისებების აღდგენით.

ასკანგელის ყინვაგამძლე, ბარიტით შემძიმებული ორგანოფილური სუსპენზიები მარილებისა (20%—NaCl, 10%—CaCl₂) და წყლის (30%) მოქმედების პირობებში ინარჩუნებენ სტანდარტულ საექსპლუატაციო თვისებებს.

THE EFFECT OF SALTS ON SERVICE PROPERTIES OF
ORGANOPHILIC SUSPENSIONS OF ASCANGEL
AT LOW TEMPERATURES

Summary

There have been elaborated optimal conditions of producing organophilic suspensions of petroleum-based ascangel with frost-proof properties under salt aggression conditions, water manifestation, and weighting,

10% organophilic suspensions of petroleum-based ascangel preserve stability, minimal filtration, and thixotropy down to -10° . At $T = -30^{\circ}$ viscosity increases abruptly till complete solidification. However, when removed from the cooling mixture, the suspension defrosts rapidly, restoring initial properties. The frost-proof suspensions are resistant to water (30%), salts (20% NaCl, 10% CaCl₂) and can be weighted with baryta keeping standard service properties.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Сб. «Глинистые суспензии в нефтебурении Грузии», Тбилиси: изд. АН ГССР, 1961.
2. Third World Petrol Congress, the Hague, the Proceedings, London, 1951, pp. 320-351, 360.
3. Жигач К. Ф., Адель И. В., Мухин Л. К. Нефтяное хозяйство, 1956, 8, 9.
4. Кобахидзе Е. И., Шишниншвили М. Е., Авторское свидетельство № 256687, бюлл. изобр. № 35, 1969.
5. Сб.: Новые модификации аскангеля для применения в народном хозяйстве, Тбилиси: Мецниереба, 1975, с. 108—119, 120—125.
6. Кобахидзе Е. И., Шишниншвили М. Е., Коллоидн. ж., 1966, 28, I, 54—58.
7. Кобахидзе Е. И., Куридзе Л. В., Салуквадзе Э. Ш., Джапаридзе Л. К., Тезисы докладов V Республ. конференции по физико-химии, технологии получения и применения промысловых жидкостей, дисперсных систем и тампонажных растворов, Киев: Наукова думка, 1981, 133.
8. Материалы XXVII съезда КПСС.
9. Баранов В. С. Глинистые растворы для бурения скважин в осложненных условиях, М.: Гостоптехиздат, 1955.
10. Вейлер С. Я., Ребиндер П. А. ДАН СССР, 1945, 49, 5, с. 354—357.
11. Резниченко И. Н., Булатов А. И. Утяжеление буровых и тампонажных растворов, М., Недра, 1978.

УДК 541.128:665.656.2

Е. М. БЕНАШВИЛИ, Ш. Ш. ЖГЕНТИ, М. М. РОГАВА, Г. Н. ГОРДАДЗЕ

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПРИРОДНОГО И МОДИФИЦИРОВАННЫХ КЛИНОПТИЛОЛИТОВ В РЕАКЦИИ ПРЕВРАЩЕНИЯ ГЕПТЕНА—1

В настоящее время широко развернулись работы по исследованию технологических свойств природных цеолитов для их использования в качестве адсорбентов и катализаторов в ряде химических процессов.

Клиноптилолит и его модифицированные формы оказались активными катализаторами в реакции крекинга и дегидрирования пропана, нормального- и изобутана [1]. Дегидратирующие свойства некоторых высокремнеземных цеолитов и их модифицированных форм изучены в работе [2].

Исследованы каталитические свойства природных и модифицированных катионами РЗЭ клиноптилолитсодержащих туфов в реакции крекинга керосино-газойлевой фракции [3]. В процессах окислительного дегидрирования метанола активными оказались серебряные формы клиноптилолита [4], а нафтеновых углеводородов — клиноптилолиты, содержащие катионы трехвалентного железа [5].

Каталитические свойства природных цеолитов и их модифицированных форм изучены в реакциях изомеризации алкилбензолов состава C_8 [6—9] и триметилбензолов [10, 11].

Показано [8—10], что водородно-декатинированные формы клиноптилолит- и морденитсодержащих туфов, полученные кислотной обработкой, являются активными катализаторами изомеризации о-, м- и п-ксилолитов при атмосферном давлении, 500—550° и в отсутствие водорода. Они катализируют изомеризацию мезитилена и псевдокумола в равновесную смесь триметилбензолов [10, 11].

Этиленбензол в вышеуказанных условиях не подвергается изомеризации, а при повышении температуры до 640° дегидрируется в стирол с образованием побочных продуктов деалкилирования — бензола и толуола [9].

Целью настоящей работы было изучение каталитической активности клиноптилолитсодержащего туфа (КЛТ) месторождения Тедзми (Грузинская ССР) и его водородно-декатинированной (НКЛТ) и глубоко деалюминированной (ДлКЛТ) форм в реакции превращения гептена-1.

Реакция изомеризации n-гептена-1 с разветвлением углеродного скелета и с перемещением двойной связи имеет теоретический и немаловажный практический интерес.

Для получения НКЛТ природный клиноптилолит обрабатывался 10%-ной соляной кислотой при комнатной температуре в течение 3 часов, а ДлКЛТ — обработкой клиноптилолита 5 и соляной кислотой при кипячении с обратным холодильником на водяной бане. Соотношение твердой и жидкой фаз составляло 1:10. После промывания от ионов хлора катализаторы сушились до 100—110° в термостате, а да-

лее прокачивались до 350° в проточной атмосферной установке в течение 3—4 часов под вакуумом с целью дегидратации перед началом каталитических превращений.



Таблица 1

Результаты химического анализа природного и модифицированных клиноптилолитов

Образцы	О к с и д ы, масс. %							SiO ₂ Al ₂ O ₃ (мол)
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	
КлТ	74,90	12,70	1,40	3,02	1,38	5,40	1,20	10,0
НКлТ	83,05	9,86	1,13	2,42	1,18	1,38	0,98	14,4
ДлКлТ	90,85	2,87	1,08	2,15	0,62	1,80	0,63	54,1

В табл. 1 представлены результаты химического анализа природного и модифицированных клиноптилолитов.

Из этой таблицы видно, что природный клиноптилолит Тедзами представляет собой форму, обогащенную натрием и кальцием. В результате обработки 2 и 5 н соляной кислотой происходит его деалюминирование и декатионирование в различной степени. Так, при модифицировании 5 н соляной кислотой происходит глубокое деалюминирование до кремнеземного модуля 54,1, а декатионирование по основным катионам натрия и кальция — на 66,7 и 28,8% соответственно.

Данные рентгенографических исследований катализаторов показали, что КлТ содержит кристаллическую фазу клиноптилолита до 85%, НКлТ — до 78%. Дальнейшее повышение концентрации соляной кислоты до 5 н вызывает глубокое разрушение кристаллической решетки клиноптилолита до 20—27%.

Каталитические превращения н-гептена-1 проводили при 300—500°, объемной скорости 0,4—0,6 ч⁻¹ в проточной атмосферной установке. Исходный гептен-1 был хроматографически чистым.

Анализ катализаторов проводили методом газожидкостной хроматографии на хроматографе ЛХМ—8МД на капиллярной колонке с длиной 60 м, диаметром 0,2 мм, из нержавеющей стали, заполненной дибутиратом триэтиленгликоля, при комнатной температуре. Газ-носитель — гелий, детектор пламенно-ионизационный. В качестве жидкой фазы применяли также сквалан; на обеих фазах были получены совпадающие результаты.

Таблица 2

Результаты превращения гептена-1 на природном и модифицированных цеолитах; температура — 350°, объемная скорость 0,4 ч⁻¹

Цеолиты	Конверсия, масс. %	Выход продуктов реакции, масс. %			Выход продуктов изомеризации на исходн. гептен-1, масс. %		Селективность по общей изомеризации, масс. %
		жидкий катализат	газ	кокс	с перемещением двойной связи	с разветвлением углеродного скелета	
КлТ	83,4	94,1	3,4	1,2	30,9	45,5	91,5
НКлТ	93,5	89,2	5,6	4,1	14,3	64,3	83,7
ДлКлТ	79,6	91,6	5,2	2,0	42,9	27,3	88,2

Как показали хроматографические исследования, катализаты гептена-1 представляли собой сложную смесь олефинов нормального и изостроения. Для их полной идентификации наряду с эталонными

углеводородами применяли следующую методику. Катализаторы подвергали гидрированию на катализаторе (5% палладия на оксиде алюминия) при температуре 180°. Хроматографический анализ продуктов гидрирования и идентификация образовавшихся изопарафиновых углеводородов дали возможность установить строение соответствующих oleфинов, содержащихся в катализатах.

В таблицах 2 и 3 представлены баланс реакции превращения гептена-1 и углеводородный состав катализаторов, полученных в оптимальных условиях.

Как видно из табл. 2 и 3, на исследованных катализаторах, в основном, протекают реакции изомеризации гептена-1 с разветвлением углеродного скелета и с перемещением двойной связи. Крекинг и перераспределение водорода имеют место в незначительной степени.

Водородно-декаатионированная форма клиноптилолита является активным изомеризующим катализатором гептена-1. Конверсия достигает 93,5% при высокой селективности — 83,7% (табл. 2). Максимальное количество изо-гептенов получено на НКлТ, которое вместе с изо-гептанами составляет 72,1% в катализате и 64,3% — в пересчете на исходный гептен-1 (табл. 2, 3). На природном клиноптилолите несколько ниже как конверсия (83,4%), так и скелетная изомеризация — (45,8 и 45,5% соответственно).

Глубоко dealюминированный клиноптилолит по сравнению с КлТ и НКлТ является менее активным катализатором реакции изомериза-

Таблица 3

Углеводородный состав катализаторов гептена-1, полученных на природном и модифицированных клиноптилолитах; температура — 350°, объемная скорость — 0,4 ч⁻¹

Углеводороды, масс. %	КлТ	НКлТ	ДлКлТ
Булены	0,2	0,2	0,3
Пентены	0,3	0,3	0,4
n- и изо-Гексены	0,1	0,6	—
Гексен-1	—	0,4	0,1
2-Метилгексены	16,3	23,6	10,7
2-Метилгексан	1,0	1,5	0,7
3-Метилгексены	22,5	28,5	14,5
3-Метилгексан	1,2	1,8	0,8
2,3-Диметилпентены	4,3	9,7	1,5
2,3-Диметилпентан	0,1	0,3	0,1
2,4-Диметилпентены	2,7	5,3	—
2,4-Диметилпентан	0,2	0,3	—
2-Этилпентан	—	1,1	1,5
n-Гептен	0,7	0,8	0,3
Гептан-1	17,6	7,3	22,3
Гептены с перемещением двойной связи	32,8	16,0	46,8
в том числе:			
Гептен-3 (транс)	7,0	2,6	10,1
Гептен-3 (цис)	3,9	1,0	5,5
Гептен-2 (транс)	13,2	8,3	12,4
Гептен-2 (цис)	8,7	4,1	18,8
Сумма изо-гептенов	45,8	67,1	26,7
Сумма изо-гептанов	2,5	5,0	3,1
Неидентифицированные компоненты	—	2,3	—

ции углеродного скелета (29,8%), в результате чего в катализате преобладают продукты изомеризации гептена-1 с перемещением двойной связи — 46,8% (табл. 3). По-видимому, гептен-1 первоначально пре-

вращается в гептен-2 и гептен-3 с дальнейшей изомеризацией углеродного скелета.

Высокая активность НКлТ, вероятно, связана с ее более высокой кислотностью, которая резко уменьшается в ДлКлТ в связи с разрушением кристаллической структуры — активной фазы клиноптилолита.

Диспропорционирование водорода на исследованных катализаторах протекает в незначительной степени. Количество н-гептана в катализатах колеблется в пределах 0,3—0,8%, а изо-гептанов — от 2,5 до 5,8%.

По активности в реакции изомеризации гептена-1 исследованные катализаторы располагаются в следующий ряд:



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

Институт геологии и разведки горючих ископаемых, г. Москва

Поступило 18.10.1985

მ. ბენაშვილი, შ. ჯღენტი, მ. როგავა, გ. გორდაძე

ბუნებრივი და მოდიფიცირებული კლინოპტილოლითების კატალიზური აქტიურობა ჰეპტენ-1-ის იზომერისაცხადის რეაქციაში

რეზიუმე

ნაჩვენებია, რომ ბუნებრივი კლინოპტილოლითი და მისი მქადათი მოდიფიცირებული ფორმები აქტიურ კატალიზატორებს წარმოადგენენ ჰეპტენ-1-ის იზომერისაცხადის რეაქციაში, რომელიც მიმდინარეობს როგორც ნახშირბადის ჯაჭვის დატოტვით. ისე ორმაგი ბმის გადაადგილებით. დადგენილია, რომ კლინოპტილოლითის წყალბადურ — დეკატონირებული ფორმა, მიღებული ბუნებრივი კლინოპტილოლითის 10%-იანი მარილმქადათი მოდიფიცირებით, ყველაზე მაღალ აქტიურობას და სელექტიურობას იჩენს ჰეპტენ-1-ის იზომერისაცხადის რეაქციაში ნახშირბადის ჯაჭვის დატოტვით და იზოჰეპტენების წარმოქმნით. დადგენილია რეაქციის ოპტიმალური პირობები: $t=350^\circ$ და მოცულობითი სიჩქარე $V=0,4$ სთ⁻¹.

შესწავლილი კატალიზატორები აქტიურობის მიხედვით აღნიშნულ რეაქციაში შემდეგ მწკრივში განლაგდებიან:



E. M. BENASHVILI, S. S. ZHENTI, M. M. ROGAVA, G. N. GORDADZE

CATALYTIC ACTIVITY OF NATURAL AND MODIFIED CLINOPTILOLITES IN THE CONVERSION REACTION OF HEPTENE-1

Summary

Catalytic activity of clinoptilolites from the Tedzami deposit (the Georgian SSR) both natural and modified by 2N and 5N hydrochloric acid has been investigated in the reaction of isomerization of heptene-1 in the temperature range from 300 to 500°C and space velocity from 0.4 to 0.6 h⁻¹.

It is shown that for the studied catalysts, the heptene-1 isomerization reaction mainly proceeds both with carbonic skeleton branching and with double-bond shifting. The degree of cracking and hydrogen disproportionation is insignificant

The hydrogen-decationized form of clinoptilolite (HCP) produced by modification of natural clinoptilolite proves to be the most active and selective catalyst for the isomerization of heptene-1 with carbonic skeleton branching. Under optimal conditions (350°C and space velocity 0.4 h⁻¹) hydrocarbons having isostructure with C₇ composition are formed with subsequent reduction of initial heptene-1 with 64.3% of hydrocarbons.

The catalysts examined can be arranged in the following sequence according to their catalytic activity: HCP, natural CP and dealuminized CP.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Beuger H. Acta chem. Acad. Sci., Hunger, 1975, v. 84 (1), p. 25.
2. Цицишвили Г. В., Цинцкаладзе З. П., Сидамონидзе Ш. И., Коридзе З. И. Сообщ. АН ГССР, 1976, т. 83, № 1, с. 93.
3. Бенашвили Е. М., Чхендзе К. И. Сообщ. АН ГССР, 1980, т. 99, № 2; с. 381.
4. Чивадзе Г. О., Иоселиани Д. К., Арешидзе Х. И. Сб.: Природные цеолиты, Тбилиси: Мецниереба, 1979, с. 310.
5. Долидзе А. В., Арешидзе Х. И., Баларджишвили Г. И., Коданашвили М. В. Тезисы второй Всесоюзной конференции по применению цеолитов в катализе, М.: АН СССР, 1981, с. 190.
6. Parr S., Miklósy E., Szaran E. Acta phys. et Chem., Szeged, 1978, v. 24, № 1-2, p. 251.
7. Miklósy E., Parr S., Kalló D. Zeolites, v. 3, 1983, p. 139.
8. Бенашвили Е. М., Бандошвили О. С. Сообщ. АН ГССР, 1981, т. 101, № 2, с. 349.
9. Бандошвили О. С., Бенашвили Е. М. Сб.: Геология, физико-химические свойства и применение природных цеолитов, Тбилиси: Мецниереба, 1985, с. 266.
10. Бенашвили Е. М., Бандошвили О. С. Сообщ. АН ГССР, 1981, т. 104, № 3, с. 617.
11. Бенашвили Е. М., Бандошвили О. С. Сообщ. АН ГССР, 1982, т. 108, № 2, с. 353.

УДК 541.14:773

Л. Ф. ВОРОЖЕЙКИНА, Т. Н. МАХАРАДЗЕ, Ц. В. КИКАЧЕИШВИЛИ

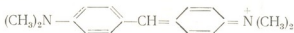
ЗАПИСЬ ОПТИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ НА МЕТИЛИРОВАННЫХ АМИНАХ

Ароматические амины находят широкое применение в качестве цветообразующих соединений в свободнорадикальных системах [1]. Запись оптической информации в этих системах обусловлена фотохимическими окислительно-восстановительными реакциями.

Ранее было показано, что при фотоокислении ароматических аминов с активными атомами водорода образуются азотокисные радикалы, дальнейшее превращение которых приводит к хиноиминным структурам, ответственным за образование центров окраски в полимерных матрицах [1].

В настоящей работе исследуется окисление метилированного ароматического амина 4,4'-бис(диметиламино)дифенилметана с активной $>CH_2$ — группой. Известно, что дифенилметан и его производные относительно легко окисляются по центральному атому углерода [2].

Окисление 4,4'-бис(диметиламино)дифенилметана протекает через образование гидропероксидного соединения до гидрола Михлера:



Выделение гидрола Михлера в полимерную матрицу подтверждено появлением в спектре оптического поглощения полосы при $\lambda_{\max} = 603,5$ нм. Показана возможность использования этой реакции окисления амина для записи оптических изображений.

Спектр поглощения исследуемой нитроцеллюлозной пленки в УФ-области (185—350 нм) обнаруживает широкую интенсивную полосу, максимум которой не удается промерить. Обработка пленки в 0,5% ($1,73 \times 10^{-3}$ моль/литр) спиртовом растворе амина вызывает смещение края этой полосы в сторону больших длин волны примерно на 10—30 нм в зависимости от времени обработки. В видимой области спектра появление новых полос не наблюдается. Измерение поглощения пленки, обработанной 0,5% спиртовым раствором амина, удерживаемой между пластинами из кристаллического LiF, прозрачного в УФ-области, обнаружило три полосы: интенсивную при $\lambda_{\max} = 206$ нм и менее интенсивные при $\lambda_{\max} = 260$ и $\lambda_{\max} = 295$ —310 нм.

Облучение УФ-лучами полимерной пленки с аминоксодержащим слоем вызывает ее посинение. При этом в спектре поглощения наблюдается появление узкой интенсивной полосы при $\lambda_{\max} = 603,5$ нм (рис. 1, кривые 2—5). Коротковолновый край этой полосы обнаруживает ступеньку при $\lambda_{\max} = 560$ нм. Кроме того, наблюдается мало-

интенсивная полоса при $\lambda_{\text{max}} = 355$ нм. В качестве источника УФ излучения использовалась ртутно-кварцевая лампа ДРШ-250, а также импульсный азотный лазер ЛГИ-21 с длиной волны излучения $\lambda_{\text{max}} = 337$ нм и средней мощностью 1,5 МВт. С увеличением време-

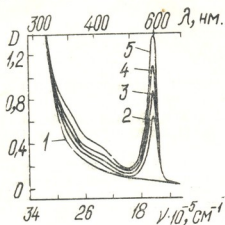


Рис. 1. Спектры оптического поглощения нитроцеллюлозной пленки: 1 — после обработки в 0,5% спиртовом растворе амина в течение 3 мин; 2—5 после облучения УФ-светом лампы ДРШ-250 в течение (с): 10, 20, 30 и 50

ни экспонирования наблюдается рост интенсивности 603,5 нм полосы. Фотоиндуцированное окрашивание оказалось стабильным по отношению к дневному свету [3].

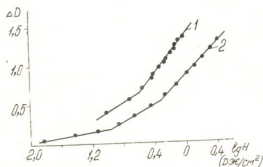


Рис. 2. Экспозиционные зависимости оптической плотности полосы при $\lambda_{\text{max}} = 603,5$ нм: 1—для УФ света лампы ДРШ-250; 2—для излучения азотного лазера ЛГИ-21 ($\lambda = 337$ нм)

На рис. 2 представлены экспозиционные зависимости оптической плотности полосы при $\lambda_{\text{max}} = 603,5$ нм полимерных пленок с аминоксодержащим слоем в случае облучения сплошным спектром лампы ДРШ-250 (кривая 1) и в случае азотного лазера (кривая 2). В первом случае светочувствительность составляет величину порядка $S_{0,2} = 8 \times 10^{-2} - 1,2 \times 10^{-1}$, а во втором — $S_{0,2} = 2,7 \times 10^{-1}$ Дж/см². Коэффициенты контрастности $\gamma = \text{tg} \alpha = D_2 - D_1 / \lg H_2 - \lg H_1$, определенные по прямолинейным участкам зависимости $\Delta D = \lg(H_0)$, составляют 1,4 и 1,1 — соответственно.

Путем контрастного копирования с помощью лампы ДРШ-250 на полимерной пленке с аминоксодержащим слоем были получены различные изображения. При хранении полученных изображений в течение года как в темноте, так и на дневном свете на воздухе они не теряли своей контрастности.

На рис. 3 представлены зависимости оптической плотности при $\lambda_{\max} = 603,5$ нм от времени хранения пленки в темноте. Пленки обрабатывались в 0,5% спиртовом растворе амина в течение трех (кривая 1) и пяти (кривая 2, 3) минут. Пленка № 3 в отличие от пленки № 2 экспонировалась в УФ лучах в течение 15 секунд. Видно, что рост интенсивности 603,5 нм полосы со временем хранения сильно зависит от времени обработки пленки в растворе, т. е. от толщины аминоксодержащего слоя (кривые 1 и 2).

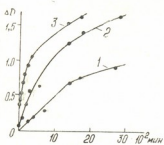


Рис. 3. Зависимость оптической плотности полосы при $\lambda_{\max} = 603,5$ нм от времени хранения пленки в темноте: 1 — пленка обработана в 0,5% спиртовом растворе амина в течение 3 мин; 2 — пленка обработана в 0,5% спиртовом растворе амина в течение 5 мин; 3 — после обработки пленка экспонировалась УФ-светом 15 с

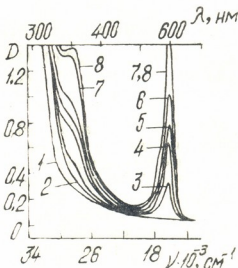


Рис. 4. Спектры оптического поглощения нитроцеллюлозной пленки: 1 — исходной; 2 — после обработки в 0,5% спиртовом растворе амина в течение 3 мин; 3—8 после хранения в темноте в течение различного времени (мин): 10, 95, 155, 330, 1350, 1710

Измерение спектров оптического поглощения термоокисленных слоев амина показало, что в отличие от фотоокисленных, наблюдается рост интенсивности не только полосы при $\lambda_{\max} = 603,5$ нм, но и сильный рост интенсивности полосы при $\lambda_{\max} = 355$ нм, сравнимый с ростом интенсивности первой полосы (рис. 4, кривые 3—8). Возможно, что за полосу при $\lambda_{\max} = 355$ нм ответственен продукт разложения исходного амина.

Таким образом, можно заключить, что при фотовозбуждении амин превращается в гидрол Михлера, который и придает нитроцеллюлозной матрице синюю окраску, а при термоокислении превращение амина в гидрол Михлера происходит в незначительных количествах; тут в основном получается продукт разложения амина, не поглощаемый в видимой области, поэтому и сохраняются записанные УФ лучами изображения.

რეზიუმე

მიღწეულია ოპტიკური ინფორმაციის ჩაწერა მეთილირებულ არომატულ ამინშემცველ ნიტროცელულოზის ფირზე. ჩაწერა წარმოებს ამინის დაჯანგვის შედეგად. დაჯანგვის პროდუქტს წარმოადგენს მიხლერის ჰიდროლი შთანთქმის სპექტრით $\lambda_{\max} = 603,5$ ნმ.

სტაბილური გამოსახულების მიღება შესაძლებელია ფირზე ულტრაიისფერი სხივით ზემოქმედების შედეგად.

L. F. VOROZHEIKINA, T. N. MAKHARADZE, Ts. V. KIKACHEISHVILI

OPTICAL INFORMATION RECORDING ON METHYLATED AMINES

Summary

A possibility of optical information recording on the layers produced by diffusion of amine in the nitrocellulose matrix has been shown. The recording proceeds due to the oxidation reaction producing the Mikhler hydrol which is confirmed by appearance of an adsorption band at $\lambda_{\max} = 603.5$ nm.

The formation of optically stable image in aminocontaining layers on the base of the nitrocellulose matrix is possible under the action of both UV and IR light. The values of light sensitivity and contrast coefficients are estimated.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Бродзели М. И., Гилельс А. М., Елигулашвили И. А., Махарадзе Т. Н. Тезисы докладов Всесоюзной конференции, Л., 1982, с. 254.
2. Бородкин В. Ф. Химия красителей, М.: Химия, 1981, с. 57.
3. Барачевский В. А., Лашков Г. И., Цехомский В. А. Фотохромизм и его применение, М.: Химия, 1977, с. 115.

ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 631.861.87 : 549.67

М. А. КАРДАВА, Г. В. ЦИЦИШВИЛИ, Т. Г. АНДРОНИКАШВИЛИ,
Г. В. МАЙСУРАДZE, Н. А. КОВАЛЬЧУК, М. В. ПИРЦХАЛАВА

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КЛИНОПТИЛОЛИТСОДЕРЖАЩИХ ТУФОВ ДЛЯ ВЫРАЩИВАНИЯ ТОМАТОВ НА ФОНЕ УДОБРЕНИЙ

Первые работы по использованию природных цеолитов в растениеводстве выполнены в Японии, их можно датировать 1966 годом [1]. Из этих работ следует, что внесение цеолита в почву по разному влияет на урожайность сельскохозяйственных культур, что определяется различными факторами, в том числе природой выращиваемого растения.

Опыты по выращиванию томатов (сорт Сибирский скороспелый 1450) в тепличных условиях показали, что добавление как чистого раздробленного цеолита, так и цеолита с микроудобрениями (клиноптилолитсодержащий туф Лютогского месторождения, Сахалинская область) вызывает достоверную прибавку урожайности в течение двух лет в среднем на 16 и 19% соответственно [2] по сравнению с контролем. В другом исследовании не найдено повышение урожайности томатов под влиянием клиноптилолитсодержащих туфов [3]. Повышенная урожайность томатов наблюдалась на субстратах, приготовленных на основе клиноптилолитсодержащих туфов [4].

Нами проводились эксперименты по изучению влияния смеси клиноптилолитсодержащего туфа (месторождение Дзегви ГССР) со свежим птичьим пометом на урожайность томатов (сорт Кубанский штамбовый).

Почва Гардабанского опытного участка, на которой были заложены опыты по возделыванию томатов, каштановая, со средним содержанием гумуса от 3,0 до 4,0%, характеризуется высокой набухаемостью, средним плодородием и по классификации Качинского может быть отнесена к тяжелым глинам.

Эксперимент был выполнен по 20-вариантной схеме, предусматривающей испытание различных доз цеолита, смесей цеолита со свежим птичьим пометом в количестве 10, 20 и 40 т/га, а также свежее птичьего помета, внесенного в почву из расчета 5, 10, 20 т/га. В качестве контроля были использованы участки, в которые не вносились удобрения (абсолютный фон), и участки, которые обрабатывались минеральными удобрениями (фон с минеральными удобрениями). Опыты производились в 4-х повторностях в 1984—1986 гг. Площадь опытной делянки 66 м². Доза вносимого полного минерального удобрения N₁₂₀P₉₀K₉₀ кг/га, тогда как по агроправилам рекомендовано N₄₀₋₆₀P₉₀₋₁₂₀K₄₀₋₆₀ кг/га. Способ посадки ленточный, из расчета 55 тысяч растений на га. Все агротехнические работы проводились согласно агроправилам [5, 6]. Ниже в таблице 1 приведены данные по урожайности томатов в зависимости от используемого варианта внесения клиноптилолита и удобрения в почву.

Средняя урожайность томатов в Европе (без СССР) в 1981 г. составляла 304 ц/га [7]. На экспериментальных участках получены сравнительно высокие урожаи томатов.



Из данных, приведенных в таблице 1, следует: 1) внесение в почву как чистого раздробленного клиноптилолита, так и смеси с минеральными удобрениями $N_{120}P_{90}K_{90}$ кг/га, по сравнению с абсолютным фоном А дает незначительную прибавку урожая от 4 до 14%, в то время как в случае капусты урожайность может быть максимально поднята до 70% [8]. По отношению к фону В в случае томатов получен отрицательный эффект, а в случае капусты — положительный [8].

2) Добавление в почву смеси клиноптилолита и птичьего помета вызывает максимальное увеличение урожайности томатов до 47,5% по отношению к фону А и 14,9% — по отношению к фону В.

Таблица 1

Урожайность томатов в ц/га за 1984 год

Вариант	Количество добавляемого клиноптилолита и удобрения, т/га	Средняя урожайность	Отклонение от абсолютного фона, А		Отклонение от фона с удобрениями, В	
			ц/га	%	ц/га	%
1	А	418,0	118,6	—	118,6	-21
2	В	536,6	118,6	28,4	—	—
3	А + КЛ 10 т/га	435,0	17,0	4,1	-101,6	-19
4	А + КЛ 20 т/га	471,0	53,0	12,7	-65,6	-12
5	А + КЛ 40 т/га	459,8	41,8	10,0	-76,8	-14
6	А + КЛ+ПП 10 т/га	527,0	109,0	26,1	-9,6	-2
7	А + КЛ+ПП 20 т/га	616,5	198,5	47,5	79,9	14,9
8	А + КЛ+ПП 40 г/га	591,6	173,6	41,9	55,0	10,2
9	А + ПП 5 т/га	475,6	57,6	13,8	-61,0	-11
10	А + ПП 10 т/га	494,3	76,3	18,2	-42,3	-8
11	А + ПП 20 т/га	449,4	31,4	7,5	-87,2	-17
12	В + КЛ 10 т/га	463,9	45,9	11,0	-72,7	-14
13	В + КЛ 20 т/га	440,0	22,0	5,3	-96,6	-18
14	В + КЛ 40 т/га	477,4	59,4	14,2	-59,2	-11
15	В + КЛ+ПП 10 т/га	361,0	-57,0	-14	-175,6	-33
16	В + КЛ+ПП 20 т/га	415,8	-2,2	-1	-120,8	-23
17	В + КЛ+ПП 40 т/га	408,1	-9,9	-2,5	-128,5	-24
18	В + ПП 5 т/га	405,3	-12,7	-3,0	-121,3	-25
19	В + ПП 10 т/га	468,0	50,0	12,0	-68,5	-13
20	В + ПП 20 т/га	466,6	48,6	11,6	-70,0	-14

$E = \pm 26,2$ ц/га А — абсолютный фон без удобрения
 $3E = \pm 78,6$ ц/га В — фон с минеральными удобрениями
 $P = 5,3\%$ КЛ — клиноптилолит
 ПП — птичий помет

Е — основное отклонение,

Р — показатель относительной точности исследования, выраженный в процентах, подтверждает достоверность наблюдений.

3) При применении смеси минеральных удобрений, птичьего помета и клиноптилолита во всех случаях получен отрицательный эффект. По-видимому, избыточное количество азота, внесенного в почву, не может аккумулироваться цеолитом, и последний не в состоянии пролонгировать его отдачу растениям. Это, по-видимому, оказывает отрицательное влияние на урожайность томатов.

4) Внесение чистого птичьего помета приводит к незначительному повышению урожайности томатов до 18% по отношению к фону А и к понижению урожайности до 17% по отношению к фону В.

5) Внесение смеси минеральных удобрений и птичьего помета в почву приводит к такому же эффекту, что и в пункте 4.

1. Torii K. Natural Zeolites, Occurrence, Properties, Use. Ed. L. B. Sand, F. A. Mumpton, Pergamon Press, 1978, N.Y., 441.
2. Горохов В. К., Дуничев В. М., Мельников О. А., Цеолиты Сахалина, Владивосток: Дальневосточное книжн. изд., 1982, 87.
3. Barbarick K. A., Pirela H. J. Zeo-Agriculture. Use of Natural Zeolites in Agriculture and Aquaculture. Ed. W. G. Pond, F. A. Mumpton, West view Press (Boul der Colorado), 1984, 93.
4. Стоилов Г., Попов Н., Применение природных цеолитов в животноводстве и растениеводстве, Тбилиси: Мецниереба, 1984, с. 117.
5. Агрорправила овощных и бахчевых культур, Тбилиси: Сабчота Сакартвело, 1968.
6. Справочник овощевода, Тбилиси: Сабчота Сакартвело, 1981.
7. Лучкина С. А. Сельское хозяйство за рубежом, 1983, № 3, 17.
8. Кардава М. А., Аладашвили Н. Г., Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г., Майсурадзе Г. В., Гачечиладзе М. И. Применение природных цеолитов в животноводстве и растениеводстве, Тбилиси: Мецниереба, 1984, с. 219.
9. Агрохимия (под редакцией Б. А. Ягодина), Колос, 1982, с. 574.



УДК 666112.3

О. Е. МОДЕБАДЗЕ, И. Э. ВАССЕРМАН

СПАИ СТЕКЛА С ЗОЛОТОМ ДЛЯ АКТИВНЫХ И ПАССИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ЭЛЕКТРОННЫХ ПРИБОРОВ

В настоящее время стекло, а также его комбинации с различными металлами, широко применяются в электронных схемах, в частности, в физических элементах ЭВМ. Так, спаи стекла с металлом используются при изготовлении как активных элементов электронных схем, например, электронных ламп, полупроводниковых элементов, так и пассивных элементов, например, сопротивлений, конденсаторов.

Стекла находят широкое применение для герметизации полупроводниковых приборов. Для этих целей используются составы стекол с величиной коэффициента линейного термического расширения (КЛТР) — α , равной α соответствующего металла, а допускаемая проницаемость газов сквозь герметизирующие пленки составляет $33 \cdot 10^{-9}$ Па \cdot л \cdot с $^{-1}$.

Следует отметить, что теоретическая прочность спаев стекла с металлом нередко на несколько порядков превышает экспериментально получаемые величины. В то же время, если бы удалось хотя бы частично устранить это несоответствие, то вес отдельных узлов электронных приборов, в том числе ЭВМ, уменьшился бы в несколько раз.

В настоящей работе изложены результаты разработки составов стекол для спаивания с золотом, а также приведены некоторые представления о процессе спаивания данных стекол с металлами.

Широко известны стекла для спаивания с коваром, молибденом, вольфрамом и другими металлами с величиной КЛТР, не превышающей $12 \cdot 10^{-6}$ К $^{-1}$. Вместе с тем, во многих случаях при необходимости получения вакуумплотных спаев наилучшие результаты достигаются при использовании вводов из золота (электрохимические ячейки), алюминия (некоторые диоды и триоды), серебра и меди (обусловлено их хорошей электрической проводимостью) и никеля (из-за его высокой коррозионной стойкости).

До настоящего времени стекла, пригодные для получения согласованного спая с отмеченными металлами, практически не были известны. Ранее некоторые зарубежные фирмы разработали составы стекол для спаивания с медью, например, фирма «General Electric Comrang» (США), — с алюминием, фирма «Compagnie Francaise Thomson» (США) — с другими металлами.

В эти же годы в СССР были разработаны составы стекол для спаивания с алюминием [1, 7], золотом [2, 3, 8—10], серебром и медью одновременно [4], никелем [5] и т. д.

Отмеченные металлы, пригодные (за исключением алюминия) для эксплуатации в любых агрессивных средах, имеют значения КЛТР, превышающие α промышленных составов стекол. Поэтому до последнего времени не налажен промышленный выпуск стекол для спаивания с алюминием, золотом, серебром, медью и никелем.

Трудность создания стекол с большими значениями КЛТР состоит в том, что подавляющее большинство таких стекол обладает высокой химической устойчивостью и легко разрушается под воздействием влаги и других агрессивных сред. Отмеченное приводит к тому, что для решения многих технических задач, в частности, при проведении экспериментальных исследований и осуществлении промежуточных технологических операций, прибегают к изготовлению временных спаев. Возможностям использования спаев стекла с рассматриваемыми металлами в промышленном масштабе способствуют разработанные в настоящее время надежные способы гидрофобизации стекол, а также применение полусогласованных спаев на основе химически устойчивых стекол.

Таблица 1

Составы стекол для спайвания с золотом

№№ стекло	Содержание оксидов, масс. %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	La ₂ O ₃	CaO	SrO	Na ₂ O	K ₂ O	WO ₃
з—1	60,0	1,0	0,5	0,2	6,0	7,0	17,3	6,5	1,5
з—2	62,0	0,5	1,5	0,3	8,2	0,5	20,5	4,5	2,0
з—3	61,1	1,8	1,7	0,5	8,3	6,4	16,1	1,2	0,5
з—4	60,5	2,0	1,1	0,5	5,1	6,1	18,2	5,0	1,1
з—5	59,0	2,0	1,0	0,3	5,5	6,9	17,1	6,2	1,6
з—6	59,5	1,5	0,4	0,5	5,8	8,0	16,3	7,5	0,5

Таблица 2

Некоторые физико-химические параметры стекол для спайвания с золотом

№№ стекло	КЛТР, $\alpha \cdot 10^{-6}$, K ⁻¹	Температура варки, °C	Температура отжига, °C	Температура стеклования, °C	Температура спайвания, °C	Гидролити- ческий класс
з—1	13,7	1460	730	770	780	II
з—2	14,35	1465	720	760	775	III
з—3	12,7	1480	760	780	790	I
з—4	14,15	1450	730	760	770	III
з—5	13,9	1460	735	765	780	II
з—6	14,25	1470	720	740	760	III

Оптимальные составы стекол, разработанные для спайвания с золотом, приведены в таблице 1, а их некоторые физико-химические параметры — в таблице 2. На рис. 1 даны кривые термического расширения золота и некоторых стекол (з—1; з—6), предназначенных для спайвания с золотом. Оптимальность составов стекол определялась как близостью их КЛТР с α золота, так и химической устойчивостью по отношению к влаге. КЛТР стекол определяли как теоретически, так и экспериментально на кварцевом dilatометре ДКВ-2.

Полученные данные по определению КЛТР стекол показали соответствие теоретических и экспериментальных результатов при проведении расчетов по методу Аллена [11], в то время, как при проведении расчетов по Винкельману и Шотту [12], Инглишу и Тернеру [12], а также по Сильверману [12] расхождение с экспериментальными результатами нередко превышало 50%.

Как видно из таблицы 2, КЛТР золота больше любого из стекол з—1—з—6, что обуславливает возникновение напряжений сжатия в спаях золота со стеклом. Величина этих напряжений не превышает

10^7 Па, в то время, как прочность рассматриваемых стекол на сжатие порядка 10^8 Па. Отмеченное и обеспечивает тот факт, что в обычных условиях такие спай не разрушаются. В то же время, при нагревании спая напряжения сжатия постепенно уменьшаются и постепенно переходят в напряжения растяжения.

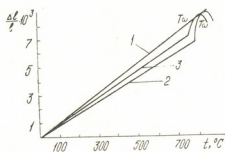


Рис. 1. Кривые термического расширения золота (1) и стеклол 3—1 (2) и 4—6 (3)

Учитывая тот факт, что прочность стекла на растяжение почти в 15 раз ниже, чем на сжатие, не следует нагревать спай выше температуры, соответствующей переходу от напряжений сжатия к напряжениям растяжения, во избежание его разрушения.

В некоторых видах спаев (например, золотые вводы в электрохимическую ячейку) напряжения в стекле возникают и при равенстве КЛТР стекла и золота. Указанное обусловлено большим значением модуля упругости золота (порядка $1,8 \cdot 10^{11}$ Па), чем стекла ($0,65 \cdot 10^{11}$ Па).

После образования спая и постепенного его охлаждения золото и стекло сжимаются в соответствии с кривыми термического расши-

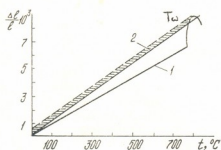


Рис. 2. Температурная зависимость характера напряжений в спаяе стекла 3—1 (1) с золотом (2)

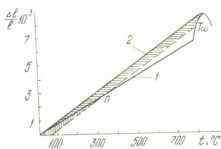


Рис. 3. Температурная зависимость характера напряжений в спаяе стекла 3—6 (1) с золотом (2)

рения. При возрастании вязкости и появлении упругих свойств стекла в области спая возникают напряжения.

Температура начала возникновения напряжений T_0 , соответствующая температуре спаивания, составляет, например, 780 и 760° для стеклол 3—1 и 3—6 соответственно (таблица 2, рис. 1).

Если провести пунктирную линию, параллельную кривой термического расширения золота, так, чтобы она проходила через точку T_{∞} , то по расстоянию между этими двумя линиями можно оценить величину возникших в области спаев напряжений, а по расположению пунктирной линии относительно кривой термического расширения стекла — и их характер (рис. 2, 3) [6]. Например, так как пунктирная линия на рис. 2 проходит выше кривой термического расширения стекла з—1, то в его спаих с золотом возникают напряжения растяжения (горизонтальная штриховка на рис. 2). Аналогичная пунктирная линия на рис. 3 до точки П (пересечение пунктирной линии и кривой термического расширения стекла з—6) проходит выше кривой термического расширения стекла, а после точки П (ниже температуры, соответствующей точке П) — ниже ее. Из этого следует, что при температурах выше температуры, соответствующей точке П, возникают напряжения растяжения (горизонтальная штриховка на рис. 3), а ниже ее — напряжения сжатия (вертикальная штриховка на рис. 3). В точке П напряжения отсутствуют, т. е. если бы точка П находилась в области комнатных температур, то на границе золото-стекло напряжения равнялись бы нулю.

Наиболее целесообразным следует считать находждение точки П в области той максимальной температуры, до которой электронный прибор с данным спаем может быть нагрет в процессе эксплуатации. Если спай не разрушается при комнатной температуре, т. е. прочность спаивания превышает величину возникающих в нем напряжений (напряжения сжатия), то он не будет разрушаться вплоть до температуры, соответствующей точке П, ибо по мере нагревания до данной температуры наблюдается понижение напряжений.

В то же время, спай не следует нагревать выше температуры, соответствующей точке П, ибо в этой области развиваются напряжения растяжения, и вакуумплотный спай быстро разрушается.

С уменьшением скорости охлаждения спаивания происходит смещение точки T_{∞} в область низких температур [6], при этом понижается величина возникающих напряжений растяжения, и спай стекла с золотом становится более прочным. В рассматриваемом случае наилучшие результаты были получены при скорости охлаждения спаивания 100 град/ч. Расчеты показали, что среднее значение напряжений не превышает $7 \cdot 10^6$ Па, что позволяет считать данные спаивания надежными.

Экспериментальные измерения напряжений в стекле в области спаивания золото—стекло з—1, выполненные с применением полярископа ПКС-56, подтвердили правильность результатов расчетов.

Стекло для спаивания с золотом, как и любое другое стекло, при возникновении в нем напряжений становится двулучепреломляющим материалом. Линейно поляризованный луч, проходящий через стекло под углом к главной оптической оси, расщепляется на два луча, причем, чем больше их разность хода, тем больше напряжения в стекле. При интерференции данных лучей в полярископе ПКС-56 возникают различные интерференционные полосы.

Для химических неустойчивых стекол с величиной КЛТР, близкой КЛТР золота, при тщательном отжиге спаивания интерференционная картина в полярископе не возникает, ибо вследствие практического отсутствия напряжений в них изотропные свойства стекла не нарушаются ни в одном направлении. В то же время, в спаиваниях химически устойчивых стекол с золотом возникают переходные, остаточные напряжения, обусловленные различиями в КЛТР стекла и золота.

При больших напряжениях (выше 10^8 Па) спаивания, точнее припаянное стекло, разрушается.

Переходные напряжения возникают при быстром нагреве спаиваемой области вследствие низкой теплопроводности стекла и связаны с разными расширениями неравномерно нагретых участков стекла. Такие напряжения легко удаляются тщательно проведенным отжигом, при котором величина вязкости стекла достигает порядка 10^{13} Па, что соответствует температуре верхней границы отжига.

Остаточные напряжения возникают при быстром охлаждении спая. Такие напряжения удаляются подбором оптимальной скорости охлаждения, о которой говорилось выше.

Напряжения, связанные с различиями в КЛТР стекла и золота, полностью устранить не удается. Тем не менее, если напряжения носят характер сжатия и не превосходят предел прочности стекла на сжатие, то получаемый спай является вакуумплотным и в определенной мере надежным.

Чем ближе КЛТР золота и стекла, тем надежнее спай, при этом в любом случае следует в первую очередь устранить напряжения растяжения. По данным [6] наименьшие напряжения растяжения возникают тогда, когда соотношение наружного (R_n) и внутреннего (R_i) радиусов спаиваемой металлической оболочки менее чем на 5% отличается от относительной величины, определяемой по следующему уравнению:

$$\frac{R_n}{R_i} = \sqrt{\frac{E - E_0}{E_0 + E(1 - 2\mu)}}, \quad (1)$$

где E_0 — модуль упругости стекла, E — модуль упругости металла, μ — коэффициент Пуассона ($\mu = \frac{1}{\epsilon} = 0,18 \div 0,22$, 1 — относительное поперечное сжатие, ϵ — относительное продольное удлинение).

Расчеты, проведенные по уравнению (1) для спаяв стекла с золотом, дали удовлетворительные результаты.

Разработанные стекла для спаивания с золотом в настоящее время могут быть с успехом применены для изготовления активных и пассивных элементов электронных приборов, в том числе для ЭВМ и микро-ЭВМ.

Институт кибернетики АН ГССР

Поступило 27.03.1985

რ. მონღაბაძე, ი. ზასარმანი

მინისა და ოქროს მიჩრილვა ელემენტულ ხელსაწყოთა აპირური და პასიური ელემენტებისათვის

რ ე ზ ი მ ე

მოცემულია ოქროსთან მისარჩილავი მინების სინთეზისა და გამოყენების შედეგები. ოქრო ხასიათდება როგორც აგრესიული არეების მიმართ (მყავება, ტუტეები, წყლის ორთქლი) დიდი მედეგობით, ასევე ოპტიმალური ელექტროფიზიკური თვისებებით. მიღებული მინები განეკუთვნებიან I—III ჰიდრაგლიკურ კლასს, ხასიათდებიან ოქროს მიმართ კარგი ადჰეზიის უნარით, რაც საშუალებას გვაძლევს ვაკუუმისადმი მედეგად მივარჩილოთ ოქროს, რომ აირების შეღწევა მიჩრილვის არეში $33 \cdot 10^{-7}$ პა·წმ⁻¹ არ აღემატებოდეს.

დადგენილია მიჩრილვის ტექნოლოგიური პარამეტრები.

ამჟამად ოქროსთან მისარჩილავი სინთეზირებული მინები შეიძლება წარმატებით გამოვიყენოთ ელექტრონული მოწყობილობების, მათ შორის ეგმ და მიკრო ეგმ-ის აქტიური და პასიური ელემენტების დასამზადებლად. ელექტრო-

ვაკუუმური მინისა და ოქროს საფუძველზე დამზადებული ელექტრონიკური
ხელსაწყო შეიძლება გამოყენებულ იქნას ღრმა ვაკუუმისა და აგრესიულ არე-
ბებში ექსპლואატაციისათვის. სინთეზირებულმა მინებმა გამოყენებულ მინებზე
ჰპოვოს აგრეთვე ნახევარგამტარული მოწყობილობების ჰერმეტიზაციისათვის.

O. E. MODEBADZE, I. E. VASSERMAN

GLASS-TO-GOLD SEALS FOR ACTIVE AND PASSIVE ELEMENTS OF ELECTRONIC DEVICES

Summary

The results of synthesis and application of glass for glass-to-gold seals are presented. Technological conditions for production of reliable vacuum-tight seals are developed.

The glass-to-gold seals can be used in production of active and passive elements of electronic devices including microcomputers. Electrochemical cells with the glass-to-gold seals based on the developed electrovacuum glass can function in conditions of high vacuum and radiation. The studied types of glass can be applied for sealing semiconductor devices as well.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Модебадзе О. Е., Бродзели М. И., Прангишвили Г. В. Авторское свидетельство № 333142. Бюллетень открытий и изобретений № 11, 1972.
2. Модебадзе О. Е. Патент Японии 52—164483, 1977.
3. Модебадзе О. Е. Авторское свидетельство № 503826. Бюллетень открытий и изобретений № 7, 1975.
4. Модебадзе О. Е., Бродзели М. И. Авторское свидетельство № 527386. Бюллетень открытий и изобретений № 33, 1976.
5. Модебадзе О. Е., Бродзели М. И. Авторское свидетельство № 420579. Бюллетень открытий и изобретений № 11, 1974.
6. Роус Б. Стекло в электронике. М., 1969.
7. Саруханишвили А. В. Авторское свидетельство № 523056. Бюллетень открытий и изобретений № 28, 1976.
8. Modebadze O. E. Patent USA, 3847628, 1974.
9. Modebadze O. E. Patent Great Britain, 1390599, 1975.
10. Modebadze O. E. Patent Republique Francaise, 228733, 1974.
11. Аппен А. А. Химия стекла, М.: Химия, 1974, с. 308—315.
12. Справочник по производству стекла (под ред. Китайгородского И. И., Сильвестровича И. Л.). М., 1963, т. 1, с. 140.



УДК 662.7.662.8

К. К. ДЖАПАРИДЗЕ, П. Д. ЦИСКАРИШВИЛИ, И. Г. ИОСАВА,
С. В. АБНЕРОВА

ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ НАГРЕВАНИЯ НА СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ ТЕРМОПЛАСТИФИКАЦИИ КОНЦЕНТРАТА ТКИБУЛЬСКОГО СМОЛЯНОГО УГЛЯ

Установление механизма термохимических превращений твердых горючих ископаемых усложняется многообразием реакций, протекающих при их термообработке, и многокомпонентностью полученных при этом продуктов.

Выход и состав продуктов термической обработки твердых горючих ископаемых зависят от особенностей их состава и условий проведения процесса.

Целью данной работы было установление влияния скорости нагревания на состав и свойства продуктов термической обработки концентрата ткибульского смоляного угля (асфальтены, мальтены, масла бензолных экстрактов термопластификатов), результаты технического и элементного анализов которого даются ниже: влажность — 2,03%, выход золы — 13,68%, состав органической массы: С — 82,15%, Н — 8,53%, (О + Н + S) — 9,32% (по разности).

Скорость подъема температуры — 4—5, 7—8 и 14—15 °С в минуту.

Полученные при указанных скоростях нагревания и при различных конечных температурах пластификаты концентрата были экстрагированы бензолом при температуре кипения последнего. Продолжительность экстрагирования — 60 мин. Полученные экстракты после отгонки растворителя и доведения до постоянной массы обрабатывались с целью выделения из них асфальтенов петролевым эфиром по методике [1].

Зависимость содержания асфальтенов в экстрактах от температуры получения пластификатов, из которых были выделены эти экстракты, показана на рис. 1.

В экстрактах пластификатов содержание асфальтенов увеличивается с увеличением температуры получения пластификатов и после достижения максимума начинает уменьшаться. Вышеизложенная закономерность была установлена ранее [2, 3] и, как видно из рис. 1, скорость нагревания концентрата мало влияет на эту зависимость.

На рис. 2 показано изменение молекулярной массы асфальтенов в зависимости от температуры термообработки концентрата, из экстрактов пластификатов которого они были выделены (скорость нагревания концентрата 14—15° в мин.).

В результате осаждения асфальтенов из экстрактов с помощью петролевого эфира в растворе эфира оставались вещества группы мальтенов. После отгонки растворителя и доведения до постоянной массы эти продукты разделялись методом адсорбционной хроматографии на оксиде алюминия. Отношение адсорбента к разделяемому

продукту — 10:1. Элюирование масел из хроматографической колонки было произведено петролевым эфиром (40—70°).

Результаты проведенной работы даны в табл. 1.

С повышением температуры термообработки концентрата содержание масел в экстрактах пластификатов в начале уменьшается, а затем увеличивается.

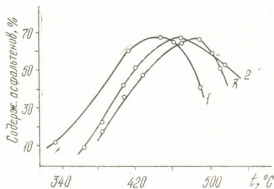


Рис. 1. Содержание асфальтенов в экстракте в зависимости от температуры термопластификации концентрата. Скорость нагревания: 1—4-5; 2—7-8; 3—14-15°С в мин

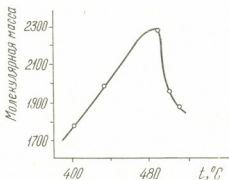


Рис. 2. Зависимость молекулярной массы асфальтенов от температуры термопластификации концентрата

Как видно из табл. 1, содержание масел в мальтенах бензолных экстрактов пластификатов, полученных в начале и конце процесса, больше, чем в мальтенах экстрактов пластификатов, полученных при средних температурах термообработки угля. Минимальным содержанием масел характеризуются экстракты пластификатов, полученных при температуре максимальной пластификации и близлежащих температурах. Незначительное изменение последовательности выхода масел из мальтенов можно объяснить сравнительной сложностью процессов, применяемых при выделении масел.

Масла экстракта — вязкие вещества. С увеличением температуры получения пластификата из бензолного экстракта которого они были выделены, цвет масел меняется от желто-зеленого до темно-коричневого.

Как видно из таблицы, с повышением скорости нагревания концентрата содержание масел в мальтенах экстрактов его термопластификатов уменьшается.



Таблица 1

Характеристика масел мальты экстрактов

Конечная т-ра нагревания, °С	Скорость нагревания, °С в мин	Степень пластификации пластификата, %	Выход мальтенов из экстракта, %	М а с л а			
				выход из мальтенов, %	n_D^{20}	молекулярная масса	d_4^{20}
350	4—5	0,35	87,20	62,33	1,5370		
415	"	19,72	37,26	62,74	1,5625	480	0,9499
425	"	24,07	33,72	61,89	1,5700		0,9698
440	"	24,33	32,13	59,80	1,5740	470	0,9683
450	"	25,50	31,17		1,5810		0,9756
460	"	20,87	32,40	55,45	1,5870		0,9821
470	"	17,67	34,11	59,02	1,5970	488	0,9925
490	"	6,45	43,0	66,59	1,5970	520	—
370	7—8	0,35	89,81	56,12	1,5335	—	—
390	"	1,05	75,81	40,0	—		
410	"	3,60	50,39	36,28	1,5390	—	0,9498
430	"	16,12	44,48		1,5395	—	0,9663
465	"	25,0	33,26	38,28	1,5565	—	0,9771
515	"	11,23	41,94	47,70	1,5850	—	0,9897
390	14—15	0,55	81,0	46,23			
410	"	1,69	61,8	39,16	1,5275	300	0,9648
430	"	4,03	50,28	35,49	1,5305	360	0,9659
470	"	12,21	45,0		1,5435	426	—
490	"	18,33	32,0	34,5	1,5470	481	0,9649
500	"	16,27	41,81	45,24	1,5558	550	0,9684

Молекулярная масса масел экстрактов пластификатов, полученных при скорости нагревания 14—15 °С в мин, с повышением температуры термообработки концентрата увеличивается.

Для каждого значения скорости нагревания концентрата плотность (d_4^{20}) и коэффициент преломления n_D^{20} масел с увеличением температуры получения пластификатов, из экстрактов которого они были выделены, увеличиваются. С увеличением скорости нагревания концентрата эти показатели масел уменьшаются.

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

Поступило 02.04.1985

ა. ჯაფარიძე, ვ. ცისკარიშვილი, ი. იოსავა, ს. აბნერიძე

ბენზოპარაბრის ზრდის სიჩქარის გავლენა ბენზოლის ფისოვანი ნახშირის კონცენტრატის თერმოპლასტიფიკაციის პროდუქტების თვისებებზე

რ ე ზ ი მ ე

ტყიბულის ფისოვანი ლიფტობიოლითის კონცენტრატის თერმული დამუშავებისას ტემპერატურის ზრდის სიჩქარე (4-5, 7-8, 14-15°C წუთში) გავლენას არ ახდენს სხვადასხვა ტემპერატურაზე მიღებული მისი თერმოპლასტიფიკატების ექსტრაქტებიდან ასფალტენების გამოსავლის კანონზომიერებაზე.

კონცენტრატის თერმული დამუშავების ტემპერატურის ზრდით მისი თერმოპლასტიფიკატების ექსტრაქტებში ზეთების შემცველობა ჯერ მცირდება, ხოლო შემდეგ იზრდება. იზრდება აგრეთვე ზეთების სიმკვრივე და გარდატეხის მაჩვენებელი.

პროცესის ტემპერატურის უფრო სწრაფი ზრდით ზეთების შემცველობა პლასტიფიკატების ექსტრაქტებში შედარებით მცირდება; მცირდება მათი გარდატეხის მაჩვენებელი და სიმკვრივე.

K. K. JAPARIDZE, P. D. TSISKARISHVILI, I. G. IOSAVA,
S. V. ABNEROVA

THE EFFECT OF HEATING RATE ON THE PROPERTIES OF
PRODUCTS OF TKIBULI RESINOUS COAL CONCENTRATE
THERMAL PLASTICIZATION

Summary

Heating rate variations in the range 4-5, 7-8, 14-15° C/min do not affect the regularity of the asphaltenes yield from plasticized concentrates obtained at various final temperatures, though their absolute values do change.

With a rise in the concentrate plasticization temperature the content of oil in the extracts decreases and later on it increases again. The density and refraction index of the oils increase.

With an increase of the concentrate heating rate the content of oils in the extracts of thermal plasticized concentrate as well as the density and refraction index of these products comparatively decrease.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Рыбак Б. Н. Анализ нефти и нефтепродуктов. М., Гостоптехиздат, 1962.
2. Джапаридзе К. К., Цискаришвили П. Д. Сообщения АН ГССР, 1973, 71, № 1, 113.
3. Джапаридзе К. К., Цискаришвили П. Д. В сб.: Синтез и свойства некоторых новых полимерных материалов. Тбилиси: Мецниереба, 1974, 118.



КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 543.544.546.92; 546.97; 546.98

Т. Г. АНДРОНИКАШВИЛИ, С. Е. ГАСПАРЯН, А. Г. КАНКАНЯН

РАЗДЕЛЕНИЕ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ ИОНОВ Pt(IV), Pd(II) И Rh(III) В ТОНКИХ СЛОЯХ ДИАТОМИТОВЫХ НОСИТЕЛЕЙ

В ранее выполненных работах была показана возможность разделения ионов Pt(IV), Pd(II) и Rh(III) в тонких слоях силикагеля [1—3] и Al_2O_3 [4, 5]. В настоящем сообщении приведены результаты по разделению вышеуказанных ионов в тонких слоях носителей, полученных кислотной и кислотно-термической обработкой диатомита Джраждорского месторождения Армянской ССР.

Методика кислотной и термической обработки диатомита и закрепление полученных сорбентов на стеклянной пластинке описаны в работах [6, 7]. $1,7 \cdot 10^{-2}$ М раствор Pt(IV) и $3,0 \cdot 10^{-2}$ М раствор Rh(III) готовили растворением $H_2(PtCl_6)$ и $RhCl_3$ в воде, а $5,5 \cdot 10^{-2}$ М раствор Pd(II) — растворением $PdCl_2$ в 0,1 М растворе HCl. На хроматографическую пластинку наносили капли исследуемых растворов (по 2 мкл) указанных ионов. В качестве подвижных фаз применялись минеральные кислоты (HCl, HNO_3 , H_2SO_4) и NH_4OH различных концентраций (0,1—6,0 М), спирты, кетоны, их смеси с минеральными кислотами, а также растворители, указанные в литературе по разделению этих ионов в слоях силикагеля и Al_2O_3 [1—5]. Для идентификации отдельных ионов воздушно-сухой слой носителя опрыскивали 15%-ным раствором $SnCl_2$ в 4М HCl, при этом платина проявляется в виде пятна оранжевого, родий — желтого, а палладий — бурого цвета.

Таблица 1

Зависимость R_f ионов Pt (IV), Pd (II) и Rh (III) от числа атомов углерода в спирте и кетоне

Подвижная фаза	R_f		
	Pt (IV)	Pd (II)	Rh (III)
Метанол	0,87	0,80	0,92
Этанол	0,82	0,69	0,93
Пропанол	0	0,60	0,90
Бутанол	0	0,90	0,90
Ацетон	0,96	0,96	0,52
Метил-этил кетон	0	0,63	0,52
Ацетил-ацетон	0	0,93	0,67

Найдено, что при применении в качестве подвижной фазы 0,1—6,0 М растворов соляной, азотной и серной кислот, хроматографируемые ионы дают вытянутые пятна со стартовой линии почти по линии фронта, а при применении NH_4OH ионы остаются на стартовой линии и этим делают невозможным их разделение.

В табл. 1 приведены значения R_f ионов Pt(IV), Pd(II) и Rh(III) при применении в качестве подвижной фазы спиртов ($C_1—C_5$) и ке-

тонов. Из данных таблицы следует, что хроматографируемые ионы четко разделяются при применении в качестве подвижной фазы этанола, пропанола, бутанола, а также метил-этил кетона.

Выявлена возможность применения в качестве подвижной фазы бутанола, насыщенного 0,1—4,0 М HCl. Результаты этого эксперимен-

Таблица 2

Значение R_f ионов Pt (IV), Pd (II) и Rh (III) в зависимости от концентрации HCl в бутаноле

Бутанол, насыщенный HCl, М	R_f		
	Pt (IV)	Pd (II)	Rh (III)
0,1	0,98	0,43	0,63
0,5	0,95	0,65	0,65
1,0	0,86	0,58	0,68
2,0	0,89	0,60	0,72
3,0	0,90	0,65	0,75
4,0	0,93	0,68	0,78

та, представленные в табл. 2, показывают, что ионы Pt(IV), Pd(II) и Rh(III) могут быть успешно разделены при применении в качестве подвижной фазы бутанола, насыщенного 1,0—4,0 М соляной кислотой.

Разделение ионов Pt(IV), Pd(II) и Rh(III) осуществлено также в тонком слое носителя, полученного прокаливанием при 600° продукта кислотной обработки диатомита. В качестве подвижной фазы применена смесь ацетон-ацетил — ацетон — 1,0 М HCl (4 : 40 : 4); R_f ионов соответственно равны: $R_fPt=0,98$; $R_fPd=0,5$; $R_fRh=0,29$.

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

Ереванский государственный университет

Поступило 17.09.1985

თ. ანდრონიკაშვილი, ს. გასპარიანი, ა. კანანიანი

დიატომიტური სარჩულავის თხელ ფენაში პლატინის (IV), პალადიუმის (II) და როდიუმის (III) იონების ილანტიფიკაცია და დაყოფა

რეზიუმე

შესწავლილია Pt(IV), Pd(II) და Rh(III) იონების ნარევის დაყოფის შესაძლებლობა მყარი სარჩულავის თხელ ფენებში, რომელიც მიღებულია სომხეთის სსრ (ჭრადორის) საბადოს დიატომიტების მკაფური და მკაფურ-თერმული დამუშავებით.

ნაჩვენებია, რომ დიატომიტის მკაფური და მკაფურ-თერმული დამუშავებით მიღებული მყარი სარჩულის თხელ ფენაში ხორციელდება მკვეთრი დაყოფა, როდესაც მოძრავ თხევად ფაზად გამოყენებულია ეთანოლი, პროპანოლი, ბუთანოლი, მეთილ-ეთილ-კეტონი, აცეტილ-აცეტონი და აგრეთვე 1—4 მ HCl-ით გაყვრებული ბუთანოლი.

SEPARATION AND IDENTIFICATION OF Pt(IV), Pd(II), AND Rh(III)
IONS IN THIN LAYERS OF DIATOMITE CARRIERS

Summary

A possibility of separating Pt(IV), Pd(II), and Rh(III) in thin layers of carriers obtained in acidic-thermal treatment of diatomite from the Dzhradzor deposit (the Armenian SSR) has been investigated.

It is shown that close-cut separation is realized in a thin layer of a carrier obtained by acidic and acidic-thermal treatment of diatomite using a mobile phase of ethanol, propanol, butanol, methyl-ethyl ketone, acetyl-acetone as well as butanol saturated with 1-4 M HCl.

ՆՈՇՈՒՆՆԵՐՆԵՐ — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Вольнец М. П., Ермаков А. Н., Никитина Л. П. Ж. анал. химии, 1972, 25, 294.
2. Вольнец М. П., Гинзбург С. И., Ермаков А. Н., Дубровская Г. М., Фомина Т. В. Ж. анал. химии, 1971, 26, 354.
3. Verma M. R., Rai J. J. Less Common Metals, 1968, 15, 237.
4. Hashmi M. H., Adil A. S. Microchim. acta, 1968, 947.
5. Mashmi M. H., Adil A. S. Z. anal. Chem., 1967, 227, 170.
6. Канканян А. Г., Гаспарян С. Е. Уч. зап. ЕГУ, 1974, № 2, 57.
7. Гаспарян С. Е., Канканян А. Г. Сб.: Молодой научный работник ЕГУ, 1974, № 2, 57.

УДК 547.6 : 662

Д. Д. ГВЕРДЦИТЕЛИ, Ш. Ш. БАРАБАДЗЕ

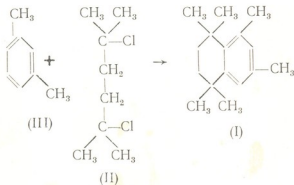
АЛКИЛИРОВАНИЕ 1,3-ДИМЕТИЛБЕНЗОЛА 2,5-ДИХЛОР-2,5-ДИМЕТИЛГЕКСАНОМ В ПРИСУТСТВИИ БЕЗВОДНОГО ХЛОРИСТОГО АЛЮМИНИЯ

Синтез и исследование поликонденсированных гидроароматических углеводородов представляют не только большой научный, но и определенный практический интерес с точки зрения получения эталонных соединений для определения вещественного состава нефтей [1].

В настоящее время указанные углеводороды синтезируются разнообразными методами [2, 3].

С целью поиска более доступных путей синтеза поликонденсированных гидроароматических углеводородов была изучена возможность получения указанных соединений методом циклоалкилирования ароматических углеводородов по реакции Фриделя-Крафтса.

В результате проведенных исследований удалось впервые получить 1,1,4,4,6,8-гексаметил-1,2,3,4-тетрагидронафталин (I) конденсацией 1,3-диметилбензола (II) с 2,5-дихлор-2,5-диметилгексаном в присутствии безводного хлористого алюминия.



Соединение (I) охарактеризовано элементарным анализом, молекулярной массой, температурой плавления, а строение устанавливалось по УФ (230-300 нм)- и ИК-спектрам (400—4000 см⁻¹) поглощения, которые были записаны соответственно на спектрометрах «Specord UV Vis» и «UR-20». УФ-спектры поглощения данного соединения сходны со спектрами тетра-замещенных в положении 1,2,3,5-производных бензола. Наличие в ИК-спектрах полосы поглощения в области внеплоскостных колебаний незамещенных водородных атомов кольца при частоте 890 см⁻¹, характерное для колебаний атомов водорода, расположенных между двумя заместителями, также подтверждает предложенную структуру.

Исходные соединения 2,5-диметилгексин-2,5-диол, 2,5-диметилгексан-2,5-диол и 2,5-дихлор-2,5-диметилгексан были получены по методикам [4—6].

Синтез I осуществляли следующим образом: в круглодонную колбу загружали 4,5 г (II) с т. пл. 63—64°, 5,3 г (III) с т. кип. 139° и 15 мл петролейного эфира (с температурой кипения 80—90°). При комнатной температуре и непрерывном перемешивании медленно добавляли 0,2 г безводного $AlCl_3$. При этой же температуре смесь перемешивали в продолжение 1 часа, после чего повышали температуру до 80—85° и проводили реакцию в течение 5 часов. Реакционную смесь охлаждали, разлагали подкисленной водой и отделяли органический слой. Продукт из водного слоя экстрагировали эфиром. Объединенные органические вытяжки промывали водой, высушивали над Na_2SO_4 и растворитель отгоняли. Конденсат в количестве 8 г, который представляет собой густую массу коричневого цвета, растворяли в петролейном эфире и подвергали хроматографической очистке на колонке с окисью алюминия.

Целевые продукты находились во второй фракции элюата. Первая фракция содержит не вошедший в фракцию (II), а третья фракция — смола.

II фракция после добавления нескольких капель метанола почти полностью кристаллизуется. Получено 3,1 г (выход 34%) I, т. пл. 82—83° (из метанола). С помощью ГЖХ анализа установлена чистота продукта. Найдено, %: C 88,70; 88,76; H 11, 10, 11,00; M 211, $C_{16}H_{24}$. Вычислено, %: C 88,89; H 11,11; M_{эб.} 216.

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

Поступило 05.07.1985

დ. გვერდითელი, შ. ბარაბაძე

1,3-დიმethylბენზოლის ალკილირება 2,5-დიქლორ-2,5-დიმethylგექსანით
უწყლო კლორინი ალუმინის თანაობისას

რეზიუმე

ნაჩვენებია პიდროარომატული ნაერთის 1,1,4,4,6,8-ჰექსამეთილ-1,2,3,4-ტეტრაჰიდრონაფთალენის მიღების შესაძლებლობა ფრიდელ-კრაფტის რეაქციის საშუალებით. დადგენილია რეაქციის პირობები. მიღებული ნაერთის აღნაგობა დადგენილია ელემენტური ანალიზის, მოლეკულური წონის განსაზღვრის მეთოდისა, ულტრაიისფერი და ინფრაწითელი შთანთქმის სპექტრების გამოყენებით.

D. D. GVERDTSITELI, SH. SH. BARABADZE

ALKYLATION OF 1,3-DIMETHYLBENZOLE BY 2,5-DICHLORO- 2,5-DIMETHYLHEXANE IN THE PRESENCE OF WATERLESS ALUMINIUM CHLORIDE

Summary

By means of the Friedel-Craft reaction, the synthesis of the hydro-aromatic compound 1,1,4,4,6,8-hexamethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene has been carried out, yield 34%, m. p. 82—83° (from methanole), whose composition was confirmed by the IR- and UV-spectra.

1. Петров Ал. А., Углеводороды нефти, М.: Наука, 1984, 149.
 2. Органические реакции, сб. 3, М.: ИЛ., 1951, 17.
 3. Bogert M. T., Davidson D., I. Am. Chem. Soc., 1934, 56, 185.
 4. Гвердцители И. М., Мицадзе Ш. Г., ДАН СССР, 1953, 83, 361.
 5. Захарова А. И., Ильина Г. Д. ЖОХ, 1954, 24, 2144.
 6. Bryson H. A., Kroeger I. W., J. Am. Chem. Soc., 1940, 62, 36.
-



УДК 547.235

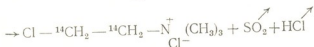
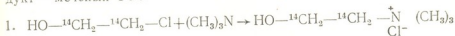
М. Д. НАДИРАШВИЛИ, А. П. КАЧАРАВА, Д. Г. КУРИДЗЕ,
 Б. А. АРЗИАНИ, М. И. ГИГАУРИ

СИНТЕЗ МЕЧЕНОГО ХЛОРХОЛИНХЛОРИДА

Хлорхолинхлорид (сокращенно — ССС¹) или (β-хлорэтил)триметиламмонийхлорид широко используется в мировой сельскохозяйственной практике в качестве высокоэффективного регулятора роста растений.

В биохимических и физиологических исследованиях часто применяется ССС с мечеными атомами (обычно ¹⁴C, ¹⁵N) в молекулах, синтез которого возможен с использованием радиоактивных, и поэтому — дорогостоящих исходных реактивов. Следовательно, поиск способов увеличения выхода ССС представляет определенный интерес.

Нами изучены условия синтеза радиоактивного ССС из этиленхлоргидрина, меченного по этиленовому углеродному (¹⁴C) мостику. Реакция — двухступенчатая: в начале, из радиоактивного этиленхлоргидрина и триметиламина (ТМА) синтезировали радиоактивный холинхлорид. Заменой же в молекулах холинхлорида гидроксильной группы на атом хлора хлористым тионилем получали конечный продукт — меченый ССС:



Выход ССС, в основном, обусловлен первой ступенью синтеза, так как вторая протекает почти количественно. Поэтому, конечный выход ССС в большей степени определяется выходом холинхлорида.

С использованием эквимольных соотношений реагентов — этиленхлоргидрина и ТМА нам удалось получить холинхлорид с выходом до 60%, что хорошо согласуется с данными литературы [1]. Введение же нами в реакцию избытка сравнительно недорогого ТМА, в частности, увеличение молярного соотношения в сторону ТМА до 1:3, привело к увеличению выхода холинхлорида до 85%. Соответственно повышается и выход ССС.

Чистоту продуктов реакций проверяли с помощью тонкослойной хроматографии на пластинках «FIXION 50×8» (подвижная фаза — 24%-ная серная кислота) [2], а также хроматографией на бумаге (система растворителей — бутанол:уксусная кислота: вода — 4:1:5). Радиоактивность отдельных компонентов измеряли на сцинтилля-

¹) от английского названия Chlorcholine chloride



ციონომ სეტჩიკე «1215 Rackbeta II» с эффективностью 98% ИК-спектры сняты на приборе «UR-20» в таблетках бромистого калия¹. Холинхлорид¹. Радиоактивный этиленхлоргидрин (1,2 ¹⁴C) с общей удельной радиоактивностью 5 мКи разбавляли в 16,1 г (0,2M) обычного этиленхлоргидрина и вводили в ампулы вместе с 107 г 33%-ного абсолютного спиртового раствора ТМА (0,6 M). Ампулы заполняли до половины их объема. Потом их припаявали и нагревали на водяной бане при температуре 80—90°C в течение 3 часов. После этого ампулы вскрывали, содержимое собирали в колбу и удаляли спирт при пониженном давлении. Получили кристаллический холинхлорид в количестве 23,7 г (85%), который пригоден для реакции с хлористым тиоилом без предварительной очистки.

ССС. В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, помещали 23,7 г (0,17 M) холинхлорида и по каплям добавляли 26,3 г тионилхлорида, т. е. молярное соотношение реагентов — 1:1,3. После прибавления тионилхлорида, сопровождающегося интенсивным выделением газов (см. реакцию), смесь кипятили 1,5 часа. После этого из той же колбы отгоняли избыточный тионилхлорид и полученные кристаллы СССР дважды перекристаллизовывали из смеси растворителей метанол—диэтиловый эфир (1:1). Получили 23,1 г (86% от теоретического) чистого СССР, с т. пл. 238—245° (с разложением), $R_f=0,20$ (на «FIXION»), 0,61 (на бумаге), в ИК-спектре которого, в отличие от спектра исходного холинхлорида, полоса поглощения, соответствующая гидроксильной группе, не наблюдается. В спектре имеются полосы: при 750 cm^{-1} , 1510 cm^{-1} (C—Cl), 3065 cm^{-1} (вал.—CH₂—), 1430 cm^{-1} (деф.—CH₂—), 1540 cm^{-1} (—N(CH₃)₃).

Научно-производственная лаборатория регуляторов роста растений Горийского им. И. В. Сталина экспериментального хозяйства-техникума НИИ садоводства, виноградарства и виноделия ГКСХП ГССР

Поступило 17.07.1985

ა. ნადირაშვილი, ა. კახარავა, დ. კურიძე, ბ. არჯიანი, მ. გიგაური

ნიშანდებული ქლორქოლინქლორიდის სინთეზის შესახებ

რეზიუმე

შესწავლილია რადიოაქტიური (¹⁴C) ქლორქოლინქლორიდის სინთეზის პირობები ნიშანდებული ეთილენქლორჰიდრინისა და ტრიმეთილამინის ურთიერთქმედებისას. აღმოჩნდა, რომ რეაქციაში შედარებით იაფი ტრიმეთილამინის რაოდენობის გაზრდა იწვევს უფაღედური პროდუქტის — ნიშანდებული ქოლინქლორიდის გამოსავლის მნიშვნელოვან ზრდას. შესაბამისად იზრდება ქლორქოლინქლორიდის გამოსავალიც.

M. D. NADIRASHVILI, A. P. KACHARAVA, D. G. KURIDZE,
B. A. ARZIANI, M. I. GIGAU RI

SYNTHESIS OF LABELLED CHLORCHOLINE CHLORIDE

Summary

The conditions of synthesis of carbon labelled (¹⁴C) chlorcholin chloride (CCC) from labelled ethylenchlorhydrine and trimethyl amine (TMA) have been investigated.

¹ Для надежности данных реакции по два раза проводили с обычными реагентами, а после этого — с радиоактивными.

The total yield of CCC is practically determined by the first stage of synthesis, since the second stage proceeds smoothly. The increase of the reagents molar ratio in the first reaction towards relatively inexpensive TMA from 1:1 to 1:3 appeared to result in an increase of the cholinchloride yield from 60% to 85%. The yield of CCC rises accordingly.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Налецкая Г. Н., Дубров А. П., Кошелева Г. Н. Методы получения химических реактивов и препаратов, ИРЕА, М., 1967, вып. XVI, 176.
 2. Тучков В. П., Блиновский И. К., Химия в сельском хозяйстве, 1983, 6, 52.
-

Х Р О Н И К А

*заслуженному деятелю науки Грузинской ССР,
доктору технических наук, профессору, академику АН ГССР*
Ф. Н. ТАВАДЗЕ

ГЛУБОКОУВАЖАЕМЫЙ ФЕРДИНАНД НЕСТОРОВИЧ!

Металлурги и химики Грузии сердечно поздравляют Вас, ученого-металлурга и металловеда с 75-летием со дня рождения и 50-летием научной и педагогической деятельности.

Неоценим Ваш вклад в дело развития грузинской металлургической науки, подъем металлургической промышленности Советской Грузии, организацию и становление Института металлургии АН ГССР, бессменным директором которого Вы являетесь с 1951 года. Коллектив института, достигнув высоких показателей в работе, неоднократно выходил победителем социалистического соревнования, как в республике, так и масштабе страны.

Ваша многогранная научная деятельность охватывает многие области металлургии, материаловедения, физики твердого тела, защиты металлов от коррозии и ряд других актуальных вопросов современной науки.

Одним из основных научных направлений, развитых Вами, является исследование строения многокомпонентных диаграмм состояния металлических систем, что вносит весомый вклад в теорию и практику многокомпонентного легирования твердых растворов. Результаты многолетних систематических исследований были использованы для разработки и внедрения в народное хозяйство ряда конструкционных, криогенных, нержавеющей, коррозионностойких и других сталей.

Немало труда вложено Вами в разработку важной проблемы металловедения — изучения термодинамики и кинетики фазовых превращений в сталях и сплавах.

Одно из ведущих мест в Ваших исследованиях занимает изучение металлических расплавов. Оригинальные разработки в этой области нашли всеобщее признание и отмечены премией им. Г. Николадзе АН ГССР. Работы по получению бора и материалов на его основе, проводимые Вами с сотрудниками, могут быть отнесены к фундаментальным исследованиям, получившим большую известность как у нас в стране, так и за рубежом.

Исследования кинетики и механизма высокотемпературного окисления хрома и сплавов на его основе, проводимые Вами вместе с сотрудниками, позволили разработать научные основы создания особо жаростойких композиций.

Весьма обширный характер носят Ваши исследования в области литейного производства. Графитизация чугуна, повышение эффективности производства ковкого чугуна, электроперегрев струй жидкого металла, создание способа обработки больших масс чугуна кремнемагниевыми лигатурами, разработка и внедрение изложниц, усиленных стальными бандажами, разработка технологии производства изложниц из магниевого высокопрочного чугуна — вот далеко не полный перечень работ в указанной области. При Вашем активном участии осуществлено освоение радиальной машины непрерывного литья на Руставском металлургическом заводе, разработаны основы теоретических расчетов технологических, теплофизических и силовых параметров криволинейных машин непрерывного литья.

Вместе с сотрудниками Вы изучили закономерности роста литевидных кристаллов многих металлов и сплавов, разработали технологические параметры их получения, исследовали их механические и физико-химические свойства.

Нельзя не упомянуть также о весьма обширных исследованиях в области коррозии и защиты металлов, коррозионной стойкости различных металлов и сплавов в термальных и минеральных водах Грузии, технологических растворах пищевой и

химико-фармацевтической промышленности, морской воде и атмосфере субтропического климата.

Вы не обошли вниманием и такой специфический вопрос, как исследование геологических материалов по производству отливок и обработке металлов в древней Грузии.

Результатом Вашей обширной научной деятельности является более 600 научных работ, 20 монографий и учебников, опубликованных в нашей стране и за рубежом, автором и соавтором которых являетесь Вы; около 100 авторских свидетельств блестяще подтверждают актуальность и практическую значимость Ваших научных разработок.

Наряду с обширной научной деятельностью Вы ведете и плодотворную педагогическую работу, возглавляя с 1948 года кафедру технологии металлов и металлургии в Грузинском политехническом институте им. В. И. Ленина. Вы вырастили целую плеяду ученых, успешно защитивших кандидатские и докторские диссертации.

О высоком научном авторитете за рубежом свидетельствует избрание Вас членом комитета международной ассоциации литейщиков, постоянной международной комиссии созыва симпозиумов по композиционным материалам, председателем международного научного комитета по бору и борндам.

Вы создали грузинскую школу ученых и специалистов по получению новых классов материалов прогрессивным высокоэффективным технологическим методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, исследуете возможности получения высокотемпературных сверхпроводящих материалов, имеющих важное значение для развития энергетики и техники будущего.

Не ограничиваясь рамками научной и педагогической деятельности, Вы ведете большую общественную работу. Неоднократное выдвижение в депутаты Тбилисского городского Совета народных депутатов, избрание членом Тбилисского городского комитета КП Грузии является бесспорным подтверждением Вашего авторитета.

За заслуги в области науки и техники Вы удостоены высоких правительственных наград. Как специалист широкого профиля, Вы являетесь членом ряда научных и проблемных советов АН СССР и ГКНТ СССР, членом редколлегии нашего журнала, союзного журнала «Литейное производство», ряда научных и общественных организаций. С 1948 года Вы бессменный председатель Республиканского правления НТО Машпром и член Совета НТО металлургов, почетный член РСНТО.

Дорогой Фердинанд Несторович, желаем Вам крепкого здоровья и новых творческих успехов в Вашей плодотворной деятельности на благо нашей великой Родины.

რედაქციის მისამართი:

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

Адрес редакции:

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

Корректор Н. Ахобадзе

Сдано в набор 18.03.1987; подписано к печати 15.07.1987; формат
бумаги 70×108¹/₁₆; бумага № 1; высокая печать; усл. печ. л. 7,0; уч.-изд. л. 5,8;
УЭ 11567, тираж 1100; заказ 924; цена 90 коп.

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

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

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Цитируемая литература приводится в следующем порядке:

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

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

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

Ссылки на неопубликованные работы (кроме диссертаций) не допускаются.

Использованная литература должна быть расположена в порядке последовательности цитирования.

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

10. К статье должен быть приложен реферат в двух экземплярах, составленный по форме ВИНИТИ.

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

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

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

Редакция бесплатно выдает авторам 12 отдельных оттисков статьи.

Цена 90 коп.

663/141



Индекс 76203
51821101333

2001