

784-*ქ*
1989



ISSN—0132—6074
საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე

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

45
784-*ქ*

ქ ი ა ნ ი ს

სერია
СЕРИЯ

ХИМИЧЕСКАЯ

1989 N3

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

15

ავტორთა საუბრაღლეგოდ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

9. ფიზიკური ერთეულების აღნიშვნა უნდა შეესაბამებოდეს საერთაშორისო ერთეულების სისტემას.

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

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

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

ავტორს უფასოდ ეძლევა წერილის 12 ამონაბეჭდი.



საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მეცნიერებათა
 (Сакартвелოს ССР მეციერებათა აკადემიის
 мацნე, ხიმიის სერია)
 ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИНСКОЙ ССР

ქიმიის სერია
СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ტომი
 Том 15, № 3

ჟურნალი დაარსდა 1975 წლის იანვარში
 Журнал основан в январе 1975 года

გამოდის წელიწადში 4-ჯერ
 Выходит 4 раза в год

თბილისი
 ТБИЛИСИ

„მეცნიერება“
 «МЕЦНИЕРЕБА»

1989

რედაქციის მისამართი:

380060, თბილისი-60, კუტუზოვის ქ. 19, ოთახი 18

ტელ. 37-86-78

Адрес редакции:

380060, Тбилиси 60, Кутузова 19, комната 18

тел. 37-86-78

სარედაქციო კოლეგია

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

პასუხისმგებელი მდივანი ვ. შუბლაძე

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

19107
А. Ш. Авалиани, Т. Г. Андроникашвили (зам. редактора),
Ф. И. Броучек (ученый секретарь), К. Г. Джапаридзе (зам. редактора),
Э. П. Кемертелидзе, Л. Д. Меликадзе, Н. И. Пирцхалава, Ф. Н. Тавадзе,
Г. В. Цицишвили (редактор), П. Д. Цискаришвили.

Ответственный секретарь В. В. Шубладзе

EDITORIAL BOARD

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

შინაარსი

სამორბათული და ანალიზური ძიების

ბროუნიევი ფ., კარიაული მ., ბიბილაშვილი მ., გოხალთვი ა., შარაბიძე ც. სპილენძის (II) სორბტია პეროქსიდშემცველ ხსნარებიდან ანიონტების EDTA-ფორმანზე	159
---	-----

ორბათული ძიების

კაციტაძე მ., ნაკაიძე ლ., კახაკოვა ე., ლეკიშვილი ნ., ხანანაშვილი ლ. ტრის(ტრიციკლოდეცინილმეთილ) ციკლოტრისილახანის პოლიმერიზაციული პოლიციკლოდეცინილა არომატულ და სილიციუმორგანულ დიოლებთან	175
პირაქაძე გ., ვარდოსანიძე გ., საგინაშვილი მ., ჩანუა ნ., ტამუხაბუხელა ლ. აზოსაღებრების რადიოლიზი. 1. აზოსაღებრების წყალ- და აცეტონიანი ხსნარები	183
ტაბაშიძე ნ., ბარაბაძე შ., ციციშვილი ე., ჩიხლაძე თ. ფენანტრენის ზოგიერთი 2-ს, 3-ს- ალკენილ- და 2-ს, 3-ს-ალკილწარმოებულების სინთეზი	190
ატამანენკო ლ., სოკოლოვა ნ., სილაკოვა ა., ანტონოვა ტ., მეტრეველი ბ., ჩივაძე გ., ვასერბერგი ე. პიპერიდენის კატალიზური გარდაქმნის შესწავლა მეფურ-პეტეროგენული კატალიზატორების თანაობისას	194

ფიზიკური ძიების

ანდრონიკაშვილი თ., გრადილი ი., შვეცი ფ., კაკიაშვილი ნ., გოგოტიძე ნ. დიფუზიის პროცესების შესწავლა პოლიმერულ სორბენტებში გაზური ქრომატოგრაფიის მეთოდით	200
კობახიძე ე., ქურიძე ლ., ჭაფარიძე ლ., შიშინიაშვილი მ. ელტრაბგერის გავლენა ნეთობის საფუძველზე მომზადებული ასკანგელის სესპენზიების რეოლოგიურ თვისებებზე	204
პერელმანი მ. ურთიერთმოქმედების ელემენტარული აქტების ხანგრძლივობის როლის შესახებ ქიმიური რეაქციების და გადატანის მოვლენების კინეტიკაში	209
შქედლიშვილი გ., ხუჭუა ე., მდივინიშვილი თ., ურიდია ლ., ვიორგაძე ი. დიატომიტის საფუძველზე მიღებული საფილტრაციო ფხვნილების თერმოქიმიური მოდიფიცირება	214

ბენკოლოგია

ბერეჯიანი მ., ლევაშვილი გ., ეგიაზაროვი ა., თავართქილაძე ი. ნაკადის სტრუქტურის გამოკვლევა ჩანაწყობიან სვეტში	219
დრაკინი ლ. გრანულირებული მეტალურგიული საწვავის მიღება „რეაქციული“ დაყალიბების მეთოდით	224

მოკლე წიგნიანი

ვაშაკიძე ე., ჭაფარიძე კ., ზურაბიშვილი ც., ქელიძე გ. ელავილი ზ. სპირალური სტრუქტურის მქონე თხევადკრისტალურ სისტემებში სელექციური არეკვლის ტალღის სიგრძის ტემპერატურული დამოკიდებულების ინვერსია არამეზოგენური დნამატის ზეგავლენით	226
გველესიანი ზ., კიკნაძე ლ. თერმოსტატირებულ პირობებში კაპილარული სვეტის შევსების მარტივი მოწყობილობა	228
ქუპრაშვილი ბ., მელიქაძე ლ. ფოტოქიმიურად დაქანგული ნეთობის ფისოვან-ასფალტენური ნერთების წყალში ხსნადი ნეთიერებების შესწავლა	232
თავაძე ფ., სურამია გ., სვანიძე კ. ელექტრონიკის მეთოდით თუთიის დიფუზიის პარამეტრების გამოკვლევა სპილენძის ძაფისებრ კრისტალურში	235
ნათიძე ვ. თულუქმისა და რკინის იონების დალექვა ამონიუმის კარბონატით	239

СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Броучек Ф. И., Кариаули М. М., Бибилашвили М. Ш., Гозалов А. Л., Шарабидзе Ц. Т. Сорбция меди (II) из пероксид-содержащих растворов на ЭДТА-форме анионитов 167

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Кацитадзе М. Г., Някаидзе Л. И., Казакова В. В., Лекишвили Н. Г., Хананашвили Л. М. Полимеризационная поликонденсация трис(трициклодесенилметил) циклотрисилазана с ароматическими и кремнийорганическими диолами 171
- Чиракадзе Г. Г., Вадосанидзе Г. О., Сагинашвили М. Г., Чачуа Н. Д., Тамух Абу-Хелал. Радиолит азокрасителей. I. Водные и ацетоновые растворы азокрасителей 177
- Табашидзе Н. И., Барабадзе Ш. Ш., Цицишвили В. Г., Чихладзе Т. Г. Синтез некоторых 2-s, 3-s-алкил- и 2-s, 3-s-алкил-и, 2-s-, 3-s-алкилпроизводных фенантрена 185
- Атаманенко О. П., Соколова Н. П., Силакова А. А., Антонова Т. А., Метревели В. Г., Чивадзе Г. О., Вассерберг В. Э. Исследование каталитических превращений пиперилена в присутствии кислотно-гетерогенных катализаторов 191

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Андроникашвили Т. Г., Градил И., Швец Ф., Какрашвили Н. Д., Гогитидзе Н. М. Изучение процессов диффузии в полимерных сорбентах методом газовой хроматографии 196
- Кобахидзе Е. И., Куридзе Л. В., Джапаридзе Л. К., Шишиашвили М. Г. Влияние ультразвука на реологические свойства суспензий аскангеля на нефтяной основе 201
- Перельман М. Е. О роли длительности элементарных актов взаимодействия в кинетике химических реакций и явлений переноса 205
- Мchedlishvili G. S., Khuchua E. A., Mdivnishvili O. M., Uridia L. Ya., Giorgadze I. G. Термохимическое модифицирование фильтрующих порошков на основе диатомита 211

ТЕХНОЛОГИЯ

- Бережанин М. Г., Гведашвили Г. А., Егиазаров А. С., Таварткиладзе Я. Н. Исследование структуры потока в насадочной колонне 215
- Дракин Л. А. Получение гранулированного металлургического топлива методом «реакционного» формирования 221

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

- Вашакидзе Э. Я., Джапаридзе К. Г., Зурабишвили Ц. И., Челидзе Г. Ш., Элашвили З. М. Инверсия зависимости длины волны селективного отражения света от температуры в жидкокристаллических системах со спиральной структурой под влиянием немезогенных добавок 225
- Гвелесиани З. А., Кикнадзе Л. О. Простое устройство для заполнения капиллярной колонки в условиях термостатирования 229
- Купрашвили Б. Г., Меликадзе Л. Д. Изучение водорастворимых соединений фотохимически окисленных смолисто-асфальтеновых веществ нефти 231
- Тавадзе Ф. Н., Сурмава Г. М., Сванидзе К. Г. Об исследовании параметров диффузии цинка в иттевидных кристаллах меди методом электросопротивления 234
- Натидзе В. П. Совместное осаждение ионов таллия и железа карбонатом аммония 237



CONTENTS

INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

Brouček F. I., Kariali M. M., Bibilashvili M. Sh., Gozalov A. L., Sharabidze Ts. T. The sorption of cuprum from peroxocontaining solutions on EDTA-forms of anionites	169
---	-----

ORGANIC CHEMISTRY

Katsitadzé M. G., Nakaidze L. I., Kazakova V. V., Lekishvili N. G., Khananashvili L. M. The polymerizing-polycondensation on tris(tricyclodeceniimethyl)-cyclotrisilazanes with aromatic and siliconorganic diols	176
Chirakadze G. G., Vardosanidze G. O., Saginashvili M. G., Chachua N. D., Tamuch Abu-Helal. Radiolysis of azodyes. I. Water and acetone solutions of azodyes	183
Tabashidze N. I., Barabadze Sh. Sh., Tsitsishvili V. G., Chikhladzé T. G. The synthesis of some 2-s,3-s-alkenyl- and 2-s,3-s-alkyl derivatives of phenanthrene	190
Atamanenko O. P., Sokolova N. P., Silakova A. A., Antonova T. A., Metreveli B. G., Chivadze G. O., Wasserberg V. E. The study of catalytic transformation of piperilene over acidic heterogeneous catalysts	195

PHYSICAL CHEMISTRY

Andronikashvili T. G., Hradel I., Shvec F., Kakriashvili N. D., Gogitidze N. M. The study of the diffusion processes in polymer sorbents by gas chromatography	200
Kekelakhidze E. I., Kuridze L. V., Japaridze L. K., Shishniashvili M. G. The influence of ultrasound on reological properties of askangel suspensions on oil base	204
Perelman M. E. On the role of duration of elementary interaction acts in kinetics of chemical reactions and transfer phenomena	209
Mchedlishvili G. S., Khuchua E. A., Mdivnishvili O. M., Uridiya L. Ya., Giorgadze I. G. Thermochemical modification of filtering powders on the base of diatomite	214

TECHNOLOGY

Berezhiani M. G., Gvedashvili G. A., Egiazarov A. S., Tavartkiladze Ya. N. The investigation of a flow structure in the packed column	219
Drakin L. A. The obtaining of granulated metallurgical fuel by "reactionary" forming method	224

SHORT COMMUNICATIONS

Vashakidze E. Ya., Japaridze K. G., Zurabishvili Ts. I., Chelidze G. Sh., Elashvili Z. M. Temperature dependence of the inversion of wavelength of selective light reflection in liquid crystal systems with a helical structure under the influence of nonmesogenic dopants	227
Gvelesiani Z. A., Kiknadze L. O. The simple arrangement for the filling of capillary column in the conditions of thermostating	230
Kuprashvili B. G., Melikadze L. D. Study of water-soluble products of photochemically oxidized resinous-asphaltic compounds of petroleum	233
Tavadze F. N., Surmava G. M., Svanidze K. G. Investigation of zinc diffusion parameters in copper whiskers by electric resistivity method	235
Natidze V. P. The simultaneous precipitation of thulium and ferrum ions by ammonium carbonate	239

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.544

Ф. И. БРОУЧЕК, М. М. КАРИАУЛИ, М. Ш. ЕИБИЛАШВИЛИ, А. Л. ГОЗАЛОВ,
Ц. Т. ШАРАБИДЗЕСОРБЦИЯ МЕДИ (II) ИЗ ПЕРОКСИДСОДЕРЖАЩИХ
РАСТВОРОВ НА ЭДТА-ФОРМЕ АНИОНИТОВ

Проведенные ранее [1—3] исследования сорбционного поведения титана (IV), хрома (III), железа (III) и ванадия (IV) в хроматографических системах «ион металла (в присутствии пероксида водорода) — анионит, модифицированный анионами ЭДТА», позволившие разработать ряд хроматографических методов разделения на ЭДТА-формах анионитов смесей, содержащих перечисленные ионы при их различных сочетаниях [3], свидетельствуют о целесообразности изучения сорбционного поведения ионов других металлов в указанных выше системах.

В настоящей статье приводятся результаты изучения процессов сорбции меди (II) в хроматографических системах «ион меди (II) — пероксид водорода — анионит, модифицированный анионами ЭДТА». В качестве модифицированных сорбентов использовались ЭДТА-формы отечественных анионитов АВ-16 и АВ-17. Критерием эффективности сорбции служила динамическая сорбционная емкость (ДСЕ) этих анионитов до начала проскока ионов меди (II) в фильтрат. Изучалось влияние на величину ДСЕ таких факторов, как скорость потока — U (2,5 и 5,0 см/мин) и концентрация хроматографируемого медьсодержащего раствора — C (0,2, 0,5 и 1,0 мг/мл).

Эксперименты проводились в динамических условиях на хроматографических колонках с внутренним диаметром 1,6 см и высотой слоя сорбента $h=9,0$ см. Непрерывно отбирались фракции фильтратов по 10 мл, которые анализировались на содержание меди (II) фотометрическим методом с диэтилдитиокарбаматом натрия [4]. Фильтрация медьсодержащих растворов через хроматографические колонки производилась до полного проскока ионов меди (II) в фильтрат. По результатам каждой серии экспериментов строились выходные кривые сорбции, по которым рассчитывались величины ДСЕ.

Стандартные растворы меди (II) с рН 2, содержащие 0,03% H_2O_2 и соответственно 0,2; 0,5 или 1,0 мг/ Cu^{2+} /мл готовили из сульфата меди квалификации ч.д.а.

Результаты этих серий экспериментов представлены в таблице 1. Как видно из этой таблицы, ДСЕ ЭДТА-формы анионита АВ-16 по меди (II) при прочих равных условиях во всех случаях значительно превышает соответствующие величины ДСЕ анионита АВ-17, что свидетельствует о целесообразности использования этой формы анионита АВ-16 для извлечения меди (II) из разбавленных растворов с целью ее концентрирования.



Влияние скорости потока (U) и концентрации (C) хроматографируемого медьсодержащего раствора на ДСЕ ЭДТА-форм анионитов АВ-16 и АВ-17 по меди (II).

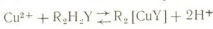
Анионит АВ-16			Анионит АВ-17		
U, см'/мин (при C=0,2 мг/мл; h=9,0 см; pH=2)					
2,5	5,0		2,5	5,0	
ДСЕ, мг-экв/мл					
0,167	0,083		0,021	0,007	
ДСЕ, мг-экв/г					
0,926	0,463		0,100	0,033	
C, мг/мл (при U=2,5 см'/мин, h=9,0 см, pH=2)					
0,2	0,5	1,0	0,2	0,5	1,0
ДСЕ, мг-экв/мл					
0,167	0,220	0,361	0,021	0,026	0,018
ДСЕ, мг-экв/г					
0,926	1,206	2,025	0,100	0,125	0,083
C, мг/мл (при U=5,0 см'/мин, h=9,0 см, pH=2)					
0,2	0,5	1,0	0,2	0,5	1,0
ДСЕ, мг-экв/мл					
0,083	0,138	0,225	0,007	0,0018	0,0
ДСЕ, мг-экв/г					
0,463	0,770	1,253	0,033	0,008	0,0

При оптимальных же условиях сорбции (U=2,5 см'/мин, C=0,2—0,5 мг/мл) оба изученных анионита могут быть использованы для последующей разработки хроматографических методов отделения ме- 168



დი (II) от ионов других металлов и ее концентрирования из разбавленных растворов.

В соответствии с разработанными [5, 6] схемами механизма сорбции ионов металлов на модифицированных лигандами анионитах, с учетом состояния ионов ЭДТА при pH-2, а также отсутствия литературных данных об образовании медью (II) смешанных пероксидно-ЭДТА комплексом, доминирующий механизм ее сорбции в изученной хроматографической системе может быть представлен уравнением:



где Y^{4-} — анион ЭДТА; R^+ — условный макрокатион матрицы анионита.

Проведенное методом прерывания процесса сорбции в динамических условиях определение механизма кинетики сорбции меди (II) показало, что при указанных выше оптимальных условиях сорбции кинетика этого процесса в изученной хроматографической системе на обоих исследованных анионитах лимитируется диффузией внутри зерна сорбента.

Полученные нами результаты свидетельствуют о перспективности дальнейшего исследования хроматографических систем «ион-металла — пероксид водорода — анионит в ЭДТА-форме» с целью разработки новых хроматографических методов разделения и концентрирования ионов металлов.

Грузинский политехнический институт
им. В. И. Ленина

Поступило 07.01.88

ფ. ბროუჩეკი, მ. კარიაული, მ. ბიბილავილი,
ა. გოზალოვი, ტ. შარაბიძე

**სპილენძის (II) სორბცია პეროქსიდოვანიონიტებზე სინარაზშია
ანიონიტების EDTA-ფორმის**

რეზიუმე

დინამიკურ პირობებში შესწავლილია სპილენძის (II) სორბციის პროცესი ქრომატოგრაფიულ სისტემაში „სპილენძის (II) იონები — წყალბადის ზეჟანგი — EDTA-ს ანიონებით მოდიფიცირებული ანიონიტი“.

დადგენილია სორბციის ოპტიმალური პირობები და გამოვლინებულია შიგა დიფუზიის ლიმიტირებული როლი სპილენძის (II) სორბციის კინეტიკაში.

მიღებული შედეგები მოწმობენ შესწავლილი სისტემის გამოყენების პერსპექტიულობაზე სპილენძის (II) თანხლები მეტალების იონებისაგან დაცილებისა და მისი კონცენტრირების ქრომატოგრაფიულ მეთოდების დასამუშავებლად.

F. I. BROUCHEK, M. M. KARIAULI, M. Sh. BIBILASHVILI, A. L. GOZALOV,
Ts. T. SHARABIDZE

THE SORPTION OF CUPRUM (II) FROM PEROXICONTAINING SOLUTIONS ON EDTA-FORMS OF ANIONITES

Summary

The process of cuprum sorbtion in chromatographic system „cuprum ions (II) — hydrogen peroxide — anionite, modified by EDTA anions“ have been studied in dynamic conditions. Optimal conditions have been created and a limiting role of the inner diffusion has been revealed in kinetics of cuprum (II) sorbtion.



The obtained results prove advisability of the use of the studied system for the working out of chromatographic methods of cuprum (II) separation from ions of accompanied metals.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Броучек Ф. И., Карнаули М. М., Гозалов А. Л. Изв. АН ГССР, серия химич., 1986, т. 12, № 4, 247.
 2. Броучек Ф. И., Карнаули М. М., Гозалов А. Л. Изв. АН ГССР, серия химич., 1987, т. 13, № 1, 7.
 3. Броучек Ф. И., Гудушаури Ц. Н., Карнаули М. М., Гозалов А. Л. Изв. АН ГССР, серия химич., 1987, т. 13, № 1, 67.
 4. Марченко З. Фотометрическое определение элементов, М., 1971.
 5. Броучек Ф. И. Изв. АН ГССР, серия химич., 1976, т. 2, № 4, 295.
 6. Броучек Ф. И. Изв. АН ГССР, серия химич., 1984, т. 10, № 1, 20.
-

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.91:547.1.128

М. Г. ҚАЗИТАДЗЕ, Л. И. НАКАИДЗЕ, В. В. ҚАЗАКОВА, Н. Г. ЛЕКИШВИЛИ,
 Л. М. ХАНАНАШВИЛИ

ПОЛИМЕРИЗАЦИОННАЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ТРИС(ТРИ- ЦИКЛОДЕЦЕНИЛМЕТИЛ)ЦИКЛОТРИСИЛАЗАНА С АРОМАТИЧЕСКИМИ И КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ ДИОЛАМИ

Органические и кремнийорганические диолы при взаимодействии с органоциклосилилазанами образуют полимеры со сравнительно высокими молекулярными массами и улучшенными физико-химическими свойствами [1].

В литературе [2—4] описаны органосилазасилоксанарилсеновые и органосилазаоксаноновые полимеры на основе различных органоциклосилилазанов с бисфенолами, олигокарбонатдиолами и кремнийорганическими диолами.

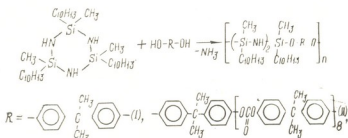
Целью работы было осуществление синтеза и исследование свойств аналогичных полимеров на основе трис(трициклодеценилметил)циклотрисилазана.

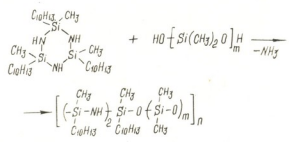
Исходя из этого, нами проведена полимеризационная поликонденсация трис(трициклодеценилметил)циклотрисилазана с 4,4'-диоксидифенилметаном, олигокарбонатдиолом и олигодиметилсилоксанами.

Из экспериментальных данных видно (табл. 1), что скорость реакции, вязкость и выход полимеров существенно зависят от строения диола, а полнота протекания реакции — от соотношений реагентов.

Полимеризационную поликонденсацию трис(трициклодеценилметил)циклотрисилазана с вышеуказанными диолами проводили в блоке до полного прекращения выделения аммиака. В данном сообщении приводятся данные исследования при мольном соотношении исходных компонентов 1:1.

Исследование полимеров, полученных из трис(трициклодеценилметил)циклотрисилазана и приведенных в таблице диолов, показывает, что полимеризационная поликонденсация протекает по схемам:





где $m=12$ (III), 35 (IV), 72 (V).

Во всех случаях на начальной стадии реакции на кинетических кривых выделения аммиака (рис. 1) наблюдается индукционный период, причем для полимера V максимальное значение его достигается 40 мин. Индукционный период на начальной стадии реакции обусловлен установлением стационарной концентрации переходного комплекса при взаимодействии циклосилазана с диолами [1].

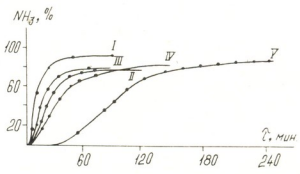
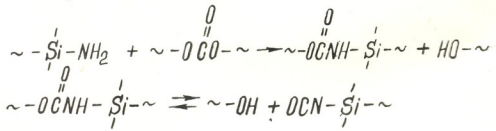


Рис. 1. Кинетические кривые выделения аммиака

Синтезированные полимеры I и II представляют собой порошкообразные, а полимеры III—V — каучукоподобные продукты янтарного цвета, причем полимеры I, II и V хорошо растворимы апротонных растворителях, а полимеры III и IV — труднорастворимы.

В ИК спектрах всех полимеров обнаружены полосы поглощения при $900-923 \text{ см}^{-1}$, характерные для связи Si—N—Si. Кроме того, в полимерах I и II имеются полосы поглощения при 998 см^{-1} — для Si—O—C_{арил} связей, а в полимерах III—V — в области $1030-1080 \text{ см}^{-1}$ — для Si—O—Si связей. В ИК-спектре полимера II найдена также полоса поглощения с максимумом 2285 см^{-1} , характерная для изоцианатной группы. Видимо, как это отмечалось в литературе [4], не все NH₂ — группы вступают в конденсацию с гидроксильной группой, а часть из них реагируют со сложноефирной связью по схеме:





Условия реакции триэ (триаклодосеннаметал) циклотрисилазана с ароматическими и кремнийорганическими диолами и некоторые свойства полученных полимеров

Исходный диол	$T_{\text{реакции}}, ^\circ\text{C}$	Время реакции, ч	Количество выделенного NH_3 , %	Элементарное звено полимера	Выход полимера, %	$T_{\text{г}} - T_{\text{ст}}^{\text{г}} \text{ по ДСК}$	$T_{\text{г}}, ^\circ\text{C}$
	150 160	1,5	94		96	0,4	50
	150 160	2	80		84	0,1	55
	150 160	1,5	80		79	—	-78
	170 180	2,5	85		82	—	-102
	210 220	4	90		89	0,3	-100



Характер термомеханических кривых полимеров зависит от строения диола. Как видно из рис. 2, полимеры III, IV и V имеют низкие температуры стеклования. В области отрицательных температур ($T_c = -102 \text{--} -80^\circ$) сказывается величина диметилсилоксанового блока, причем высокоэластичный участок характерен для полимера V ($n = 72$).

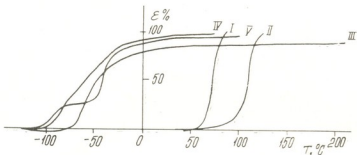


Рис. 2. Термомеханические кривые полимеров

Данные ТГА показывают, что полимер на основе 4,4'-диоксидифенилметана имеет потери массы при 400° не выше 2% (рис. 3), а полимеры на основе кремнийорганических диолов имеют при температуре 350° потери масс в пределах 2—5%.

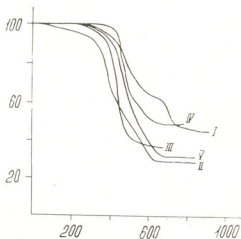


Рис. 3. Термогравиметрические кривые полимеров

Таким образом, впервые синтезированы и охарактеризованы силозаксановые полимеры с трициклодецильными радикалами у атома кремния.

ИК-спектры сняты на двухлучевом инфракрасном спектрометре UR-20 в тонком слое в таблетках КВг.

Полимеризационная поликонденсация трис(трициклодецилметил)циклотрисилазана с 4,4'-диоксидифенилметаном. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, вводом для аргона и выводом, соединенным со склянкой для поглощения выделяющегося NH_3 , помещали 2 г (0,003 моля) трис(трицикло-



დეცილმეთილ)-ციკлотრისილაზანა ი 0,6 გ (0,003 *მოლა*) 4,4'-დიოქსიდი, ფენილმეტანი. კოლბუ ნაგრავალი პრი 150—160° ვ ტეჩენე 1,5 ჟ. ნა ტიტროვანოე ვიდელიშვიგოე NH₃ რასხოდავოლს 27,2 მლ 0,1 N სოლინოი კისლოტი. ვიდელილი 14,5 გ (96%) პოლიმერა. ნაიდენო, %: C 72,91; H 8,5; Si 0,13; N 4,15 C₄₈H₆₈Si₃N₂O₂. ვაჩისლენო, %: C 73,03; H 8,7; Si 0,1; N 4,09.

პოლიმერისაციონალი პოლიკონდენსაცი ტრის(ტრიკლოდეცილმეთილ)ციკლოტრისილაზანა ს ოლიგოკარბონატიდიოლ (n=8). რეაქციუ პროვოდილი პო ვაშეოქსანიშვი მეთოდუ. ბ კოლბუ პომეშალი 1,28 გ (0,002 *მოლა*) ტრის(ტრიკლოდეცილმეთილ)ციკლოტრისილაზანა ი 5,1 გ (0,002 *მოლა*) ოლიგოკარბონატიდიოლა. სმეშ ნაგრავალი პრი 150—160° ვ ტეჩენე 2 ჟ. ნა ტიტროვანოე ვიდელიშვიგოე NH₃ რასხოდავოლს 35,2 მლ 0,1 N სოლინოი კისლოტი. ვიდელილი 3,4 გ (84%) პოლიმერა. ნაიდენო, %: C 73,89; H 7,58; Si 2,35; N 0,91; C₁₇₃H₂₁₂Si₃N₂O₂₆. ვაჩისლენო, %: C 74,01; H 7,49; Si 2,94; N_{0,89}.

პოლიმერისაციონალი პოლიკონდენსაცი ტრის(ტრიკლოდეცილმეთილ)ციკლოტრისილაზანა ს α,ω-დიგიდროქსიოლიგოდიმეთილსილოქსანო (n=12). ბ კოლბუ პომეშალი 1,94 გ (0,003 *მოლა*) ტრის(ტრიკლოდეცილმეთილ)ციკლოტრისილაზანა ი 2,9 გ (0,003 *მოლა*) დიოლა. სმეშ ნაგრავალი პრი 150—160° ვ ტეჩენე 1,5 ჟ. ნა ტიტროვანოე ვიდელიშვიგოე NH₃ რასხოდავოლს 35,2 მლ 0,1 N სოლინოი კისლოტი. ვიდელილი 1,95 გ (85%) პოლიმერა. ნაიდენო, %: C 46,50; H 8,55; Si 28,62; N 2,04. C₅₇H₁₂₂Si₁₅ N₂O₁₃. ვაჩისლენო, %: C 46,73; H 8,41; Si 28,71; N 1,91.

პოლიმერისაციონალი პოლიკონდენსაცი ტრის(ტრიკლოდეცილმეთილ)ციკლოტრისილაზანა ს α,ω-დიგიდროქსიოლიგოდიმეთილსილოქსანო (n=35). ბ კოლბუ პომეშალი 2 გ (0,003 *მოლა*) ტრის(ტრიკლოდეცილმეთილ)ციკლოტრისილაზანა ი 7,89 გ (0,003 *მოლა*) დიოლა. სმეშ ნაგრავალი პრი 170—180° ვ ტეჩენე 2,5 ჟ. ნა ტიტროვანოე ვიდელიშვიგოე NH₃ რასხოდავოლს 29,6 მლ 0,1 N სოლინოი კისლოტი. ვიდელილი 5,8 გ (85%) პოლიმერა. ნაიდენო, %: C 38,89; H 8,56; Si 33,56; N 0,91. C₁₀₃H₂₆₀Si₃₅N₂O₃₆. ვაჩისლენო, %: C 39,04; H 8,23; Si 33,63; N 0,88.

პოლიმერისაციონალი პოლიკონდენსაცი ტრის(ტრიკლოდეცილმეთილ)ციკლოტრისილაზანა ს α,ω-დიგიდროქსიოლიგოდიმეთილსილოქსანო (n=72). ბ კოლბუ პომეშალი 0,6 გ (0,001 *მოლა*) ტრის(ტრიკლოდეცილმეთილ)ციკლოტრისილაზანა ი 5,6 გ (0,001 *მოლა*) დიოლა. სმეშ ნაგრავალი პრი 210—220°C ვ ტეჩენე 4 ჟ. ნა ტიტროვანოე ვიდელიშვიგოე NH₃ რასხოდავოლს 9,4 მლ 0,1 N სოლინოი კისლოტი. ვიდელილი 3,58 გ (90%) პოლიმერა. ნაიდენო, %: C 36,89; H 8,12; Si 34,58; N 0,49. C₁₇₇H₄₈₂Si₇₅N₂O₇₃. ვაჩისლენო, %: C 35,95; H 8,23; Si 35,56; N 0,47.

Тбилисский государственный университет
им. И. Джавахишвили

Поступило 09.07.87

ა. კაციტაძე, ლ. ნაპაიშვილი, ზ. კახაკოვა, ნ. ლავიშვილი,
ლ. ხანაშვილი

ტრის(ტრიციკლოდეცილმეთილ) ციკლოტრისილაზანის პოლიმერისაციული პოლიკონდენსაცი პოლიკონდენსაცი და სილიციუმორგანულ დიოქსიდთან

რეზიუმე

ვანორციკლეტულია ტრის(ტრიციკლოდეცილმეთილ)ციკლოტრისილაზანის პოლიმერისაციული პოლიკონდენსაცი 4,4'-დიოქსიდიფენილმეთანთან, ოლიგოკარბონატიდიოლთან (n=8) და ოლიგოდიმეთილსილოქსანურ დიოქსიდთან, ეპოქსიდულია და შესწავლილია ორგანოსილაზასილოქსიარისლენური და ორგანოსილაზაოქსანური პოლიმერები ტრიციკლოდეცილის რადიკალებით სილიციუმის ატომთან.



THE POLYMERIZING-POLYCONDENSATION OF TRIS
(TRICYCLODECENILMETHYL)-CYCLOTRISILAZANES WITH AROMATIC
AND SILICONORGANIC DIOLS

Summary

The polymerizing-polycondensation of tris (tricyclodecenilmethyl) cyclo-trisilazanes was carried out with 4,4 - dioxydiphenylmethans, olygocarbo-nyldiols (n-8) and olygodimethylsiloxanediols. The organosilazasiloxarylen and organosilazaoxan polymers with tricyclodecenil radicals of silicon atoms were synthesised and studied.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Khananashvili, L. M. Plaste und kautschuk, 1985.—Cd 33, neft. 6, S. 201—209
2. Андриянов К. А., Лекишвили Н. Г., Ногандели А. И., Котрелев Т. В., Ткешелашвили Р. Ш. Высокомлек. соед. Б—1974. т. 16, № 4, с. 497—501.
3. Андриянов К. А., Ногандели А. И., Павлова С. П., Журавлева И. В., Лекишвили Н. Г., Толгинский Ю. И., Котрелев Т. В. Сосбщ. АН ГССР, 1975, т. 78, № 1, с. 97—100.
4. Ждачов А. А., Тебенева Н. А., Лекишвили Н. Г., Котрелев Г. В. Высокомлек. соед. Б—1983, т. 25, № 6, с. 431—433.



УДК 541.15:667.281.1

Г. Г. ЧИРАКАДЗЕ, Г. О. ВАРДОСანიДЗЕ, М. Г. САГИНАШВИЛИ,
Н. Д. ЧАЧУА, ТАМУХ АБУ-ХЕЛАЛ

РАДИОЛИЗ АЗОКРАСИТЕЛЕЙ. I. ВОДНЫЕ И АЦЕТОНОВЫЕ РАСТВОРЫ АЗОКРАСИТЕЛЕЙ

Исследование радиационно-химических и фотохимических превращений синтетических красителей представляет значительный практический и теоретический интерес [1—4]. Как известно, светостойкость красителей является одной из важнейших химических и технических характеристик выпускаемых промышленностью более 3500 синтетических красителей и пигментов. Использование радиационных методов позволяет установить причины, вызывающие обесцвечивание красителей, так как дает возможность изучить природу и характер накопления стабильных и короткоживущих продуктов радиолиза, кинетику их образования и гибели и, следовательно, механизм реакций обесцвечивания. Это дает, в свою очередь, возможность наметить пути повышения стойкости красителей введением в их молекулы различных функциональных групп (или, используя их в смесях со специальными добавками), существенно влияющих на природу и, главным образом, на характер превращений короткоживущих промежуточных продуктов.

19167

В то же время изучение радиационной деструкции синтетических красителей является полезным и необходимым при решении экологических проблем, так как вопросы очистки сточных вод предприятий, производящих и использующих красители, являются чрезвычайно актуальными [5].

Принимая во внимание, как правило, обязательное присутствие ароматических ядер в молекулах красителей, а также относительно простое спектрофотометрическое изучение превращений красителей по сравнению с бесцветными органическими соединениями, можно утверждать, что они являются весьма удобными объектами при изучении радиационных превращений важнейших классов органических соединений — ароматических углеводородов, гетероциклических соединений и др. В этой связи, становится ясным все расширяющееся использование красителей в модельных системах при изучении радиационно-химических превращений био- и неорганических полимеров.

Исходя из сказанного, становится понятным интерес исследователей к проблеме изучения радиационно-химических превращений синтетических красителей.

К первой, обобщающей характера работе [6], посвященной вопросам радиационной химии различных классов синтетических красителей, в настоящее время добавляются исследования новых классов и изомерных форм красителей в различных растворителях, в твердом состоянии, нанесенных на различные, главным образом, природные, химические, а также синтетические волокна [7]. Из азосоединений изучены в основном азобензол и его простейшие аналоги.

Настоящее исследование, которое является продолжением работ [8, 9], посвящено установлению общих закономерностей радиолиза азокрасителей, содержащих диметилдифеноксилильные и дигтероциклоалкильные фрагменты.

საქ. სსრ კ. მეცნიერებათა
177
სახ. საბ. რესპუბ.
ბიბლიოთეკა

Облучение красителей проводили в условиях стационарного (SR) и импульсного (IR) радиолита на установках Co^{60} (ИНХЭЛ АН ГССР) и ускорителе электронов УЭ-12 (ИЭЛ АН СССР), который работает в режиме одиночных импульсов со спектрофотометрической регистрацией сигналов оптического поглощения (ОП) короткоживущих (КЖ) частиц. Длительность импульса электронов с энергией 4,5 МэВ составляла 2 мкс. Контроль дозы за одиночный импульс осуществляли с помощью устройства измерения заряда на основе магнитоиндукционного преобразователя. Относительное значение в каждом импульсе регистрировали цифровым вольтметром В4-17. Абсолютное значение поглощенной дозы оценивали с помощью ферросульфатной и родамидной дозиметрии [10], которые в эксперименте соответствовали 10—30 Гр.

Источником анализирующего света служила ксеноновая лампа ДКСШ-1000. Между лампой с ячейкой помещали интерференционные фильтры, пропускающие свет определенной длины волны. Использовали монохроматор 3-МР-3 и фотоумножители ФЭУ-97 и ФЭУ-39. Преобразованный в электрический, сигнал оптического поглощения в виде функциональной зависимости его величины от времени после конца импульса электронов регистрировали осциллографом типа С8-2 или С8-12 и оцифровывали на приборе «ЗАЕ», снабженном устройством считывания графической информации и обработки с помощью ЭВМ «Искра 226». Мощность дозы гамма-лучей, определенная ферросульфатным методом, соответствовала 4,2 Гр/с.

Образцы облучали при комнатной температуре в условиях стационарного облучения в ампулах из молибденового стекла, снабженных вводом и выводом для насыщающего газа, в условиях импульсного облучения использовали кварцевые ячейки с оптическими окнами из специального кварца КУ-1. Кроме того, применяли проточную систему, обеспечивающую смену раствора в ячейке и насыщение инертными газами или кислородом (рис. 1).

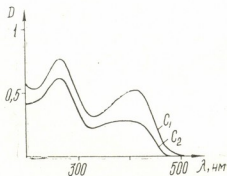


Рис. 1. Спектры ОП водного раствора Кр-1 $[C_1]$ — $0,8 \cdot 10^{-4} \text{М}$; $[C_2]$ $2,4 \cdot 10^{-4} \text{М}$

Изучали $0,70 \cdot 10^{-5}$ — $2,5 \cdot 10^{-4} \text{М}$ растворы красителей в бидистилляте и специально очищенном ацетоне (II). Газы, используемые для насыщения (кислород, гелий), очищали по методу [12].

Данные, представленные в работе, в основном относятся к условиям эксперимента, но могут быть распространены и на другие красители.

Используемые в работе новые дигетероциклоалкил- и кремний-содержащие азокрасители синтезированы по методам [13, 14].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Краситель диметил-бис(4'-метил-2'-гидрокси-1'-бензолазо-4-фенокси)силан (Кр-1), ($2,5-0,8 \cdot 10^{-4}$ М) характеризуется максимумами оптического поглощения при 413 и 280 нм. Соответственно $\epsilon = 3,80 \cdot 10^3$ л/моль·см и $\epsilon = 5,85 \cdot 10^3$ л/моль·см (рис. 2).

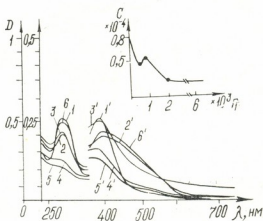


Рис. 2. Спектры ОП γ -облученного (SR) водного раствора Кр-1 (А) и изменение концентрации от дозы (Б) 1—0,5, 2—0,8, 3—2,0, 4—4,0, 5—6, 6—12 $Гр \cdot 10^3$, 7—контр.

При облучении малыми дозами (480 $Гр$) спектр ОП изменяется, и максимум при 413 нм гипсохромно сдвигается (355 нм, $\epsilon = 3,14 \cdot 10^3$ л/моль·см), что, вероятно, связано с переходом анти-формы Кр-1 в син-форму [15] (рис. 3а). Примечательно, что в интервале малых доз. наряду с обесцвечиванием раствора, имеет место его регенерация. Так, при дозе $0,5 \cdot 10^3$ $Гр$ превращается до 45% (рис. 3б), при дозе $0,8 \cdot 10^3$ $Гр$ регенерация до 8% ($0,5 \cdot 10^{-4}$ М). В интервале доз $22,0 - 6,0 \cdot 10^3$ $Гр$ концентрация красителя (1/4 в расчете от исходной) остается постоянной, что указывает на установление равновесия между расходуемым и регенерируемым красителем.

Краситель диметил-бис(8'-амино-1'-гидрокси-3'6'-дисульфо-2'-нафтилазо-2-фенокси)силан (Кр-2, $9,4 \cdot 10^{-5}$ М), в котором имеется сопряжение гидроксигруппы с азогруппой, в водном растворе находится преимущественно в гидразонной форме и характеризуется поглощением с максимумом при 338 нм ($\epsilon = 3,0 \cdot 10^3$ л/моль·см) и при 526 нм ($\epsilon = 2 \cdot 10^3$ л/моль·см) (рис. 4). В условиях SR регенерация красителя не имеет места.

Краситель 4-(1'3'-диокса-2'-циклопентил)бензол-1-1''-нафталин (Кр-3) в ацетоне ($7,5 \cdot 10^{-5} \text{M}$) характеризуется максимумом ОП при 463 нм ($\epsilon = 1,2 \cdot 10^4 \text{ л/моль} \cdot \text{см}$). При облучении Кр-3 быстро и необратимо обесвечивается (рис. 4). $G(\text{Кр-3}) = (0,020 \pm 0,005) \text{ молек/100 эВ}$.

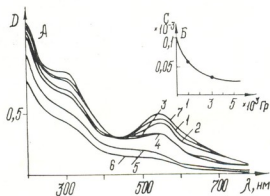


Рис. 3. Спектры ОП γ -облученного (SR) водного раствора Кр-2 (А) и изменение концентрации от дозы (Б)
1—0,40, 2—3,3, 3—7,7, 4—9,6, 5—30,8, 6—61,3
Гр·10², 7—контр.

В условиях ИР для красителей 1—3 получены осциллограммы (рис. 5). При разных длинах волн (λ) их характер отличен, что указывает на сложность протекающих процессов, различную природу и

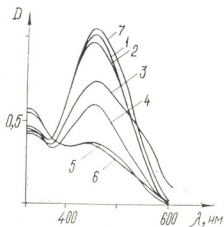


Рис. 4. Спектры ОП γ -облученного (SR) водного раствора Кр-3 (А) и изменение концентрации (Б)
1—0,4, 2—1,0, 3—2,8, 4—4,01, 5—7,02,
6—10,0 Гр·10³, 7—контр.

кинегику превращений КЖ частиц, которые после окончания импульса могут медленно (5 а, д) и быстро (5 е, ж) гибнуть, а также медленно накапливаться (5 б, г). Спектры ОП КЖ частиц Кр-1/9/2 и 3 (рис. 6, 7) в средах гелия и воздуха сходны, содержат расположенные

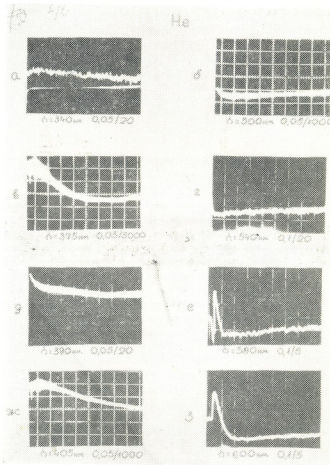


Рис. 5. Осциллограммы поглощения КЖ-частиц Кр-2

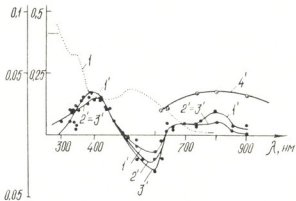


Рис. 6. Спектр ОП КЖ-частиц водного раствора Кр-2 ($9,4 \cdot 10^{-8} \text{M}$) в среде He. 1—контрольный образец, после окончания импульса электронов: 1'—через 10 мкс, 2'—через 50 мкс, 3'—через 150 мкс, 4'—через 2 мкс

в близких интервалах волны по три основных максимума, что говорит об идентичности природы образующихся КЖ частиц. Широкий максимум, расположенный выше 650—700 нм, принадлежит гидратированному (или сольватированному) электрону; максимумы поглощения в коротковолновой части спектра, как правило, могут быть отнесены к собственному поглощению красителей. Наибольший интерес представляют КЖ частицы, поглощающие при 440 нм, 470 нм и 580 нм (соответственно для Кр-1, 2 и 3), которые образуются за счет разрушения

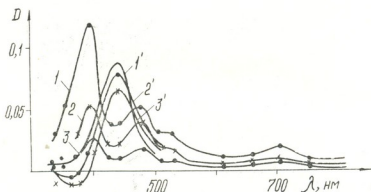
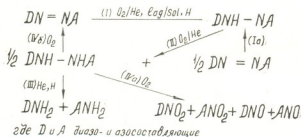


Рис. 7. Спектры ОП КЖ-частиц ацетонового раствора Кр-3 ($7.5 \cdot 10^{-5} M$) в средах воздуха (1—3) и He (1'—3'). После окончания импульса электронов через: 1, 1'—10 мкс, 2, 2'—100 мкс, 3, 3'—500 мкс

азогруппы и являются гидразильными радикалами. Анализ спектров позволяет заключить, что убыль поглощения при 650—700 нм и образование поглощения при 440 нм (в случае Кр-1) взаимосвязаны в первые 10 мкс после окончания импульса электронов и, следовательно, за это время протекает взаимодействие азокрасителя с e^-_{aq} .

Можно предположить, что при радиационном обесцвечивании азокрасителя в основном протекают следующие реакции.



По реакции (1) в среде O_2 и He образуется гидразильный радикал, который превращается по реакции диспропорционирования (II) в нестойкое гидразосоединение и исходный краситель, который в свою очередь, по реакции (Ia) образует дополнительное количество гидразильного радикала.

Гидразосоединение в среде He превращается в соответствующие амины (III), а в среде O_2 по возможным двум направлениям образует соответствующие нитро- и нитрозосоединения (IVa) и исходный краситель (IVб).

Предполагаемый механизм подтверждает полученные данные о полной и необратимой деструкции хромофорной группы азокрасителя в среде He и частичной его стабильности в среде O₂, в которой имеет место регенерация красителя по реакции (IVa).

Грузинский политехнический институт
им. В. И. Ленина

Поступило 03.02.87

ბ. შირაკაძე, ბ. ვარდოსანიძე, მ. საბინაშვილი, ნ. ჩაჩუა,
ტამუხ აბუ-ხელალი

აზოსაღებების რადიოლიზი. I. აზოსაღებების წყალ- და აცეტონიანი
ხსნარები

რეზიუმე

შესწავლილია დიმეთილ-ბის (4'-მეთილ-2'-ჰიდროქსი-1-ბენზოლაზო-4-ფენოქსი)სილანის, დიმეთილ-ბის (8'-ამინო-1'-ჰიდროქსი-3', 6'-დისულფო 2'-ნაფტილაზო-4-ფენოქსი)სილანისა და 4-(1', 3'-დიოქსა-2'-ციკლოპენტილ)ბენზოლა-1, 1''-ნაფტალინის (0,7 · 10⁵—2,5 · 10⁻⁴ მ) წყალ- და აცეტონიანი ხსნარების რადიაციული გარდაქმნები სტაციონარული და იმპულსური რადიოლიზის პირობებში (დანადგარი Co⁶⁰, ელექტრონების ამაჩქარებელი — Y-12, დოზის სიმძლავრე 0,5—4,2 გ/წ). დადგენილია საღებრების გაუფერულების საერთო კანონზომიერება, სტაბილური პროდუქტების (ამინები, ჰიდრაზო- და ნიტრონაერთები) ბუნება და ხანმოკლე სიციცხლისმქონე ნაწილაკების დაღუპვის კინეტიკა. განხილულია აგრეთვე გაუფერულების მექანიზმი, რომელიც იწვევს ჰიდრაზოლის რადიკალის წარმოქმნასა და საღებრის ნაწილობრივ რეგენერაციას.

G. G. CHIRAKADZE, G. O. VARDOSANIDZE, M. G. SAGINASHVILI,
N. D. CHACHUA, TAMUCH ABU-HELAL

RADIOLYSIS OF AZODYES. I. WATER AND ACETONE SOLUTIONS OF AZODYES

Summary

The radiation transformations of water and acetone solutions of dyes: dimethyl-bis (4'-methyl-2'-hydroxy-1-benzeneazo-4-phenoxy) silane, dimethyl-bis (8'-amino-1'-hydroxy-3',6'-disulfo 2'-naphthylazo-4-phenoxy) silane, 4-(1',3'-dioxo-2'-cyclophentyl) benzene-1-1''-naphthalene have been studied in stationary and pulseradiolysis conditions (Co⁶⁰ and electrone accelerator Y-12, dose rate 0,5—4,2 Gy/s).

The general regularities of the fading processes of azodyes, the nature of stable products (amines, hydrazines, nitrocompounds etc), the nature and kinetics of a transformation of shortlived fragments have been established.

The mechanism of fading includes the formation of hydrazyl radicals, which partially regenerates a molecule of dye in oxygen area.

1. Suzuki N., Nagai T., Hotta H., Washino M., Bull. Chem. Soc. Jap., 1975, v. 48, p. 2158—2163.
2. Packer J., Wilson R. L., Chem. Soc. Perkin Trans., II, 1984, p. 2158—2163.
3. Николаева О. Ю., Хабаров В. Н., Козлов Н. Н., Караев А. Л. Химия высоких энергий, 1986, т. 20, с. 294—297.
4. Семенова Г. В., Карташова Л. И., Рыльков В. В., Пикаев А. К. Химия высоких энергий, 1986, т. 20, с. 483—487.
5. Краснобородько И. Г. Деструктивная очистка сточных вод от красителей, Л.: Химия, 1988, с. 3—33.
6. Grossweiner L., Radiat. Res. Rev., 1970, v. 2, p. 345—379.
7. Albini A., Fasani E., Pietra S., J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1982, p. 1393—1395; Flamigni L., Monti S. J. Phys. Chem., 1985, v. 89, p. 3702—3707.
8. Chirakadze G., Mkhaidze N., Vardosanidze G., Longurashvili N., Colorchem 88, CSSR, VUOS, 1988, p. 162—164.
9. Вardosanidze Г. О., Чачуа Н. Д., Чиркадзе Г. Г. Изв. АН ГССР, сер. хим., 1988, т. 14, с. 65—67.
10. Пикаев А. К. Дозиметрия в радиационной химии. М.: Наука, 2975, с. 135—147.
11. Аналитическая химия синтетических красителей (ред. К. Венкатараман). Л.: Химия, 1979, т. 2, с. 39—46.
12. Раповорт Ф. М., Ильинская А. А., Лабораторные методы получения чистых газов, Госхимиздат, 1963, с. 124—150.
13. Вardosanidze Г. О., Тамух Абу-Хелал, Чачуа Н. Д., Алхазва П. Н., Каркусашвили Т. Г., Чиркадзе Г. Г. Изв. АН ГССР, сер. хим. Сб.: химия и хим. техн., 1988, 125.
14. Чиркадзе Г. Г., Сагинашвили М. Г., Гаголишвили М. Ш., Лонгурашвили Н. Т., Мхейдзе Н. П., Дзадзамидзе П. Д. Изв. АН ГССР, сер. хим. Сб.: Химия и хим. техн., 1988, 130.

УДК 547.677+538.615

И. И. ТАБАШИДЗЕ, Ш. Ш. БАРАБАДЗЕ, В. Г. ЦИЦИШВИЛИ,
 Т. Г. ЧИХЛАДЗЕ

**СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ 2-s-, 3-s-АЛКЕНИЛ- И 2-s-,
 3-s-АЛКИЛПРОИЗВОДНЫХ ФЕНАНТРЕНА**

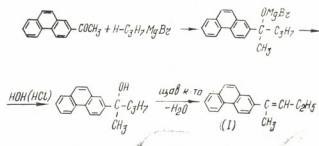
В настоящей статье рассматривается синтез новых гомологов 2-s-, 3-s-алкенил- и 2-s-, 3-s-алкилпроизводных фенантрена, которые имеют значение как модельные соединения для изучения вещественного состава нефтей. Сведения об изопронизродных фенантрена с замещением в положениях 2 и 3 в литературе весьма ограничены и поэтому результаты, полученные в этом направлении, представляют интерес.

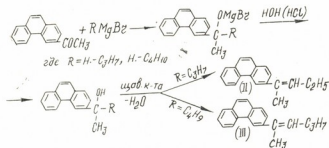
Исходными продуктами синтеза служили 2- и 3-ацетилфенантрены, которые были получены по реакции Фриделя-Крафтса [1] ацилированием фенантрена ацетилхлоридом в среде нитробензола в присутствии безводного хлористого алюминия.

2-s-алк-2-енил- и 3-s-алк-2-енилфенантрены получали по методу Руле [2] путем воздействия соответствующих кетонов на алкилмагнибромидов (где алкил-н.-C₃H₇,н.-C₄H₉). При дегидратации получаемого в процессе синтеза карбинола нами, с целью повышения выходов целевых продуктов, было внесено изменение — дегидратация проводилась с помощью щавелевой кислоты.

Синтез изоалкенилпроизводных фенантрена осуществлялся по следующей общей схеме:

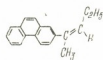
а) когда ацетил в положении два —



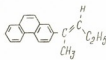


По данной схеме были синтезированы: 2-*s*-пент-2-енил- (I), 3-*s*-пент-2-енил- (II) и 3-*s*-гекс-2-енил- (III) фенантрены с выходами 85, 92 и 95% соответственно. Вещество I представляет собой маслообразную массу с примесью кристаллов, а вещества II и III — однородную маслообразную массу и все хорошо растворяются в обычных органических растворителях.

Газожидкостный хроматографический анализ вещества I дал на хроматограмме два пика. ПМР-спектр также подтвердил наличие двух веществ. Изучение ПМР-спектра показало, что 2-*s*-пент-2-енилфенантрен (I) по данной схеме синтеза получается в виде двух изомеров (диастереомеров):



(Z) — конфигурация



(E) — конфигурация

Наличие изомерных форм подтверждается химическими сдвигами протонов пентена в спектре: триплеты при 0,87 Mg (Z) и 0,98 Mg (E) — (КССВ=6,5 Гц) — CH_3 -группа этила; триплет (КССВ=5 Гц) — кватерты (КССВ=1,5 Гц) при 5,44 Mg (Z) и 5,83 Mg (E) — протон при двойной связи.

Отнесение резонансных сигналов протонов метиленовой группы этила — кватерты (КССВ=6,5 Гц) дублетов (КССВ=1,5 Гц) для обеих изомерных форм затрудняется перекрыванием линий; можно лишь указать, что центры этих мультиплетов соответствуют приблизительно 2,1 Mg.

Резонансная линия CH_3 -группы при двойной связи не различается для (Z) и (E) изомерных форм и находится при 2,02 Mg. Этот факт не противоречит приведенным структурам, т. к. основной вклад в дезэкранирование вносят кольцевые токи ароматической системы, а расположение метильной группы при двойной связи относительно фенантренового ядра одинаково для обеих изомерных форм.

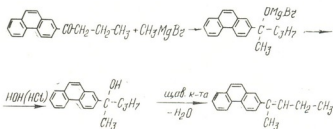
Ароматические протоны в положениях 1, 3, 6, 7, 8, 9 и 10 резонируют в виде мультиплета в области 7,2+7,7 Mg.

Протон в положении 4 дает резонансную линию в виде дублета (КССВ=8 Гц) в силу спин-спинового взаимодействия с протоном в положении 3, положение резонансной линии 8,32 Mg.

Протон в положении 5 дает резонансную линию при 8,55 Mg δ в виде дублета (КССВ=8 Гц) дублетов (КССВ=2,5 Гц).

Количественное соотношение между двумя изомерными формами, оцененное по интегральным интенсивностям хорошо разделенных сигналов протона при двойной связи, составляет 1(Z):2(E).

Необходимо отметить, что 2-s-пент-2-енилфенантрена получается в двух изомерных формах и в случае его синтеза другим путем — действием 2-бутирилфенантрена на метилмагнийбром по схеме:



Наличие изомерных форм у синтезированных 5-s-пент-2-енил- (II) и 3-s-гекс-2-енилфенантронов (III) не было установлено. Это явление, по нашему мнению, вызвано тем, что в данном случае д-связь радикала не допускает свободного вращения по оси σ -связи между двумя углеродными атомами за счет различного влияния π -электронной системы ароматического ядра, так как у фенантронового ядра в положении 2 электронная плотность выше, чем в положении 3.

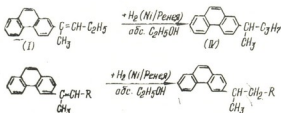
Структура синтезированных соединений (I—III) доказана данными анализа, ИК- и УФ-спектрами поглощения.

Физические константы и данные анализа полученных веществ представлены в таблице.

В ИК-спектрах поглощения (I—III) наблюдаются полосы, соответствующие колебаниям следующих групп: ν C=C кольца (1610, 1620 см^{-1}), δ CH (3030, 3065 см^{-1}); ν CH₂ (2880 и 2940 см^{-1}) и δ CH₂ (1465 см^{-1}); ν CH₃ (2940 и 2975 см^{-1}); δ CH₃ (1380 и 1440 см^{-1}); ν C=C заместителя (1680 см^{-1}); δ CH (970 см^{-1}). В области 700–900 см^{-1} полосы поглощения, вызванные внеплоскостными колебаниями CH фенантронового ядра, идентичны для обоих замещений (720, 755, 790, 818, 843, 867, 897 см^{-1}).

УФ-спектры поглощения веществ (I—III) характерны для моноалкилзамещенных фенантронов в положении как 2, так и 3. Однако наличие в заместителе C=C-группы вызывает bathochromный сдвиг и сглаживание тонкой структуры полос поглощения в области 255 м μ .

С целью получения алкилпроизводных фенантрена 2-s-алк-2-енил- (I) и 3-s-алк-2-енилфенантроны (II, III) были прогидрированы над катализатором (никелем Ренея) при давлении 12 атм в абсолютном этиловом спирте по схеме:



где R=C₂H₅ (II), C₃H₇ (III)

R=C₂H₅ (V), C₃H₇ (VI)

Таблица 1

Физико-химические константы синтезированных соединений

№ соедине- ния	Производные фенилтрена	Выход, %	T кип. (р. мм)	Найдено, %		Формула	Вычислено, %		d_4^{20}	n_D^{20}	Мол. масса	
				C	H		C	H			найде- но	вычисле- но
I	2- <i>s</i> -мет-2-енилф*	85	186—189° (1)	92,50	7,50	$C_{12}H_{14}$	92,68	7,31	1,0810	1,6098	245	246
II	3- <i>s</i> -мет-2-енилф	92	187—192° (1)	92,7	7,35	$C_{12}H_{14}$	92,68	7,31	1,0537	1,666	246	246
III	3- <i>s</i> -гекс-2-енилф	95	184—185° (1)	92,00	7,70	$C_{20}H_{22}$	92,30	7,70	1,0468	1,6578	262	260
IV	2- <i>s</i> -пентаф	92	174—176° (1)	91,58	8,15	$C_{18}H_{20}$	91,93	8,06	1,02388	1,6220	250	248
V	3- <i>s</i> -пентаф	92	194—198° (1)	92,3	7,60	$C_{18}H_{20}$	91,93	8,06	1,0298	1,6315	249	248
VI	3- <i>s</i> -гексаф	95	213—215° (2)	91,40	8,60	$C_{20}H_{22}$	91,60	8,39	1,0192	1,625	261	262

*ф — фенилтрена



2-*s*-пентил- (IV), 3-*s*-пентил- (V) и 3-*s*-гексилфенантрены (VI) маслообразные вещества и их выходы соответственно равны 92, 92 и 95%.

Структура синтезированных 2-*s*- (IV) и 3-*s*-алкилфенантронов (V, VI) подтверждена данными анализа, ИК- и УФ-спектрами поглощения.

Физические константы и данные анализа полученных веществ представлены в таблице.

В ИК-спектрах поглощения 2-*s*-пентил- (IV), 3-*s*-пентил- (V) и 3-*s*-гексилфенантронов (VI) наблюдаются полосы, вызванные колебаниями следующих групп: $\nu C = C$ кольца (1610, 1620 cm^{-1}), δCH (3030; 3065 cm^{-1}); νCH_2 (2880 и 2940 cm^{-1}) и δCH_2 (1465 cm^{-1}); νCH_3 (2940, 2075 cm^{-1}) δCH_3 (1380, 1440 cm^{-1}). В области 700—900 cm^{-1} полосы поглощения, вызванные внеплоскостными колебаниями CH фенантренового ядра, идентичны для обоих замещений (720, 755, 790, 818, 843, 867, 897 cm^{-1}).

УФ-спектры поглощения 2-*s*-алкил- (IV) и 3-*s*-алкилфенантронов (V, VI) характерны для моноалкилзамещенных фенантрена в положении как 2, так и 3.

ИК-спектры были записаны на спектрофотометре UR-20, а УФ-спектры — на спектрометре «Specord UV VIS».

ПМР-спектр регистрировался для раствора в CCl_4 с концентрацией 40—50%, внутренний эталон ТМС (тетраметилсилан), температура 37°. Спектрометр «R-32» фирмы *Perkin—Eimer*, резонансная частота 90 МГц.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2-*s*-алк-2-енил- (I) и 3-*s*-алк-2-енилфенантроны (II)–(III). К эфирному раствору *n*-алкилмагнийброма (20,5 г *n*-алкилбромида (где алкил=*n*. пропил- и *n*-бутил соответственно), 3,6 г Mg и 150 мл абс. эфира/ прибавляли 15 г 2-ацетил- или 3-ацетилфенантрена, растворенного в смеси: 50 мл абс. эфира + 150 мл абс. бензола. Смесь нагревали до кипения эфира. Затем реакционную смесь разлагали разбавленной (1:1) соляной кислотой. Вещество экстрагировали эфиром, эфирный раствор промывали водой и обезвоживали сульфатом натрия. После удаления растворителей оставшееся желтое масло нагревали с щавелевой кислотой (3 г) для полной дегидратации промежуточного гидроксилпроизводного. После охлаждения вещество промывали водой, экстрагировали эфиром и обезвоживали сульфатом натрия. После удаления растворителя остаток хроматографировали на Al_2O_3 в растворе петролейного эфира. После удаления петролейного эфира оставшееся масло перегоняли под вакуумом.

2-*s*- (IV) и 3-*s*-алкилфенантроны (V, VI). Полученные выше алкилфенантроны (I—III) гидрировали в автоклаве над катализатором—никелем Ренея при давлении 12 атм. в абсолютном спирте в течение 6 ч. На 20 г вещества брали количество катализатора, полученное из 25 г сплава. После удаления катализатора и этилового спирта оставшееся масло перегоняли под вакуумом.

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

Республиканский центр спектроскопии ЯМР ГССР

Поступило 19.11.87

ფენანტრენის ზოგიერთი 2-ს-, 3-ს- ალკენილ- და 2-ს-,
3-ს-ალკილწარმოებულების სინთეზი

რ ე ზ ი უ მ ე

განხილულია ფენანტრენის ზოგიერთი ახალი ჰომოლოგების — 2-ს-, 3-ს-ალკენილ- და 2-ს-, 3-ს-ალკილწარმოებულების სინთეზი.

2-ს-ალკ-2-ენილ- და 3-ს-ალკ-2-ენილფენანტრენები მიღებულია რულეს მეთოდით — შესაბამისი აცეტილფენანტრენების მოქმედებით ალკილმაგნიუმბრომიდზე (სადაც ალკილი = $n-C_3H_7$, $n-C_4H_9$). 2-ს-პენტ-2-ენილ-ფენანტრენში გამოვლენილია დისტერეოზომერიის მოვლენა. სპექტრით დადგენილია მასში Z- და E კონფიგურაციის დისტერეოზომერების არსებობა.

2-ს- და 3-ს-ალკილფენანტრენების მიღების მიზნით ჩატარებულია 2-ს- და 3-ს-ალკენილფენანტრენების ჰიდრირება ნიკელ-რენის კატალიზატორზე აბსოლუტური ეთილის სპირტში 12 ატმ. წნევაზე.

ფენანტრენის ახალი წარმოებულება დახასიათებულია ელემენტური ანალიზით, დუდილის ტემპერატურით, მოლეკულური მასებით, ხოლო აგებულება დადგენილია ულტრაიისფერი და იწ-შთანქმის სპექტრებით. 2-ს-პენტ-2-ენილ-ფენანტრენისათვის ამ ანალიზების გარდა, გაკეთებულია პმრ-სპექტრი.

N. I. TABASH'DZE, Sh. Sh. BARABADZE, V. G. TSITSISHVILI, T. G. CHIKHLADZE

THE SYNTHESIS OF SOME 2-s-, 3-s-ALKENYL-AND 2-s-,
3-s-ALKYLDERIVATIVES OF PHENANTHRENE

Summary

The present paper deals with the synthesis of some new phenanthrene homologues, those of 2-s-, 3-s-alkenyl- and 2-s-, 3-s-alkylderivatives.

2-s-alk-2-enyl- and 3-s-alk-2-enylphenanthrenes were obtained by Rule method influencing the cetones of acetylphenanthrenes on alkylmagnesium bromide (where alkyl- $n-C_3H_7$, $n-C_4H_9$). PMR spectra revealed diastereoisomers of z- and E-configuration in 2-s-pent-2-enylphenanthrene.

The hydration of 2-s and 3-s-alkylphenanthrenes was carried out over Ni-Raney catalyst, in absolute ethyl alcohol, at 12 atm, with the purpose to obtain 2-s- and 3-s-alkylphenanthrenes.

The obtained compounds were characterized by elemental analysis, boiling point and molecular weight data. UV and IR spectra were used to verify their structure.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Mosettig E., Kamp J., J. Am. Chem. Soc., 1933 55, 3442
2. Rule N. G., Hickinbottom W. J., J. Chem. Soc., 1959, 2517

УДК 547.315.2:54—44

О. П. АТАМАНЕНКО, Н. П. СОКОЛОВА, А. А. СИЛАКОВА, Т. А. АНТОНОВА,
В. Г. МЕТРЕВЕЛИ, Г. О. ЧИВАДЗЕ, В. Э. ВАССЕРБЕРГ

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПИПЕРИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОТНО-ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Развитие химической и нефтехимической промышленности в настоящее время направлено на комплексное использование сырья, развитие безотходного производства. При производстве изопрена в качестве побочного продукта (12—15%) образуется пиперилен. К 1990 г. при плане по изопрену 710 000 тыс. тонн в год ожидается 83 тыс. тонн в год пиперилена. Поэтому квалифицированное использование его является важной народнохозяйственной задачей.

Пиперилен, являясь сопряженным диеном, вступает в различные реакции присоединения, диеновую конденсацию полимеризацию, олигомеризацию. Последняя реакция представляет большой интерес для лакокрасочных процессов в промышленности. Кроме того, пиперилен является удобным модельным соединением при исследовании различных химических реакций и каталитических превращений.

Целью настоящей работы являлось исследование превращений пиперилена в присутствии ряда окисных гетерогенных катализаторов.

Как известно [1—5], большое количество каталитических превращений непередельных соединений протекает в присутствии кислот или гетерогенных катализаторов, обладающих кислотными свойствами. Однако при полимеризации непередельных соединений в присутствии гетерогенных катализаторов влияние кислотности оказывается значительно меньше, чем при протекании реакции в растворе. В случае диеновых соединений этот вопрос требует дополнительного изучения.

В настоящей работе сделана попытка выяснения зависимости между поверхностной кислотностью катализатора и его каталитической активностью при олигомеризации пиперилена.

Были исследованы оксиды титана, бора, нанесенные на оксид алюминия, и оксиды циркония с различным содержанием последнего на носителе SiO_2 . Катализаторы были получены путем пропитки носителя растворами солей соответствующей концентрации.

Поверхностную активность определяли методом ступенчатой термодесорбции аммиака [6]. Измерения проводили весовым методом на установке с пружинными микровесами Мак-Бена. После предварительной вакуумной тренировки при $T=400^\circ$ исходный образец охлаждали и при комнатной температуре адсорбировали аммиак при $P=1$ атм. измеряли привес образца, соответствующий общему числу кислотных центров катализатора. После этого температуру повышали до 100° и проводили десорбцию в течение 1,5—2 ч до постоянного веса. При этом удалялись молекулы аммиака с центров, обладающих наименьшей кислотностью. Затем десорбцию аммиака аналогичным путем проводили при $200, 300$ и 450° . При этом освобождались кислотные центры соответственно средней, большой и особо большой силы (табл. 1).

Опыты по олигомеризации пиперилена в присутствии образцов с измеренной поверхностной кислотностью проводились в запаянных ампулах, помещенных в качающийся автоклав, в интервале температур 140—200°. Катализат анализировался на хроматографе ЛХМ 8МД с катарометром. В качестве жидкой фазы использовали СКТФ-50, газ-носитель—He, скорость газа-носителя—35—40 мл/мин. В качестве внутреннего стандарта использовали додекан.

Таблица 1

Зависимость поверхностной кислотности и распределения кислотных центров по силе от различного состава бинарных окисных катализаторов

Катализатор	Температура, °С. Поверхностная кислотность, ммоль NH ₃ /г				
	25°	100°	200°	300°	450°
2% TiO ₂ /Al ₂ O ₃	0,75	0,58	0,40	0,32	0,20
5% TiO ₂ /Al ₂ O ₃	0,54	0,38	0,28	0,38	0,22
10% TiO ₂ /Al ₂ O ₃	0,69	0,47	0,37	0,25	0,20
5% B ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	0,85	0,62	0,42	0,42	0,41
10% B ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	0,88	0,72	0,48	0,47	0,47
2% ZrO ₂ /SiO ₂	1,35	1,17	1,47	1,26	0,41

В продуктах реакции в тех или иных соотношениях находился непрореагировавший пиперилен, димеры пиперилена и его олигомеры. Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Зависимость выхода продуктов реакции олигомеризации пиперилена на различных каталитических системах

Температура процесса 140°, время 3 ч, 20% масс. катализатора по отношению к пиперилену

Катализатор	Димеры пиперилена, % масс.	Олигомеры пипер., % масс.	Селективность, %	
			по димерам	по олигомер.
2% TiO ₂ /Al ₂ O ₃	5,6	63,4	8,5	91,5
5% TiO ₂ /Al ₂ O ₃	1,6	67,5	2,1	97,9
10% TiO ₂ /Al ₂ O ₃	2,5	67,7	8,2	91,8
5% B ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	29,0	1,1	96,5	3,5
10% B ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	5,2	35,8	12,5	87,5
2% ZrO ₂ /SiO ₂	35,9	4,9	87,5	12,5
5% ZrO ₂ /SiO ₂	27,9	12,0	70,4	29,6
10% ZrO ₂ /SiO ₂	18,3	52,0	26,1	73,9
15% ZrO ₂ /SiO ₂	6,9	46,0	32,1	67,9
20% ZrO ₂ /SiO ₂	22,4	51,1	31,0	69,0
30% ZrO ₂ /SiO ₂	15,0	65,6	18,4	81,7

Как видно из полученных данных, наибольшая селективность по олигомерам в реакции олигомеризации пиперилена была достигнута на титановых катализаторах, кислотность которых наименьшая. Несмотря на большую кислотность циркониевых катализаторов, их активность в реакции олигомеризации пиперилена меньше.

Таким образом, наблюдается отсутствие симбатности между каталитической активностью исследованных образцов в реакции олигомеризации пиперилена и их как общей поверхностной кислотностью, так и распределением на них поверхностных кислотных центров по силе.

С целью более полного исследования этого вопроса нами были проведены опыты по олигомеризации пиперилена в присутствии различных образцов циркониевых катализаторов, нанесенных на SiO_2 , кислотность которых согласно данным литературы, должна превышать кислотность борных и титановых катализаторов [5]. Как видно из табл. 1, ZrO_2 , нанесенный на силикагель даже в количестве 2%, обла-

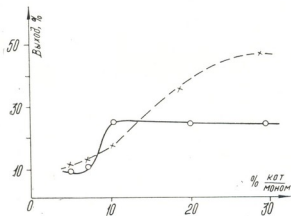


Рис. 1. Влияние соотношения катализатор:мономер на выход продуктов олигомеризации пиперилена. Катализатор—10% $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$. Условия процесса—140 . 3 ч. (о—димеры, х—олигомеры)

дает значительной кислотностью. Предварительными опытами было определено оптимальное соотношение пиперилена к катализатору на примере 10% $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ (рис. 1); которое оказалось равным 5:1. Во всех дальнейших опытах использовалось это соотношение.

Таблица 3

Зависимость выхода олигомеров пиперилена от процентного содержания активной фазы на носителе и от температуры процесса

Катализатор	Темп., °C	Димеры, % масс.	Олигомеры, % масс.	Селективность, %	
				по димерам	по олигом.
2% $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$	140	35,9	4,9	87,5	12,5
	200	23,6	59,1	28,3	71,7
	300	7,5	65,5	10,1	89,9
5% $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$	140	27,9	12,0	70,4	29,6
	200	18,4	65,9	21,7	78,3
	300	19,7	66,0	23,1	76,9
10% $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$	140	18,3	52,0	26,1	73,9
	200	19,2	60,9	23,9	76,1
	300	30,7	48,1	39,3	60,8
15% $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$	140	6,9	46,1	32,1	67,9
	200	43,9	25,0	63,8	36,2
	300	27,1	30,0	47,4	52,6

В табл. 3 представлены результаты превращения пиперилена на катализаторах с различным содержанием $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ при трех различных температурах. Как видно из табл. 3, увеличение количества ZrO_2 по разному сказывается в опытах при различных температурах.



При более низкой из исследованных температур (140°) с увеличением содержания ZrO_2 на SiO_2 катализатор становится более активным в отношении реакции олигомеризации и менее активным в отношении димеризации. При $T=200^\circ$ такая закономерность наблюдается только для низкопроцентного катализатора (ZrO_2 от 2% до 10%). При увеличении содержания ZrO_2 до 15% в опытах при 200° характер процесса меняется: с увеличением температуры содержание димеров в продуктах реакции почти вдвое превышает концентрацию олигомеров. Максимальное содержание димеров на 15%-ном катализаторе получено в опыте при 200° .

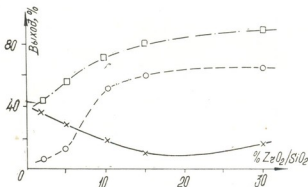


Рис. 2. Зависимость выхода продуктов олигомеризации пиперилена от содержания активной фазы на носителе. Катализатор — ZrO_2/SiO_2 . Условия процесса — 140° , 3 ч. (x — выход димеров, o — выход олигомеров, □ — суммарный выход продуктов)

Таким образом, для направления реакции в сторону олигомеризации пиперилена необходимо применять катализатор или с большой концентрацией ZrO_2 на силикагеле (10—30%) при низкой температуре (140°), или катализатор с меньшим содержанием ZrO_2 (2—5%) при $T=200^\circ$ и выше. Это говорит об отсутствии прямой зависимости между поверхностной кислотностью катализатора и его каталитической активностью в реакции олигомеризации пиперилена.

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

Поступило 25.05.87

ო. აბაშაძე, ნ. სოკოლოვა, ა. სილაგოვა, ტ. ანტონოვა,
ბ. მატრეველი, ზ. ჩივაპე, ვ. ვასილაძე
კიბარძეის კატალიზური გარემოს შესწავლა მთავრობის
კატალიზური კატალიზატორების თანამდებობის

რეზიუმე

შესწავლილია პიპერილენის ოლიგომერიზაციის რეაქციის დროს კატალიზატორის ზედაპირული მქვეანობის დამოკიდებულება კატალიზურ აქტივობაზე.

ნაჩვენებია, რომ გამოცდილი კატალიზატორებიდან მაღალი აქტივობით ხასიათდება დაბალი მქვეანობის მქონე TiO_2/Al_2O_3 კატალიზატორი, რომლის მონაწილეობითაც მაღალი სელექტურობით მიმდინარეობს პიპერილენის ოლიგომერიზაციის რეაქცია.

THE STUDY OF CATALYTIC TRANSFORMATION OF PIPERILENE OVER ACIDIC HETEROGENEOUS CATALYSTS

Summary

The dependence of surface acidity of a catalyst on its catalytic activity during oligomerization reaction of piperilene was the theme of our work.

It has been shown that among the tested catalysts the low-acidic TiO_2/Al_2O_3 catalyst is the most active, its presence is conducive to a high selectivity of oligomerization reaction of piperilene.

ლიტერატურა — REFERENCES

1. Дзисько В. А., Борисов М. С. Кинетика и катализ, 1960, 1, 144.
2. Борисова М. С., Дзисько В. А. Кинетика и катализ, 1962, 3, 434.
3. Навелихина М. Д., Ярославцев Э. И. Кинетика и катализ, 1971, 12, 138.
4. Кацоренко М. С., Каракчев Л. Г., Дзисько В. А. Кинетика и катализ, 1938, 9, 1958.
5. Hon M., Kaitorn K., Tanabe K. J. Catal., 1974, 35, 225.
6. Webb A. N. Ind. Eng. Chem., 1957, 49, 261.



ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.544

Т. Г. АНДРОНИКАШВИЛИ, И. ГРАДИЛ, Ф. ШВЕЦ, Н. Д. КАКРИАШВИЛИ,
И. М. ГОГИТИДZE

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ДИФФУЗИИ В ПОЛИМЕРНЫХ СОРБЕНТАХ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

При проведении хроматографического анализа в идеальной ситуации компоненты смеси, которые элюируются из хроматографической колонки, должны регистрироваться предельно узкими и симметричными пиками через определенные промежутки времени. Этот интервал времени зависит только от характера взаимодействия между анализируемым веществом и адсорбентом. Известно, что при применении пористых полимерных сорбентов в качестве набивок хроматографических колонок, в некоторых случаях регистрируемые пики несколько растянуты и асимметричны. Форма хроматографических пиков зависит от различных факторов, одним из которых является медленная диффузия молекул в поры сорбента. Известное уравнение Ван-Деметера в определенных условиях дает возможность расчета коэффициентов медленной (кнудсеновской) диффузии в поры сорбента по зависимости ширины хроматографического пика от скорости газа-носителя [1—4].

Нами исследована диффузия n-углеводородов C_5-C_{11} , ароматических углеводородов, эфиров и одноатомных алифатических спиртов C_1-C_3 в поры Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} и Cr^{3+} катионзамещенных форм макропористого сульфокатионита G-60-91-Sp, синтезированного на основе глицидилметакрилата и этилендиметакрилата [5].

Уравнение Ван-Деметера связывает характеристики хроматографической колонки с кинетическими факторами:

$$H = A + B/\bar{u} + C\bar{u} \quad (1)$$

где H — высота, эквивалентная теоретической тарелке,

\bar{u} — линейная скорость газа-носителя,
 A , B и C — константы, независимые от \bar{u} .

В уравнении (1) при высоких скоростях газа-носителя основным фактором, вызывающим размывание хроматографических полос, является член $C\bar{u}$, и в этом случае уравнение (1) принимает вид:

$$H \approx C\bar{u},$$

$$C = \frac{8}{\pi^2} \cdot \frac{\Gamma'}{(1 + \Gamma')^2} \cdot \frac{d_p}{D} \quad (2) [1-4],$$

где $\Gamma' = \frac{t_{0,ac}}{t_{H_2}}$ — коэффициент Генри, $см^3/см^3$;

$t_{0,ac}$ — время удерживания исследуемого компонента (пентан, ацетонитрил и т. д.), с;

t_{H_2} — время удерживания несорбирующегося компонента (водород), с;
 D — коэффициент диффузии компонента в поры сорбента, $см^2/с$;
 d_s — диаметр зерна сорбента, $см$

Чтобы применить уравнение (2) для требуемого расчета, надо вычислить высоту, эквивалентную теоретической тарелке:

$$H = \frac{L}{5.54} \left(\frac{N_{0.5}}{x} \right)^2,$$

где L — длина хроматографической колонки,
 $N_{0.5}$ — ширина пика, измеренная на половине высоты,
 x — приведенное расстояние удерживания.

Уравнение (2) справедливо в той области зависимости H от \bar{u} , в которой с увеличением скорости газа-носителя происходит значительное увеличение размывания хроматографического пика, т. е. в восходящей части кривой Ван-Деемтера.

Для того, чтобы убедиться в правомерности наших расчетов, были построены кривые зависимости H от скорости газа-носителя \bar{u} для веществ различных классов. Как видно из рис. 1а и 1б, для

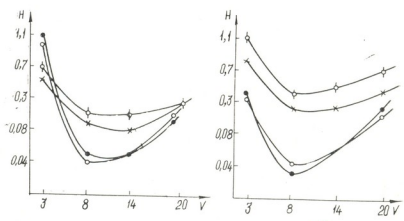


Рис. 1. График зависимости величин значений ВЭТТ от линейной скорости газа-носителя на макропористом катионообменном полимере G-60-91-Sp
 а) Cd^{2+} — катионзамещенная форма б) Fe^{3+} — катионзамещенная форма (○) — гексан, (●) — гептан, x — бензол, * — толуол)

и-углеводородов минимум кривой Ван-Деемтера соответствует скорости газа-носителя 30 мл/мин (2,32 см/мин), а для ароматических углеводородов смещен и скорости газа-носителя 50 мл/мин (3,9 см/мин).

Приближенный расчет коэффициентов диффузии веществ различных классов приведен в табл. 1. Расчеты проводились также при различных скоростях газа-носителя и разных температурах нагрева хроматографических колонок (табл. 2, 3).

Из табл. 1 видно, что в гомологических рядах веществ различных классов значения коэффициентов диффузии уменьшаются с ростом длины углеродной цепочки. Таким образом, коэффициенты диффузии находятся в обратной зависимости от размеров молекул. Эти результаты хорошо согласуются с уравнением Эйнштейна, связывающим коэффициенты диффузии с длиной цепочки молекулы вещества [3].



Изменение величин коэффициентов диффузии в гомологических рядах углеводородов на полимерном сорбенте 978G-60-91-Sp, T—100°, V=50 мл/мин

Сорбат	H, см				D·10 ⁻³ см/с			
	Ni ²⁺	Co ²⁺	Fe ²⁺	Cr ³⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Fe ³⁺	Cr ³⁺
Пентан	0,05	0,05	0,08	0,07	8,1	18,1	18,1	12,8
Гексан	0,05	0,05	0,09	0,07	22,0	21,7	12,1	15,5
Гептан	0,05	0,05	0,09	0,11	19,1	18,8	10,0	7,5
Октан	0,06	0,14	0,10	0,35	11,0	4,7	3,0	1,4
Нонан	0,08	0,14	0,25	0,56	5,2	3,2	1,3	0,5
Декан	0,22	0,25	0,35	0,56	0,98	1,0	0,5	0,2
Ундекан	0,25	0,42	0,48	0,56	0,46	0,32	0,001	0,012
Бензол	0,08	0,08	0,18	0,56	13,0	13,7	11,9	1,5
Толуол	0,14	0,04	0,56	0,59	5,2	6,0	1,1	0,7
Этилбензол	0,25	0,08	0,20	0,60	2,0	6,2	2,0	0,5
Кумол	0,29	0,12	0,25	0,65	1,1	3,1	1,2	0,4
Псевдокумол	0,43	0,26	0,48	0,69	0,6	1,1	0,5	0,2
Ксилол	0,14	0,39	0,56	0,69	5,8	1,1	0,7	0,4
Диэтил. эфир	0,09	0,19	0,02	0,15	12,2	5,7	11,1	6,3
Дибут. эфир	0,25	0,25	0,35	0,36	1,1	1,1	0,8	0,5
Метанол	0,4	1,05	0,69	1,0	0,3	0,12	0,18	0,11
Этанол	0,78	2,25	1,12	1,28	0,12	0,05	0,06	0,05
Пропанол	1,14	—	2,22	—	0,05	—	0,02	—

Т а б л и ц а 2

Зависимость коэффициентов диффузии от температуры хроматографической колонки. Сорбент 978G-60-91-Sp, V—50 мл/мин

Сорбат	T—100°				T—50°			
	H, см		D·10 ⁻³ $\frac{см^2}{с}$		H, см		D·10 ⁻³ $\frac{см^2}{с}$	
	Co ²⁺	Fe ³⁺	Co ²⁺	Fe ³⁺	Co ²⁺	Fe ³⁺	Co ²⁺	Fe ³⁺
Пентан	0,05	0,08	18,1	18,1	0,1	0,07	9,4	13,5
Гексан	0,05	0,09	21,7	12,1	0,18	0,09	3,0	5,0
Гептан	0,05	0,09	18,8	10,0	0,35	0,21	0,5	0,88
Октан	0,14	0,10	4,7	3,0	0,56	0,35	0,2	0,28
Нонан	0,14	0,25	3,24	1,3	0,72	0,51	0,13	0,071
Декан	0,25	0,35	1,04	0,48	0,84	—	0,06	—
Ундекан	0,42	0,48	0,32	0,001	—	—	—	—

Сравнение коэффициентов диффузии нормальных и ароматических углеводородов, содержащих одинаковое число атомов углерода, свидетельствует о том, что более высоким значениям молярных объемов n-углеводородов соответствуют большие значения величины коэффициентов диффузии: гексан > бензол; гептан > толуол; октан > этилбензол > ксилол; нонан > кумол > псевдокумол. На катионзамещенной форме коэффициент диффузии ксилола больше, чем этилбензола. Молярные объемы последних почти равны.

По-видимому, в этом случае главную роль играют силы межмолекулярного взаимодействия, возникающие в системе сорбент-сорбат.

Зависимость коэффициентов диффузии от скорости газа-носителя.
 Сорбент 978 G-60-91-Sr, T—100°

Скорость газа - носителя V, мл/мин	Ионная форма	Гексап	Гептан	Бензол	Толуол	
30	H	Cd ²⁺	0,04	0,05	0,09	0,16
		Co ²⁺	0,03	0,04	0,12	0,16
		Fe ³⁺	0,04	0,04	0,16	0,44
		Cr ³⁺	0,06	0,07	0,23	0,32
50		Cd ²⁺	0,05	0,05	0,08	0,14
		Co ²⁺	0,05	0,05	0,08	0,14
		Fe ³⁺	0,09	0,09	0,18	0,56
		Cr ³⁺	0,06	0,11	0,23	0,32
70		Cd ²⁺	0,15	0,18	0,19	0,23
		Co ²⁺	0,08	0,09	0,23	0,25
		Fe ³⁺	0,14	0,18	0,45	0,74
		Cr ³⁺	0,09	0,11	0,36	0,75
30	D·10 ³	Cd ²⁺	7,6	12,8	—	—
		Co ²⁺	13,3	15,8	—	—
		Fe ³⁺	13,5	16,1	4,1	1,2
		Cr ³⁺	8,9	9,1	2,8	1,3
50		Cd ²⁺	21,8	17,6	12,9	4,9
		Co ²⁺	21,7	18,8	13,7	6,0
		Fe ³⁺	12,1	10,0	11,9	1,0
		Cr ₃ ⁺	15,6	7,5	1,5	0,7
70		Cd ²⁺	10,3	6,9	7,3	4,1
		Co ²⁺	18,3	11,7	5,4	3,1
		Fe ³⁺	10,3	6,5	2,9	1,0
		Cr ³⁺	15,4	9,1	2,9	1,3

Если взаимодействия н-углеводородов с поверхностью сорбента в основном определяются дисперсионными силами взаимодействия, то в случае ароматических углеводородов дополнительно возникает специфическое взаимодействие между полярными функциональными группами сорбента и π -электронами бензольного кольца, что несколько затрудняет диффузию указанных веществ, в результате чего возникает некоторая асимметричность кривых разделения.

Анализ данных табл. 2 указывает на непропорциональную зависимость величины коэффициентов диффузии от температуры колонки, что также хорошо согласуется с теоретическими выкладками.

Данные табл. 3 показывают, что максимальные значения коэффициентов диффузии получены при скорости газа-носителя 50 мл/мин. В этой области скоростей и расположен минимум кривых Ван-Деемтера для большинства исследуемых соединений.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что техника газовой хроматографии может быть с успехом применена для ориентировочного определения коэффициентов диффузии в системах полимерный сорбент—сорбат. Правильный выбор факторов, которые способствовали бы образованию наиболее симметричных кривых разделения в газовой хроматографии, позволяет наиболее целесообразно использовать уравнение Ван-Деемтера для расчета коэффициентов диффузии.

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

Поступило 29.02.1988

Институт макромолекулярной химии
 АН ЧССР (Прага)

დიფუზიის კინეტიკის შესწავლა კოლიმერულ სორბენტებში
გაზური ქრომატოგრაფიის მეთოდით

რეზიუმე

შესწავლილია მკროფორიანი სულფოკატიონიტის — G-60-91-Sp Cd²⁺, CO²⁺, Ni²⁺, Fe³⁺ და Cr³⁺ კატიონ-ანაგლებული ფორმების ფორებში C₅—C₁₁ ნორმალური და არომატული ნახშირწყალბადების, ეთერების და C₁—C₃ ერთ-ატომიანი ალიფატური სპირტების დიფუზია.

დადგენილია, რომ საანალიზო ნაერთთა კომპოლოგიურ რიგებში დიფუზიის კოეფიციენტების მნიშვნელობები მცირდება ნახშირბადული ჯაჭვის სიგრძის ზრდასთან ერთად.

ნაჩვენებია, რომ დიფუზიის კოეფიციენტების მნიშვნელობები პირდაპირ-პროპორციულ დამოკიდებულებაშია სვეტის ტემპერატურასთან.

T. G. ANDRONIKASHVILI, I. HRADIL, F. SVEC, N. D. KAKRIASHVILI,
N. M. GOGITIDZE

THE STUDY OF THE DIFFUSION PROCESSES IN POLYMER
SORBENTS BY GAS CHROMATOGRAPHY

Summary

The diffusion of n-hydrocarbons C₅—C₁₁, aromatic hydrocarbons, ethers and C₁—C₃ aliphatic alcohols in the pores of Cd²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Fe³⁺ and Cr³⁺ cation-modified forms of macroporous polymer G-60-91-Sp, based on glycidylmethacrylate and ethylenedimethylacrylate have been studied at different heating temperatures of chromatographic column and at different gas-carrier's rates.

The approximate calculation of diffusion coefficients of the named substances has shown, that the values of diffusion coefficients decrease with the lengthening of carbon-chain.

It has been established that the values of diffusion coefficients increases with the temperature rise of column heating.

Maximum values of the diffusion coefficients are obtained at the rate 50 ml/min of gas-carrier, which corresponds to minimum of Van-Deemter's curve for a great number of investigated substances.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Әшнер Ф. Ф., Штукарин С. Е., Альперович В. А., Кошовский Б. И. Химия твердого топлива, 1979, № 1, с. 29—31.
2. Туркельтауб Н. М., Жуховицкий А. А., Поршнев Н. В. Ж. прикладной химии, 1931, т. 34, № 9, с. 1946—1953.
3. Tagit P. Y. T., Abushihada A. M. G. Chromatogr. Sci., 1979, v. 17, 4, pp. 219—223.
4. ანდრონიკაშვილი თ. გ., გოგიტიძე ნ. მ. Сообщ. АН ГССР, 1982, т. 106, № 1, с. 69—72.
5. Hradil I., Shvéc F. Polymer Bulletin, 1982, 6, 556—570.

УДК 541.182.65:66.084

Е. И. КОБАХИДЗЕ, Л. В. КУРИДЗЕ, Л. К. ДЖАПАРИДЗЕ,
М. Г. ШИШНИАШВИЛИ

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКА НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУСПЕНЗИЙ АСКАНГЕЛЯ НА НЕФТЯНОЙ ОСНОВЕ

Одним из эффективных методов управления коллоидно-химическими и реологическими свойствами дисперсных систем является ультразвуковая обработка. В зависимости от режима обработки и акустических параметров ультразвук проявляет как диспергирующее, так и агрегирующее действие на водные дисперсии глинистых минералов [1—3].

Представляет интерес изучение влияния ультразвука на неводные — органофильные дисперсии глин.

Ранее нами разработан способ получения неводных глинистых суспензий растиранием глины в нефтепродукте в шаровой мельнице с добавлением гидрофобизирующего реагента [4]. Вследствие неполной диспергации устойчивые и тиксотропные суспензии глин на нефтяной основе могут быть получены при сравнительно высоком содержании твердой фазы и гидрофобизирующего реагента [5, 6].

В настоящей работе показано, что ультразвуковая обработка способствует диспергации твердой фазы и получению устойчивых глинистых суспензий на нефтяной основе при сравнительно низком содержании твердой фазы и гидрофобизирующего реагента.

Эксперименты проводились с применением источника ультразвуковых колебаний — генератора типа УЗДН—2Т с частотой 22—44 кГц.

Исследовались суспензии Асканского монтмориллонита — природного и Al-производного. В качестве гидрофобизирующего реагента был использован октадециламин, а в качестве дисперсионной среды — 573—673 К фракция нефти месторождения Норю ГССР.

Предварительно аскангель растирался в фарфоровой ступке в продолжение одного часа, а затем проводилась ультразвуковая обработка (частота — 22 кГц).

Как видно из результатов исследования, приведенных в таблице 1, 10% суспензия природного аскангеля на нефтяной основе до ультразвуковой обработки агрегативно неустойчива. После ультразвуковой обработки в течение 6—10 мин суспензия приобретает стабильность, уменьшается скорость фильтрации, однако структурообразование в суспензии природного аскангеля не имеет места. После 15 мин обработки частицы глины агрегируются, наступает коагуляция, суспензия расслаивается, и дисперсная фаза оседает.

В отличие от природного аскангеля, в суспензиях Al-производного аскангеля на нефтяной основе после двухминутной обработки образуются тиксотропные структуры, структурообразование усиливается вследствие диспергации глинистых частиц и увеличения числа контактов между ними. После пяти минут обработки скорость фильтрации снижается до нуля, коэффициент тиксотропии увеличивается и достигает максимального значения — 0,75. Дальнейшая обработка

ультразвуком приводит к снижению эффекта и после 20 мин паст интенсивная агрегация и расслаивание дисперсных фаз. Для оценки структурно-механических свойств проведено реологическое исследование обработанных ультразвуком суспензий аскангеля

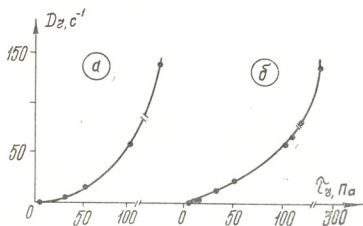


Рис. 1. Реологические кривые зависимости скорости сдвига от напряжения сдвига 10%-ных органофильных суспензий Al-аскангеля после двухминутной (а) и пятиминутной (б) обработки ультразвуком

на ротационном вискозиметре типа Reotest-2. Диапазон градиента скорости 0,1 — 145,8 c^{-1} , температура 293 К.

На рис. 1 и 2 представлены кривые зависимости скорости сдвига и вязкости суспензий от заданных напряжений сдвига, в таблице 2 — реологические показатели.

Анализ экспериментальных измерений показывает, что в суспензиях Al-аскангеля на нефтяной основе наблюдается течение с аномальной вязкостью (рис. 1). С увеличением времени ультразвукового облучения до пяти минут эффективная вязкость увеличивается с появлением условного статического ($P_{к1}$) и динамического ($P_{к2}$) пре-

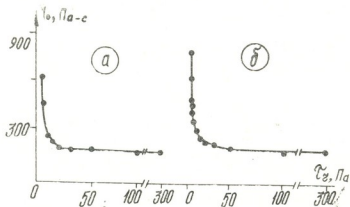


Рис. 2. Реологические кривые зависимости эффективной вязкости от напряжения сдвига 10%-ных органофильных суспензий Al-аскангеля после двухминутной (а) и пятиминутной (б) обработки ультразвуком

делов текучести или упругости, указывающих на твердообразный характер образующейся в системе структуры.

Область напряжений ниже условного статического предела текучести является областью поведения такой практически неразрушенной структуры, как у упругого твердого тела. Эта область в исследуемых суспензиях на нефтяной основе меньше, чем в суспензиях на водной основе [7].

Таблица 1

Влияние ультразвука на коллоидно-химические и структурно-механические свойства 10 %-ных суспензий природного и А1-аскангеля на нефтяной основе

Наименование суспензий	Продолж. обработки, мин	Отстой, %	Стабильность, 10^3 кг/м^3	Условная вязкость, с	Фильтрационная скорость, мл	Корка, мм	Начальная проч. структ., $P_0, \text{ Па}$	Пределная проч. структ., $P_m, \text{ Па}$	Коэф. тиксот., K_T
10 % суспензия природного аскангеля	Контр.	10	1,0	320	10,0	1,0	4,0	4,0	0,00
	6	6	0,5	380	6,0	0,5	5,4	5,4	0,00
	10	4	0,5	380	4,0	0,5	5,0	5,4	0,00
	15	к о а г у л я ц и я							
10 % суспензия А1-аскангеля	Контр.	9,0	1,0	320	10,0	1,0	4,0	4,0	0,00
	2	2,0	0,4	384	2,0	0,5	6,0	9,0	0,50
	5	1,0	0,2	395	0,0	0,5	6,4	11,2	0,75
	10	2,0	0,3	384	2,0	1,0	6,0	9,0	0,50
	15	3,0	0,3	365	2,0	1,0	5,0	6,0	0,20

Таблица 2

Реологические свойства обработанных ультразвуком 10%-ных органотфильных суспензий А1-аскангеля

Продолж. обработки ультразвуком, мин	Наибольш. пластическая вязкость, $\tau_0, \text{ Па} \cdot \text{с}$	Наименьшая пластическая вязкость, $\tau_m, \text{ Па} \cdot \text{с}$	Условный статистический предел текучести, P_a	Условный динамический предел текучести, P_a	Статистическая пластичность, $P_c, 10^3 \cdot \text{с}^{-1}$
1	475	150	1,5	26,0	3,0
2	659	200	1,9	38,0	2,0
5	818	205	2,5	44,0	3,0
8	650	160	2,2	33,0	3,0
9	510	144	1,9	28,0	3,0
10	498	141	1,5	22,0	3,0

Кривые зависимости вязкости от напряжения сдвига показывают, что наибольшая вязкость $\tau_0 = 818 \text{ Па} \cdot \text{с}$ практически неразрушенной структуры почти в четыре раза больше наименьшей вязкости предельно разрушенной структуры $\tau_m = 205 \text{ Па} \cdot \text{с}$. Соотношение этих двух постоянных величин τ_0/τ_m является одной из характеристик прочности тиксотропной структуры. В водных дисперсиях глины эта величина на 7 порядков больше [7].

Пластическая вязкость, характеризующая структуру, в которой происходят незначительные разрушения связей, успевающих восстанавливаться при данных скоростях сдвига, наиболее высока в самой прочной структуре с максимальным числом контактов между частицами. Следовательно, статическая пластичность $P_c = P_{K1}/\eta_c$ органотфильных суспензий ($P_c = 10^3 \cdot \text{с}^{-1}$) больше, чем у водных суспензий ($P_c \leq 10^6 \cdot \text{с}^{-1}$) (8).



Таким образом, воздействием ультразвука в суспензиях аскангеля на нефтяной основе с низким содержанием твердой фазы образуется сравнительно малопрочная, более пластичная тиксотропная структура, которая по своим реологическим свойствам аналогична структуре, образующейся в водных суспензиях глины.

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

Поступило 15.06.87

ბ. კობახიძე, ლ. კურიძე, ლ. ჯაფარიძე, მ. შიშნიაშვილი

ულტრაბგერის გავლენა ნავთობის საფუძველზე მომზადებული
ასკანგელის სუსპენზიების რეოლოგიურ თვისებებზე

რეზიუმე

დადგენილია ულტრაბგერების ენერგიის გავლენით ნავთობის არეში ასკანგელის მდგრადი სუსპენზიების მიღების ოპტიმალური პირობები (დამუშავების ხანგრძლივობა — 5 წთ, სიხშირე 22 კჰ).

თიხის წყალუსპენზიების ანალოგიურად ასკანგელის ორგანოფილურ სუსპენზიებში წარმოიქმნება სივრცითი კოაგულაციური სტრუქტურა, რომელიც მყარი ტიპის სტრუქტურებს მიეკუთვნება, ნაკლებად მტკიცეა და მკვეთრად გამოხატული პლასტიური თვისებებით ხასიათდება ($P_{K_1} = 2,5$ პა, $P_{K_2} = 44$ პა, $\eta_0 = 818$ პა·წმ).

E. I. KOBAKHIDZE, L. V. KURIDZE, L. K. JAPARIDZE, M. G. SHISHNIASHVILI
THE INFLUENCE OF ULTRA-SOUND ON REOLOGICAL PROPERTIES
OF ASKANGEL SUSPENSIONS ON OIL BASE

Summary

The data of regulation of colloid-chemical and reological properties of agregative non-stable suspensions of askangel on oil base with low content of dispersed phase are stated in the work.

The regulation is conducted by ultra-sound, and according to regime of ultra-sound treatment, the process of dispergation can take place in the system as well as the process of agregation of the particles of dispersed phase.

The optimal time of ultra-sound treatment for obtaining of stable suspensions on oil base, makes five minutes at the frequency 22kHz.

Analogically to water suspensions the less stable space-coagulating structure emerges in the organophilic suspensions of askangel.

It has strongly marked plastic properties:

($P_{k_1} = 2,5$ Pa; $P_{k_2} = 44$ Pa, $\eta_0 = 818$ Pa.s).

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Claus B., Schmidt E. Koll. Beih., 1936, 45, 1, 41.
2. Матушек И. Ультразвуковая техника, М., ИЛ, 1963.
3. Круглицкий Н. Н., Ничипоренко С. П., Симуров В. В., Мищенко В. В. Ультразвуковая обработка дисперсий глинистых минералов, Киев: Наукова думка, 1971.
4. Кобахидзе Е. И., Шишнияшвили М. Е. Авторское свидетельство № 256687, Б.И. 35, 1969.
5. Кобахидзе Е. И., Шишнияшвили М. Е. Коллоидн. ж., 1966, 28, 1, с. 54.
6. Кобахидзе Е. И., Шишнияшвили М. Е. Новые модификации аскангеля для применения в народном хозяйстве, Тбилиси: Мецниერება, 1975, 108—119.
7. Серб-Сербина Н. Н. Коллоидн. ж., 1958, 20, 5, с. 563.
8. Круглицкий Н. Н. Основы физико-химической механики, ч. I, Киев: Вища школа, 1976, с. 17.

УДК 541.124/128+530.1

М. Е. ПЕРЕЛЬМАН

О РОЛИ ДЛИТЕЛЬНОСТИ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ АКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КИНЕТИКЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ И ЯВЛЕНИЙ ПЕРЕНОСА

Учет длительности взаимодействия (времени задержки) в процессах рассеяния частиц (напр., [1, 2]) позволяет вывести основные уравнения теории абсолютных скоростей реакций [3] из кинетической теории, определить границы применимости формулы Эйринга и ряд ее модификаций. Изложение проводится на примерах бимолекулярных реакций, расчете конкретной мономолекулярной реакции, вычисления в общем виде коэффициентов вязкости и диффузии.

1. Рассмотрим бимолекулярную реакцию



где M — переходное состояние (активированный комплекс). Слияние молекул a и b в M возможно лишь при виртуальном «замораживании» энергии их относительного поступательного движения κT или ее диссипации. Если эта энергия не диссипируется, то согласно принципу неопределенности $\tau \Delta E = \hbar/2$ такое слияние длится, в среднем, в течение времени

$$\tau_0 = \hbar/2\kappa T. \quad (2)$$

Если, однако, в комплексе M возникают уровни возбуждения с энергиями E_n и полуширинами Γ_n , то длительность существования комплекса может оказаться существенно большей:

$$\tau = \tau_0 + \Sigma \tau_n, \quad \tau_n = \hbar \Gamma_n / [(E_n - \kappa T)^2 + \Gamma_n^2] \quad (3)$$

— эти величины, естественно, возникают в квантовой теории рассеяния (напр., [1, 2]) и соответствуют рассеянию с закручиванием по терминологии [4].

Длительность взаимодействия входит в уравнение баланса (1):

$$dN_a/dt = k N_a N_b - (1/\tau) N_M, \quad (4)$$

где N_i — концентрации. В равновесных условиях, с учетом принципа детального равновесия, скорость реакции можно записать в форме уравнения Аррениуса:

$$k = N_M/\tau N_a N_b = A \exp(-\varepsilon/\kappa T). \quad (5)$$

Заменяя стандартным образом все N_i на статсуммы Z_i , выделяя из них множители с энергиями основных состояний $\varepsilon_M - \varepsilon_a - \varepsilon_b = \varepsilon$ и изымая из Z_M множитель, приведший к образованию M , получаем в отсутствие резонансов, т. е. с учетом лишь (2), формулу Эйринга

$$k_0 = \beta (\kappa T/2\hbar) (Z_M^*/Z_a Z_b) \exp(-\varepsilon/\kappa T) \equiv (1/\tau_0) K, \quad (6)$$

где β — трансмиссионный фактор, относительный вес распада $M \rightarrow a + b$.



В теории [3] множитель $\kappa T/2h$ в (6) является универсальным; в нашем подходе он определяется длительностью существования промежуточного состояния. Поэтому, естественно, возникают различные модификации формулы Эйринга. Приведем примеры.

а) В эксперименте для большинства реакций предэкспонент в (5) таков, что $\lg A \sim 13$. Встречаются, однако, мономолекулярные реакции изомеризации в газовой фазе с $\lg A \geq 5$ [6]. Такие значения возможны вблизи одиночного резонанса, когда в (6) вместо (2) входит (3), т. е. эффективно $\kappa T/2h \rightarrow \Gamma_n/h$, где в далекой инфракрасной области допустимо $\Gamma_n/h \sim 10^5 \text{ сек}^{-1}$.

Эта гипотеза может быть легко проверена исследованиями зависимости $A(T)$ в таких реакциях, т. е. проверкой величины (3) в зависимости от температуры.

б) Рассмотрим применимость теории к неравновесным реакциям. Если в среду из тяжелых атомов b вводят легкие быстрые атомы a , так что $m_b \gg m_a$ и $m_b T_b \gg m_a T_a$, то скорость центра масс $v_0 \approx p_a/m_b$ и выделяемые при образовании M энергии $\Delta \epsilon_a = p_a^2/2m_a$, $\Delta \epsilon_b \approx (m_b/m_a) \Delta \epsilon_a$. Минимальное время задержки в такой реакции $\tau' = h/2\Delta \epsilon_b$ и в предэкспонент входит известный из теории поступательной релаксации множитель m_b/m_a .

Предэкспонент должен расти и для реакций во встречных молекулярных пучках: там необходима очевидная замена $\kappa T \rightarrow \kappa T + E'$, где E' — кинетическая энергия пучков в системе центра масс.

в) При образовании M могут возникать колебания или вращения a и b относительно центра масс. Эти степени свободы не являются равновесными и могут иметь любую энергию $E'' \leq \kappa T$, что приведет к замене в (6) $\kappa T \rightarrow \kappa T - E''$.

С увеличением сложности молекул возрастают абсолютные значения флуктуаций энергии и возможности их проявления на «замороженных» степенях свободы. Все они также могут вести к размыванию величины κT в (6).

2. Точный учет длительности взаимодействия необходим, очевидно, лишь при рассмотрении структуры промежуточного состояния, и его можно избежать в том случае, когда ограничиваются расчетом скорости выхода конечных продуктов. Так, если в среду из атомов b вводятся со скоростью v атомы a , то поток этих атомов $j_a = vN_a$, а плотность активированных комплексов

$$N_M = (j_a/j_0) N_b, \tag{7}$$

где $j_a \ll j_0 = 1/\tau \sigma_M$, σ_M — сечение образования комплекса M .

Физический смысл j_0 таков [2]: он определяет тот гипотетический поток частиц, при котором непрерывно существует активированный комплекс, т. е. когда частицы a последовательно влетают, одна вслед за вылетом другой, в эффективную область образования этого комплекса.

Подставляя (7) в (5), получаем, что

$$k = v \sigma_M, \tag{8}$$

т. е. скорость реакции определяется так наз. транспортным сечением столкновений; а при усреднении по состояниям $\hat{i}(v)$ реагентов (например, по их скоростям и др. параметрам) получаем, что

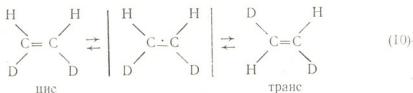
$$\langle k \rangle = \int d^3v_a d^3v_b |\vec{v}_a - \vec{v}_b| \sigma_M \hat{i}(\vec{v}_a) \hat{i}(\vec{v}_b) \tag{9}$$

— формулу, не зависящую, в явном виде, от длительности взаимодействий. Эта формула, очевидно, может описывать и неравновесные реакции [5].



3. Все изложенное выше относилось к процессам столкновений, поэтому необходимо отдельно рассмотреть мономолекулярные реакции.

Разберем для конкретности процесс цис-транс-изомеризации 1,2-дидейтерэтилена (ср., [7]) через активированное состояние с одной разорванной C-C связью:



Для перехода ц \rightarrow т молекуле необходимо сообщить энергию $\varepsilon_1 \geq \varepsilon_u - \varepsilon_r$ и создать момент поворота. Дополнение ε_1 до энергии активации может быть произведено за счет флуктуаций по Ландау [8] с вероятностью $W \approx \exp(-\Delta\varepsilon/kT)$, где $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\text{акт}} - \varepsilon_1$, или виртуально на время порядка $\tau_0 = \hbar/2\Delta\varepsilon$. В течение τ_0 на оставшейся связи должен виртуально проявиться момент вращения, соответствующий энергии $\sim kT$ и с длительностью существования (2). Следовательно для скорости реакции (10) снова получаем формулу Эйринга:

$$k_{\text{ц} \rightarrow \text{т}} = \frac{1}{\tau_0} \beta W = \beta \frac{2kT}{h} (Z^*/Z_{18}) \exp(-\Delta\varepsilon/kT). \quad (11)$$

Оценим β в (11) по принципу неопределенности. В простейшей его форме изменения момента и угла поворота связаны соотношением $\Delta N \Delta \varphi = \hbar/2$, где можно положить $\Delta N = I \Delta \omega = I \Delta \varphi / \tau$, $\Delta \omega$ — виртуальная угловая скорость, I — момент инерции поворачивающейся части молекулы. Отсюда среднеквадратичное значение угла поворота $\Delta \varphi^2 = \hbar^2/4 I k T$.

По смыслу принципа неопределенности вероятности угла поворота даются нормальным распределением по φ с дисперсией $\Delta \varphi$. Тогда можно принять, что β определяется вероятностью пребывания одной из компонент (10) в интервале углов $(\pi/2 \div 3\pi/2)$.

$$\beta = \frac{1}{\pi \Delta \varphi} \sum_{n=0}^{\infty} \int_{\pi/2}^{3\pi/2} d\varphi \exp[-(\varphi + 2\pi n)^2/2\Delta \varphi^2]. \quad (12)$$

В нашем случае можно обойтись без вычисления (11), т. к. для группы CHD 1-2 — ат. ед. Å [7] и при $T=300$ К получаем $\Delta \varphi \sim 35$ рад, т. е. активированный комплекс примерно равные времена проводит в состояниях, благоприятствующих переходам в ц- и т-формы и $\beta \sim 1/2$.

Статистический фактор в (10) рассчитывается с учетом того, что валентные и деформационные колебания связи C=C ($\omega_v = 1650$ см⁻¹, $\omega_d = 1150$ см⁻¹) заменяются соответствующими колебаниями связи C-C ($\omega'_v = 1300$ см⁻¹, $\omega'_d = 800$ см⁻¹). Поэтому в (10) при $T = 300$ К

$$Z^*/Z = Q(\omega'_v)Q(\omega'_d)/Q(\omega_v)Q(\omega_d) = 0,68, \quad (13)$$

где $Q(\omega) = 1 - \exp(-\hbar \omega/kT)$. Подстановка (11) в (5) дает $\lg A \sim 13$ при экспериментальном значении $\lg A \sim 13,7$ (ср. (7)).

Аналогично проводится и расчет мономолекулярных реакций распада.

4. Рассмотрим примеры расчета кинетических коэффициентов переноса.

Если в жидкости, где расстояния между ближайшими молекулами $\Delta x, \Delta y, \Delta z$ по соответствующим осям, происходит течение слоев параллельно xOy в направлении x , и F — касательно к xOz сила, вызывающая течение, Δu — скорость переноса, то коэффициент вязкости

$$\eta = (F/\Delta x \Delta z) \cdot (\Delta y/\Delta u). \quad (14)$$

Будем рассматривать течение в квазипорядоченной по Френкелю жидкости как последовательность прыжков молекул в дырки в плоскости xOz . Во время «прыжка» молекула является свободной вдоль оси x , т. е. обладает виртуальной энергией поступательного движения $\kappa T/2$. Поэтому длительность «прыжка» $\tau_0 = h/2\Delta E \sim h/\kappa T$. Отсюда скорость переноса

$$\Delta u = (\Delta x/\tau_0) (n_+ - n_-), \quad (15)$$

где n_{\pm} — плотности частиц, движущихся по и против силы F :

$$n_{\pm} = (Z'/Z_0) \exp \left[- \left(\epsilon_0 \pm \frac{1}{2} F \Delta x \right) / \kappa T \right], \quad (16)$$

Z_0 и Z' — статвеса неподвижной и движущейся молекул, ϵ_0 — энергия активации, $F \Delta x/2$ — минимальная энергия, необходимая для перескока в «дырку» [3].

Молекула в виртуальном «прыжковом» состоянии отлична от покоящейся лишь полной определенностью своего состояния по одной оси. Поэтому

$$Z'/Z_0 = \lambda_{\tau}/V_f^{1/3}, \quad \lambda_{\tau} = h/(2\pi m \kappa T)^{1/2}, \quad (17)$$

где V_f — свободный объем для движения одной молекулы.

Подставляя (15)—(17) и $\tau = h/\kappa T$ в (14), получаем

$$\eta = (2F \Delta y V_f^{1/3} h / \lambda_{\tau} \kappa T \Delta x^2 \Delta z) \operatorname{sh}^{-1} (F \Delta x / 2 \kappa T) \exp (\epsilon_0 / \kappa T) \quad (18)$$

или, при условии $F \Delta x \ll \kappa T$ и при предположении $\Delta x^3 \Delta z / \Delta y \approx V/cN$, α — множитель порядка 1, зависящий от упаковки молекул в жидкости,

$$\eta \approx \alpha (4hN V_f^{1/3} / \lambda_{\tau} V) \exp (\epsilon_0 / \kappa T). \quad (19)$$

Формула (19) является основной в теории вязкости [3, 9].

Свободная энергия активации на молекулу для многих веществ, как показано экспериментально, связана с энергией испарения эмпирическим соотношением:

$$\Delta F \sim E_{\text{исп}} / 3. \quad (20)$$

Это соотношение можно объяснить, предположив, что скрытая теплота конденсации имеет смысл энергии связи молекулы по трем направлениям. Тогда «прыжки» молекулы означают ее виртуальное высвобождение по одной из поступательных степеней свободы. Отклонения от (20), в частности, для металлов, означают, что существенная часть скрытой теплоты выделяется при перестройке внутренних степеней свободы или коллективизируется при образовании протокластеров конденсированной фазы¹.

5. Другие процессы переноса, например, диффузия, описываются схожими механизмами.

¹ В работах [10] теоретически, а в статьях [11] подтверждено экспериментально, что скрытая теплота перехода должна при конденсации конвертироваться в характеристическое излучение. Тогда в веществах, для которых выполняется (20), можно ожидать при конденсации излучения вблизи частот $h\nu \sim E_{\text{исп}}/3$.



Диффузию в жидкостях и в твердых телах естественно рассматривать как последовательность прыжков атомов, молекул или ионов виртуально свободных в направлении градиента концентрации или поля.

Коэффициент диффузии по Эйнштейну определяется как $D = \Delta^2/2\tau_D$, где Δ — средняя длина пути, проходимая частицей за время τ_D . Поскольку за $1/\tau_D$ можно взять усредненную скорость реакции перескока, то получаем $D \sim \Delta^2 k$, где k совпадает формально с формулой Эйнринга (ср., [3,9]).

Любопытно, что таким же прыжковым механизмом можно описать кинетику распространения трещины в кристалле [12], колебания двойных электрических слоев в электрохимической ячейке [13] и образование этих слоев [14].

В заключение необходимы следующие замечания.

а) В формулах (6), (10), (17) усреднение траекторий движения по ансамблю заменено произведением средних величины. Оправдание этому приближению может быть дано лишь апостериори — сравнением с опытом.

б) Описание химических реакций через длительность элементарного акта в теории S-матрицы предпринималось ранее в работах [15]. Представляется, что излишняя общность подхода в этих работах препятствовала их эффективности.

Институт кибернетики АН ГССР

Поступило 01.06.87

მ. პერელმანი

შეთიერთობა და მშენებლობის ელემენტარული აქტების ხანგრძლივობის როლის შესახებ კინეტიკის რეაქციების და გადართვის მოვლენების კინეტიკაში

რეზიუმე

კვანტურ თეორიაში განვითარებული გახვევის ხანგრძლივობის კონცეფცია გადატანილია ფიზიკურ და ქიმიურ კინეტიკაზე. ამის შედეგად ვლუბულობთ რეაქციის აბსოლუტური სიჩქარეების თეორიის გარკვეულ დაფუძნებასა და განზოგადებას, კერძოდ, რეაქციის სიჩქარის ფორმულაში შეიძლება აიხსნას ექსპონენტის წინა კოეფიციენტის ვარიაციულობა. ეს მიდგომა საშუალებას იძლევა აღწეროთ ისეთი მოვლენები როგორცაა დიფუზია, სიბლანტე და მსხვერვალობის ზოგიერთი ეფექტი.

M. E. PEREL'MAN

ON THE ROLE OF DURATION OF ELEMENTARY INTERACTION ACTS IN KINETICS OF CHEMICAL REACTIONS AND TRANSFER PHENOMENA

Summary

The conception of the scattering time duration, been developed in quantum theory, is transferred to physical and chemical kinetics. It leads to substantiation and some generalizations of the reaction rate theory, in particular it can explain the variability of the preexponent factor in the velocity formulae. The suggested method of approach permits to describe such phenomena as diffusion, viscosity and some destruction effects.



1. Гольдбергер М., Ватсон К. Теория столкновений. М.: Мир, 1967.
2. Перельман М. Е. ДАН СССР, 1974, т. 214, с. 839.
3. Глесстон С., Лейклер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М.: ИЛ, 1948.
4. Эйринг Г., Лин С. Г., Лии С. М. Основы химической кинетики. М.: Мир, 1983.
5. Жданов В. П. Скорость химической реакции. Новосибирск: Наука, 1986.
6. Бенсон С. Основы химической кинетики. М.: Мир, 1964.
7. Бенсон С. Термохимическая кинетика. М.: Мир, 1971.
8. Ландау Л. Д. Собрание трудов, т. I. М.: Наука, 1969, с. 189.
9. Гиршфельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: ИЛ, 1961.
10. Перельман М. Е. ДАН СССР, 1972, т. 203, с. 1030; *Астрофизика*, 1981, т. 17, с. 383.
11. Татарченко В. А. *Кристаллография*, 1979, т. 24, с. 408; Умаров Л. М., Татарченко В. А. *Кристаллография*, 1984, т. 29, с. 1146; Молоцкий М. И., Перегуд Б. П. *ЖТФ*, 1981, т. 51, с. 618.
12. Перельман М. Е., Хатиашвили Н. Г. ДАН СССР, 1981, т. 256, с. 824.
13. Перельман М. Е., Хатиашвили Н. Г. ДАН СССР, 1983, т. 271, с. 80.
14. Хатиашвили Н. Г., Перельман М. Е. *Сообщ. АН СССР*, 1988, т. 129, с. 81.
15. Smith F. T. *J. Chem. Phys.*, 1962, 36, p. 248; 1963, 38, p. 1304; George T. F., Miller W. H. *J. Chem. Phys.*, 1972, 57, p. 2458; Van Santen R. A. *J. Chem. Phys.*, 1972, 57, p. 5418.

УДК 541.183

Г. С. МЧЕДЛИШВИЛИ, Е. А. ХУЧА, О. М. МДИВНИШВИЛИ, Л. Я. УРИДИЯ,
 И. Г. ГИОРГАДЗЕ

ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ФИЛЬТРУЮЩИХ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ ДИАТОМИТА

Особенности пористой структуры, малый объемный вес и химический состав диатомита, представленного преимущественно аморфным кремнеземом, определяют возможности его широкого использования в различных отраслях промышленности в качестве фильтрующего материала [1, 2].

Одним из путей улучшения фильтрационной способности природного диатомита при производстве фильтрующих материалов является прокаливание его в смеси с небольшими добавками флюсов (3—7%) при высоких температурах (800°—1100°). В качестве флюсов используются соли щелочных металлов, в основном, галогениды натрия [3]. Предполагается, что при такой обработке, наряду со спеканием тонкодисперсных частиц, позволяющим регулировать грануло-

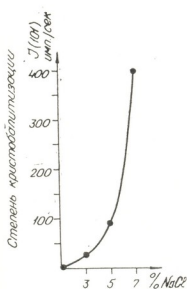


Рис. 1. Влияние минерализатора NaCl на степень кристобалитизации аморфного кремнезема диатомита при 1000°С.

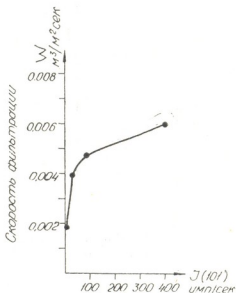


Рис. 2. Влияние степени кристобалитизации на скорость фильтрации диатомитового порошка (5% NaCl, t=1000°С)

метрический состав фильтрующего порошка [4], происходят также полиморфные превращения самого кремнезема, существенно влияющие на свойства фильтропорошков. Однако природа этого явления, влияние состава модификатора и температуры прокаливания на структур-

ные фильтрационные характеристики диатомитовых фильтрующих материалов до сих пор не изучены.

Целью проведенной работы было исследование фазовых превращений в диатомите с добавками модификаторов различного состава в температурном интервале 700° — 1100° и увязка этих данных с фильтрационными свойствами, которые оценивались по скорости фильтрации. В качестве модификаторов использовались соли натрия — NaCl , NaF , Na_2SiF_6 и Na_2CO_3 . Исследование фазовых превращений осуществлялось в одинаковых условиях на рентгеновском дифрактометре ДРОН-1,5 с медным анодом и отфильтрованным излучением. Количество образующейся кристаллической фазы оценивалось в относительных единицах по интенсивности наиболее характерного рефлекса на дифрактограмме.

Опыты по прокаливанию диатомита с добавками различного количества хлористого натрия при 1000° подтвердили, что модификатор играет роль минерализатора и способствует переходу аморфного кремнезема в кристаллическую фазу α -кристобалита. Как видно на рис. 1, этот процесс особенно усиливается при содержании NaCl выше 5%. Нами было установлено, что степень кристобалитизации существенно влияет на скорость фильтрации диатомита, причем это влияние особенно сильно проявляется при содержании NaCl до 5% (рис. 2).

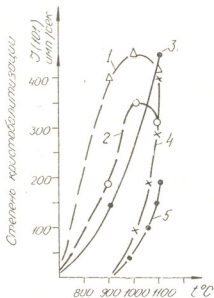


Рис. 3. Влияние температуры и состава минерализатора (1— NaF , 2— Na_2CO_3 , 3— Na_2SiF_6 , 4— NaCl) на степень кристобалитизации аморфного кремнезема природного диатомита (5)

Исследования фазового состава кремнезема диатомита при различных температурах, с добавками (3%) различных по составу модификаторов, показали (рис. 3), что кристобалитизация аморфного кремнезема при высоких температурах происходит по-разному. В природном диатомите образование α -кристобалита начинается только при 950° и при 1100° еще полностью не завершается. Добавление к диатомиту NaCl почти в два раза повышает интенсивность процесса кристобалитизации, однако переход аморфного кремнезема в кристобалит также происходит при температурах выше 900° . При значительно

более низкой температуре, порядка 700° , начинается процесс кристобалитизации при использовании в качестве модификаторов Na_2SiF_6 , NaF и Na_2CO_3 . При использовании Na_2SiF_6 образование кристаллической фазы вначале (700° — 900°) прямо пропорционально росту температуры, а выше 900° заметно усиливается. Особенно интенсивно, уже в интервале температур 700° — 900° , протекает процесс кристобалитизации при использовании в качестве модификатора NaF . Этот процесс достигает максимума при 1000° , а при более высокой температуре количество кристобалита уменьшается за счет полиморфного превращения кремнезема в другую свою высокотемпературную кристаллическую фазу—тридимит. Аналогично протекает процесс кристобалитизации и при использовании в качестве модификатора

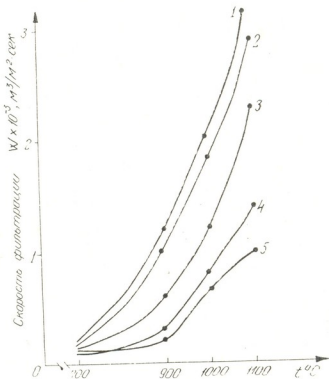


Рис. 4. Влияние температуры и состава минерализатора (1— NaF , 2— Na_2CO_3 , 3— Na_2SiF_6 , 4— NaCl) на скорость фильтрации диатомитового фильтропорошка (5)

Na_2CO_3 , однако количество образующегося α -кристобалита в этом случае несколько ниже.

Сопоставление этих данных с полученными результатами по определению скорости фильтрации тех же образцов через слой порошка, толщиной 3 мм в диаметре фильтра 75 мм, показывает (рис. 4), что по скорости фильтрации изученные образцы располагаются в ряд: прир. диат. < прир. диат. + NaCl < прир. диат. + Na_2SiF_6 < прир. диат. + Na_2CO_3 < прир. диат. + NaF . Таким образом, наиболее высокими показателями скорости фильтрации характеризуются образцы диатомита, модифицированные солями NaF , Na_2CO_3 и Na_2SiF_6 , что хорошо согласуется с интенсивностью процессов кристобалитизации, протекающих в аморфном кремнеземе диатомита при его про-



каливации с различными модификаторами. Полученные результаты могут служить убедительным основанием для использования соединений галогенидов натрия при химической модификации диатомитовых фильтрующих порошков, что имеет важное практическое значение, так как позволяет исключить вредное влияние галогенидов на коррозию отдельных узлов установок, ухудшение условий труда и загрязнение окружающей среды.

Кавказский институт
минерального сырья

Поступило 17.07.87

ბ. მამილიშვილი, მ. ხუჩუა, ო. მდივნიშვილი, ლ. ურიდია,
ი. ბიორგაძე

დიატომიტის საფუძველზე მიღებული საფილტრაციო
ფხვნილების თერმოქიმიური მოდიფიცირება

რეზიუმე

დიატომიტის სხვადასხვა მინერალიზატორებით დამუშავებულ პროდუქტებში შესწავლილია ფაზური გარდაქმნები 700—1100° ტემპერატურულ ინტერვალში და მიღებული შედეგები დაკავშირებულია მოდიფიცირებული ნიმუშების საფილტრაციო თვისებებთან.

ნახევნებია, რომ ბუნებრივ დიატომიტში α -კრისტობალიტის წარმოქმნა იწყება 950°. დიატომიტში მინერალიზატორების დამატება იწვევს კრისტობალიტიზაციის პროცესის ინტენსიურობის გაზრდას და ამავე პროცესის ტემპერატურული ინტერვალის შემცირებას (700—750°).

დადგენილია, რომ ყველაზე ეფექტური მინერალიზატორებია Na_2SiF_6 , NaF და Na_2CO_3 , რომლებიც მნიშვნელოვნად აუმჯობესებენ დიატომიტის ფხვნილების საფილტრაციო თვისებებს.

G. S. MCHEDLISHVILI, E. A. KHUCHUA, O. M. MDIVNISHVILI, L. Ya. URIDIYA
I. G. GHIORGADZE

THERMOCHEMICAL MODIFICATION OF FILTERING POWDERS ON
THE BASE OF DIATOMITE

Summary

Phase transformations in diatomite with mineralizer adding to different compounds, have been studied in the temperature range from 700° up to 1100°C and the coordination of these data with the filtering quality of the modified samples, was given.

It is shown, that in natural diatomite the formation of α -crystobalite begins at 950°C. The addition of mineralizers to diatomite decreases the temperature (700—750°C) and increases the intensity of crystallization process.

It was ascertained that Na_2SiF_6 , NaF and Na_2CO_3 are the most effective mineralizers, which considerably affect the filtering characteristics of diatomite powder.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Джanelидзе Т. В., Мдивнишвили О. М. Сырьевая база, комплексная переработка и использование диатомитов. ОИ ГрузНИИНИТИ, Тбилиси, 1981, 1, 17.
2. Казначеева В. В. Тр. НИИ и проектного института основной химии. 1973, 31.
3. Мдивнишвили О. М., Мchedlishvili Т. С. Авт. свидет. № 829142, Б. И. 1981, № 18, с. 26.
4. Мдивнишвили О. М., Мchedlishvili Г. С., Махарадзе Л. В., Хучуа Е. А. Изв. АН СССР, сер. химич., 1983, т. 3, № 3, с. 203.

ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 66.023.23:66.012.7

М. Г. БЕРЕЖИАНИ, Г. А. ГВЕДАШВИЛИ, А. С. ЕГИАЗАРОВА,
 Я. Н. ТАВАРТКИЛАძაძე

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОТОКА В НАСАДОЧНОЙ КОЛОННЕ

Эффективность массообменных процессов в насадочных колоннах в значительной степени зависит от структуры потоков. Для анализа и математического моделирования процессов разделения изотопов необходима надежная методика оценки реальной структуры потоков в исследуемых аппаратах. Наиболее надежным способом исследования гидродинамического режима является изучение распределения времени пребывания реагирующих фаз в аппаратах с помощью экспериментального снятия кривой отклика индикаторным методом [1]. Однако отсутствие адекватных математических моделей для идентификации экспериментальных кривых отклика не дает возможности эффективно использовать численные значения параметров модели для количественной оценки реального процесса с целью анализа, прогноза и управления процессом разделения изотопов.

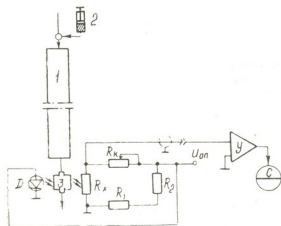


Fig. 1. Scheme of the experimental installation. 1 — studied column; 2 — inlet device; 3 — flow cell; D — light diode AL307A; R_k — photoresistor ФСК-Г7. R_k, R_1, R_2 — compensating resistors; U_{0n} — source of reference voltage; y — amplifier; C — self-recording instrument

В работах [2, 3] предложен метод определения кинетических характеристик процесса разделения изотопов в насадочной колонне по кривым отклика на импульсное концентрационное возмущение. При отсутствии информации о реальной структуре потоков интерпретация экспериментальных кривых производится или в рамках равновесной

диффузионной (РД) модели [2] — при этом не учитывается вклад в формирование кривой отклика реальной кинетики массообмена, а также же с использованием неравновесной модели идеального вытеснения (НИВ), и в этом случае пренебрегается влиянием сложного характера структуры потоков [3].

Целью настоящей работы является исследование структуры потока жидкой фазы в насадочной колонне и определение основных статистических и гидродинамических характеристик процесса течения жидкости в аппарате при различных плотностях орошения.

Эксперименты проводили на насадочной колонне с общей длиной 2,5 м и диаметром 2,7 см. Элементы насадки с размерами $2,2 \times 2,5 \times 0,2$ представляют собой отрезки треугольной проволочной спирали из нержавеющей стали. В качестве модельной жидкой фазы применяли воду.

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. На входе колонны в жидкую фазу вводится импульс трассера — порция красителя. На выходе из колонны установлен датчик концентрации индикатора, который через усилитель подключен к регистрирующему прибору. Датчик представляет собой проточную кювету, в которой измеряется поглощение излучаемого светодиодом света. Светочувствительный элемент подключен в плечо электрического моста.

Кривые отклика представляют плотность функции распределения во времени, анализ которой дает возможность определить гидродинамические параметры. На основе экспериментальных кривых отклика определяются основные статистические характеристики функции распределения. Пересчет концентрационной кривой $c(\tau)$ на плотность функции распределения осуществлен нормированием площади кривой на единицу:

$$\hat{f}_i(\tau) = \frac{c(\tau)}{\int_0^{\infty} c(\tau) d\tau} \approx \frac{c_i(\tau)}{\sum_{i=0}^{\tau_k} c_i(\tau) \cdot \Delta\tau} \approx \frac{c_i(\tau)}{S}, \quad (1)$$

где $\Delta\tau$ — шаг интегрирования.

На основе статистического анализа кривых отклика рассчитаны моменты функции распределения:

$$M_1 = \int_0^{\infty} \hat{f}(\tau) \cdot \tau \cdot d\tau = \frac{\sum c_i(\tau) \cdot \tau_i \cdot \Delta\tau}{S} \quad (2)$$

$$M_2 = \int_0^{\infty} \hat{f}(\tau) \cdot \tau^2 \cdot d\tau \approx \frac{\sum c_i(\tau) \cdot \tau_i^2 \cdot \Delta\tau}{S}, \quad (3)$$

где M_1 — первый начальный момент (математическое ожидание),

M_2 — второй момент.

Среднеквадратическое отклонение σ_τ и дисперсия функции распределения σ^2 рассчитаны на основе зависимостей:

$$\sigma_\tau = \sqrt{M_2 - M_1^2} \quad (4)$$

$$\sigma^2 = \frac{\sigma_\tau^2}{M_1^2} \quad (5)$$

Основные статистические характеристики, рассчитанные в результате анализа кривых отклика, представлены в таблице 1.



Результаты анализа кривых отклика для разных режимов орошения

Плотность орошения, $L, 10^{-4} \text{ м}^3/\text{м}^2 \text{ с}$	Время запаздыв., $T_0, \text{ с}$	Математическое ожидание, $M_1, \text{ с}$	Среднеквадр. отклонение, σ	Дисперсия, σ^2
3,31	1120	2226	672	0,091
4,08	931	1820	606	0,111
5,24	798	1527	478	0,098
9,56	456	977	325	0,110
10,96	418	873	304	0,121
96,80	103	135	16	0,014

Из результатов экспериментов следует, что за исключением режима с очень высокой плотностью орошения, структура потоков значительно отклоняется от режима идеального вытеснения.

Идентификация экспериментальных кривых проведена на основе специальной функции распределения [4]:

$$f(\tau) = m \cdot A \cdot \exp[-A(\tau - T_0)] \{1 - \exp[-A(\tau - T_0)]\}^{m-1}, \quad (6)$$

где A — коэффициент функции распределения,

m — параметр, характеризующий пространственную размерность структуры потоков.

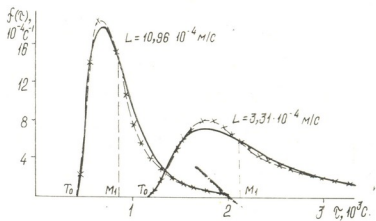


Рис. 2. Кривые отклика на импульсный ввод трассера. x — x — экспериментальная кривая; — — — — — аналитическая кривая

Т а б л и ц а 2

Идентифицирующие параметры кривых отклика

Плотность орошения, $L, 10^{-4} \text{ м}^3/\text{с}$	Время запазд., $T_0, \text{ с}$	Козэф. размерн., m	Козэф. распредел., $A, 10^{-2} \text{ с}$	Средняя погрешность аппроксимации, %
3,31	1120	3	1,66	3,5
4,08	931	3	2,06	3,9
5,24	798	3	2,51	3,8
9,56	456	3	3,52	2,7
10,96	418	3	4,02	2,3
96,80	103	7	—	—



На рис. 2 представлены некоторые экспериментальные кривые отклика и их аппроксимация на основе уравнения (6).

В таблице 2 сгруппированы рассчитанные параметры уравнения (6), аппроксимирующие кривые отклика при различных плотностях орошения. Идентифицирующие параметры m , A рассчитаны по статистическим коэффициентам согласно разработанному в [5] методу.

Важной гидродинамической характеристикой аппарата является объем, занимаемый жидкой фазой в колонне (удерживающая способность насадки). Оценка удерживающей способности на основе статистических характеристик функции разделения во времени является эффективным методом. Расчет осуществлен на основе зависимости между потоком орошения и средним временем пребывания в аппарате (математическим ожиданием).

$$\bar{\tau} = M_1 = \frac{V_{an} \cdot \varphi}{L \cdot F}, \quad (7)$$

где V_{an} — объем аппарата, φ — удельная удерживающая способность насадки, F — площадь поперечного сечения колонны.

Отклонение структуры потока от режима идеального вытеснения (РИВ) можно охарактеризовать с помощью коэффициента продольного перемешивания E_n и критерия гидродинамического подобия Pe :

$$Pe = \frac{U \cdot Z}{E_n}, \quad (8)$$

где U — средняя скорость движения потока, Z — длина колонны.

Дисперсия функции распределения с критерием Pe связана соотношением [1]:

$$\sigma^2 = \frac{2}{Pe} - \frac{2}{Pe^2} + \frac{2 \cdot e^{-Pe}}{Pe^2} \quad (9)$$

Рассчитанные гидродинамические параметры представлены в таблице 3.

Таблица 3
Гидродинамические параметры течения жидкости в колонне

$L,$ $10^{-4} м/с$	φ	$U,$ $10^{-2} м/с$	Pe	$E_n,$ $10^{-3} м^2/с$
3,31	0,294	0,112	20,9	0,134
4,08	0,296	0,137	17,2	0,199
5,24	0,320	0,161	19,3	0,212
9,56	0,360	0,256	17,1	0,374
10,96	0,382	0,286	15,5	0,461
96,80	0,522	1,854	142,9	0,324

На основе полученных результатов составлены уравнения регрессии, с помощью которых в интервале исследованных нами плотностей орошения можно рассчитать основные статистические характеристики функции распределения и гидродинамические параметры:

$$\varphi = 0,255 + 115 \cdot L \quad (10)$$

$$M_1 = \frac{\varphi \cdot Z}{L} \quad (11)$$

$$U = \frac{Z}{M_1} = \frac{L}{\varphi} \quad (12)$$

$$Pe = \bar{P}_e \frac{Z}{2.5}$$

$$E_n = \frac{U \cdot Z}{Pe} \quad (14)$$

$$\sigma_\tau = M_1 \sqrt{\frac{2}{Pe} - \frac{2}{Pe^2} + \frac{2 \cdot e^{-Pe}}{Pe^2}} \quad (15)$$

$$T_0 = \frac{10^4 \cdot Z}{6 \cdot 25 + 5 \cdot 02 \cdot L} \quad (16)$$

$$M[\tau] = M_1 - T_0 \quad (17)$$

$$m = \left[2,12 - 4,14 \frac{M[\tau]}{\sigma_\tau} + 3,02 \left(\frac{M[\tau]}{\sigma_\tau} \right)^2 + 0,5 \right] \quad (18)$$

$$A = C_1 \cdot M[\tau], \quad (19)$$

где T_0 — время запаздывания кривой отклика.

Усредненное значение \bar{P}_e принято 18. Значения коэффициента C_1 приведены в [5].

Предложенная методика анализа кривой отклика и полученные соотношения дают возможность установить характер зависимости статистических и гидродинамических параметров насадочной колонны от плотности орошения. Идентификация кривых отклика на базе уравнения (6) позволяет рекомендовать его как передаточную характеристику импульсного возмущения по жидкой фазе для задач управления процессом разделения. Исследование гидродинамического режима промышленных аппаратов с помощью кривых отклика позволяет определить характерные зависимости типа (10) — (19), необходимые для составления математических моделей с целью анализа, прогноза и управления разделительными процессами в зависимости от гидродинамического режима работы аппарата.

НИИИ стабильных изотопов,
Грузинский политехнический институт
им. В. И. Ленина

Поступило 13.07.87

ბ. ბაბიქანიძე, ბ. ჯვალავილი, ა. მგვიზაროვი, ი. თავაშვილი

ნაკადის სტაბილური გამოკლება ჩანაწომიან სპობში

რეზიუმე

განაწილების ევოლუციური ფუნქციის საფუძველზე შემოთავაზებულია სტაბილური იზოტოპების გამყოფ ჩანაწომიან სვეტში ნაკადების სტრუქტურის იდენტიფიკაციის მეთოდიკა. მოცემულია გამოაზილის მრუდების თეორიული და ექსპერიმენტული კვლევის შედეგები და გამოყვანილია გამყოფ აპარატში თხევადი ფაზის ნაკადის ძირითადი სტატისტიკური და ჰიდროდინამიკური მახასიათებლების საანგარიშო ფორმულები მორწყვის სხვადასხვა სიმკვრივისათვის.

THE INVESTIGATION OF A FLOW STRUCTURE IN THE PACKED COLUMN

Summary

Method of identification of a flow structure in the packed column for separation of stable isotopes was proposed on the base of evolutionary distribution function. The results of experimental and theoretical studies of response curves are given and the calculating formulae of basic statistical and hydrodynamical characteristics for a liquid phase flow in the separator are derived.

საბუბბბბბ — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Гельверин Н. И., Пebaлк В. Л., Костаян А. Е. Структура потоков и эффективность колонных аппаратов химической промышленности. М.: Химия, 1977, 264 с.
 2. Бельнов В. К., Брей В. В., Воскресенский Н. М., Сафонов М. С., Судьин Е. В., Тригуб Л. П. Теор. осн. хим. техн., 1979, 13, № 3, с. 339.
 3. Бельнов В. К., Берисов С. А., Воскресенский Н. М., Крючкова О. А., Моденова В. В., Пасконов В. М., Петрова Л. И., Сафонов М. С. Теор. осн. хим. техн., 1982, 16, № 2, с. 211.
 4. Таварткиладзе Я. Н. Сообщ. АН СССР, 1984, 113, № 3, с. 614.
 5. Таварткиладзе Я. Н., Бережяни М. Г. Теор. осн. хим. техн., 1986, 20, № 2, с. 727.
-

УДК 662.8

Л. А. ДРАКИН

**ПОЛУЧЕНИЕ ГРАНУЛИРОВАННОГО МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО
ТОПЛИВА МЕТОДОМ «РЕАКЦИОННОГО» ФОРМОВАНИЯ**

В основе новых технологических процессов получения металлургического топлива из газовых и слабоспекающихся углей лежит необратимый ступенчатый характер термохимических превращений угольных веществ в процессе пиролиза.

На первой ступени (до температуры $\sim 400^\circ$) происходит распад органической массы угля, приводящий к отщеплению низкомолекулярных продуктов (H_2O , CO_2 и др.) и возникновению ненасыщенных связей и химически активных частиц, что повышает реакционную способность остаточного вещества.

На второй ступени (выше 400°) происходит необратимое соединение активированных остатков, циклизация их и образование новых соединений с более сложной углеродистой структурой. Дальнейшее повышение температуры снова приводит к расщеплению образовавшихся веществ и уплотнению остатка с образованием более простой структуры полуккокса и кокса [1, 2].

Процесс распада и активация угольных веществ идут одновременно с процессом синтеза и уплотнения. Причем вначале, до температуры 400° , синтез и уплотнение отстают от процесса активации, а затем, когда увеличивается подвижность и концентрация частиц с ненасыщенными связями, синтез и уплотнение остаточного вещества быстро нарастают. В этот момент резко уменьшается реакционная способность угля.

При повышении скорости нагрева процесс распада угольных веществ на элементарные структурные единицы также нарастает и постепенно начинает опережать последующее их соединение, что приводит к накоплению жидкой фазы, повышению текучести пластической угольной массы и спекаемости остаточного вещества угля.

В соответствии с таким механизмом термохимических превращений угольных веществ в процессе пиролиза в Институте неорганической химии и электрохимии АН ГССР был разработан новый двухступенчатый процесс получения гранулированного металлургического кокса из газовых и слабоспекающихся углей [3].

Сущность разработанного процесса заключается в скоростном нагреве угля до температуры $400\text{--}420^\circ$ и наложении механического давления, с последующим спеканием и прокаливанием брикетов до температуры $850\text{--}900^\circ$. В результате таких операций происходит принудительное спекание угля и формирование пористой структуры гранулированного по размерам формованного кокса.

Разработка идеи принудительного спекания осуществлялась на основе теории «реакционного» формования, которая получила широкое распространение в химии полимеров [4]. В соответствии с этой теорией механическое воздействие на угольную массу должно совпадать или предшествовать химическим реакциям образования высокомолекулярных веществ. В угольной массе, находящейся под механи-

ческим или газовым давлением, в процессе пиролиза интенсивно протекают структурно-химические преобразования, приводящие к изменению в твердой фазе высокомолекулярных веществ. При этом изменяется элементный состав остаточного вещества угля, а также количество и состав жидкой и газообразной фаз.

Экспериментальные исследования проводились на обогащенном ткибульском угле (W^a — 8,5%; A^c — 13,0%; V^2 — 39,5%; Y — 8мм).

Методика проведения исследований сводилась к следующему: на первой ступени (до температуры 400—420°) осуществлялись термическая подготовка и брикетирование угля, при этом одновременно с брикетированием проводилось исследование реакционной способности угля; на второй ступени полученные сырые брикеты подвергались термической обработке до температуры 800—850° со скоростью 1,5—2,0°С/мин. Оценка режимных параметров каждой ступени и выбор оп-

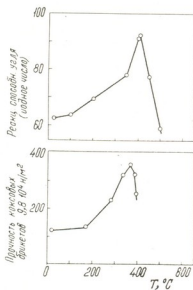


Рис. 1. Влияние уровня термической деструкции угольных веществ на реакционную способность угля и прочность коксовых брикетов

тимального их значения производились по результатам определения прочности коксовых брикетов на раздавливание и ударную нагрузку [5]. Для определения реакционной способности угля применялся метод галосидирования по Гюблю [6].

Как показали экспериментальные исследования, при скорости нагрева 20°С/мин и наложении механического давления в период наибольшей химической активности или до его наступления, из газовых и слабоспекающихся углей могут быть получены прочные коксовые брикеты. Механическое давление, накладываемое на угольную загрузку, увеличивает поверхность соприкосновения между зёрнами угля и создает плотный контакт, необходимый для химического взаимодействия активированных в поверхностных слоях частиц остаточного материала.

Было также показано, что физико-механические свойства коксовых брикетов находятся в прямой зависимости от реакционной способности угля (рис. 1). Чем выше реакционная способность угля, тем более прочные коксовые брикеты могут быть получены из такого угля.

Однако для реализации реакционной способности необходимо, чтобы угольная масса в период наложения механического давления обладала некоторой пластичностью (или вязкостью), необходимой для получения плотного поверхностного контакта между частицами угля. Если такого контакта получить не удастся, то реакционная способность угля остается не реализованной.

Так, например, ткибульский уголь при скорости нагрева $3^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ имеет высокую реакционную способность (йодное число 90,6), однако вязкость угольной массы в этих условиях настолько велика ($116,3 \text{ г}/\text{см}^2$), что даже при наложении значительного механического давления ($800 \cdot 9,8 \cdot 10^4 \text{ Н}/\text{м}^2$) получить необходимый поверхностный контакт между зёрнами угля и реализовать реакционную способность не удается. Если же пластичность ткибульского угля (пластический слой по ГОСТ 8—9 мм) увеличить путем присадки к нему 15—20% т кварцельского угля (пластический слой 28 мм), то такая шихта при скорости нагрева $3^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ позволяет получить необходимую плотность поверхностного контакта, а коксовые брикеты, полученные из такой шихты, имеют высокую механическую прочность ($260,9,8 \cdot 10^4 \text{ Н}/\text{м}^2$). При этом необходимо отметить, что реакционная способность т кварцельского угля в этих условиях ниже реакционной способности ткибульского угля (йодное число 61,7).

Весьма интересно отметить, что при увеличении скорости нагрева до $90^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ количество йода, присоединяемого остаточным веществом ткибульского угля, практически не изменяется. Не изменяется и прочность коксовых брикетов (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

Влияние скорости нагрева на реакционную способность угля и прочность коксовых брикетов

Наименование	Скорость нагрева, $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$				
	18	26	30	60	90
Реакционная способность (йодное число)	90,3	91,2	90,5	91,4	91,9
Прочность коксовых брикетов ($9,8 \cdot 10^4 \text{ Н}/\text{м}^2$)	356	—	340	335	337

Таким образом, применение метода «реакционного» формирования убедительно показывает, что для получения прочного формованного кокса из газовых и слабоспекающихся углей нет необходимости применять чрезмерно высокие скорости нагрева угля. Для получения прочного формованного кокса наиболее благоприятными и целесообразными являются средние скорости нагрева в пределах $20—90^{\circ}\text{C}/\text{мин}$.

На основании проведенных исследований можно сделать следующие основные выводы:

1. Применение метода «реакционного» формирования позволяет получать из газовых и слабоспекающихся углей прочные коксовые брикеты.

2. Основными условиями, обеспечивающими возможность получения прочных коксовых брикетов методом «реакционного» формирования, являются: скорость нагрева угля и уровень термической его деградации.

3. Для осуществления термических превращений угольных веществ, приводящих к переходу угля в пластическое состояние и формирующих физико-химические свойства пластической угольной массы (ее вязкость и др.), наиболее благоприятными являются средние скорости нагрева угля ($20—90^{\circ}\text{C}/\text{мин}$).

4. Прочность формованного кокса, полученного методом «реакционного» формирования, находится в прямой зависимости от реакционной способности угля.

Институт неорганической химии
и электрохимии АН ГССР

Поступило 15.07.1987

ლ. დრაკინი

ბრანულირებადი მატალურგიული საწვავის მიღება „რეაქციული“
დახალიბების მეთოდით

რეზიუმე

ჩქაროსნული გახურებისა და მექანიკური წნევის გამოყენებით ნახშირის იძულებითი შეცობის საფუძველზე შემუშავებულია ტყიბულის ტიპის არადეფიციტური აირადი და სუსტადშეცობადი ნახშირებიდან გრანულირებული მეტალურგიული კოქსის მიღების ორსაფეხურიანი მეთოდი.

დადგენილია ურთიერთკავშირი თერმული დესტრუქციის პროცესში შეყენილ ნახშირის რეაქციისუნარიანობასა და მიღებული კოქსის სიმტკიცეს შორის. ნაჩვენებია, რომ გახურების სიჩქარის ცვლილება 20—90°C/წთ ფარგლებში გავლენას არ ახდენს ნახშირის რეაქციისუნარიანობასა და მიითიებული კოქსის სიმტკიცეზე.

L. A. DRAKIN

THE OBTAINING OF GRANULATED METALLURGICAL FUEL BY „REACTIONARY“ FORMING METHOD

Summary

A new two-step process of granulated in shape and dimensions metallurgical coke obtaining from gas and non-caking coal of Tkibuli type has been developed on the basis of forced coal caking, employing rapid heating and mechanical pressure.

The interdependency between the coal reactivity got in the process of coal material thermal destruction and the strength of the formed coke has been established. It has been shown, that the heating rate modification in the limits of 20—90°C/min, doesn't affect the coal reactivity and the strength of the obtained coke.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Джапаридзе П. И., Дракин Л. А. Теоретические предпосылки к разработке новой техники коксования. Тбилиси, изд. АН ГССР, 1957, 45—49.
2. Грязнов Н. С. Кокс и химия, 1957, 7, 16—24.
3. Джапаридзе П. И., Дракин Л. А. Авт. свид. № 255904, Б. И. № 30, 1978.
4. Соколов Л. Б. Поликонденсационный метод синтеза полимеров. М., Химия, 1966, 280.
5. Сысков К. И. Заводская лаборатория. 1947, XIII, 10, 1202—1205.
6. Сборник инструкций по качеству угля. Изучение изменчивости. М.—Л., ГНТИ, 1954, 43—46.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 532.783—541—651

Э. Я. ВАШАКИДЗЕ, К. Г. ДЖАПАРИДЗЕ, Ц. И. ЗУРАБИШВИЛИ,
 Г. Ш. ЧЕЛИДЗЕ, З. М. ЭЛАШВИЛИ

ИНБЕРСИЯ ЗАВИСИМОСТИ ДЛИНЫ ВОЛНЫ СЕЛЕКТИВНОГО ОТРАЖЕНИЯ СВЕТА ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ В ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ СО СПИРАЛЬНОЙ СТРУКТУРОЙ ПОД ВЛИЯНИЕМ НЕМЕЗОГЕННЫХ ДОБАВОК

Изучению влияния различных факторов на изменение шага спирали холестерических и немато-хиральных систем посвящено большое количество работ [1, 2]. В центре внимания находятся жидкокристаллические (ЖК) системы, обладающие аномально высокой чувствительностью шага спирали к температуре. По представлениям де Жена это обусловлено образованием смектических кластеров в холестерических и немато-хиральных системах [1, 3].

С целью исследования влияния немезогенных оптически активных добавок на цвето-температурную характеристику (ЦТХ) ЖК со спиральной структурой, были исследованы матрицы, состоящие из холестерилолеата (ХО), смесей ХО с холестерилпеларгонатом (ХП) и холестерилкаприлатом (ХК), а также немато-хиральная смесь, содержащая *n*-бутоксидбензилден-*n'*-*n*-бутиланилин (БББА) и тигогенилкаприлат (ТК).

Исследуемая композиция в изотропножидком состоянии помещалась между двумя стеклянными пластинками. Толщина образцов 40 мкм фиксировалась тефлоновой прокладкой. Термостатирование

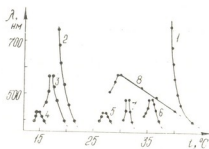


Рис. 1. Температурная зависимость максимума селективного отражения:

1. Матрица—смесь ХО и ХП (1:1)
2. Матрица—смесь ХО и ХП (1:1)+L—менил-*n*-метоксибензоат 5,3%
3. " " " " " " 5,4%
4. " " " " " " 5,6%
5. Матрица—смесь ХО и ХК (1,25:1)+камфора 1,8%
6. " " " +борнеол-*n*-нитробензоат 1,0%
7. " " " +2-метилнафталин 1,5%
8. Матрица—смесь БББА и ТК (6:1)+L-метил-*n*-метоксибензоат 6,5%



проводилось в нагревательном блоке с помощью жидкостного ультра-термостата со скоростью 0,1—0,2 град/мин. ЦТХ образцов исследовалась на спектрофотометре СФ-18.

В результате исследования вышеуказанных систем оказалось, что в определенном концентрационном интервале добавок происходит сужение спектрального интервала селективного отражения света, сопровождающееся своеобразным предпереходным явлением, которое условно можно назвать «реверсом».

Суть этого явления заключается в том, что при понижении температуры длина волны селективного отражения света (λ_0) увеличивается, а по достижении определенной критической температуры (T_p) начинает уменьшаться, т. е. меняется знак $d\lambda/dT$ (см. рисунок). T_p и спектральный интервал «реверса» для данной композиции зависят от концентрации добавки. Как правило, описанный процесс сопровождается заметным повышением интенсивности селективного отражения света в области критической температуры (как при $d\lambda/dT < 0$, так и при $d\lambda/dT > 0$), после чего интенсивность резко падает до нуля. Термочувствительность таких систем мало зависит от знака $-d\lambda/dT$.

Нами установлено, что вопреки первоначальному предположению явление «реверса» не связано с оптической активностью добавок. «Реверс» вызывают как производные L-ментола, борнеола и камфоры, так и оптически неактивные соединения — производные адамантана, эфиры рацемического ментола, циклогексанола, 2-метилнафталин и др.

Как показало исследование кругового дихроизма этих систем, во время «реверса» не происходит изменения направления закручивания спирали. При изучении образцов в поляризационном микроскопе фазовые изменения не наблюдаются.

Исходя из полученных данных, можно заключить, что при охлаждении исследуемых смесей происходит своеобразное структурирование, вызываемое полем смектических кластеров. Увеличение поля кластеров по мере приближения к точке смектического перехода вызывает синий сдвиг, подобный аномальному синему сдвигу в некоторых холестерических системах под влиянием электрического поля [4].

Институт кибернетики АН ГССР

Поступило 06.08.87

О. ვაშაკიძე, ა. ჯაფარიძე, ვ. ზურაბიშვილი, ზ. ჰაღიძე, ნ. ელავიძე

საირალური სტრუქტურის მქონე თხევადკრისტალურ სისტემებში
სელექციური არეკვლის ტალღის სიგრძის ტემპერატურული
დამოკიდებულების ინვერსია არამეზოგენური დანაბრის
შედეგად

რეზიუმე

შესწავლილია სხვადასხვა არამეზოგენური დანაბრის (L-მენტოლის, ბორნეოლის და ქაფურის წარმოებულების, აგრეთვე ოპტიკურად არააქტიური ნაერთების — ადამანტანის წარმოებულების, რაციმული მენტოლისა და ციკლოექსანის ეთერების, მეთილნაფთალინის და სხვ.) ზეგავლენა სპირალური სტრუქტურის მქონე ქოლესტერულ და ნემატო-ქირალურ თხევადკრისტალურ სისტემათა (ქოლესტერილოლეატი, ქოლესტერილოლეატის და ქოლესტერილ-პელარგონატის (1:1), ქოლესტერილოლეატის და ქოლესტერილკაპრინატის (1,25:1), პ-ბუთოქსიბენზილიდენ-პ-ი-ბუთილანლინის და ტიგოგენინის კაპრინატის (6:1) ნარეგების) ფერ-ტემპერატურულ მახასიათებლებზე.

დადგენილია, რომ აღნიშნული კომპოზიციები გაცივებისას, განსაზღვრულ ტემპერატურაზე, იცვლიან სინათლის სელექტიური არეკვლის ტალღის სიგრძის ტემპერატურულ დამოკიდებულებას (უარყოფითი დამოკიდებულება გადადის დადებითში). ეს მოვლენა, რომელსაც პირობითად ვუწოდებთ „რევერსი“, გამონათავს სმექტიკურ ფაზაში თავისებურ გადასვლისწინა მოვლენას.

E. Ya. VASHAKIDZE, K. G. JAPARIDZE, Ts. I. ZURABISHVILI, G. Sh. CHELIDZE
Z. M. ELASHVILI

TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE INVERSION OF WAVELENGTH
OF SELECTIVE LIGHT REFLECTION IN LIQUID CRYSTAL
SYSTEMS WITH A HELICAL STRUCTURE UNDER THE
INFLUENCE OF NONMESOGENIC DOPANTS

Summary

The influence of various nonmesogenic dopants (the derivatives of L, menthol, borneol and camphor, as well as optically non-active compounds — the derivatives of adamantan, racemic menthol esters, cyclogeccanole methyl-naphthalene etc.) on colour-temperature characteristics of the cholesterics (cholesteril oleate, mixtures of choilesteril oleate and cholesteril pelargonate (1:1), cholesteril oleate and cholesteril caprinate (1,25:1), as well as nemato-chiral mixture containing p-butoxybenzylidene-p'-n-butylaniline and tigogenin caprate (6:1)/ was studied.

It was estimated that these compositions change the sign of the temperature dependence of wavelength of selective light reflection (the negative dependence turns into the positive one) while cooling when reaching a definite temperature. This phenomenon, that we conventionally named „reversing“, represents a peculiar pretransitional phenomenon in the smectic phase.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

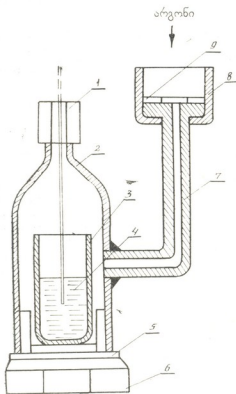
1. Лисецкий Л. Н., Тищенко В. Г. В сб. статей «Холестерические жидкие кристаллы», Сибирское отделение АН СССР. Новосибирск, 1976, с. 14.
2. Чилая Г. С. Физические свойства и применение жидких кристаллов с индуцированной спиральной структурой, Тбилиси: Мецниереба, 1985, с. 87.
3. Де Жен П. Физика жидких кристаллов. М.: Мир, 1977, с. 400.
4. De Zwart, Lathouwers T. W. Phys. Lett., 1975, 55 A, 41

УДК 543.544

ზ. ზველსიანი, ლ. კიკნაძე

თერმოსტატირებადი პირობებში კაპილარული სვეტის
 შევსების მარტივი მოწყობილობა

ბოლო ათწლეულში გაზურ ქრომატოგრაფიაში სტაციონარულ ფაზად ფართოდ გამოიყენება ისეთი თერმოდინამიკურად მდგრადი სისტემები, როგორცაა თხევადი კრისტალები [1]. ეს გამოწვეულია იმით, რომ მათ აღმოაჩინდათ საოცრად მაღალი სელექტიური თვისებები სხვადასხვა ნივთიერებათა ოზომერების მიმართ [2, 3]. თუ კი ეს სელექტიური ფაზები გამოყენებული იქნება ისეთ მაღალტექტურ სვეტებში, როგორც კაპილარული სვეტები, შესაძლებელი გახდება ძნელად დასაყოფი ნაერთების ანალიზი.



ნახ. 1. კაპილარული სვეტის შევსების მარტივი მოწყობილობა: 1, 6, 8—ჭანჭი, 2—კაპილარული სვეტი, 3—ზინის ჭიქა, 4—შესასვლელი სხნარი, 5—ტექლონის შეუსაადები, 7—მიმეცანი მილი, 9—შეუსაადები.

როგორც ცნობილია, კაპილარული სვეტის ეფექტურობა ბევრად არის დაბალი, ვიდრე მკვლევარების მიერ აღმოჩენილი კაპილარის, როგორც წინასწარი დამუშავების, ისე თხევადი ფაზის დაფენის სტადიებზე [4, 5]. სტაციონალური ფაზის ხსნარი შესაბამის გამხსნელში უნდა იყოს ერთგვაროვანი და არ უნდა ხასიათდებოდეს მალალი სიბლანტით.

თხევადი კრისტალი, რომელიც ხასიათდება ფაზური გადასვლის საკმაოდ დიდი ტემპერატურული ინტერვალით (ნემატიური, სმექტიკური ფორმები), უნდა გაიხსნას ისეთ გამხსნელში, რომლის დუღილის ტემპერატურა აღემატება მისი ფაზური გადასვლის ტემპერატურას, რადგან კაპილარული სვეტის შევსება უნდა მოხდეს ისეთ ტემპერატურაზე, რომლის დროსაც თხევადი კრისტალი იმყოფება იზოტროპული სითხის მდგომარეობაში.

ჩვენს მიერ კონსტრუირებული იქნა მარტივი მოწყობილობა (ნახ. 1), რომელიც საშუალებას იძლევა გამოვიყენოთ ქრომატოგრაფის თერმოსტატი კაპილარული სვეტის შესავსებად. მოწყობილობა მავრდება ამაორთქლებლის ხრახნულ შევრილზე ქანჩის (8) და შუასადების (9) საშუალებით.

კაპილარულ სვეტს ვამაგრებთ ქრომატოგრაფის თერმოსტატში ჩვეულებრივი წესით (ჩამოყიდებით). მის ერთ ბოლოს (წინასწარ გასწორებულს) ჩავუშვებთ შესავსებ ხსნარში (4); პერმეტიზაცია ხორციელდება ქანჩის (1) და რეზინის შუასადების საშუალებით (ნახაზზე არ არის ნაჩვენები). სვეტის შესავსებად გამოყენებული ინერტული აირის წნევა (ჩვეულებრივ არგონი) რეგულირდება აირ-მატარებლის არხში რედუქტორის საშუალებით.

რადგან შევსების პროცესის კონტროლი საჭიროა ვიზუალურად, ამისათვის კაპილარის მეორე ბოლოს ვავრთებთ მეტალის კაპილართან, რომელიც გამოყვანილია ქრომატოგრაფის გარეთ. წნევის კონტროლი ხორციელდება აირ-მატარებლის ხაზში მოთავსებული ბარომეტრის საშუალებით.

შევსების პროცესში თერმოსტატირება საშუალებას გვაძლევს გავაუმჯობესოთ ზოგიერთი ბლანტი სტაციონარული ფაზის (მათ შორის თხევადი კრისტალების) დაფენის ხარისხი კაპილარული სვეტის დინამიკური მეთოდით შევსების დროს.

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

შემოსულია 10. 11. 88 წ.

З. А. ГВЕЛЕСИАНИ, Л. О. КИКНАДЗЕ

ПРОСТОЕ УСТРОЙСТВО ДЛЯ ЗАПОЛНЕНИЯ КАПИЛЛЯРНОЙ КОЛОНКИ В УСЛОВИЯХ ТЕРМОСТАТИРОВАНИЯ

Резюме

Предложено простое устройство, позволяющее использовать термостат хроматографа для заполнения капиллярных колонок. Термостатирование процесса заполнения позволяет осуществить стабильность и равномерность нанесения некоторых вязких стационарных фаз (в том числе и жидких кристаллов) при заполнении капиллярных колонок динамическим методом.

THE SIMPLE ARRANGEMENT FOR THE FILLING OF CAPILLARY COLUMN IN THE CONDITIONS OF THERMOSTATING

Summary

The simple arrangement has been suggested, permitting to use the thermostat of chromatograph for the filling of capillary columns.

Thermostating of the filling process permits to realize the stability and uniformity of spreading of some viscid stationary phases (including liquid crystals) while filling of capillary columns, by dynamic method.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Андроникашвили Т. Г., Арустамова Л. Г., Султанов Н. Г., Маркарян К. Г. В кн.: Жидкие кристаллы в капиллярной хроматографии, Тбилиси: Мецниереба, 1982, с. 98.
 2. Witkiewicz Z., Szulc J. *Biul. Wat. J. Dobrowskiego.* 1980, XXIX, 7, 79—89
 3. Вигалок Р. В., Цыбулевский А. М., Вигдергауз М. С. Нефтепереработка и нефтехимия. Спец. выпуск, посвящ. XI Международ. газовому конгрессу, 1970, № 12, с. 15.
 4. Дженнигс В. Газовая хроматография на стеклянных капиллярных колонках. М.: Мир, 1980, с. 225.
 5. Тесаржик К., Комарек К. Капиллярные колонки в газовой хроматографии. М.: Мир, 1987, с. 215.
-

УДК 665/7.033.28 + .652.5 + .654/:539.1.044

Б. Г. КУПРАШВИЛИ, Л. Д. МЕЛИКАДЗЕ

ИЗУЧЕНИЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ ФОТОХИМИЧЕСКИ ОКИСЛЕННЫХ СМОЛИСТО- АСФАЛЬТЕНОВЫХ ВЕЩЕСТВ НЕФТИ

Как показано [1, 2], при облучении светом лампы ПРК-4 смолисто-асфальтеновые вещества (САВ) нефти подвергаются существенным фотохимическим превращениям, в результате чего образуются нерастворимые в бензоле продукты фотохимического окисления.

Установлено, что при фотохимических превращениях в среде кислорода воздуха как САВ, а также гудрона образуются водорастворимые компоненты. 15—20% от нерастворимого в бензоле продукта фотохимических превращений (ПФП) асфальтенов и 50—60% смол и гудрона растворяются в воде.

Отсутствие явления опалесценции при проверке водных растворов на эффект Тиндаля показывает, что в растворах дисперсионная фаза является не коллоидной системой, а диспергирована до молекулярного уровня, что само по себе является интересным фактом.

Сравнение ИК-спектров растворимых и нерастворимых в воде ПФП гудрона явно указывает на то, что в водный раствор перешли компоненты, содержащие кислород в гидроксильных функциональных группах. Эти компоненты по сравнению с водонерастворимыми почти не содержат алкильных заместителей. Карбонильные группы в основном представлены в водонерастворенных компонентах; в этих же продуктах остались и недоокисленные предельные фрагменты исходного образца, о чем свидетельствуют полосы поглощения в области 2800—3000 см^{-1} (рис. 1,а).

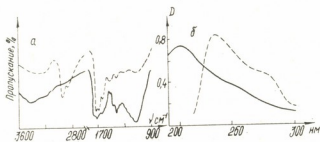


Рис. 1. ИК-спектры (а) растворимых (—) и нерастворимых (---) ПФП гудрона; УФ-спектры в водно-(---) и воднощелочном (---) растворах ПФП гудрона (б).

Поглощение растворимых в воде ПФП гудрона вблизи 205—215 нм может быть обусловлено фенольными соединениями, характеризующимися интенсивной полосой при 210 нм , и значительно слабым поглощением при 270 нм . Экспериментальное подтверждение указан-



ного предположения было получено в результате исследования спектров водорастворимых компонентов ПФП гудрона в щелочной среде (NaOH, pH ≈ 13), показавшим bathochromный сдвиг с перемещением максимума поглощения и увеличение интенсивности поглощения вблизи 235 нм и 287 нм [3] (рис. 1,6).

Общезвестно, что подавляющая часть органических систем, содержащих функциональные группы фенольного характера, являются биологически активными.

В результате исследования биологической активности водорастворимых систем, полученные нами в процессе фотохимического окисления гудрона норийской нефти показан стимулирующий эффект указанных систем в отношении окоренения и развития проростков фасоли. Исследования проводились на кафедрах физиологии растений и микробиологии и биоорганической химии ГСХИ.

Полученные результаты исследования могут иметь важное значение для объяснения и решения некоторых нижеуказанных практических задач.

Давно было замечено, что смолистые остатки нефти, попавшие в почву, как-то стимулируют рост растений. Впоследствии это обстоятельство приписывали наличию биологически активных соединений — веществ роста в высококипящих остатках перегонки нефти, что нашло свое объяснение в известных работах Д. М. Гусейнова [4].

Однако гидрофобные свойства высококипящей части нефти и ее компонентов и гидрофильная природа растительных объектов ставят под сомнение возможность биологического действия гидрофобных нативных компонентов нефти.

Возможности получения водорастворимых ПФП САВ, содержащих гидроксильные группы фенольного характера и обладающих свойством стимулировать рост растений, могут объяснить наблюдаемую вышеуказанную биологическую активность смолистых остатков нефти.

Вместе с тем, установленный нами факт возможности получения водорастворимых биологически активных систем фотохимическим окислением САВ нефти может представлять интерес с точки зрения получения новых видов дешевых биологически активных веществ на основе такого легкодоступного сырья, какими являются смолистые остатки нефти. Развитие исследований в этом направлении представляет большой интерес.

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

Поступило 27.03.87

ბ. კუპრაშვილი, ლ. მელიქაძე

ფოტოქიმიურად დაქანებული ნავთობის ფისოვან-ასფალტენური ნაერთების წყალში ხსნადი ნივთიერებაების შესწავლა

რეზიუმე

დადგენილია, რომ ნავთობის ფისოვან-ასფალტენური ნაერთების ფოტოქიმიური გარდაქმნის პროდუქტთა მნიშვნელოვანი ნაწილი იხსნება წყალში. წყალში ხსნადი პროდუქტები ხასიათდებიან ფენოლური ჯგუფების შემცველობით და ბიოლოგიური აქტივობით.

STUDY OF WATER-SOLUBLE PRODUCTS OF PHOTOCHEMICALLY OXIDIZED RESINOUS-ASPHALTENIC COMPOUNDS OF PETROLEUM

Summary

It has been shown that the majority of the products of photochemical conversion of resinous-asphaltenic compounds of petroleum is water-soluble. These water-soluble products are characterized by phenol groups and hence biological activity.

ლიტერატურა — REFERENCES

1. Меликадзе Л. Д., Купрашвили Б. Г., Барабадзе Ш. Ш., Бахтуридзе Г. Ш., Шатакишвили Т. Н. *Сб. АН ГССР*, 1985, 120, № 2, с. 297—300.
 2. Меликадзе Л. Д., Купрашвили Б. Г., Барабадзе Ш. Ш., Бахтуридзе Г. Ш., Шатакишвили Т. Н. *Нефтехимия*, 1986, 24, № 3, с. 315—319.
 3. Сильверстейн, Р., Басслер Г., Моррил Г. *Спектроскопическая идентификация органических соединений*. М.: Мир, 1977, с. 444.
 4. Гусейнов Д. М. *ДАН СССР*, 1958, т. 119, № 5, с. 1032—1034.
-



УДК 538.975:548.526

Ф. Н. ТАВАДЗЕ, Г. М. СУРМАВА, К. Г. СВАНИДЗЕ

**ОБ ИССЛЕДОВАНИИ ПАРАМЕТРОВ ДИФФУЗИИ ЦИНКА
В НИТЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ МЕДИ МЕТОДОМ
ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ**

Ранее по методике [1, 2] была исследована диффузионная подвижность атомов цинка в нитевидных кристаллах (НК) меди. Суть методики заключается в том, что в процессе паротвердофазной диффузии, компонент, обладающий высокой упругостью пара, диффундирует из паровой фазы в НК.

Расчет параметров диффузии основан на дискретных измерениях диаметра НК в оптическом микроскопе. Анализ методики и результатов исследования показал целесообразность измерения диаметра НК не оптическим методом, а непрерывным измерением (записью) изменяющегося в процессе изотермического отжига электросопротивления НК [3]. Экспериментальная проверка предложенной идеи и сравнение результатов с данными, полученными оптическим методом, представляют определенный интерес.

Исследование диффузии цинка в НК меди (диаметр $\bar{d}_0 = 4.5$ мкм) методом электросопротивления было проведено в интервале температур $600-750^\circ$ в вакууме $-2 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-5}$ Па при точности стабилизации температуры $\pm 0,05^\circ$. Источником диффундирующего элемента служила латунь (32% цинка по массе).

Для определения коэффициентов диффузии согласно методике [3], были получены кинетические зависимости электросопротивления для всех температур диффузионного отжига. По ним был определен прирост электросопротивления во времени $\frac{dR^{-1}}{dt}$, а по зависимостям

$\lg \left(\frac{dR^{-1}}{dt} \right) = f(t)$ их тангенсы углов наклона к осям абсцисс. Послед-

ние позволили рассчитать коэффициенты диффузии. Результаты экспериментов приведены в таблице 1. Здесь же для сравнения представлены данные по диффузии цинка в НК меди ($\bar{d}_0 = 5$ мкм), полученные оптическим методом, и в макромонокристаллах меди [4].

Как следует из таблицы 1, параметры диффузии в НК, полученные методы электросопротивления, практически не отличаются от данных, полученных методов оптических измерений. Однако они сильно отличаются от данных в макрообразцах. Коэффициенты диффузии (D) на 1—2 порядка, энергии активации (E) в 3 раза и предэкспоненциальные множители (D_0) на 8 порядков ниже в НК по сравнению с макромонокристаллами.

Полученные результаты следует объяснить низкой, неравновесной концентрацией вакансий в НК в процессе диффузии, обусловленной бездефектным строением (до атомногладкого) поверхности НК. В этом случае на поверхности будет минимальное количество источников и стоков вакансий (незаполненные ступеньки, изломы, выступы), в связи с чем образование вакансий будет сильно затруднено (за время диф-

Параметры диффузии цинка в нитевидных кристаллах меди

НК \bar{d}_0 , мкм	E, ккал/моль	D_0 , см ² /с	$D \cdot 10^{12}$, см ² /с			
			600°	650°	700°	750°
Метод электросопротивления						
4,5	17,9	$9,5 \cdot 10^{-9}$	0,3	0,6	0,8	1,5
Оптический метод						
5,0	17,0	$5,3 \cdot 10^{-9}$	0,3	0,5	0,9	1,3
макрообр.	45,22	$2,8 \cdot 10^{-1}$	1,6	6,4	22,7	70,6

фузионного эксперимента), их концентрация будет меньше равновесного значения и не будет меняться с температурой. Тогда энергия активации диффузии будет определяться лишь энергией перемещения вакансий. Действительно, полученное нами значение энергии активации диффузии (17,9 ккал/моль) хорошо коррелирует с данными литературы по энергии перемещения вакансий в меди (18,4—24,2 ккал/моль) [5].

Институт металлургии им. 50-летия СССР
АН ГССР

Поступило 03.04.87

ფ. თავაძე, გ. სურმავა, კ. სვანიძე

ელექტროსაწინააღმდეგობის მეთოდით თუთიის დიფუზიის პარამეტრების
გამოკვლევა სპირალური კაპილარებში

რეზიუმე

გამოკვლევათა შედეგად ნაჩვენებია, რომ ძაფისებრ კრისტალებში დიფუზიის კოეფიციენტები 1—2 რიგით, აქტივაციის ენერგია 3-ჯერ, ხოლო წინასაექსპონანტო მამრავლი 8 რიგით დაბალია მაკრომონოკრისტალებთან შედარებით, მიღებული შედეგები ახსნილია ვაკანსიების დაბალი, არაწონასწორული კონცენტრაციით ძაფისებრ კრისტალებში დიფუზიის პროცესში, რაც განპირობებულია ძაფისებრი კრისტალების ზედაპირის უდფექტო (ატომურად გლუვამდე) აღნაგობით.

F. N. TAVADZE, G. M. SURMAVA, K. G. SVANIDZE

INVESTIGATION OF ZINC DIFFUSION PARAMETERS IN COPPER WHISKERS BY ELECTRIC RESISTIVITY METHOD

Summary

The diffusion motility of zinc atoms in copper whiskers (w), (4,5 mkm) have been investigated in the temperature range 600°—750°C. Brass was the source of diffusible element (32% by zinc mass).

To determine diffusion coefficients kinetic dependences of electric resistance were obtained for all temperatures of diffusion annealing.



It has been shown, that in copper whiskers diffusion coefficients by 1—2 orders, activation energy 3 times, preexponential term by 8 orders in comparison with macrosingle crystals. The obtained results account for a low nonequilibrium concentration of vacancies due to perfect structure (up to atomic smoothness) of the whisker surface.

ლიტერატურა — LITERATURE — REFERENCES

1. Бокштейн Б. С., Жуховицкий А. А., Сурмава Г. М. Заводская лаборатория, 1966, т. 32, № 4, с. 438—442.
2. Тавадзе Ф. Н., Сурмава Г. М., Сванидзе К. Г. Сообщения АН ГССР, 1970, т. 60, № 1, с. 53—56.
3. Бокштейн Б. С., Жуховицкий А. А., Сурмава Г. М. Сб.: Конструкционные и жаропрочные материалы для новой техники. М.: Наука, 1978, с. 133—137.
4. Dutt M. B., Sen S. K. Jap. J. Appl Phys., 1979, v. 18, № 6, p. 1025—1029.
5. Дамаск Н., Динс Дж. Точечные дефекты и диффузия в металлах и сплавах. М.: Мир, 1966, — 292 с.

УДК 546.667.72.264

В. П. НАТИДЗЕ

СОВМЕСТНОЕ ОСАЖДЕНИЕ ИОНОВ ТУЛИЯ И ЖЕЛЕЗА КАРБОНАТОМ АММОНИЯ

Результаты исследования взаимодействия ионов тулия и железа с карбонатом аммония методом остаточных концентраций представлены на рис. 1.

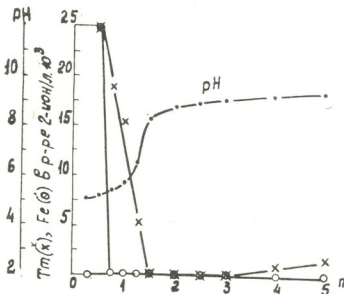


Рис. 1. Остаточные концентрации Тм (x), Fe (●) и величина рН в системе $Tm(NO_3)_3-Fe(NO_3)_3-(NH_4)_2CO_3-H_2O$.

Согласно полученным данным, в начале процесса при небольших количествах карбоната аммония до $n \leq 0,5$ в системе осадок не выпадает, а при $n=0,75$ ($pH=5,4$) в растворе ионы железа (III) отсутствуют, т. е. они полностью выпадают в осадок, тогда как ионы тулия количественно остаются в растворе. Далее, с увеличением содержания осадителя при $n \geq 0,75$ происходит образование железо-тулевой смешанной соли переменного состава. Согласно данным химического анализа равновесных растворов и воздушно-сухих осадков, состав твердых фаз, выделенных в интервале от $n=1$ до $n=1,25$, отвечает формуле $Tm_2(CO_3)_3Fe(OH)_{0,4}(CO_3)_{1,3} \cdot 1,5H_2O$.

Образование основной соли подтверждается и результатами ИК-спектров поглощения.

Исследование термического разложения $Tm_2(CO_3)_3Fe(OH)_{0,4}(CO_3)_{1,3} \cdot 1,5H_2O$ (рис. 2) показано, что глубокий эндотермический

эффект при 140° соответствует удалению всей кристаллизационной воды и небольшой части CO₂; в интервале температур от 260—740° исходит полное разложение образца. На кривой нагревания при температуре 740° в точке образования смешанных оксидов кристаллической формы, обладающих ферромагнитными свойствами, наблюдается

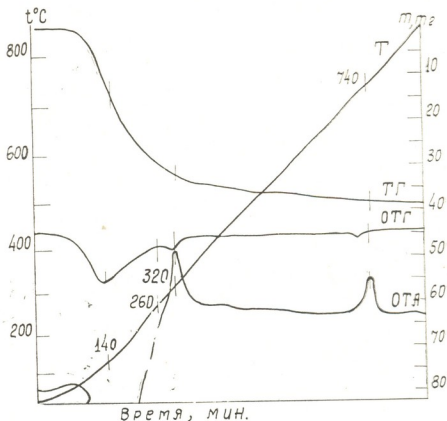


Рис. 2. Термогравиметрическая кривая $Tm_2(CO_3)_3 \cdot Fe(OH)_{0,4}(CO_3)_{1,5} \cdot 1,5H_2O$.

резкий экзотермический эффект. Осадки, полученные в интервале $n=1,0-1,5$, промытые водой, высушенные и прокаленные до 740°, проявляют резко выраженные магнитные свойства. Следовательно, при совместном осаждении компонентов Tm^{3+} и Fe^{3+} в определенном интервале соотношений реагирующих веществ образуются смешанные карбонаты тулия и железа, при декарбонизации которых получают соединения следующих составов $1,25 Fe_2O_3 \cdot Tm_2O_3$ и $2,5 Fe_2O_3 \cdot Tm_2O_3$. Соединения подобного типа относятся к ферритам — гранатам или феррогранатам и рассматриваются как химические соединения оксида железа (III) с оксидами редкоземельных элементов.

Таким образом, на основании данного исследования установлены возможность и оптимальные условия получения смешанных железо-тулиевых основных солей.

რეზიუმე

კვლევის ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდების გამოყენებით შესწავლილია თულიუმისა და რკინის კარბონატების ერთდროული დალექვის პროცესი.

დადგენილია რომ $Tm(NO_3)_3 - Fe(NO_3)_3 - (NH_4)_2CO_3 - H_2O$ სისტემაში, მორეაგირე კომპონენტების განსაზღვრული ფარდობის დროს წარმოიქმნება შერეული რკინა-თულიუმის კარბონატები, რომლებიც $350-400^{\circ}C$ -ზე თერმული დამუშავებით გარდაიქმნებიან ძლიერი მაგნიტური თვისებების მქონე თულიუმის ფერიტად.

V. P. NATIDZE

THE SIMULTANEOUS PRECIPITATION OF THULIUM AND FERRUM IONS BY AMMONIUM CARBONATE

Summary

$Tm(NO_3)_3 - Fe(NO_3)_3 - (NH_4)_2CO_3 - H_2O$ system has been studied by methods of residual concentration and pH measurement.

It is shown that at simultaneous precipitation of thulium and ferrum by ammonium carbonate at definite ratios of reactants mixed ferric-thulium carbonates were obtained.

The thermal treatment of the above-named in the range $300^{\circ}-400^{\circ}C$ results in formation of thulium ferrite with strong magnetic properties.

The individuality of the compounds in the system is ascertained by chemical and thermogravimetric methods.

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

Корректор Н. А х о б а д з е

Сдано в набор 10.05.89. Подписано в печать 11.07.89.
УЭ 04377. Формат 70×108¹/₁₆. Бумага № 1. Высокая печать.
7,0 усл.-печ. л. 7,53 кр.-отт. 5,9 уч.-изд. л.
Тираж 1000 экз. Заказ 1447. Цена 90 коп.

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

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



К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Цитируемая литература приводится в следующем порядке:

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

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

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

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

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

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

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

Редакция бесплатно выдает авторам 12 отдельных оттисков статьи.

697/108

Цена 90 коп.

Индекс

