

Выводы

1. Импульсным методом в токе гелия исследовались продукты окисления углеводородов на платине. В выбранных для опытов условиях единственным продуктом окисления являлась CO_2 .
2. При полном отсутствии хемосорбированного кислорода на восстановленном платиновом катализаторе в токе гелия наблюдается автоокисление окиси углерода.
3. В токе водорода на платине наблюдается конверсия CO до метана.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов А., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 18, 218 (1969).
2. Эйзен О., Иванов А., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 18, 85 (1969).
3. Иванов А., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 18, 353 (1969).
4. Эйзен О., Иванов А., Ягомяги А., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 20, 187 (1971).
5. Шимулис В. И., Сальдана А. Р., Кинетика и катализ, 8, 125 (1967).
6. Славинский М. П., Физико-химические свойства элементов, М., 1952, с. 658.
7. Weidenbach G., Fürst H., Chem. Technik, 15, 589 (1963).
8. Дыдыкина Г. В., Рабинович Г. Л., В сб.: Успехи газовой хроматографии, вып. 2, Казань, 1970, с. 138.
9. Paris A., Keemilise analüüsi praktikum, Tartu, 1941, lk. 215.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
23/IV 1971

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. 21. KÕIDE
KEEMIA * GEOLOGIA, 1972, NR. 1

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ 21
ХИМИЯ * ГЕОЛОГИЯ, 1972, № 1

<https://doi.org/10.3176/chem.geol.1972.1.15>

УДК 547.56:541.127:628.356

Н. БЕРНОВСКАЯ, УУВЕ КИРСО, М. ГУБЕРГРИЦ

КИНЕТИКА БИОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ФЕНОЛОВ НА ИЛЕ, АДАПТИРОВАННОМ К 5-МЕТИЛРЕЗОРЦИНУ

N. BERNOVSKAJA, UUV E KIRSO, M. GUBERGRITS. FENOOLIDE BIOKEEMILISE OKSODEERIMISE KINEETIKA 5-METUOLRESORTSIINILE ADAPTEERITUD AKTIIVMUDAL

N. BERNOVSKAYA, UUV E KIRSO, M. GUBERGRITS. THE KINETICS OF PHENOLS BIOCHEMICAL OXIDATION ON MUD ADAPTED TO 5-METHYLRESORCINOL

Биохимическое окисление алкилпроизводных резорцина активным илом, адаптированным к оксибензолу или резорцину, протекает чрезвычайно медленно и неравномерно [1, 2]. Отмеченное нами некоторое ускорение их деградации при адаптации ила к смеси «сланцевых» фенолов сложного строения из промышленного стока [2] дает основание для постановки дополнительного эксперимента с илом, адаптированным к одному

из указанных фенолов, например к 5-метилрезорцину (орцину), результаты которого сообщаются ниже.

Эксперимент проведен после продолжительной (7—8 месяцев) адаптации ила к орцину по методике, описанной ранее. Перечень использованных фенолов приведен в табл. 1. Судя по кинетическим кривым (прямым), процесс их деградации в данной системе отличается стабильностью и может быть описан кинетическим уравнением нулевого порядка. Отличительной его особенностью является существенное изменение в соотношении реакционной способности фенолов различного строения (см. табл. 1) в сравнении с установленными в наших предыдущих работах. Так, скорость деградации известных своей активностью монофенолов (оксibenзол, м-крезол) оказывается в 20—30 раз меньше, чем резорцина или орцина. Последние разлагаются в 5—6 раз быстрее пирокатехина — двухатомного фенола с размещением *окси*-групп в *орто*-положении, окисление которого в изученных ранее системах отличается особенно высокой активностью.

Ввод в молекулу резорцина метильного заместителя, особенно в *орто*-положении относительно *окси*-групп, резко снижает ее активность в биокислении (2-метил- или 2,5-диметилрезорцины).

Таблица 1

Кинетическая характеристика биохимического окисления фенолов	
Фенолы	Константа скорости окисления ($k \cdot 10^{-5}$), моль/л·мин
Оксibenзол	0,10
3-Метилфенол	0,13
Резорцин	2,10
5-Метилрезорцин	2,80
2-Метилрезорцин	0,20
2,5-Диметилрезорцин	0,15
Пирокатехин	0,60

Таблица 2

Изменение состава смеси алкилрезорцинов после деградации на иле, адаптированном к 5-метилрезорцину

Компоненты смеси	Относительное содержание, вес. %	
	в исходной смеси	после опыта
Резорцин	2,0	1,7
2-Метилрезорцин	2,2	7,9
5-Метилрезорцин	46,4	8,7
2,5-Диметилрезорцин	8,0	26,7
5-Этилрезорцин	16,0	0
2-Этил, 5-метилрезорцин	1,1	4,1
4,5-Диметилрезорцин	11,4	21,8
2-Метил, 5-этилрезорцин	2,6	9,5
2,4,5-Триметилрезорцин	1,6	5,9
5-Пропилрезорцин	2,1	1,9
4-Метил, 5-этилрезорцин	1,5	2,1
Прочие	5,1	9,7

В табл. 2 приведены результаты опыта со сложной смесью «сланцевых» фенолов, извлеченных из производственной подсмольной воды, при окислении их в той же системе микроорганизмов на протяжении 1,5 ч. Они показывают, что преимущественному окислению и в данном случае подвержены резорцин и те его алкилпроизводные, в молекуле которых

заместитель находится в положении 5 (*мета*), причем размеры радикала (метил-, этил- или пропил-) практически не оказывают влияния на реакционную способность фенола. Напротив, гомологи с размещением алкильного радикала в *орто*-положении отличаются устойчивостью к биохимической деградации в данных условиях.

Таким образом, в изученной системе реакционная способность замещенных фенолов определяется не столько числом или размером заместителей, сколько их расположением в молекуле фенола, причем дезактивирующим фактором является замещение *орто*-положения в ней.

Таблица 3

Кинетика раздельной и совместной биодеградации фенолов

Компоненты	Константы скорости биодеградации ($k \cdot 10^{-5}$), моль/л·мин		Эффект ингибирования
	раздельной	совместной	
Оксибензол	0,1	—	Нет
резорцин	2,0	2,1	
Оксибензол	0,1	—	Нет
5-метилрезорцин	2,7	2,6	
Резорцин	2,2	2,2	Ингибитор —
пирокатехин	0,5	0,35	резорцин
5-Метилрезорцин	2,9	3,1	Ингибитор —
резорцин	2,2	0,9	орцин
2,5-Диметилрезорцин	0,1	—	Нет
резорцин	2,1	2,1	

В свете изложенного представляют интерес также данные табл. 3 по кинетике соокисления ряда фенолов (см. табл. 1) в бинарных смесях на том же активном иле, которые показывают, что эффект ингибирования заметно проявляется лишь при наличии в смеси компонентов с относительно высокой реакционной способностью. Так, малоактивные оксибензол и 2,5-диметилрезорцин не оказывают влияния на кинетику разложения резорцина или орцина. В смеси же двух последних роль ингибитора принадлежит более активному 5-метилрезорцину. Резорцин, в свою очередь, тормозит окисление относительно пассивного пирокатехина.

ЛИТЕРАТУРА

1. Берновская Н., Губергриц М., Кирсо Ууве, Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 20, 21 (1971).
2. Берновская Н., Кирсо Ууве, Губергриц М., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 20, 216 (1971).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР
НИИС Институт сланцев

Поступила в редакцию
12/X 1971