

CHEMICAL SERIES



საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИНСКОЙ ССР

PROCEEDINGS OF THE ACADEMY OF SCIENCES

OF THE GEORGIAN SSR

784-3
1976

ქიმიკა

სერია
СЕРИЯ

ХИМИЧЕСКАЯ

1976 №3

თბილისი
ТБИЛИСИ
TBILISI

3780
TOM
VOL.

2

საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მეცნიერებათა
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИНСКОЙ ССР

ქიმიის სერია СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ტომი 2, № 3
Том 2, № 3

ჟურნალი დაარსდა 1975 წელს
Журнал основан в 1975 году

გამომცემლობა „მეცნიერება“ თბილისი 1976
ИЗДАТЕЛЬСТВО „МЕЦНИЕРЕБА“ ТБИЛИСИ 1976

ქ. შარვაშიძის ს.ს. საქ. სსრ
სახელმწიფო რესპუბლიკა
ბიბლიოთეკა

13205

სარედაქციო კოლეგია

რ. აგლაძე, ა. ავალიანი, თ. ანდრონიკაშვილი (რედაქტორის მოადგილე), ქ. არე-
შიძე, ფ. ბროუჩეკი (სწავლული მდივანი), ი. გვერდწითელი, პ. გოგორიშვილი,
ფ. თავაძე, ნ. ლანდია, ლ. მელიქაძე, ნ. ფირცხალავა, ე. ქემერტელიძე, კ. ქუთა-
თელიძე, გ. ციციშვილი (რედაქტორი), პ. ცისკარიშვილი, კ. ჯაფარიძე (რედაქტო-
რის მოადგილე).

პასუხისმგებელი მდივანი ვ. შუბლაძე

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Р. И. Агладзе, А. Ш. Авалиани, Т. Г. Андроникашвили (зам. редактора),
Х. И. Арешидзе, Ф. И. Броучек (ученый секретарь), И. М. Гвердцители,
П. В. Гогоршвили, К. Г. Джапаридзе (зам. редактора), Э. П. Кемерте-
лидзе, К. С. Кутателадзе, Н. А. Ландия, Л. Д. Меликадзе, Н. И. Пирцха-
лава, Ф. Н. Тавадзе, Г. В. Цицишвили (редактор), П. Д. Цискаршвили.

Ответственный секретарь В. В. Шубладзе

EDITORIAL BOARD

R. I. Agladze, A. Sh. Avaliani, T. G. Andronikashvili (Associate Edi-
tor), Kh. I. Areshidze, F. I. Brouchek (Scientific Secretary), I. M. Gverdtsi-
teli, P. V. Gogorishvili, K. G. Japaridze (Associate Editor), E. P. Kemer-
telidze, K. S. Kutateladze, N. A. Landia, L. D. Melikadze, N. I. Pirtskha-
lava, F. N. Tavadze, G. V. Tsitsishvili (Editor), P. D. Tsiskarishvili.

Executive Secretary V. V. Shubladze

ჟურნალი გამოდის 3 თვეში ერთხელ
Журнал выходит раз в 3 месяца

შინაარსი

ბარობანული და ანალიზური ძივია

ჯაბიშვილი ნ., დავითაშვილი ე., კარგარეთელი ლ., ლანდია მ.
ლუტეციუმის ქანგის ორთოფოსფორმჟავასთან ურთიერთქმედების შესახებ . 208

ობანული ძივია

ჯაფარიძე კ., ჭუბაბრია მ., მჭავანაძე ი. სიმეტრიული სპირტრომე-
ნების სინთეზის დროს მიღებული თანამდე პროდუქტების შესწავლა . 213
გვერდწითელი ი., დოქსოპულო თ., გორელაშვილი ნ. 1,4-ბის-
დიჰიდროსილილ ბენზოლების მოქმედება პროპარგილის სპირტზე . 219
გაჯიევი მ., არეშიძე ქ. ქლორობენზოლის ურთიერთქმედება გოგირდწყალ-
ბადთან კატალიზატორების თანაობისას . 225
ბერიძე ლ., პაპავა გ., ქუთათელაძე მ., ციციშვილი პ. ნორ-
ბორანის ტიპის კარული ჯგუფების შემცველი არომატული პოლისულფოქ-
სიდები . 235
ტაბაშიძე ნ. რეთენის წარმოებულების სინთეზი . 238

ფიზიკური ძივია

კრუპენიკოვა ა., ციციშვილი გ., ანდრონიკაშვილი თ., დოლა-
ბერიძე ნ., ბურჯანაძე მ. ალური ფოტომეტრიის მეთოდი ცეოლითე-
ბის კვლევაში . 244
მდილაშვილი ი., იოსელიანი კ., ბახტურიძე გ. მინერალური ზეთე-
ბის ფოტოქიმიურ გარდაქმნებზე N,N,N',N' — ტეტრამეთილ-4,4' დიამინოდი-
ფენილმეთანის ანტიდამჟანგველი მოქმედების მექანიზმის შესწავლა . 253
ჯაფარიძე ლ., დოლიძე ს. MnO₂-ის გოგირდმჟავა ხსნარებში კათოდური აღდ-
გენის მექანიზმის შესახებ . 257
გეგენავა თ. ნიკელის კატალიზატორზე აცეტონის ჰიდრირების რეაქციის კინეტიკური
მოდელი პროცესის შექცევადობის არეში . 261

ტექნოლოგია

პოლუბოიარცევა ლ., რეიფერი ა., თავაძე ფ., ცქიტიშვილი მ.,
ფურცხვანაძე თ., სტარკოვი ე. ზოგიერთი ფოლადის კოროზიული
მედევობა ალუმინატურ-ტუტე ხსნარებში . 265
ქუთათელაძე კ., გაბადაძე თ. ალუნიტიანი დამძაბავი ცემენტების შეკერი-
სა და გამაგრების დროს მიმდინარე პროცესები . 271

მოკლე წერილები

მაისურაძე ვ., ჩახუნაშვილი თ., ჯაფარიძე ლ. ზოგიერთი უქანავი
ფოლადის კოროზიული მედეგობა მანგანუმსულფატის შემჟავებულ ხსნარებში . 274
დუდუშაური ც., ბროუჩეკი ფ., ციციშვილი გ., ანდრონიკაშვი-
ლი თ. სპილენძის, ნიკელისა და კობალტის იონების სორბციული პროცესის შეს-
წავლა კლინოპტილოლითზე . 280
სიღამონიძე შ., დევდარიანი ო., მარჩილაშვილი ქ. L ტიპის სინ-
თეზურ ცეოლითზე ადსორბირებული პროპანის მოლეკულების ძვრადობის
შესახებ . 284

ძრონიკა

СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Джабишвили Н. А., Давиташвили Е. Г., Каргаретели Л. Н.,
Ландия М. В. О взаимодействии окиси лютеция с ортофосфорной кислотой . . . 203

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Джапаридзе К. Г., Чубабрия М. Я., Мжаванадзе И. А. Иссле-
дование побочных продуктов, образующихся при синтезе симметричных
спирохроменов . . . : 210
- Гвердцители И. М., Доксопуло Т. П., Горелашвили Н. П.
Взаимодействие 1,4-бис-дигидросилил-бензолов с пропаргильным спиртом . . . 215
- Гаджиев М. К., Арешидзе Х. И. Взаимодействие хлорбензола с серо-
водородом в присутствии катализаторов . . . 222
- Беридзе Л. А., Папава Г. Ш., Кутателадзе М. К., Цицкаришвили
А. Д. Ароматические полисульфоксиды с кардами норборнанового типа . . . 227
- Табашидзе Н. И. Синтез производных ретена 234

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Крупенникова А. Ю., Цицишвили Г. В., Андроникашвили
Т. Г., Долаберидзе Н. М., Бурджанадзе М. Н. Метод фото-
метрич. пламени в исследовании цеолитов 240
- Эдилашвили И. Л., Иоселиани К. Б., Бахтуридзе Г. Ш. О ме-
ханизме антиокислительного действия N, N, N', N'-тетраметил-4,4'-диа-
минодифенилметана на фотохимические превращения минеральных масел . . . 247
- Джапаридзе Л. Н., Долидзе С. В. О механизме катодного восстановле-
ния $MnCO_2$ в сернокислых растворах 255
- Гегенава Т. П. Кинетическая модель реакции гидрирования ацетона на
никелевом катализаторе в области обратимости процесса 259

ТЕХНОЛОГИЯ

- Полубсярцева Л. А., Рейфер А. А., Тавадзе Ф. Н., Цкитишви-
ли М. Д., Пурцхванидзе Т. А., Старков Е. Н. Коррозионная
стойкость некоторых сталей в алюминатно-щелочных растворах 263
- Кутателадзе К. С., Габададзе Т. Г. Исследование процессов, прои-
сходящих при схватывании и твердении алунитовых напрягающих це-
ментов : 267

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

- Майсурадзе В. Р., Чахунашвили Т. А., Джапаридзе Л. Н.
Коррозионная стойкость некоторых нержавеющей сталей в подкисленных
растворах сернокислого марганца 273
- Гудушаури Ц. Н., Броучек Ф. И., Цицишвили Г. В., Андро-
никашвили Т. Г. Изучение сорбции ионов меди, никеля и кобальта
на клиноптилолите : 276
- Сидамонидзе Ш. И., Девдариани С. Г., Марчилашвили К. М.
О подвижности молекул пропана, адсорбированных на синтетическом
цеолите типа L : 282

ХРОНИКА

CONTENTS

INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

- Jabishvili N. A., Davitashvili E. G., Kargareteli L. N., Landia M. V. On interaction of lutecium oxide with ortho-phosphorous acid 209

ORGANIC CHEMISTRY

- Japaridze K. G., Chubabria M. Ya., Mzhavanadze I. A. Studies of secondary products formed at the synthesis of symmetric spirochromenes 214
 Gverdtsiteli I. M., Doksopulo T. P., Gorelashvili N. P. Interaction of 1,4-bis-dihydroxylil-benzenes with propargil alcohol 220
 Gadzhiev M. K., Areshidze Kh. I. Interaction of chlorobenzene with hydrogen sulphide in the presence of catalysts 225
 Beridze L. A., Papava G. Sh., Kutateladze M. K., Tsiskarishvili P. D. Aromatic polysulphoxides with cards of norbornan type 232
 Tabashidze N. I. Synthesis of retene derivatives 238

PHYSICAL CHEMISTRY

- Krupennikova A. Yu., Tsitsishvili G. V., Andronikashvili T. G., Dolaberidze N. M., Burdzhnanadze M. N. Method of flame photometry for studies of zeolites 245
 Edilashvili I. L., Ioseliani K. B., Bakhturidze G. Sh. On the mechanism of antioxidizing action of N, N, N', N'-tetramethyl-4,4'-diaminodiphenylmethane on protochemical transformations of mineral oils 254
 Japaridze L. N., Dolidze S. V. On the mechanism of cathode reduction of MnO₂ in sulphur acid solutions 258
 Gegenava T. P. Kinetik model of the reaction of hydrogenation [of acetone on nickel catalyst in the region of the process reversibility] 261

TECHNOLOGY

- Poluboyartseva L. A., Reifer A. A., Tavadze F. N., Tskitishvili M. D., Purtskhvanidze T. A., Starkov E. N. Resistance to corrosion of some steels in aluminate-alkaline solutions 265
 Kutateladze K. S., Gabadadze T. G. Studies of the processes occurring at setting and hardening of alunite straining cements 271

SHORT COMMUNICATIONS

- Maisuradze V. R., Chakhunashvili T. A., Japaridze L. N. Resistance to corrosion of some stainless steels in acidified solutions of manganic sulphate 275
 Gudushauri Ts. N., Broucek F. I., Tsitsishvili G. V., Andronikashvili T. G. Studies of sorption of copper, nickel and cobalt ions of the clinoptilolite 280
 Sidamonidze Sh., Devdariani O., Machilashvili K. About the mobility of propane molecules adsorbed on L type synthetic zeolite 284

CHRONICLE

УДК 546.669,185

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. А. ДЖАБИШВИЛИ, Е. Г. ДАВИТАШВИЛИ, Л. Н. КАРГАРЕТЕЛИ,
М. В. ЛАНДИЯ

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ОКИСИ ЛЮТЕЦИЯ С ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ

В настоящее время фосфаты многих металлов широко применяются в различных областях техники в качестве термостойких керамических материалов, диэлектриков, ионообменников, люминофоров, катализаторов и др. [1—3]. В связи с возросшими возможностями практического применения редкоземельных элементов изучение их фосфатных соединений представляется весьма актуальным.

Нами продолжаютя исследования по изучению реакции образования и некоторых свойств кислых фосфатов редкоземельных элементов [4—6].

В настоящей статье приводятся результаты изучения взаимодействия окиси лютеция с ортофосфорной кислотой при 25°.

Изучение системы проводили методом растворимости Скрейнемакера. Методика эксперимента описана в работе [4]. В качестве исходных веществ применяли окись лютеция, полученную прокаливанием оксалата лютеция, и 89%-ную ортофосфорную кислоту. Равновесие в исследованной системе устанавливалось в течение одного месяца. Содержание компонентов рассчитывали по данным химического анализа. Лютеций и PO_4^{3-} как в жидкой, так и в твердой фазах определяли из одной навески. Сначала определяли лютеций фосфатным методом [7], а затем в фильтрате осаждали ионы фосфата (малые количества — хлоридом иттрия [8], а большие — магниальной смесью). Данные анализа пересчитывали на безводный солевой состав и наносили на треугольник Гиббса-Розебома (рис. 1).

Как видно из рис. 1 и таблицы, кривую растворимости можно рассматривать как состоящую из трех частей (ветвей). На первом участке изотермы (до 31,9% P_2O_5) растворимость лютеция постепенно возрастает от 0,5% до 4,8% Lu_2O_3 . На втором участке, в интервале от 32 до 50,5% P_2O_5 растворимость изменяется незначительно (от 4,8 до 7,2% Lu_2O_3). В области от 52,0 до 60% P_2O_5 содержание лютеция в растворе уменьшается до 3,5% Lu_2O_3 .

Состав образующихся в системе соединений определяли графически, а также непосредственным анализом твердых фаз, отделенных от маточного раствора и промытых сперва минимальным объемом H_3PO_4 (с концентрацией, близкой к равновесному раствору), а затем спиртом.

Лучи Скрейнемакера на первом участке изотермы пересекаются в точке, отвечающей составу: $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (или $\text{LuPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), для которого рассчитано, %: Lu^{3+} —57,18; PO_4^{3-} —31,05; H_2O —11,77; установлено анализом, %: Lu^{3+} —57,32; PO_4^{3-} —31,00; H_2O —11,65.

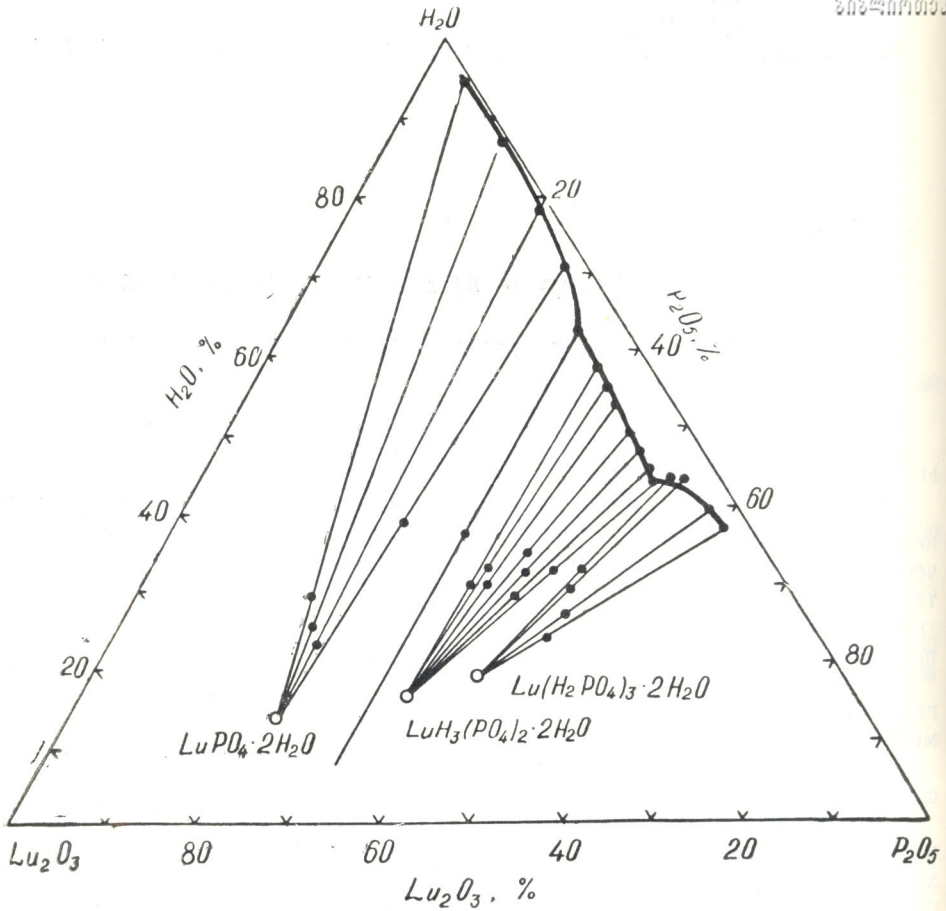


Рис. 1. Диаграмма состояния системы $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{—H}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$ при 25°

Таблица 1
Результаты исследования растворимости в системе $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{—H}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$ при 25°

Состав маточного раствора, вес. %			Состав твердой фазы, вес. %		Формула твердой фазы
Lu_2O_3	P_2O_5	H_3PO_4	Lu_2O_3	P_2O_5	
0,5	3,8	5,2	64,5	22,7	} $\text{LuPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
0,5	12,2	16,8	61,7	22,4	
0,7	20,7	28,5	55,0	22,8	
3,0	26,3	36,3	36,7	17,8	
4,8	31,9	44,0	31,5	31,2	
5,9	36,6	50,5	34,3	34,8	} $\text{LuPO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{LuH}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
6,2	37,7	52,0	28,0	37,8	
7,0	41,1	56,7	35,5	37,5	
6,3	43,9	60,6	24,9	40,5	
6,7	46,1	63,6	36,2	42,5	
7,3	47,7	65,8	30,1	42,2	} $\text{LuPO}_4 \cdot 2\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Lu}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
7,2	50,5	69,7	23,1	44,7	
6,5	51,1	70,5	33,5	42,5	
4,1	51,8	71,5	23,8	46,8	
4,2	57,5	79,3	32,5	45,0	
3,5	59,8	82,5	33,5	44,5	

Донная фаза, отвечающая второй ветви растворимости, имеет состав: $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (или $\text{LuPO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$);
 рассчитано, %: Lu^{3+} —43,31; PO_4^{3-} —47,04; H_2O —8,91; H^+ —0,74;
 установлено анализом, %: Lu —43,45; PO_4^{3-} —47,12; H_2O —8,72;
 H^+ — (по разности) 0,71.

Графически определенный состав фазы, кристаллизующейся на третьем участке изотермы растворимости, отвечает формуле: $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (или $\text{Lu}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), для которого
 рассчитано, %: Lu^{3+} —34,80; PO_4^{3-} —56,74; H_2O —7,17; H^+ —1,19;
 установлено анализом, %: Lu^{3+} —34,68; PO_4^{3-} —56,66; H_2O —7,28;
 H^+ —(по разности) 1,38.

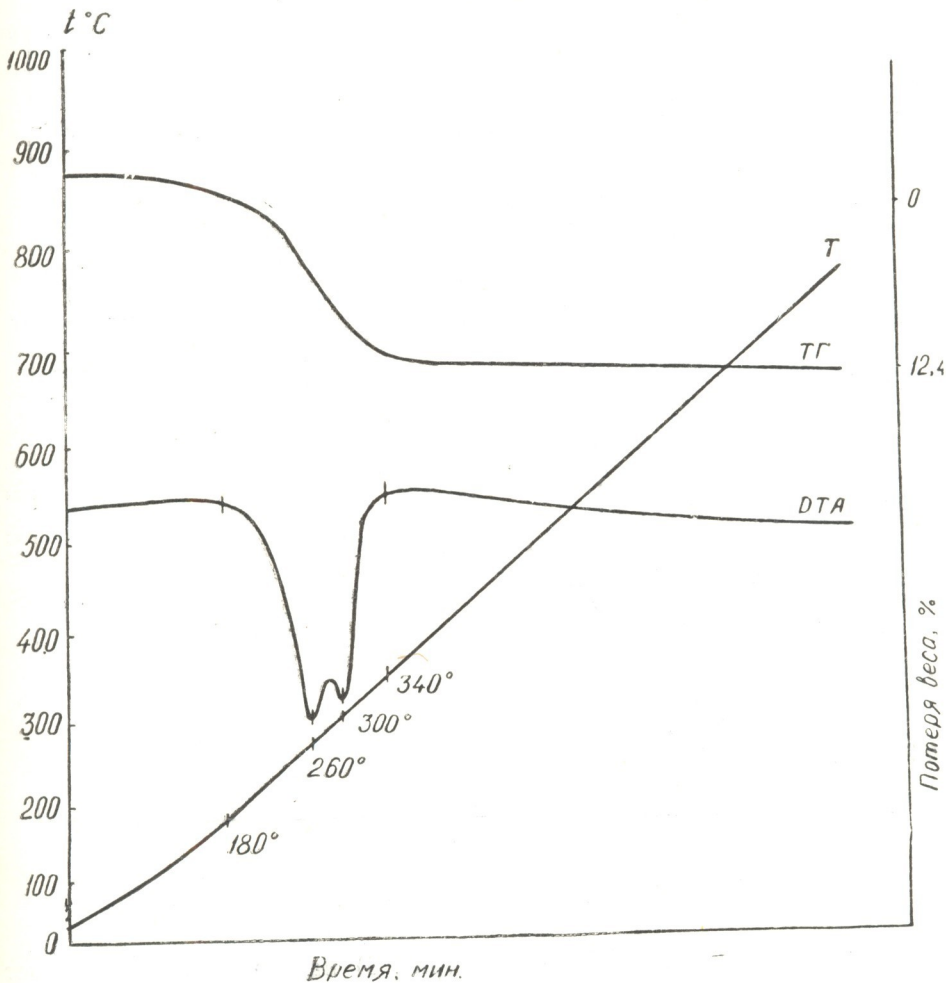


Рис. 2. Термограмма $\text{LuPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Выделенные кислые соли представляют собой бесцветные вещества, инконгруентно растворимые в воде. При промывании водой они разлагаются и переходят в средний ортофосфат лутеция.

Эвтонический раствор при переходе среднего ортофосфата лутеция в кислую соль содержит 31,9% P_2O_5 и 4,8% Lu_2O_3 . Эвтоническую точку из двух кислых солей при высоких концентрациях фосфорной

кислоты определить не удалось, но, очевидно, она близка к Lu_2O_5 и 7,2% Lu_2O_3 .

Термограммы этих соединений приведены на рис. 2—4.

На термограмме среднего ортофосфата лютеция (рис. 2) наблюдается 1,5 молекул воды, второй эффект при 300° соответствует потере около 1,5 молекул воды, второй эффект при 300° — оставшейся 0,5 молекулы. Эффект кристаллизации соли на термограмме не наблюдается.

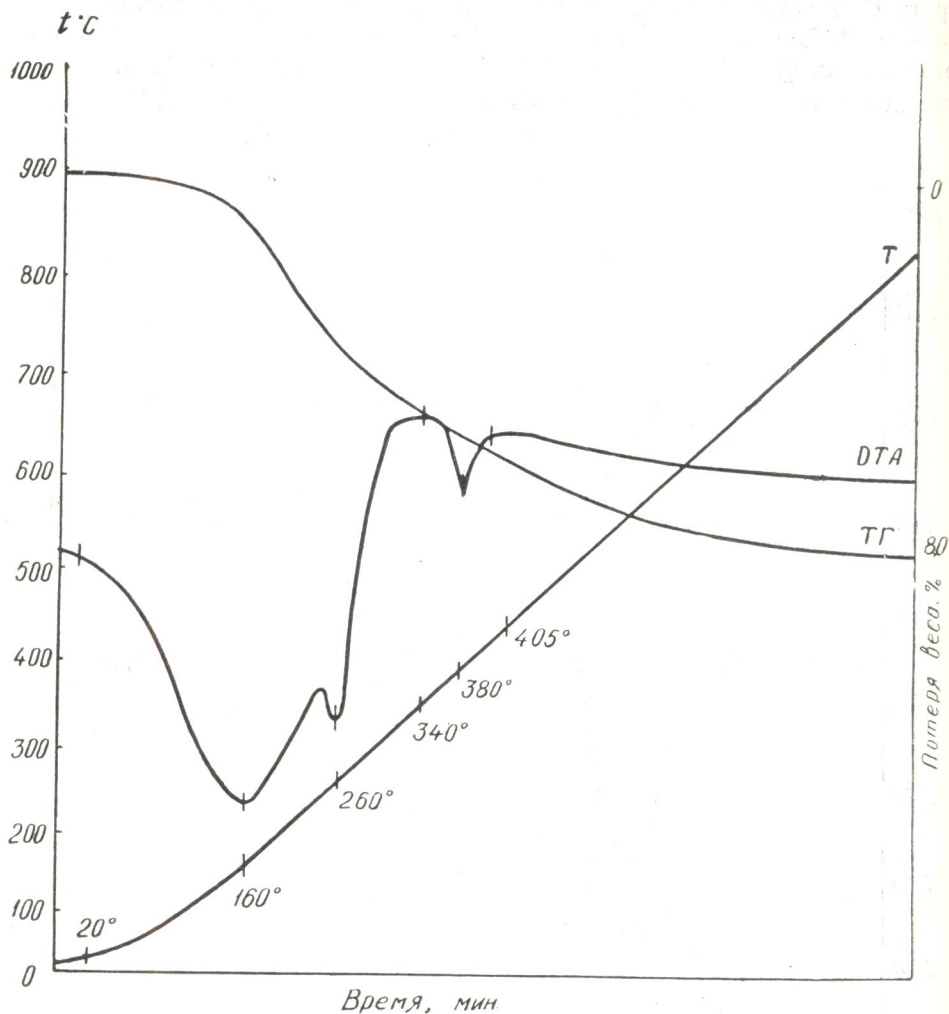


Рис. 3. Термограмма $\text{LuH}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Дегидратации $\text{LuH}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 3) на термограмме отвечает ряд последовательных эндотермических эффектов (при 160° , 260° и 380°). Общая убыль массы по термогравиметрической кривой равна 10%, что составляет 2 моля кристаллизационной воды.

На кривой нагревания $\text{Lu}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 4) зафиксированы три эндотермических эффекта (100° , 200° и 400°C). Потеря массы, которая соответствует удалению воды, при 100°C составляет 3,0%, при 200°C — 6%, а при 400°C теряется оставшееся количество кристаллизационной воды и химически связанная вода.

Отсутствие на термограммах эффекта кристаллизации, по-видимому, характерно для ортофосфатов лютетия. Между тем, рентгенографическим анализом установлено, что выше 800°C происходит их кристаллизация, что сопровождается сложными превращениями, приво-

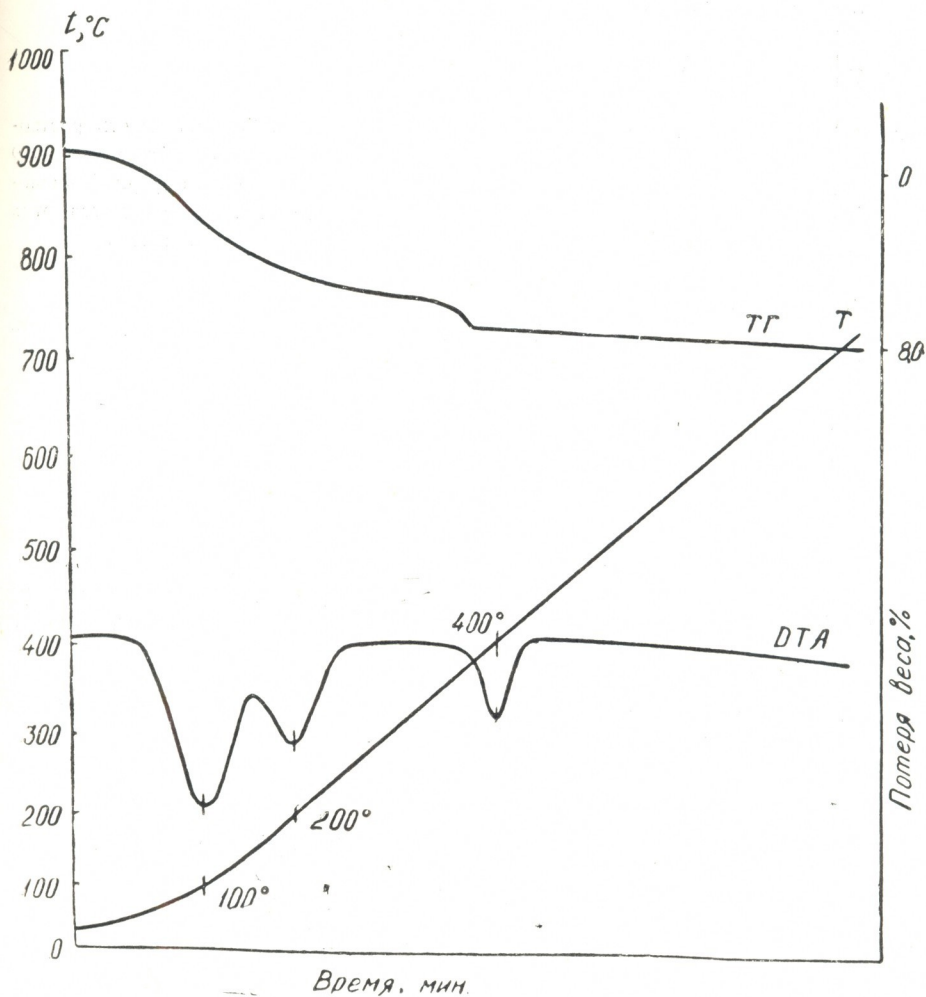


Рис. 4. Термограмма $\text{Lu}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

дящими к полимеризации. Хроматографическим анализом [6] установлено, что конечными продуктами нагревания при 900° в случае монозамещенного ортофосфата лютетия является полифосфат лютетия, а в случае $\text{LuH}_3(\text{PO}_4)_2$ — смесь пирофосфата и полифосфата лютетия.

Сопоставляя данные по растворимости фосфатов РЗЭ в ортофосфорной кислоте при 25° [4—6,9], можно заключить, что в ряду La—Lu

დადგენილია, რომ მყავა ფოსფატების თერმული დაშლა დაკავშირებულია რთულ გარდაქმნებთან, რაც იწვევს მათ პოლიმერიზაციას. $\text{LuPO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -ს შემთხვევაში 900°C -ზე გახურების შემდეგ მიღებული დაშლის პროდუქტი არის ლუტეციუმის პოლიფოსფატი, ხოლო $\text{LuPO}_4 \cdot 2\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -ს შემთხვევაში — ლუტეციუმის პიროფოსფატისა და პოლიფოსფატის ნარევი.

N. A. JABISHVILI, E. G. DAVITASHVILI, L. N. KARGARETELI, M. V. LANDIA

ON INTERACTION OF LUTECIUM OXIDE WITH ORTHO-PHOSPHOROUS ACID

Summary

Solubility of lutecium oxide in ortho-phosphorous acid was studied at 25°C in a wide range of H_3PO_4 concentrations. The graphic method of Skreinemakers was used for determination of the composition of the formed compounds.

It was established that the maximum solubility (7.3%) of lutecium oxide is reached in 66% H_3PO_4 .

The neutral lutecium phosphate $\text{LuPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and acid salts of different composition: $\text{LuPO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{LuPO}_4 \cdot 2\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ were isolated in the form of solid phases in the system. The boundaries of the existence of these compounds were established.

The isolated compounds were studied by the chemical method by gravimetry and by paper chromatography.

It was established that the thermal decomposition of acid phosphates of lutecium is accompanied by complicated transformations leading to polymerization of anhydrous products. The final product of decomposition at 900°C in the case of $\text{LuPO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is lutecium polyphosphate and in the case of $\text{LuPO}_4 \cdot 2\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ the mixture of lutecium pyrophosphate and polyphosphate.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Голынько-Вольфсон С. Л., Сычев М. М., Судакас Л. Т., Скобло Л. И. Химические основы технологии и применения фосфатных связок и покрытий, Л., изд. «Химия», 1968.
2. Марковский Л. Я., Пекерман Ф. М., Петошина Л. Н., Люминофоры, М. изд. «Химия», 1966.
3. Крылов О. В. Катализ неметаллами, Л., изд. «Химия», 1967.
4. Тананаев И. В., Джабишвили Н. А. Ж. неорган. материалы, 5, 8, 1402 (1969).
5. Джабишвили Н. А., Давиташвили Е. Г. Исследования в области химии комплексных и простых соединений некоторых переходных и редких металлов. Сб. 2, «Мецниереба», Тбилиси, 1970, 114.
6. Тананаев И. В., Давиташвили Е. Г., Джабишвили Н. А., Ландия М. В. Ж. неорган. материалы, 9, 12, 2174 (1973).
7. Василенко Н. А., Чепелевецкий М. Л. Ж. неорган. химии, 2, 11, 2486 (1957).
8. Тананаев И. В., Джабишвили Н. А. Ж. аналит. химии, 20, 9, 1019 (1965).
9. Тананаев И. В., Васильева В. П. Ж. неорган. химии, 9, 1, 213 (1964).
14. Химическая серия, т. 2, № 3

УДК 02.072

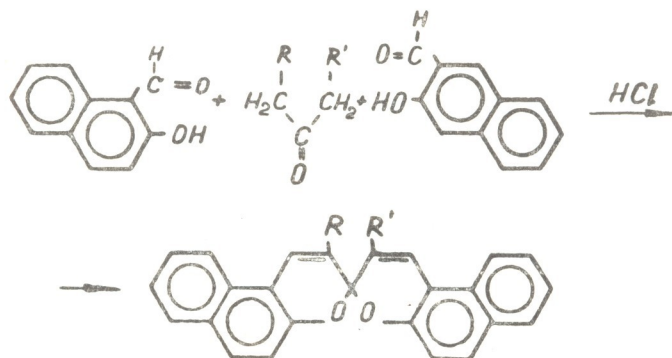
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

К. Г. ДЖАПАРИДЗЕ, М. Я. ЧУБАБРИЯ, И. А. МЖАВАНАДЗЕ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ СИНТЕЗЕ СИММЕТРИЧНЫХ СПИРОХРОМЕНОВ

При взаимодействии 2-гидрокси-1-нафталальдегида с различными кетонами в спиртовой среде при пропускании HCl, наряду со спирохроменами, некоторыми авторами был выделен ряд соединений, которые, по их мнению, являются изомерами спирохроменов. Нам удалось показать, что упомянутые соединения являются продуктами превращения гидроксинафталальдегида.

Первый представитель симметричных спирохроменов был синтезирован еще в 1908 году взаимодействием салицилового альдегида с ацетоном в спиртовом растворе щелочи [1]. Однако оказалось, что конденсация ароматических гидроксиальдегидов с кетонами протекает особенно гладко в спиртовой среде, насыщенной сухим хлористым водородом [2—5].



В дальнейшем синтезу и исследованию симметричных спирохроменов была посвящена серия работ [2,3,6,7]. Было установлено, что обратимое цветоизменение спирохроменов под действием УФ-лучей при нагревании и изменении pH среды обусловлено раскрытием пиранового цикла по $C_{\text{спиро}}-O$ связи с образованием биполярного соединения



В центре внимания исследователей была окрашенная форма спирохроменов. Многие свойства, в особенности электронные спектры погло-

щения окрашенной формы, по мнению исследователей, указывают на наличие в окрашенных растворах стереоизомеров. Судя по приведенной формуле, молекулы окрашенной формы могут существовать в виде четырех геометрических изомеров, которые идентифицируются по спектрам поглощения. Нет никакого сомнения, что в окрашенном состоянии имеются различные поглощающие центры, однако, как показано ниже, отождествлять их с изомерами нельзя.

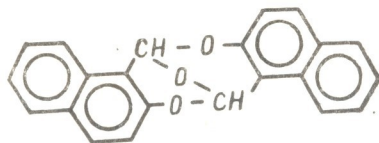
При синтезе симметричных спирохроменов в спиртовой среде в присутствии HCl, по мнению ряда авторов [3, 4], происходит образование сложной смеси побочных продуктов, разделение которых не всегда удается. Однако, синтезируя симметричные спирохромены в тех же условиях, Арнольд и Шиеле [8, 9] смогли выделить четыре различных вещества. В процессе изучения этих соединений они пришли к выводу, что полученные вещества являются изомерами спирохроменов, хотя брутто и структурные формулы в работе не приводятся.

При синтезе симметричных спирохроменов нами также был выделен ряд соединений. Мы предположили, что они являются продуктами превращения гидросинафталальдегида. С этой целью были проведены реакции в условиях синтеза спирохроменов, но без участия кетона, который, как известно, является необходимым компонентом при образовании спирохроменов. В результате были выделены продукты, являющиеся побочными при синтезе спирохроменов.

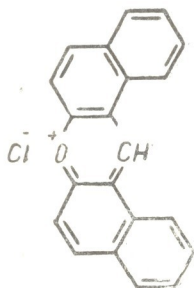
Следует отметить, что некоторые продукты превращения гидросинафталальдегида и схема их образования описаны в литературе [10, 11]. Формулы этих соединений уточнены нами при помощи ЯМР-, ИК- и УФ-спектроскопии, а также на основании масс-спектрометрических и рентгенографических данных.

При проведении реакции превращения гидросинафталальдегида в среде этилового спирта в присутствии газообразного хлористого водорода были выделены и идентифицированы следующие соединения:

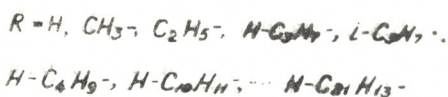
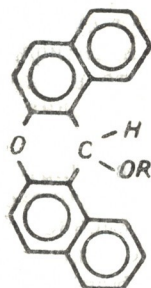
1. Продукт уплотнения 2-х молекул альдегида с т. пл. 243—245°C



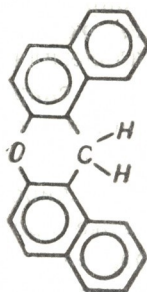
- II. 1,2,7,8-добензохлорксантилиевая соль с т. пл. 205—207°C



III. 1,2,7,8-дибензо-9-ксантол и его эфиры



IV. 1,2,7,8-дибензо-9-ксантен с т. пл. 203—205°



Интересно, что в упомянутых условиях образуется фотохромное соединение нового типа с т. пл. 278—280° [12].

Следует отметить также, что симметричные спирохромены 3,3', положение которых замкнуто циклом



имеют спектральную характеристику, аналогичную другим симметричным спирохроменам, и по своей структуре в принципе не могут иметь более двух стереоизомеров [13]. Это однозначно указывает на то, что количество максимумов поглощения на электронных спектрах спирохроменов не соответствует их стереоизомерам.

В круглодонную четырехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, вводной стеклянной трубкой, доходящей до дна колбы, термометром и обратным холодильником, помещается 20 г 2-гидрокси-1-нафталдегида, 50 мл абсолютного этилового спирта и при 30—50° пропускается сухой хлористый водород в течение двух часов. Реакция начинается через 5—10 минут после начала пропускания хлористого водорода появлением желтой окраски, которая постепенно углубляется до оранжево-красной. Реакционная смесь оставляется на ночь, фильтруется, промывается холодным эфиром и сушится. Полученный оранжево-красный порошок (19,5 г) дибензохлорксантилиевой соли (II) с другими побочными продуктами суспендируется в этаноле и обрабатывается водным раствором аммиака до нейтральной или слабощелоч-

ნოი რეაქციის. При этом из дибензохлорксантилиневой соли образуется соответствующий ксантол (III, R=H). Полученный розовый кристаллический осадок фильтруется и экстрагируется кипящим эфиром до тех пор, пока эфирные вытяжки с соляной кислотой не перестанут давать оранжевую окраску. Эфир отгоняется, и остается белый осадок дибензо-9-ксантола (III, R=H) 8,5 г (45%), который при кипячении со спиртами и перекристаллизации из того же спирта превращается в соответствующие эфиры дибензо-9-ксантола.

После экстракции эфиром из оставшегося осадка с помощью фракционной перекристаллизации сперва из бензола, а затем из амилацетата достигается разделение сложной смеси, вследствие чего получают белые призмы 9г (47%) с т. пл. 243—245° (I), белые плотные иглы фотохромного вещества в незначительном количестве с т. пл. 280—281° и белые кристаллы дибензоксантина (IV) также в незначительном количестве. Выход фотохромного вещества и дибензоксантина (IV) значительно увеличивается при проведении реакции в кипящем этаноле.

Вещества (I) с т. пл. 243—245° и (IV) с т. пл. 203—205° можно считать чистым от фотохромного соединения тогда, когда их спиртовые растворы, охлажденные в жидком азоте, при облучении УФ-лучами перестанут окрашиваться в малиново-фиолетовый цвет.

Институт кибернетики АН ГССР

Поступило 14.I.1976

ა. ჯაფარიძე, მ. ჭუბაბრია, ი. მუხანაძე

სიმეტრიული სპიროქრომენების სინთეზის დროს მიღებული
თანამდე პროდუქტების შესწავლა

რ ე ზ ი მ ე

2 — ჰიდროქსი — 1 — ნაფტალდეჰიდის სხვადასხვა კეტონებთან ურთიერთქმედებისას სპირტის არეში აირადი HCl-ის გატარებით ზოგიერთი ავტორების მიერ სათანადო სპიროქრომენებთან ერთად გამოყოფილი იყო ნაერთები, რომლებიც თითქოს სპიროქრომენების იზომერებს წარმოადგენენ. სიმეტრიული სპიროქრომენების სინთეზის დროს ჩვენს მიერ აგრეთვე გამოყოფილია ნაერთები, რომლებიც ჰიდროქსინაფტალდეჰიდის გარდაქმნის პროდუქტებს და არა სპიროქრომენების იზომერებს უნდა წარმოადგენდნენ. ამ საკითხის გასარკვევად ჩატარებული იყო რეაქციები სპიროქრომენების სინთეზის პირობებში სპიროქრომენების წარმოსაქმნელად აუცილებელი კომპონენტის — კეტონის გარეშე. აღნიშნული რეაქციის შედეგად გამოყოფილია ნაერთები, რომლებიც სიმეტრიული სპიროქრომენების თანამდე პროდუქტები აღმოჩნდა. გამოყოფილი ნაერთების იდენტიფიცირებისათვის კვლევის ქიმიურ მეთოდებთან ერთად გამოყენებულია ბირთვული მაგნიტური რეზონანსის მეთოდი, ინფრაწითელი და ულტრაიისფერი სპექტრები, აგრეთვე მას-სპექტრომეტრული და რენტგენოგრაფიული მონაცემები.

STUDIES OF SECONDARY PRODUCTS FORMED AT THE SYNTHESIS OF SYMMETRIC SPIROCHROMENES

Summary

In the reaction of condensation of 2-hydroxide-1-naphthaldehyde with different ketones in the alcohol medium in the presence of dry hydrogen chloride some authors, in addition to spirochromenes, have isolated series of compounds which by their opinion are isomers of spirochromenes. We have also isolated a number of compounds at the synthesis of symmetric spirochromenes. We assumed that they are the products of hydroxynaphthaldehyde. With this purpose reactions were used under the conditions of spirochromene synthesis, however, without ketone participation, which as is known is a necessary component at the formation of spirochromenes. As a result some products were isolated which are secondary ones at the synthesis of spirochromenes. All the compounds together with the chemical methods of the analysis were identified by means of IR-, NMR-, UV-spectra and also by mass-spectrometric and X-ray diffraction data.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Decker H., Felser H. Ber., **41**, 2997 (1908).
2. Dilthey W., Wübken. Ber., **61**, 963 (1928).
3. Dickinson R., Heilbron I. M. J. Chem. Soc., 14 (1927).
4. Heilbron I. M., Irving F. J. Chem. Soc., № 5, 936 (1929).
5. Dickinson R., Heilbron I. M., Brien H. O. J. Chem. Soc., 8, 2077 (1928).
6. Löwenbein A., Katz B. Ber., **59**, 1377 (1926).
7. Hirschberg I., Fischer E. J. Chem. Soc., 4522, (1952), 2184 (1953); 629 (1953).
8. Arnoldi G. Zeit. Naturforsch. 21, b, 291 (1966).
9. Schiele C., Arnold G., Kwashy U. Zeit. Naturforsch. 21b, 294 (1966).
10. Betti. Mundici Atti della Accademia Nazionale dei Lincei (Rendiconti), (5), **13**, 11, 547 (1904); Beil, **17**, 146.
11. Fosse. Comptes rendus hebdomadaire de scaches de l'academie des sciens. **133**, 102 (1901); Bulletin de Societe chimique de France, **27**, 513 (1902).
12. Мжаванадзе И. А. Канд. диссертация, Тб., 1971.
13. Джапаридзе К. Г., Девадзе Л. В.. Сообщения АН ГССР, **74**, 3 (1974).

УДК 547,245+547,372

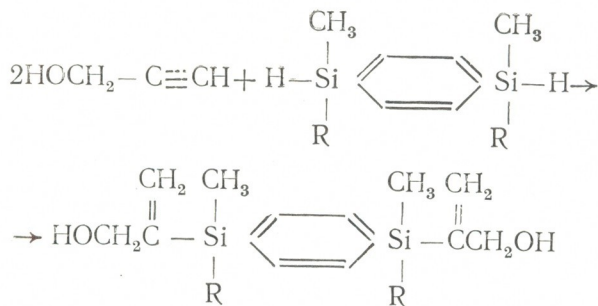
И. М. ГВЕРДЦИТЕЛИ, Т. П. ДОКСОПУЛО, Н. П. ГОРЕЛАШВИЛИ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 1,4-БИС-ДИГИДРОСИЛИЛ-БЕНЗОЛОВ С ПРОПАРГИЛОВЫМ СПИРТОМ

Ранее нами сообщалось о взаимодействии 1,4-бис-диметилсилилбензола с третичными и вторичными ацетиленовыми спиртами в присутствии катализатора Спейера [1, 2]

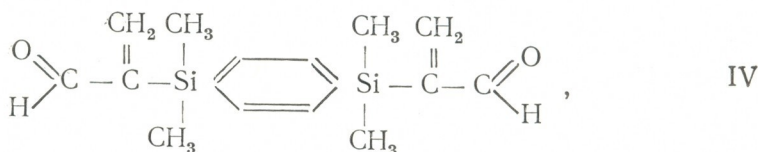
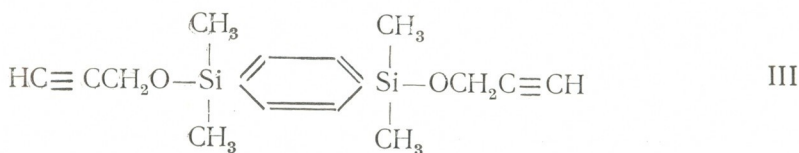
Представлялось интересным исследовать действие п-дигидросилилбензолов с первичным ацетиленовым спиртом.

Исследование реакции взаимодействия 1,4-бис-диметил- и метилфенилсилилбензолов с пропаргиловым спиртом показало, что в отличие от [1, 2] присоединение дигидросилилбензолов по тройной связи протекает только против правила Фармера:



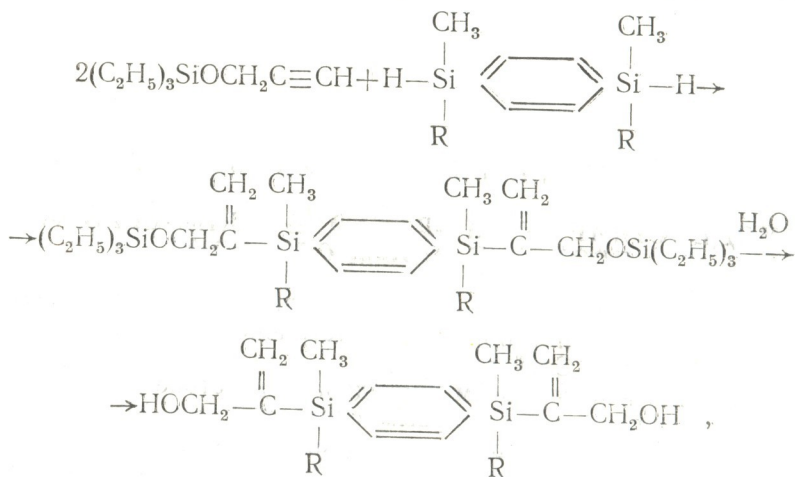
где R = CH₃ I, R = C₆H₅ II.

Выход продуктов присоединения I, II был низким (примерно 15%), так как в случае 1,4-бис-диметилсилилбензола были получены продукты дегидроконденсации (III) и окисления (IV)



а в случае 1,4-бис-метилфенилсилилбензола получалась смолообразная масса.

С целью повышения выхода продуктов реакции гидросилилирования (подавления побочных реакций с участием гидроксильных групп) была проведена реакция гидросилилирования триэтилсилилового эфира пропаргилового спирта с последующим гидролизом эфирной группы:



где R=CH₃ V, R=C₆H₅ VI

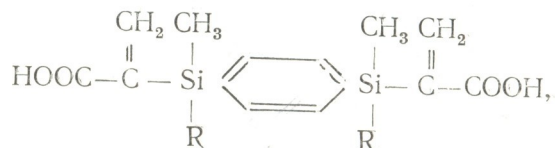
Полученные вещества оказались идентичными I и II.

Индивидуальные вещества были выделены методом адсорбционной хроматографии на колонке (адсорбент — окись алюминия III акт., элюент — эфир:бензол:петролейный эфир) и их строение было установлено с помощью ИК-, ПМР-спектроскопии и также встречными синтезами.

Соединение III было получено взаимодействием 1,4-бис-диметилхлорсиллбензола с пропаргиловым спиртом в среде пиридина, а соединение IV — окислением гликоля I хромовым ангидридом в серной кислоте в присутствии ацетона при комнатной температуре [3].

Физические константы (n_D^{20} , d_4^{20} , R_f , MR_D) и ИК-спектры синтезированных нами соединений, полученных как основными, так и встречными синтезами, совпали.

Окислением [3] соединений I, II хромовым ангидридом в среде ацетона при 60°C были синтезированы кремнийсодержащие дикарбоновые кислоты следующего строения



где R=CH₃ VII, R=C₆H₅ VIII

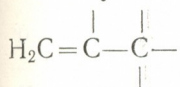
Строение синтезированных соединений подтверждено с помощью ИК- и ЯМР-спектроскопии.

В ИК-спектрах всех полученных соединений обнаруживаются полосы поглощения, характерные для $-\text{C}_6\text{H}_4-$ (3050 см⁻¹); Si—CH₃ (1260 см⁻¹), Si—C₆H₅ (1430 см⁻¹) и C=C—групп (1620 см⁻¹).

В соединении III наличие C≡C, ≡C—H и Si—O—C групп подтверждается поглощением в области 2120, 3300 и 1000—1100 см⁻¹ со-

ответственно. Интенсивное поглощение Si—O—C-групп наблюдается также в спектрах соединений V, VI. В спектрах IV, VII, VIII соединений появляется характерное для карбонильных групп поглощение при 1700 см⁻¹. В спектрах соединений I, II поглощение гидроксильных групп обнаруживается в области 3200—3400 см⁻¹. Размытая полоса в области 2800—3400 см⁻¹ в спектрах соединений VII—VIII подтверждает наличие в них кислотного гидроксила.

В ЯМР-спектрах соединений I, II имеются два дублета в области 5,2—6,0 м. д. с константой спин-спинового взаимодействия — 2,7 гц. Это обусловлено взаимодействием геминальных протонов фрагмента



Взаимодействие 1,4-бис-диметилсилилбензола с пропаргиловым спиртом. В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой и обратным холодильником, помещали 11,2 г (0,2 г-моль) пропаргилового спирта, 19,4 г (0,1 г-моль) 1,4-бис-диметилсилилбензола и 0,2 мл (0,1 М) H₂PtCl₆ в изопропиловом спирте. Реакция начиналась через 10 минут и протекала при слабом саморазогревании. Для завершения реакции реакционную смесь нагревали в течение 5 часов на водяной бане при 60°. Соединения I и IV были выделены методом адсорбционной хроматографии на колонке (адсорбент — Al₂O₃ III акт; элюент — бензол:петролейный эфир:эфир=7:1:1).

Константы и результаты элементного анализа полученных соединений представлены в таблице 1.

Взаимодействие 1,4-бис-метилфенилсилилбензола с пропаргиловым спиртом. Из 2,8 г (0,05 г-моль) пропаргилового спирта, 7,9 г (0,025 г-моль) 1,4-бис-метилфенилсилилбензола и 0,2 мл (0,1 М) H₂PtCl₆ в изопропиловом спирте по вышеуказанной методике было получено соединение II. Указанное соединение было выделено методом адсорбционной хроматографии на колонке (адсорбент — Al₂O₃ III акт; элюент — бензол:эфир:петролейный эфир=7:1:1).

Взаимодействие 1,4-бис-диметилсилилбензола с триэтилпропин-1-оксисиланом. В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой и обратным холодильником, помещали 17,7 г (0,1 г-моль) триэтилпропин-оксисилана, 9,7 г (0,05 г-моль) 1,4-бис-диметилсилилбензола и 0,2 мл (0,1 М) H₂PtCl₆. Реакция начиналась мгновенно и протекала при слабом саморазогревании. Реакционную смесь нагревали в течение 5 часов на водяной бане при 60° и разгоняли в вакууме.

Взаимодействие 1,4-бис-метилфенилсилилбензола с триэтилпропин-1-оксисиланом. По аналогичной методике из 3,4 г (0,2 г-моль) триэтилпропин-1-оксисилана, 3,18 г (0,1 г-моль), 1,4-бисметилфенилсилилбензола и 0,1 мл 0,1 М H₂PtCl₆ синтезированное вещество было выделено перегонкой в вакууме.

Гидролиз триэтилсилилового эфира 1,4-бис-(метилден-2-этанол-1-диметилсилил)бензола. В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой и обратным холодильником, помещали соединения V в количестве 3,2 г (растворенное в 4 мл эфира), 8 мл воды и 0,4 мл концентрированной соляной кислоты. Реакционную смесь нагревали в течение 2 часов при t 40°. После отгонки эфира 1,4-бис-(метилден-2-этанол-1-диметил-силил)-бензол был выделен методом адсорбционной хроматографии на колонке (адсорбент — Al₂O₃ III активности; элюент — эфир:петролейный эфир=3:1).

Таблица 1

Физические константы продуктов гидросилилирования

Соединения	Наименование соединений	Т кип. или Т пл., °C	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		Найдено			Формула	Вычислено			Выход (в %)
					най- дено	вычис- лено	C	H	Si		C	H	Si	
I	1,4-бис-[метилен-2-этанол-1-диметил-силл]-бензол	—	1,5422	1,1002	106,12	94,54	62,89	8,87	19,14	C ₁₆ H ₂₆ Si ₂ O ₂	62,76	8,45	18,30	15
II	1,4-бис-[метилен-2-этанол-1-метилфенил-силл]-бензол	—	1,5564	1,107	132,11	133,52	71,92	7,21	12,10	C ₂₆ H ₃₀ Si ₂ O ₂	72,56	6,97	13,02	15
III	1,4-бис-[пропин-1-окси-3-диметил-силл]-бензол	Т кип. 130—132°C ρ=1,5 мм	1,5094	0,9634	93,11	92,73	63,54	8,57	18,59	C ₁₆ H ₂₂ Si ₂ O ₂	63,57	7,28	18,54	15
IV	1,4-бис-[метилен-2-этанол-1-диметил-силл]-бензол	—	1,5365	1,0558	89,26	91,43	64,80	8,46	17,09	C ₁₆ H ₂₂ Si ₂ O ₂	63,57	7,28	18,54	5
V	Триэтилсилиловый эфир 1,4-бис-(метилен-2-этанол-1-диметил-силл)-бензола	Т кип. 220—221°C ρ=1,5 мм	1,4900	0,8673	179,24	178,51	63,21	10,11	20,05	C ₂₈ H ₅₄ Si ₄ O ₂	69,92	10,11	20,97	95
VI	Триэтилсилиловый эфир 1,4-бис-(метилен-2-этанол-1-метилфенил-силл) бензола	Т кип. 220°C ρ=1,5 мм	1,5427	0,7700	269,21	268,37	69,78	9,50	16,74	C ₃₈ H ₅₈ Si ₄ O ₂	69,30	8,81	17,02	90
VII	1,4-бис-(метилен-2-этанкарбоновая кислота-диметилсилл)-бензола	Т пл. 153—160°C	—	—	—	—	57,94	7,60	16,76	C ₁₆ H ₂₂ Si ₂ O ₄	57,48	6,58	16,76	90
VIII	1,4-бис-(метилен-2-этанкарбоновая кислота метилфенил-силл) бензола	—	1,5468	1,2705	114,125	115,492	69,48	5,92	11,36	C ₂₆ H ₂₈ Si ₂ O ₄	68,12	5,67	12,90	25

Аналогично был получен 1,4-бис-(метилен-2-этанол-1-метилфенил-силил)-бензол.

Получение 1,4-бис-(пропин-1-окси-3-диметил-силил) бензола. В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой и обратным холодильником, помещали 1,8 г пиридина, а затем по каплям добавляли пропарилловый спирт в количестве 1,34 г. Далее в реакционную смесь вводили 1,4-бис-диметилхлорсилил-бензол в количестве 1,34 г. Через два часа отгоняли эфирную вытяжку и синтезированное вещество перегоняли в вакууме.

Получение 1,4-бис-(метилен-2-этанол-1-диметил-силил) бензола. К раствору из 4 г гликоля 1 в 25 мл ацетона при перемешивании прибавляли окислительную смесь, состоящую из 1,7 г CrO_3 , 2,5 мл концентрированной H_2SO_4 и 5 мл воды. Содержание колбы перемешивали в течение 4 часов при комнатной температуре, после чего эфир отгоняли и смесь очищали методом адсорбционной хроматографии на колонке (адсорбент — Al_2O_3 III акт., элюент — эфир:петролейный эфир = 1:3).

Получение метилен-2-этанкарбоневой кислоты 1,4-бис-диметилсилил-бензола. К раствору 4 г гликоля 1 в 30 мл ацетона при перемешивании прибавляли окислительную смесь, состоящую из 3,4 г CrO_3 , 5 мл концентрированной H_2SO_4 и 10 мл воды. Смесь перемешивали 5 часов при t 60° и оставляли на ночь. На следующий день нагревали в течение 1,5 часа при 60—70°, после охлаждения разбавляли водой. Эфирную вытяжку обезвоживали над безводным NaHSO_4 . После отгонки эфира полученное соединение VII перекристаллизовывали из спиртового раствора.

Получение метилен-2-этанкарбоневой кислоты 1,4-бис-метилфенилсилил-бензола. В аналогичных условиях к 2,8 г бис-[метилен-2-этанол-1-метилфенилсилил]-бензолу, растворенному в ацетоне, добавляли окислительную смесь на 3 г CrO_3 , 4,4 мл концентрированной H_2SO_4 и 9 мл воды.

Полученное вещество было выделено методом адсорбционной хроматографии на колонке (адсорбент—силикагель марки «ЛСЛ 5/40 м», элюент — петролейный эфир).

Тбилисский государственный университет

Поступило 9.1.1976

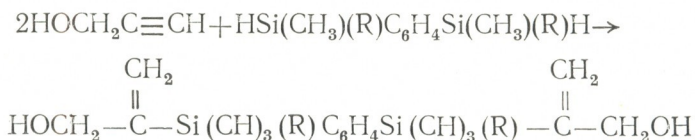
ი. ზვირგინთელი, თ. დოქსოპულო, ნ. გორელაშვილი

1,4-ბის-დიჰიდროსილილ ბენზოლზის მოქმედება პროპარგილის სპირტზე

რეზიუმე

შესწავლილია 1,4-ბის-დიმეთილ- და მეთილფენილსილილ-ბენზოლის მოქმედება პროპარგილის სპირტზე სპეიერის კატალიზატორის თანაობისას.

დადგენილია, რომ დიჰიდროსილილ-ბენზოლის შეერთება სამმაგ ბმასთან ძირითადად მიმდინარეობს ფარმერის წესის საწინააღმდეგოდ:



The products of addition were also obtained by the reaction of hydrosilylation of triethylsilyl ester of propargil alcohol with the following hydrolysis of the ester group.

Silicon containing dicarbonic acids were obtained by means of oxydation of silicon containing glycols.

The structure of synthesized compounds was determined by means of IR- and NMR-spectroscopy.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Гвердцители И. М., Горелашвили Н. П., Доксопуло Т. П. Известия АН ГССР, серия химическая т. I, 1, 51 (1975).
2. Гвердцители И. М., Доксопуло Т. П., Горелашвили Н. П. Тезисы докладов V Всесоюзной конференции по химии ацетилену, Тбилиси, 1974, 176.
3. Комаров Н. В., Кирпиченко С. В., Косицына Э. И., Калабин Г. Л. Ж. общ. химии, 38, вып. 9, 2102 (1968).

УДК 547.569.1

М. К. ГАДЖИЕВ, Х. И. АРЕШИДЗЕ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ХЛОРБЕНЗОЛА С СЕРОВОДОРОДОМ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ

Широкое применение сераорганических соединений в различных областях народного хозяйства побудило многих исследователей за рубежом и в СССР заняться процессом их получения.

Тиофенол и дифенилсульфид относятся к ценным и малодоступным сераорганическим соединениям.

Тиофенол и его производные применяются в качестве присадок, ингибиторов полимеризации, антиоксиданта, фармацевтических и сельскохозяйственных препаратов.

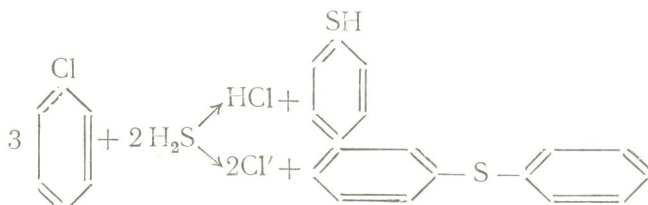
Следует отметить, что высокая реакционная способность сульфгидрильной группы тиофенола раскрывает широкие возможности для получения ряда соединений на его основе.

Дифенилсульфид используют в виде присадок и для получения его сульфона, применяемого в качестве пластификатора и растворителя. Дифенилсульфоксид вызывает дефоляцию листьев хлопчатника и бобовых растений.

Опубликованные в области синтеза тиофенола [1—8] и дифенилсульфида [9, 10] работы в основном носят препаративный и патентный характер. При этом гетерогенно-каталитическому процессу получения [6, 7] указанных соединений, как более прогрессивному и эффективному, уделено мало внимания.

В настоящем сообщении приведены данные о взаимодействии хлорбензола с сероводородом в присутствии катализаторов.

При каталитическом взаимодействии хлорбензола с сероводородом могут протекать следующие реакции:



Экспериментальные исследования, проведенные в указанном направлении, подтвердили наши предположения.

Используемый хлорбензол имел темп. кип. 131,0° (760 мм), n_D^{20} —1,5246, d_4^{20} —1,1064 (данные лит.: темп. кип. 132,0°, n_D^{20} —1,5248, d_4^{20} —1,1066). Чистота хлорбензола, по данным хроматографического анализа, составляла 99%.

Сероводород получали действием раствора серной кислоты на сернистый натрий [11].

Катализаторами служили промышленная окись алюминия марки « γ - Al_2O_3 » (показателями — поверхность 180—220 м²/г и средний диаметр пор 40Å); цеолит NaY-II-1298 (ГОЗ ВНИИНП); активированный гумбрин (активацию природного гумбрин осуществляли 15% раствором H_2SO_4 при темп. 95—96°, с последующей промывкой осадка до отрицательной реакции на SO_4^{2-}), а также активированный березовый уголь «АБУ» (по ГОСТу № 6217-52) с размерами зерен 3—4 мм.

Опыты проводились на установке проточного типа, обеспечивающей практически постоянную температуру реакционного пространства и равномерную скорость подачи сырья в реактор при атмосферном давлении.

Во всех опытах использовались свежие образцы катализатора.

Жидкий катализат анализировался на газо-жидкостном хроматографе «Цвет-103» с пламенно-ионизационным детектором. Длина колонки соответствовала 4 м, внутренний диаметр 3 мм. Колонка была заполнена неподвижной фазой, состоящей из хроматона N—AW (0,200—0,250 меш.) и 15% полиметилфенилсилоконового масла.

Анализ катализатов осуществляли при 220°, давление при входе газа-носителя (гелия)-1,3 атм (скорость 30 мл/мин.).

Взаимодействие сероводорода с хлорбензолом осуществлялось в присутствии контактов в температурном интервале 380—580°, при постоянной объемной скорости 0,5 час⁻¹ (по хлорбензолу) и мольном отношении хлорбензол:сероводород 1:2.

Результаты опытов, представленные в таблицах 1—3, показывают, что в процессе взаимодействия хлорбензола с сероводородом в присутствии γ - Al_2O_3 и активированного гумбрин, наряду с тиофенолом, имеет место образование и дифенилсульфида.

Таблица 1

Результаты опытов по взаимодействию хлорбензола с сероводородом в присутствии γ - Al_2O_3

Температура опыта, °С	Вес катализатора, г	Конверсия, вес. %	Выход тиофенола на превращенный хлорбензол, вес. %	Выход тиофенола на превращенный хлорбензол, вес. %	Состав катализата, вес. %.			
					Бензол	Хлорбензол	Тиофенол	Дифенилсульфид
400	9,92	8,0	1,1	87,2	0,1	98,7	1,2	—
420	"	10,0	2,2	78,2	0,5	97,2	2,3	—
440	"	12,4	3,7	72,8	1,1	95,1	3,8	—
460	"	15,0	4,9	58,2	2,0	92,2	5,1	0,7
480	"	25,6	8,8	51,0	6,2	83,0	8,7	2,1
500	"	30,2	6,8	43,5	9,0	81,0	7,0	3,0

При использовании γ - Al_2O_3 с повышением температуры опыта до 480° наблюдается увеличение количества тиофенола в катализате до 8,7 вес.%, а дифенилсульфида-2,1 вес.%. Максимальный выход тиофенола на превращенный хлорбензол наблюдался при темп. 400° — 87,2% вес.%, конверсия хлорбензола в этом случае соответствовала 8,0%.

В присутствии активированного гумбрин количество тиофенола в катализате при 440° составляло 9,1 вес.%, а на цеолите NaY при 420°—10,3 вес.%, выход тиофенола на превращенный хлорбензол в обоих случаях соответственно равнялся 59,8, 27,9 вес.%, а конверсия хлорбензола — 24,0, 54,0%.

Результаты опытов по взаимодействию хлорбензола с сероводородом в присутствии активированного гумбрина

Температура опыта, °С	Вес катализатора, г	Конверсия, вес. %	Выход тиофенола на пропущенный хлорбензол, вес. %	Выход тиофенола на превращенный хлорбензол, вес. %	Состав катализата, вес. %			
					Бензол	Хлорбензол	Тиофенол	Дифенилсульфид
400	10,8	11,0	2,4	53,6	1,5	96,0	2,5	—
420	"	14,0	3,2	57,6	2,4	94,2	3,4	—
440	"	24,0	8,7	59,8	5,8	85,1	9,1	—
460	"	27,0	6,9	40,6	9,1	83,2	7,2	0,5
480	"	32,0	5,8	29,2	12,6	80,3	6,1	1,0

Таблица 3

Результаты опытов по взаимодействию хлорбензола с сероводородом в присутствии цеолита—NaY

Температура опыта, °С	Вес катализатора, г	Конверсия, вес. %	Выход тиофенола на пропущенный хлорбензол, вес. %	Выход тиофенола на превращенный хлорбензол, вес. %	Состав катализата, вес. %			
					Бензол	Хлорбензол	Тиофенол	Дифенилсульфид
380	10,1	45,0	8,8	37,7	18,1	72,7	9,2	—
420	"	54,0	10,3	27,9	25,3	63,9	10,8	—
440	"	60,6	7,6	18,2	34,0	58,8	8,0	—
460	"	65,6	6,6	13,2	39,1	54,0	6,9	—

Таблица 4

Результаты опытов по взаимодействию хлорбензола с сероводородом в присутствии АБУ

Температура опыта, °С	Вес катализатора, г	Конверсия, вес. %	Выход тиофенола на пропущенный хлорбензол, вес. %	Выход тиофенола на превращенный хлорбензол, вес. %	Состав катализата, вес. %			
					Бензол	Хлорбензол	Тиофенол	Дифенилсульфид
460	4,64	32,0	13,72	49,0	3,1	72,5	14,3	10,1
480	"	40,0	15,84	43,4	5,1	64,8	16,5	13,6
500	"	50,0	20,06	44,2	7,2	55,0	20,9	16,9
520	"	61,0	23,9	46,3	8,0	50,0	23,9	18,1
540	"	64,9	25,3	47,6	9,4	47,1	26,3	17,2
560	"	65,9	24,0	44,9	11,4	46,8	25,0	16,8
580	"	68,0	23,1	43,0	14,2	45,8	24,1	15,9

Максимальный выход бензола (39,1 вес.%) наблюдался при 460° в случае применения в качестве катализатора цеолита NaY. Образование дифенилсульфида при этом не наблюдалось.

Взаимодействие хлорбензола с сероводородом в присутствии активированного угля (табл. 4) сопровождалось количественным выходом тиофенола и дифенилсульфида.

Количество тиофенола в катализате, полученного на АБУ, при температуре 540° , составляло 26,3 вес. %, а дифенилсульфида 17,2 вес. %. Конверсия хлорбензола при этом достигала 64,9%. Выход тиофенола на превращенный хлорбензол составил 47,6 вес. %.

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

Поступило 16.VI.1975

მ. გაჯიევი, ზ. არეშიძე

ქლორბენზოლის ურთიერთქმედება გოგირდწყალბადთან
კატალიზატორების თანაობისას

რეზიუმე

შესწავლილია ქლორბენზოლის ურთიერთქმედება გოგირდწყალბადთან სხვადასხვა კატალიზატორების თანაობისას. ცდები ტარდებოდა გამტარი ტიპის დანადგარზე, რომელიც პრაქტიკულად უზრუნველყოფდა რეაქციული არის მუდმივ ტემპერატურასა და რეაქტორში ნედლეულის მიწოდების თანაბარ სიჩქარეს ატმოსფერული წნევის დროს.

კატალიზატორებად გამოყენებული იყო სამრეწველო ალუმინის ქანგი ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), ცეოლითი NaY, გააქტივებული გუმბრინი და გააქტივებული არყის ხის ნახშირი „АВУ“ (ГОСТ № 6217—52).

გოგირდწყალბადის ურთიერთქმედება ქლორბენზოლთან კონტაქტის თანაობისას ჩატარებულია $380\text{--}580^{\circ}$ ტემპერატურულ ზღვარში, $0,5\text{ სთ}^{-1}$ მოცულობითი სიჩქარის დაცვით (ქლორბენზოლის მიხედვით) და ქლორბენზოლის გოგირდწყალბადთან შეფარდებით — 1 : 2.

მიღებულმა შედეგებმა გვიჩვენა, რომ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, გააქტივებული გუმბრინისა და „АВУ“-ს გამოყენებით აღნიშნული რეაქციის დროს მიიღება თიოფენოლი და დიფენილსულფიდი, ხოლო NaY ცეოლითის გამოყენებით — თიოფენოლი.

„АВУ“-ზე მიღებული თიოფენოლის ოდენობა კატალიზატში 540° -ზე შეადგენდა 26,3% (მას.), ხოლო დიფენილსულფიდისა — 17,2%. ამასთან, ქლორბენზოლის კონვერსია იყო 64,9%. თიოფენოლის გამოსავლიანობამ გარდაქმნილ ქლორბენზოლზე შეადგინა 47,6% (მას.).

M. K. GADZHIEV, Kh. I. ARESHIDZE

INTERACTION OF CHLOROBENZENE WITH HYDROGEN
SULPHIDE IN THE PRESENCE OF CATALYSTS

Summary

Interaction of chlorobenzene with hydrogen sulphide was studied in the presence of catalysts.

Experiments were performed with the installation of flowing through type, providing in fact the constant temperature of the reaction space and

uniform velocity of supply of the raw material into the reactor at the atmospheric pressure.

Catalysts were industrial aluminium oxide ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), zeolite NaY, activated gumbrine and activated birch charcoal «АБУ» by GOST № 6217—52.

Interaction of hydrogen sulphide with chlorobenzene with the contacts was realized in the temperature range from 380—580°C, at the constant volume rate of 0.5 hour⁻¹ (by chlorobenzene) and in the molar ratio chlorobenzene: hydrogen sulphide of 1:2.

The results of the experiments have shown that in the presence of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, activated gumbrine and «АБУ» thiophenol and diphenyl sulphide are formed at the interaction of chlorobenzene with hydrogen sulphide, while thiophenol on the zeolite NaY.

The amount of thiophenol in the catalysate, obtained on «АБУ» at 540°C, was 26.3 weight %, and that of diphenyl sulphide 17.2 weight %. The conversion of chlorobenzene was 64.9 weight %. The yield of thiophenol on the converted chlorobenzene was 47.6 weight %.

සමීක්ෂණය — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Leuckart R. J. prakt. chem., 41, 187 (1890).
2. Tarbell D. S., Fukushima D. K. Org. Synth., 27, 81 (1947).
3. Нолрач К. Diearomatischem Diazoverbindungen, 216 (1947).
4. Пат. США № 3340307 (1967).
5. Японск. пат. № 257663 (1969).
6. Японск. пат. № 5531 (1970).
7. Японск. пат. № 8293 (1971).
8. Пат. США № 13671593 (1972).
9. Hartmann W. W., Smith L. A., Dickey I. B. Org. Synth., Cdl. 2. 242 (1955).
10. Иванова Г. М., Клочкова Л. Г., Нахманович А. С., Дерягина Э. Н., Воронков М. Г. Тезисы докладов XIII научной сессии по химии и технологии органических соединений серы и сернистых нефтей. Изд. «Зинатие», Рига (1974).
11. Берлин А. Я. Техника лабораторных работ в органической химии. Изд. «Химия», 306, 1973.

УДК 678.684

Л. А. БЕРИДЗЕ, Г. Ш. ПАПАВА, М. К. КУТАТЕЛАДЗЕ,
П. Д. ЦИСКАРИШВИЛИ

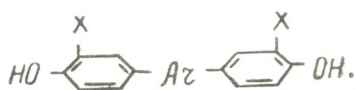
АРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИСУЛЬФОКСИДЫ С КАРДАМИ НОРБОРНАНОВОГО ТИПА

Среди новых и сравнительно мало изученных классов гетероцепных поликонденсационных полимеров, синтезированных за последнее десятилетие, ароматические полисульфоксиды представляют большой интерес. Они отличаются высокой термостойкостью, химической устойчивостью, хорошими механическими и диэлектрическими свойствами, однако характеризуются сравнительно низкой теплостойкостью [1, 2].

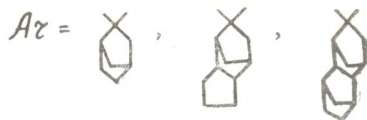
Для повышения теплостойкости полимеров этого класса представлялся целесообразным синтез кардовых ароматических полисульфоксидов, поскольку на примере ряда гетероцепных полимеров (полиарилатов, полиамидов, полиоксадиазолов и др.) было доказано, что их теплостойкость значительно повышается при наличии в их макромолекулах боковых циклических группировок, в которых один из атомов входит также в состав основной полимерной цепи [3]. Полимеры такого типа называют «кардовыми» полимерами или поликардами.

Целью настоящей работы является синтез новых кардовых полисульфоксидов и исследование их свойств.

Синтезированы ароматические полисульфоксиды с норборнано-вым, индановым и нафтеновым кардами на основе 4,4'-дифтордифенилсульфона (или 4,4'-дихлордифенилсульфона) и бисфенолов следующего типа:



где $X = \text{H}, \text{CH}_3$



Синтез осуществлен реакцией нуклеофильного замещения, взаимодействием фенолятов бисфенолов с дигалогендиарилсульфонами в диметилсульфоксиде при повышенных температурах.

Бискрезолы с норборнано-выми, нафтеновыми и индановыми группировками оказались более реакционноспособными и образуют полимеры легче, чем соответствующие бисфенолы. Поликонденсация между бискрезолами и 4,4'-дифтордифенилсульфоном заканчивается быстрее, полученный при этом полисульфоксид имеет больший молекулярный

вес, чем при поликонденсации бисфенолов, что, вероятно, связано с меньшей кислотностью бискрезолов.

В целом бисфенолы с кардовыми группировками менее реакционноспособны, чем диан. На основе диана полимеры высокого молекулярного веса получают с 4,4'-дихлордифенилсульфоном, а в случае бисфенолов с полициклическими кардами для синтеза высокомолекулярного полимера необходимо использование более активного 4,4'-дифтордифенилсульфона. При использовании 4,4'-дихлордифенилсульфона полимеры сравнительно низкомолекулярны. Например, полисульфоксид на основе 4,4'-(гексагидро 4,7-метилениндан-5-илиден) дифенола и 4,4'-дифтордифенилсульфона имеет $\eta_{пр}^{20}$ в тетрахлорэтано 1,32 дл/г, а у того же полисульфоксида, полученного с использованием 4,4'-дихлордифенилсульфона — $\eta_{пр}^{20}$ в тетрахлорэтано—0,64 дл/г.

Изучены физическая структура, теплостойкость, термостойкость, хемо- и светостойкость, растворимость в органических растворителях полученных полимеров.

Все синтезированные полисульфоксиды — белые порошки, по данным рентгеноструктурного анализа обладают аморфной структурой. Они легко растворяются во многих доступных органических растворителях (в хлороформе, тетрахлорэтано, дихлорэтано, метилхлориде,

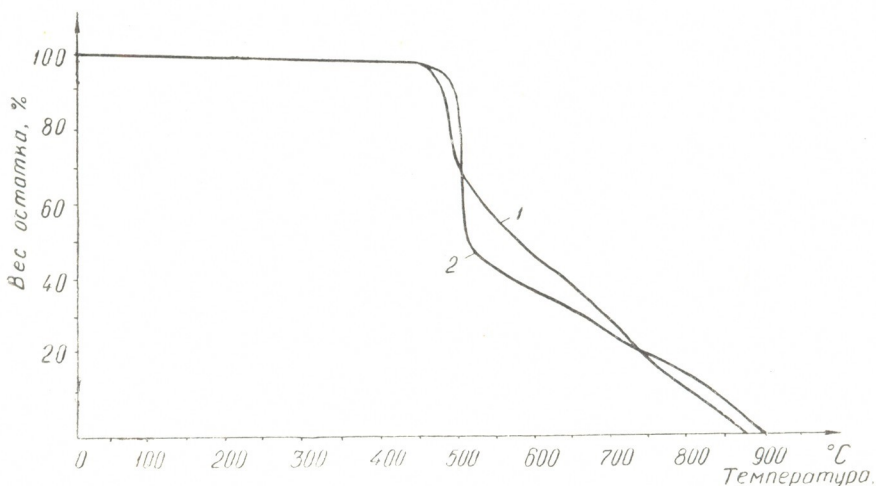


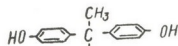
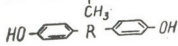
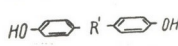
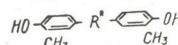
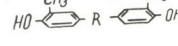
Рис. 1. Термогравиметрические кривые полисульфоксидов на основе 4,4' дифтордифенилсульфона и 1) 4,4' — (2 — норборнилиден) дифенола, 2) 4,4' (гексагидро, 4,7—метилениндан—5—илиден) дифенола. Скорость подъема температуры—4,5°/мин

диоксане), образуя из них прозрачные, прочные пленки. При нагревании полимеры растворяются в циклогексаноне, а в диметилформамиде, диметилсульфоксиде и диметилацетамиде набухают.

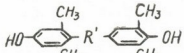
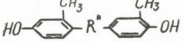



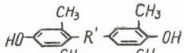
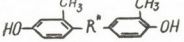



Судя по данным рентгеноструктурного анализа, полученные полисульфоксиды обладают высокой термостойкостью (рис. 1). Температура начала уменьшения в весе составляет — 460°, а интенсивное уменьшение в весе происходит в интервале 480°—520°.

Сравнение синтезированных полисульфоксидов с ароматическими сложными полиэфирами (полиарилатами) [5] свидетельствует о большей термической устойчивости простой эфирной связи по сравнению со сложноэфирной. Температура начала уменьшения в весе увеличивается ~на 140°.

Полисульфиды на основе 4,4'-дифтордифенилсульфона и бисфенолов

Бисфенол	Продолжитель- ность реак- ции, часы	Температу- ра реакции, °C	$\eta_{\text{пр.}}^{20}$ в тетра- хлорэтано 0,5% раствора по- лимера	Температура размягчения, °C		Температура начала умень- шения в весе, °C	Температура интенсивного уменьшения в весе, °C
				в капилляре	по термоме- хан. кривой		
1	2	3	4	5	6	7	8
	4	170	1,54	180—200	190	400	420—490
	8	180	0,62	270—290	250	450	460—500
	8	180	1,32	300—320	260	460	480—520
	8	185	0,85	310—340	270	460	480—520
	5	170	1,00	270—270	—	—	—

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7	8
    	6	175	1,30	2,0—320	—	—	—
    	6	175	0,94	290—330	—	—	—

Примечание: Термомеханическая кривая снята при нагрузке на образец 0,8 кг/см² и скорости подъема температуры 3°/мин. За температуру размягчения по термомеханической кривой принята температура, соответствующая точке пересечения касательных к наклонам кривой в области, где полимер выходит на течение. Термогравиметрический анализ проводили на дериватографе системы Ф. Паулик, Я. Паулик, Л. Эрдей. Скорость повышения температуры 4,5°/мин.

Интересная особенность полимеров, содержащих рассматриваемые карды, заключается в том, что при высоких температурах они термически разрушаются без образования коксового остатка (рис. 1).

Наличие объемных кардовых группировок обеспечивает синтезированным полисульфидами более высокую теплостойкость по сравнению с полимерами диана. Температура размягчения, судя по данным термомеханического анализа, увеличивается на 60—80°.

Поскольку полисульфоксиды могут представлять интерес как хемотройкие материалы, было проведено исследование химической стойкости синтезированных полисульфоксидов в воде и в агрессивных средах, а также изучена стойкость к ультрафиолетовому облучению.

Для исследования были выбраны три полимера на основе следующих бисфенолов: 4,4'-(2-норборнилиден)дифенола, 4,4'-(гексагидро-4,7-метилениндан-5-илиден)дифенола и 4,4'-(декагидро-1,4:5,8-диметиленафт-2-илиден)дифенола. Оказалось, что новые полисульфоксиды практически не меняют веса, приведенной вязкости и растворимости в органических растворителях (не деструктурируются и не сшиваются) в условиях кипячения в воде, сильных кислотах (37% HCl, 50% H₂SO₄) и щелочах (50% NaOH), а также в условиях ультрафиолетового облучения.

Синтезированные ароматические кардовые полисульфоксиды легко перерабатываются в изделия.

Для реакции применяли следующие бисфенолы: диан — т. пл. 157—159° (по данным литературы т. пл. 157°) [6], 4,4'-(2-норборнилиден)дифенол — т. пл. 199° (по данным литературы т. пл. 199—200°) [7], 4,4'-(гексагидро-4,7-метилениндан-5-илиден)дифенол — т. пл. 219—221° (по данным литературы т. пл. 202—203°) [7], 4,4'-(декагидро-1,4:5,8-диметиленафт-2-илиден)дифенол — т. пл. 243° (по данным литературы т. пл. 243—245°) [7], 4,4'-(2-норборнилиден) ди-о-крезол — т. пл. 199° (по данным литературы т. пл. 199—200°) [7], 4,4'-(гексагидро-4,7-метилениндан-5-илиден) ди-о-крезол — т. пл. 206—208°, 4,4'-(декагидро-1,4:5,8-диметиленафт-2-илиден) ди-о-крезол — т. пл. 209—210°.

В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой с гидрозатвором, трубкой для ввода инертного газа, насадкой Вюрца с алонжем (с хлоркальциевой трубкой) и приемником, загружают 1,6 г (0,005 моль) 4,4'-(гексагидро-4,7-метилениндан-5-илиден)дифенола (бисфенола), 3 мл диметилсульфоксида и 2,5 мл хлорбензола. Воздух из системы вытесняют аргоном, смесь нагревают до 90° и при постоянном барботировании аргона к прозрачному раствору добавляют 0,8 г 50% раствора NaOH (0,01 моль NaOH). Температуру реакционной смеси повышают до 150°, отгоняют азеотропную смесь воды и хлорбензола, при этом порциями добавляют еще 3—3,5 мл хлорбензола. При отгонке воды происходит помутнение реакционной смеси, и она приобретает вид суспензии. Избыток хлорбензола отгоняют при 170—180°, затем добавляют 1,433 г (0,005 моль) 4,4'-дихлордифенилсульфона и 1 мл хлорбензола. Хлорбензол отгоняют, насадку Вюрца снимают и поликонденсацию проводят при 180—185° в течение 8 часов.

По окончании процесса реакционную смесь охлаждают, растворяют в 40 мл хлороформа (с расчетом получения 7% раствора полимера), фильтруют и выливают для осаждения в 6-кратное количество этанола. Полимер отфильтровывают, промывают спиртом, водой, серным эфиром и сушат в вакуумном шкафу при температуре 100° в течение 10 часов. Выход полимера 2,35 г (94% от теоретического). Приведенная вязкость раствора полимера в тетрагидроэтане 1,32 дл/г.

Интересная особенность полимеров, содержащих рассматриваемые карды, заключается в том, что при высоких температурах они термически разрушаются без образования коксового остатка (рис. 1).

Наличие объемных кардовых группировок обеспечивает синтезированным полисульфидам более высокую теплостойкость по сравнению с полимерами диана. Температура размягчения, судя по данным термомеханического анализа, увеличивается на 60—80°.

Поскольку полисульфоксиды могут представлять интерес как хемотстойкие материалы, было проведено исследование химической стойкости синтезированных полисульфоксидов в воде и в агрессивных средах, а также изучена стойкость к ультрафиолетовому облучению.

Для исследования были выбраны три полимера на основе следующих бисфенолов: 4,4'-(2-норборнилиден)дифенола, 4,4'-(гексагидро-4,7-метилениндан-5-илиден)дифенола и 4,4'-(декагидро, 1,4:5,8-диметиленафт-2-илиден)дифенола. Оказалось, что новые полисульфоксиды практически не меняют веса, приведенной вязкости и растворимости в органических растворителях (не деструктурируются и не сшиваются) в условиях кипячения в воде, сильных кислотах (37% HCl, 50% H₂SO₄) и щелочах (50% NaOH), а также в условиях ультрафиолетового облучения.

Синтезированные ароматические кардовые полисульфоксиды легко перерабатываются в изделия.

Для реакции применяли следующие бисфенолы: диан — т. пл. 157—159° (по данным литературы т. пл. 157°) [6], 4,4'-(2-норборнилиден)дифенол — т. пл. 199° (по данным литературы т. пл. 199—200°) [7], 4,4'-(гексагидро-4,7-метилениндан-5-илиден)дифенол — т. пл. 219—221° (по данным литературы т. пл. 202—203°) [7], 4,4'-(декагидро-1,4:5,8-диметиленафт-2-илиден)дифенол — т. пл. 243° (по данным литературы т. пл. 243—245°) [7], 4,4'-(2-норборнилиден) ди-о-крезол — т. пл. 199° (по данным литературы т. пл. 199—200°) [7], 4,4'-(гексагидро-4,7-метилениндан-5-илиден) ди-о-крезол — т. пл. 206—208°, 4,4'-(декагидро-1,4:5,8-диметиленафт-2-илиден) ди-о-крезол — т. пл. 209—210°.

В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой с гидрозатвором, трубкой для ввода инертного газа, насадкой Вюрца с алонжем (с хлоркальциевой трубкой) и приемником, загружают 1,6 г (0,005 моль) 4,4'-(гексагидро-4,7-метилениндан-5-илиден)дифенола (бисфенола), 2 мл диметилсульфоксида и 2,5 мл хлорбензола. Воздух из системы вытесняют аргоном, смесь нагревают до 90° и при постоянном барботировании аргона к прозрачному раствору добавляют 0,8 г 50% раствора NaOH (0,01 моль NaOH). Температуру реакционной смеси повышают до 150°, отгоняют азеотропную смесь воды и хлорбензола, при этом порциями добавляют еще 3—3,5 мл хлорбензола. При отгонке воды происходит помутнение реакционной смеси, и она приобретает вид суспензии. Избыток хлорбензола отгоняют при 170—180°, затем добавляют 1,433 г (0,005 моль) 4,4'-дихлордифенилсульфона и 1 мл хлорбензола. Хлорбензол отгоняют, насадку Вюрца снимают и поликонденсацию проводят при 180—185° в течение 8 часов.

По окончании процесса реакционную смесь охлаждают, растворяют в 40 мл хлороформа (с расчетом получения 7% раствора полимера), фильтруют и выливают для осаждения в 6-кратное количество этанола. Полимер отфильтровывают, промывают спиртом, водой, серным эфиром и сушат в вакуумном шкафу при температуре 100° в течение 10 часов. Выход полимера 2,35 г (94% от теоретического). Приведенная вязкость раствора полимера в тетрахлорэтане 1,32 дл/г.

ნორბორნანის ტიპის კარდული ჯგუფების შემცველი არომატული
პოლისულფოქსიდები

რეზიუმე

სინთეზირებულია ნორბორნანის ტიპის, კარდული ჯგუფების შემცველი არომატული პოლისულფოქსიდები 4,4'-დიფტორდიფენილსულფონის (ან 4,4'-დიქლორდიფენილსულფონის) და ბისფენოლების საფუძველზე [4,4'-(2-ნორბორნილიდენ-5-ილიდენ) დიფენოლი, 4,4'-(ჰექსაჰიდრო-4,7 მეთილენინდან-5-ილიდენ) დიფენოლი 4,4'-(დეკაჰიდრო-1,4:5,8-დიმეთილენინაფტ-2-ილიდენ) დიფენოლი, 4,4'-(2-ნორბორნილიდენ) დი-ო კრეზოლი, 4,4'-(ჰექსაჰიდრო-4,7-მეთილენინდან-5-ილიდენ) დი-ო კრეზოლი, 4,4'-(დეკაჰიდრო-2,4:5,8-დიმეთილენინაფტ-2-ილიდენ) დი-ო კრეზოლი].

სინთეზი მიმდინარეობს ბისფენოლების საფუძველზე მიღებული ფენოლატების ურთიერთმოქმედებით დიჰალოგენდიარილსულფონებთან დიმეთილსულფოქსიდის არეში მაღალ ტემპერატურაზე (170—185°).

შესწავლილია მიღებული პოლიმერების ფიზიკური სტრუქტურა, თბო- და თერმომედეგობა, მდგრადობა ქიმიური რეაგენტებისა და ულტრაიისფერი გამოსხივების მიმართ.

სინთეზირებული პოლისულფოქსიდები ხასიათდება მაღალი თერმომედეგობით. წონაში დაკლებას პოლიმერი იწყებს 460°-ზე, ხოლო 480—520°-ის ინტერვალში ინტენსიურად მიმდინარეობს.

სინთეზირებული პოლიმერების გარბილების ტემპერატურა დიანის საფუძველზე მიღებულ პოლიმერთან შედარებით, 60—80°-ით იზრდება.

სინთეზირებული პოლისულფოქსიდები ამორფული ფხვნილებია, ხსნადი ბევრ ორგანულ გამხსნელში (ქლოროფორმი, ტეტრაქლორეთანი, დიქლორეთანი, მეთილენქლორიდი, დიოქსანი და სხვა); მათგან შესაძლებელია გამძლე, გამჭვირვალე აფსკების მიღება. წარმოქმნილი პოლიმერები მედეგია მდულარე ძლიერ მკვავებსა და ტუტეებში, აგრეთვე ულტრაიისფერი გამოსხივების მიმართ.

L. A. BERIDZE, G. Sh. PAPAUA, M. K. KUTATELADZE,
P. D. TSISKARISHVILI

AROMATIC POLYSULPHOXIDES WITH CARDS OF
NORBORNAN TYPE

Summary

Aromatic polysulphoxides with cards of norbornan type were synthesized on the basis of 4,4'-difluorodiphenylsulphon (or 4,4'-dichlorophenylsulphon) and bisphenols: 4,4'—(2 norborniliden) diphenol, 4,4'-(hexahydro-4,7 methyleneinden —5 iliden) diphenol, 4,4'—(decahydro — 1,4:5,8 — dimethylenenanpht-2-iliden) diphenol, 4,4' — (2—norborniliden) di-o-cresol, 4,4'-(hexahydro-4,7- methyleneindan -5-iliden) di-o-cresol, 4,4' - (decahydro -2,4:5,8-dimethylenenanpht—2 iliden) di-o-cresol.

The synthesis was carried out by interaction of bisphenol phenates with dihalogendiarylsulphons in dimethylsulphoxide at increased temperature (170°—185°C).

The physical structure, thermal stability, heat resistance, chemo- and light resistance, solubility in organic solvents were studied for the obtained polymers.

The synthesized polysulphoxides have high thermal stability. The temperature of the beginning of the weight decrease is 460°C and the intensive decrease of weight take place in the range 480—520°C.

The temperature of softening of given polymers in comparison with carless polymers of dian is increased for 60—80°C.

The synthesized polysulphoxides are amorphous powders, they are well dissolved in many available organic solvents (in chloroform, tetrachloroethane, dichloroethane, methylenechloride, dioxan and others), forming transparent strong films.

Polymers are not destroyed under the conditions of boiling in strong acids and alkalis and at ultra violet radiation.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Hay A. S. *Advances Polymer Sci.*, 4, 469, 1967.
2. Johnson R. N., Farnham A. G., Clendinning R. A., Hale W. F., Merriam C. N. *J. Pol. Sci.*, 5A—1, 2375, (1967).
3. Коршак В. В., Салазкин С. Н., Беридзе Л. А., Виноградова С. В. *Высокомолек. соед. А* 15, 841 (1973).
4. Виноградова С. В., Выгодский Я. С. *Усп. химии*, 42, 1225 (1973).
5. Коршак В. В., Виноградова С. В., Папава Г. Ш., Майсурадзе Н. А., Цискаришвили П. Д. *Изв. АН СССР, серия хим.* 431 (1969).
6. Салазкин С. Н. *Кандидатская диссертация*, М., 1965.
7. Jackson W., Caldwell I. R. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Devel.* 2, 246 (1963).



УДК 547.677

Н. И. ТАБАШИДЗЕ

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ РЕТЕНА

В данной работе рассматривается вопрос получения некоторых три- и тетраалкилпроизводных фенантрена, представляющих большой научный и практический интерес с точки зрения модельных соединений для исследования вещественного состава нефтей.

Среди производных фенантрена определенный интерес представляет 1-метил-7-изопропилфенантрен — ретен.

Как известно, особенности химических свойств фенантрена в 9,10-положении обусловлены его олефиновым характером. Так, при взаимодействии фенантрена с бромом последний присоединяется в положении 9,10 — [1]. При взаимодействии же ретена с бромом происходит реакция замещения, а не присоединения, как в случае с фенантrenom. При взаимодействии 1 моля и 2 молей брома с 1 молем ретена были получены соответственно монобром и дибромретен. Описано [2] получение дибромретена путем бромирования суспензии водного раствора ретена, но не указаны места замещения брома. Выход дибромретена был к тому же небольшим.

Бромированием ретена в смеси эфир—хлороформ (1:1) нами получен дибромретен с выходом 43%.

Для выяснения места замещения брома дибромретен был подвергнут окислению, в результате чего образовался дибромретенхинон. Тем самым было доказано, что бром находится не в 9,10-положении, а как показали рентгеноструктурные исследования — в положении — 2,8*.

Кристаллы дибромретена относятся к моноклинной сингонии; параметры элементарной ячейки измерены по рентгенограммам качения и Вейсенберга и уточнены на автоматическом дифрактометре «Хилгер-Уоттс», плотность определена методом гидростатического взвешивания в жидкости Туле:

$$\begin{array}{ll}
 a = 13,108 (4) \text{ \AA} & M = 392,1 \\
 b = 8,115 (2) \text{ \AA} & d_{\text{изм.}} = 1,71 \text{ г/см}^3 \\
 c = 14,815 (4) \text{ \AA} & d_{\text{выч.}} = 1,713 \text{ г/см}^3 \\
 \beta = 104,03(5)^\circ & N = 4 \\
 v = 1529 \text{ \AA}^3 & \text{Пр. гр. } P2_1/a
 \end{array}$$

Экспериментальные данные (~1800 независимых ненулевых отражений) получены на автоматическом дифрактометре «Хилгер-Уоттс» ($\lambda\text{MoK}\alpha$, графитовый монохроматор) со сканированием по $\psi/2\psi$. Струк-

* Рентгеноструктурный анализ проведен В. Г. Андриановым и Ю. Т. Стручковым в ордена Ленина Институте элементоорганических соединений АН СССР.

тура расшифрована стандартным методом тяжелого атома, уточнена методом наименьших квадратов в изотропном приближении, $R=0,096$. Координаты атомов приведены в табл. 1, основные значения длин связей и валентных углов 2,8-дибромретен — на рис. 1.

Поскольку полученный нами монобромретен не является кристаллическим веществом, то рентгеноструктурным анализом не удалось установить в каком положении находится бром — в положении 2 или 8. При решении этого вопроса исходим из данных литературы.

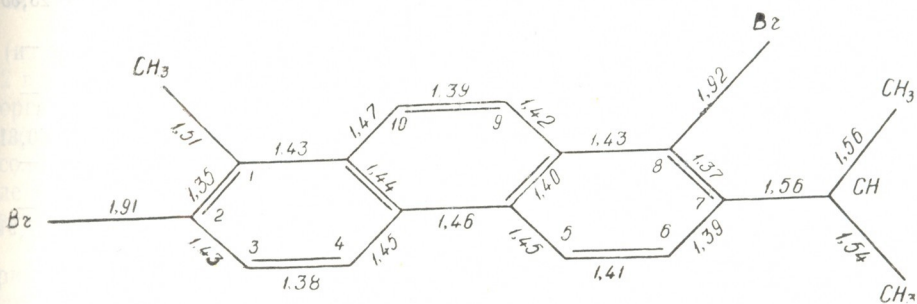


Рис. 1. Основные значения длин связей и валентных углов 2,8-дибромретен

В литературе [3] имеются данные о 2-ретен-карбоновой кислоте с температурой плавления $275-278^\circ$. Полученная нами монокарбоновая кислота ретена имеет температуру плавления $188-189^\circ$. 2-метилретен пред-

Таблица 1
Координаты атомов 2,8-дибромретен

Атом	x	y	z
Br(1)	-0,3402	-0,0256	0,8039
Br(2)	0,3037	0,3100	1,0210
C (1)	-0,1625	0,0887	0,9035
C (2)	-0,0630	0,1219	0,8980
C (3)	-0,0066	0,2106	0,9914
C (4)	0,0702	0,2342	0,9914
C (5)	0,1380	0,1725	0,8764
C (6)	0,2372	0,1555	0,8864
C (7)	0,2869	0,1400	0,7763
C (8)	0,2366	0,0556	0,7044
C (9)	0,1387	0,0286	0,7003
C (10)	0,0883	0,0860	0,8050
C (11)	-0,0136	0,0580	0,8074
C (12)	-0,0674	-0,0317	0,7163
C (13)	-0,1635	-0,0520	0,7206
C (14)	-0,2074	0,0132	0,8179
C (15)	-0,2102	0,1674	1,0033
C (16)	0,3755	0,1712	0,7860
C (17)	0,4365	0,0760	0,7421
C (18)	0,4254	0,2554	0,6516

ставляет собой известное кристаллическое вещество с температурой плавления $123-124^\circ$ [4], а полученный нами метилретен маслянист и имеет температуру кипения $192-195^\circ$ ($p=2$ мм). Из сопоставления данных литературы и полученных нами результатов следует, что бром должен находиться в положении — 8, поскольку метилретен и монокарбоновая кислота ретена получены через монобромретен.

Данные, характеризующие синтезированные соединения

Производные ретена	Выход, %	Темп. кип. (р. мм) Темп. пл., °C	Найдено, %			Формула	Вычислено, %		
			C	H	Br		C	H	Br
8-бромретен	97	192—195* (2мм)	68,51	5,90	25,48	C ₁₈ H ₁₇ Br	69,01	5,43	25,55
8-карбоновая к-та ретена	70	188—189	81,87	6,59	—	C ₁₉ H ₁₈ O ₂	82,00	6,50	—
8-мометил ретен	97	171—173** (2мм)	91,83 92,10	7,80 8,01	— 40,55	C ₁₉ H ₂₀	91,93	8,06	—
2,8-дибромретен	43	182—183	55,14	4,24	—	C ₁₈ H ₁₆ Br ₂	55,10	4,08	40,81
2,8-дикарбоновая кислота ретена	90	311—312	74,33	5,62	—	C ₂₀ H ₁₈ O ₄	74,53	5,59	—
2,8-диметилретен	97	124—125	91,45	8,43	—	C ₂₀ H ₂₂	91,60	8,37	—
2,8-дибромретенхинон	62	238—240	50,85	3,12	37,5	C ₁₈ H ₁₄ O ₂ Br ₂	51,18	3,31	37,91

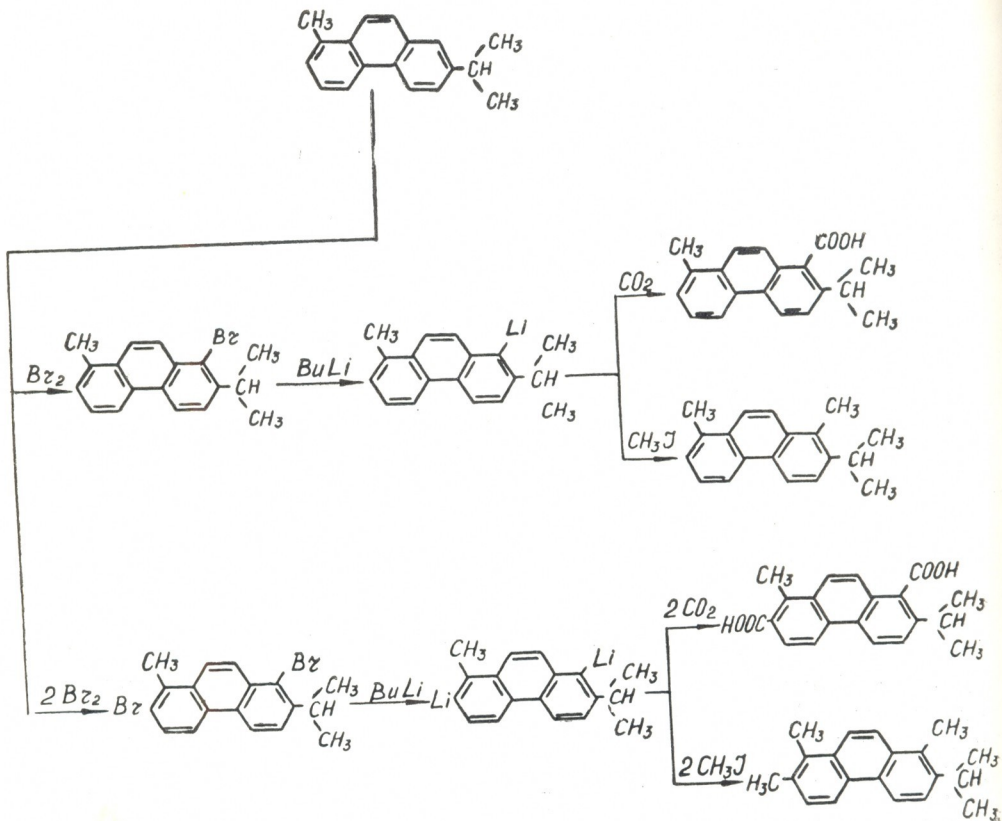
Примечание: *) $n_D^{20}=1,676$, $d_4^{20}=1,3451$ MR_D (вычислено)—87,35

MR_D (найдено)—87,54

**) $n_D^{20}=1,639$, $d_4^{20}=1,0479$ MR_D (вычислено)—85,009

MR_D (найдено)—85,4

Производные ретена (табл. 2) получали по следующей схеме [5]:



Ретен получали по методу Дильса и Карстене дегидрированием ка-нифоли с помощью селена [6].

8-бромретен. В трехгорлую колбу (емкостью 200 мл), снабженную обратным холодильником, механической мешалкой, капельной воронкой и термометром, помещали 18 г (0,07 г/мол) ретена, 36 мл хлороформа и 36 мл абсолютного эфира. Колбу охлаждали льдом и к суспензии добавляли 12,3 г брома. Перемешивание продолжали некоторое время, после чего перегоняли эфир и хлороформ. Оставшееся маслообразное вещество перегоняли. Собирали фракцию 192—195° (p=2 мм).

8-карбоновая кислота ретена. К эфирному раствору бутиллития (из 2,16 г н-бутилхлорида, 0,44 г Li и 30 мл абс. эфира) прибавляли 2 г 8-бромретена. После 10-минутного встряхивания полученное литий-органическое соединение выливали на размельченную твердую углекислоту, затем прибавляли воду и эфир. Водный раствор подкисляли соляной кислотой. При подкислении выпадали белые кристаллы. После кристаллизации из ледяной уксусной кислоты 8-карбоновая кислота ретена плавится при 188—189°.

8-метилретен. К 8-литийретену, полученному из 7,56 н-бутилхлорида, 1,54 г Li и 9 г 8-бромретена, прибавляли 36 г эфирного раствора йодистого метила. Энергичная реакция сопровождалась выделением тепла и разложением металлоорганического соединения, после чего реакцию смесь нагревали в колбе с обратным холодильником в течение 3 часов на водяной бане при 50—60°. Затем реакцию смесь промывали водой и растворитель отгоняли. Остаток перегоняли под вакуумом. Собирали фракцию с температурой отгонки 171—173° (p=2 мм).

2,8-дибромретен. В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, механической мешалкой, капельной воронкой и термометром, помещали 18 г ретена, 36 мл абсолютного эфира и 36 мл хлороформа. Колбу охлаждали льдом и к суспензии в течение 10 минут добавляли 10 мл брома. Через несколько часов выпавшие кристаллы отфильтровывали. Получено 14 г белых пластинчатых кристаллов 2,8-дибромретена. Выход — 43%. Т. пл. 182—183° (из спирт-бензола). Температура плавления 180° [2].

В результате этой реакции после отгонки эфира и хлороформа оставалось 17 г маслообразного вещества, соответствующего по данным элементного анализа дибромретену.

2,8-дикарбоновая кислота ретена. К эфирному раствору н-бутиллития (из 2,16 г н-бутилхлорида, 0,44 г Li и 30 мл абсолютного эфира) прибавляли 0,5 г 2,8-дибромретена. Полученное после 10-минутного встряхивания литийорганическое соединение выливали на размельченную твердую углекислоту, затем прибавляли воду и эфир. Водный раствор подкисляли соляной кислотой. При подкислении выпадали белые кристаллы (0,37 г), которые плавилась при 308—310°. После кристаллизации из ледяной уксусной кислоты 2,8-дикарбоновая кислота ретена плавится при 311—312°. Выход 90%.

2,8-диметилретен. К эфирному раствору н-бутиллития (из 15,12 г н-бутилхлорида, 3,08 г Li и 210 мл абс. эфира) прибавляли 7 г 2,8-дибромретена. После 10-минутного встряхивания по каплям добавляли 50 г эфирного раствора йодистого метила. Реакция сопровождалась выделением тепла и разложением металлоорганического соединения, после чего реакцию смесь нагревали в колбе с обратным холодильником в течение 3 часов на водяной бане при 50—60°. Затем реакцию смесь промывали водой и растворитель отгоняли. Хроматографированием остатка на Al₂O₃ в растворе петролейного эфира полу-



ჩილი 4,5 გ დიმethylრეტენა ს თ. პლ. 124—125° (из этилового спирта) მხვ. ვიდე მელქი იგოლჩათი კრისტალლი. Выход 97%.

2,8-დიბრომ-9,10-რეტენინონი. В круглодонную колбу с обратным холодильником помещали 0,2 г 2,8-дибромретенена и 15 мл ледяной уксусной кислоты. Смесь медленно нагревали, а затем по порциям в течение 15 минут добавляли 0,4 г хромового ангидрида, после чего массу в течение 8 часов нагревали до кипения. Реакционную смесь охлаждали и выливали в холодную воду. Выделялись красно-оранжевые кристаллы хинона с т. пл. 232—234°, которые были сублимированы в вакуум-сублиматоре. После сублимации 2,8-дибромретенхинон плавится при 238—240°.

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

Поступило 13.1.1976

ბ. ტაბაშვიძე

რეტენის წარმოებულების სინთეზი

რ ე ზ ი უ მ ე

შესწავლილია რეტენის ბრომირება. 1 მოლი და 2 მოლი ბრომის ურთიერთ-მოქმედებით 1 მოლ რეტენთან მიიღება შესაბამისად მონო- და დიბრომრეტენი. ვინაიდან დიბრომრეტენი წარმოადგენს კრისტალურ ნივთიერებას, ამიტომ რენტგენოსტრუქტურული ანალიზით შესაძლებელი გახდა იმის დადგენა, რომ ბრომი დიბრომრეტენში იმყოფება 2,8-მდგომარეობაში. 2,8-დიბრომრეტენის დაყენებით მიღებულია 2,8-დიბრომრეტენხინონი.

პირველადაა შესწავლილი რეტენის მეტალირება. 8-მონობრომ და 2,8-დიბრომრეტენები წარმოადგენენ ხელსაყრელ გამოსავალ პროდუქტებს 8-ლითიუმ- და 2,8-დილითიუმრეტენების მისაღებად, რომელთა კარბოქსილირებით და ალკილირებით მიიღება შესაბამისი მჟავები და ალკილწარმოებულები.

N. I. TABASHIDZE

SYNTHESIS OF RETENE DERIVATIVES

Summary

Since there is very scarce information on retene derivatives (1-methyl-7-isopropylphenanthrene) in literature, the aim of the present work is working out of a new convenient method for synthesis of mono- and dialkyl derivatives of retene.

As is known the peculiarities of the chemical properties of phenanthrene in the 9 and 10-positions are caused by its olefine character. So at the interaction of phenanthrene with bromine, the latter is added in the position 9,10-. While at the interaction of retene with bromine the reaction of substitution takes place, but not of addition as in the case with phenanthrene. Monobromine and dibromoretene were obtained at the interaction of 1g/mole and 2g/mole of bromine with 1g/mole of retene respectively. Since the obtained dibromo-

retene is a crystalline substance, one managed to determine by roentgenostructural studies that bromine in dibromoretene is in the position 2,8-. 2,8-dibromoretenequinone was obtained by 2,8-dibromoretene oxidation.

For the first time retene metallization was studied. 8-monobromine and 2,8-dibromoretene are convenient original compounds to get 8-lithium- and 2,8-dilithiumretene, from which the corresponding acids and alkyl derivatives can be obtained by carboxylation and alkylation.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. May E., Mossettig E. J. Org. ch., 11, 15 (1946).
2. Ekstrand A. C. Ann., 185, 83 (1877).
3. Након Lund. Acta chem. Scand., 3, 748 (1949).
4. Каргман К. J. Acta chem. Scand., 5, 901 (1951).
5. Ногайдели А. И., Табашидзе Н. И., Абхазова И. И. Ж. орг. хим. 4, 104 (1968).
6. Diels O. Karstens A. Berichte, 60, 2323 (1927).



УДК 549.67:543.42.062

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Ю. КРУПЕННИКОВА, Г. В. ЦИЦИШВИЛИ, Т. Г. АНДРОНИКАШВИЛИ,
Н. М. ДОЛАБЕРИДЗЕ, М. Н. БУРДЖАНАДЗЕ

МЕТОД ФОТОМЕТРИИ ПЛАМЕНИ В ИССЛЕДОВАНИИ ЦЕОЛИТОВ

Всестороннее изучение молекулярных сит с цеолитной кристаллической структурой представляет существенный как теоретический, так и практический интерес и заслуживает большого внимания исследователей. Знание химического состава во многих случаях может быть полезно для обсуждения специфики поведения цеолитов и их практического применения в конкретных условиях.

По своей химической природе цеолиты представляют алюмосиликаты, содержащие определенное количество катионов, способных к ионному обмену, и молекулы воды с различной прочностью связи. Соотношение двуокиси кремния и окиси алюминия (силикатный модуль) в анионном каркасе указывает на принадлежность цеолита к соответствующему типу и, в общем случае, лежит в пределах $2 \div 10$. Для характеристики цеолита большое значение имеет качественное и количественное определение катионов в первоначальной форме и выявления закономерностей изменения катионного состава в зависимости от способа и степени модификации образцов. Цеолиты, согласно условиям синтеза, могут содержать натрий, калий или литий; природные образцы — щелочно-земельные металлы; катионзамещенные формы — практически любые, в том числе и поливалентные металлы. Однако многообразие такого рода вызывает заметные затруднения в аналитическом определении, связанные с необходимостью проведения достаточно трудоемких и продолжительных операций.

Использование пламенного фотометра приводит к ускорению и упрощению проведения общего анализа, значительно облегчает раздельное определение элементов. Полученные таким путем аналитические данные могут быть использованы для интерпретации процессов кристаллообразования в ходе синтеза цеолитов, для изучения ионного обмена, для установления степени катионного замещения и т. д.

Однако метод фотометрии пламени не исключает необходимости в подготовительных операциях, и при анализе цеолитов возникает неизбежность отделения алюмосиликатного компонента. Силикатный анализ в общем случае основан на разложении исследуемых образцов. При этом с ростом содержания кремния затруднения и продолжительность разложения увеличиваются. Как известно, существуют два способа разложения алюмосиликатных минералов: обработка сильными минеральными кислотами и сплавление со щелочами. Сплавление требует использования карбонатов калия или натрия, что исключает возможность дальнейшего определения в пробе этих

элементов. Отделение алюминия не является необходимым условием. Более того, при целевом определении натрия и калия предпочтительнее алюминий не переводить в гидроокись и тем устранить возможную причину адсорбции щелочных металлов.

Нами был принят кислотный метод разложения, в соответствии с которым отобранная навеска в 0,03—0,10 г, измельченная в тонкий порошок, помещалась в платиновую чашку и обрабатывалась кислотами при нагревании. После смывания горячей дистиллированной водой и дальнейшего кипячения с соляной кислотой до полного растворения осадка, раствор фильтровался и разбавлялся водой до объема 1000 мл. Для фотометрирования проб полученный раствор использовался после разведения в соотношении 1:1.

Фотометрирование проводилось путем сравнения с серией стандартов по методу ограничивающих растворов [1]. В качестве стандартов использовались растворы хлоридов, оптимальные степени разбавления которых были установлены экспериментально с приложением расчетов по графическому методу [2].

Навески хлористого натрия и хлористого калия квалификации «ОЧ» отбирались после высушивания в термостате до постоянного веса. Путем последовательных разбавлений получали растворы с концентрациями соли 32,16,8 и 4 мг/л, содержащие соляную кислоту, добавляемую в целях более приближенного моделирования испытуемых растворов.

В случае высококремнеземных образцов при разложении применяли, как правило, плавиковую кислоту с добавкой серной кислоты. При достаточно низком содержании кремнезема в анализируемом алюмосиликате разложение осуществлялось действием соляной или азотной кислот. Навеску помещали в фарфоровую чашку и обрабатывали при нагревании раствором кислоты 1:1, затем смывали горячей водой в мерную колбу, дополняли ее до метки и анализировали полученный раствор отбором соответствующих аликвот. Азотная кислота использовалась, в основном, для разложения серебросодержащих форм цеолитов.

Проведение химических анализов по методу фотометрии пламени при исследованиях в области молекулярных сит, согласно с опубликованными ранее работами [3, 4], позволило нам получить некоторые данные по кинетике частного случая ионного обмена одновалентных катионов при постоянной ионной силе раствора и, далее, по построенному семейству изотерм выявить оптимальную возможность катионного обмена на различных кристаллохимических типах цеолитов. Помимо этого, применение пламеннофотометрического метода оказалось успешным при определении количества обменивающихся катионов, при установлении оптимальных условий полного замещения, а также для выявления при синтезе степени участия в кристаллообразовании отдельных катионов, в случае их одновременного присутствия в исходном аморфном алюмосиликате.

Рассмотрим перечисленные примеры приложения метода фотометрии пламени несколько обстоятельнее. Кинетика ионного обмена изучалась нами на синтетических натриевых цеолитах нескольких кристаллохимических типов. Замещающим катионом служил равновалентный катион аммония. По принятой методике навески цеолитов обрабатывались водными растворами хлорида аммония и аммиака при соблюдении одинаковых условий. Последующими анализами на содержание натрия в осадке определялась достигнутая степень обмена. Изменением продолжительности контактирования твердой фазы с раствором был получен ряд точек изотерм обмена, представленных для удобства рассмотрения на двух рисунках (рис. 1 и 2). Расположение

изотерм дает наглядное представление о том, как повышение силикатного модуля и, следовательно, уменьшение числа катионов, заселяющих полости в каркасе цеолита, приводит к общему снижению поглотительной способности в отношении катионов аммония. В самой содалитовой ячейке, представляющей, как известно, структурную единицу

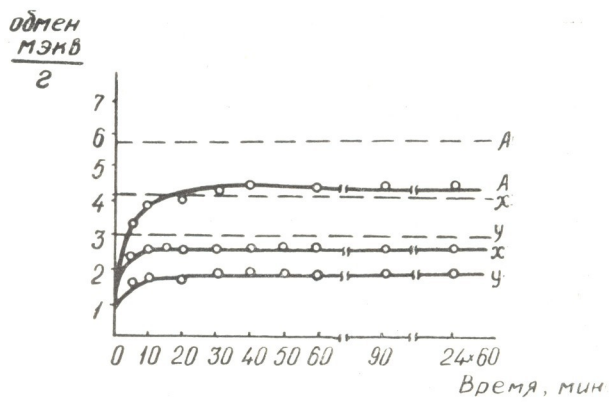


Рис. 1. Изотермы кинетики обмена катионов натрия на катионы аммония на цеолитах типа А, Х и У (пунктирные прямые показывают теоретический максимум степени обмена)

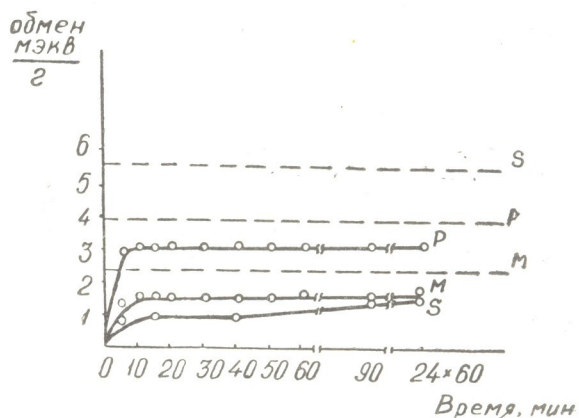


Рис. 2. Изотермы кинетики обмена катионов натрия на катионы аммония на содалите, мордените и цеолите типа филлипсита (пунктирные прямые показывают теоретический максимум степени обмена)

кремнекислородоалюминиевой решетки цеолитов типа А, Х и У, наблюдается затрудненное прохождение ионообменного процесса. Вероятно это обстоятельство связано с особенностями компактной упаковки отдельных элементарных кристалликов в их сростки. При необходимости интенсификации обмена, по-видимому, требуется создание более благоприятных условий, как, например, повышение температуры для преодоления энергетического барьера и повышения подвижности обменивающихся катионов.

Цеолит пластинчатой структуры, классифицируемый как представитель группы филлипсита-гармотома и условно обозначаемый NaP, проявляет сравнительно с цеолитами, содержащими сопоставимое количество катионов, относительно повышенную способность поглощения

катионов аммония, что, очевидно, является следствием характерных особенностей строения его анионного каркаса и распределения катионов по соответствующим позициям.

В табл. 1 представлены результаты эксперимента по раздельному определению убывания катионов натрия и калия, содержащихся в исходном цеолите, по мере их замещения катионами серебра или аммония. При введении катионов серебра цеолит типа NaP обрабатывался 0,2 н раствором азотнокислого серебра при комнатной температуре. Длительность взаимодействия твердой и жидкой фаз составляла 1 час с последующим тщательным отмыванием от остаточной соли.

Таблица 1
Содержание катионов натрия и калия в филлипситоподобном цеолите в зависимости от замещения их катионами серебра и аммония

Образец	Число обработок	Содержание окиси щелочного металла, вес. %	
		Na ₂ O	K ₂ O
NaP	—	11,30	3,50
NaAgP(1)	1	5,51	1,87
NaAgP(2)	2	3,52	нет
NaAgP(3)	3	2,18	нет
NaAgP(5)	5	следы	нет
NaNH ₄ P(1)	1	4,82	0,10
NaNH ₄ P(2)	2	1,63	0,05
NaNH ₄ P(3)	3	0,98	нет

При исследовании взаимодействия цеолитов NaP с хлористым аммонием использовался 2н раствор.

Из данных таблицы 1 видно, что катионы серебра в процессе замещения вытесняют катионы натрия и калия и, наверное, попадают в позиции, занимаемые как катионами натрия, так и катионами калия. Вероятность замещения первичных катионов в принятых условиях, по-видимому, одинакова.

Принимая состав элементарной ячейки (э. я.) для филлипсита и цеолита NaP по Барреру и Мандею [5], можно путем несложных расчетов показать, что э. я. нашего образца содержит 12 катионов, из которых на долю натрия приходится 10 и на долю калия — 2. После первого обмена число катионов сокращается вдвое. Таким образом, остается 5 катионов натрия и 1 катион калия. При повторной обработке в нонном обмене участвуют 1 катион калия и $2,5 \pm 0,5$ катионов натрия.

Следовательно, при обмене одновременно присутствующих катионов в цеолите достаточно доступно наблюдение определенной последовательности в вытеснении катионов разного рода и выведение количественной оценки процесса замещения.

Нами также анализировались методом фотометрии пламени скандиевые формы цеолита типа Y. В табл. 2 показано монотонное убывание содержания катиона натрия по мере обработки цеолита раствором хлористого скандия. Методом порошковых рентгенограмм была изучена сохранность кристаллической структуры цеолита при получении скандийзамещенных форм. Сопоставление аналитических и рентгенографических данных позволило установить, что замещение катионов натрия на 70% не вызывает заметных изменений в цеолитном каркасе. Однако дальнейшее накопление катионов скандия в полостях кристалла способствует постепенному разрушению кристаллической решетки и переходу в аморфное состояние. Полная аморфизация обнаруживается при 12-кратном обмене, именно при котором достигается полное вытеснение катионов натрия катионами скандия.

Использование метода фотометрии пламени при исследовании в области синтеза привело к результатам, позволившим рассмотреть некоторые вопросы по избирательному участию катионов в кристаллизационном процессе (табл. 3). Во время проводимых нами экспериментов в области гидротермальной цеолитизации природных алюмосиликатных пород вулканического происхождения [6—8] установлено, что образование гидро- равно как и хлорсодалита протекает с участием ис-

Таблица 2
Содержание окиси натрия в цеолите типа Y после ионного обмена с катионами скандия

Число обработок	Na ₂ O, вес. %
—	11,46
1	7,64
2	6,19
3	4,54
4	3,43
8	0,99
10	0,42
12	0

Таблица 3
Содержание натрия и калия в природном алюмосиликате и в продуктах его раскristаллизации

Минерал	Окись металла, вес. %	
	Na ₂ O	K ₂ O
Перлит	3,87	3,46
Гидросодалит	17,25	0
Хлорсодалит	19,81	0
NaP-149	11,42	1,30
NaP-152	11,30	3,50

ключительно катионов натрия, которые в ходе структурообразования локализируются в соответствующих позициях для компенсации отрицательных зарядов кремнеалюмоокислородного каркаса. При синтезе филлипситоподобного цеолита порядок заселения катионных позиций носит несколько измененный характер. Катионы калия, присутствующие в природном материале, в зависимости от условий проведения опыта по цеолитообразованию, могут частично или практически полностью включаться в формирующиеся кристаллы, конкурируя, таким образом, с катионами натрия, но не оказывая при этом влияния на направление процесса при кристаллизации минерала определенного типа.

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

Поступило 25.XI.1974

ა. კრუპნიკოვა, ბ. ციციშვილი, თ. ანდროსკაშვილი,
ვ. დოლაბერიძე, მ. ბურჯანაძე

ალური ფოტომეტრიის მეთოდი ცეოლითების კვლევაში

რეზიუმე

განხილულია ალური ფოტომეტრიის მეთოდის გამოყენების შესაძლებლობა სისტემაში — «ხსნარი — ცეოლითი», ნატრიუმის კათიონების ამონიუმის კათიონებზე იონმიმოცვლის კინეტიკის შესასწავლად, ასევე ცეოლითების სინთეზის შესწავლისას ბიკათიონირებელ ალუმოსილიკატებზე, კრისტალოწარმოქმნაში სხვადასხვა კათიონების მონაწილეობის ხარისხის დასადგენათ.

ალური ფოტომეტრიის მეთოდის გამოყენებამ შესაძლებელი გახადა და-
ვადგინოთ ფილიფსიტისმაგვარი ცეოლითის შედარებით მომატებული შთან-
თქმითი უნარი ამონიუმის კათიონების მიმართ.

ამ ტიპის ცეოლითის ურთიერთქმედებისას აზოტმჟავა ვერცხლის ხსნარ-
თან დადგენილია, რომ ექსპერიმენტის აღებულ პირობებში ნატრიუმისა და
კალიუმის კათიონებისათვის ჩანაცვლების ალბათობა ერთნაირია.

ალური ფოტომეტრიის მეთოდის გამოყენების შედეგად გამოვლინდა, რომ
ბუნებრივი ალუმოსილიკატის საფუძველზე სოდალიტის ჰიდროთერმული კრის-
ტალიზაცია მიმდინარეობს ნატრიუმის კათიონების არჩევითი მონაწილეობით.
ამასთან, ფილიფსიტის წარმოქმნისას მიღებული კრისტალები, ნატრიუმის კა-
თიონების გარდა, შეიცავს აგრეთვე კალიუმის კათიონებსაც.

Y ტიპის სკანდიუმის ფორმის ცეოლითის ალური ფოტომეტრიის მეთოდით
ანალიზმა გვიჩვენა ნატრიუმის კათიონების გადარიბების კანონზომიერება ცეო-
ლიტების სკანდიუმის ქლორიდის ხსნარით დამუშავების პროცესში.

A. Yu. KRUPENNIKOVA, G. V. TSITSISHVILI, T. G. ANDRONIKASHVILI
N. M. DOLABERIDZE M. N. BURDZHANADZE

METHOD OF FLAME PHOTOMETRY FOR STUDIES OF ZEOLITES

Summary

The paper deals with the consideration of a possibility of the use of the flame photometry method for studies of the kinetics of ion exchange of sodium cations by ammonium cations in the system: solution-zeolite and also at studies of the zeolite synthesis in bication aluminosilicagel to determine the degree of participation of different cations in crystal formation.

The use of the method of flame photometry permitted to establish relatively increased absorption capacity of phillipsite like zeolite with respect to ammonium cations. It has been established that at the interaction of this zeolite type with the solution of silver nitrate the probability of substitution is the same for sodium and potassium cations under the accepted conditions of experiments.

As a result of the use of the method of flame photometry it was found that hydrothermal crystallization of sodalite on the basis of the natural aluminosilicate proceeds with the selective participation of sodium cations. However, the crystals formed at phillipsite formation include potassium cations in addition to those of sodium.

As a result of the analysis of the type Y zeolite by the method of flame photometry a regularity of decrease of sodium cations content in the process of zeolite treatment by the solution of scandium chloride was shown.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Полуэктов Н. С. Методы анализа по фотометрии пламени. Гос. научн. технич. изд. хим. лит-ры, М., 140 (1959).
2. Лебедев В. И. Журнал аналит. химии, **14**, 3, 283 (1959).
3. Крупенникова А. Ю., Цицишвили Г. В., Долаберидзе Н. М. Неорганические ионообменные материалы. Тезисы докладов Всесоюзного совещания, Л., 23 (1970).
4. Maņoliu S., Tomi V., Paņovice J., Porescu O. Chem. Analytibus, **52**, 11, 1270 (1970.)
5. Varner R. M., Munday V. M. J. Chem. Soc. (A), 2904, 2909 (1971).
6. Цицишвили Г. В., Крупенникова А. Ю., Геджадзе Ц. А., Андроникашвили Т. Г. Изв. АН СССР, Неорг. материалы, **1**, 2 (1965).
7. Цицишвили Г. В., Крупенникова А. Ю., Андроникашвили Т. Г., Геджадзе Ц. А. Изв. АН СССР, Неорг. материалы, **2**, 7 (1966).
8. Крупенникова А. Ю., Глonti О. А., Чхеидзе С. С. Изв. АН СССР, Неорг. материалы, **5**, 10 (1969).

УДК 541.141+542.943

И. Л. ЭДИЛАШВИЛИ, К. Б. ИОСЕЛИАНИ, Г. Ш. БАХТУРИДЗЕ

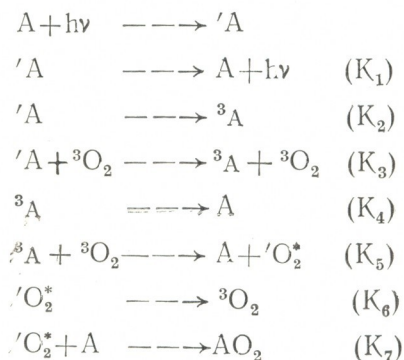
**О МЕХАНИЗМЕ АНТИОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕЙСТВИЯ
 N,N,N',N'-ТЕТРАМЕТИЛ-4,4'-ДИАМИНОДИФЕНИЛМЕТАНА НА
 ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ
 МАСЕЛ**

Ранее нами сообщалось о высокой эффективности торможения фотохимического окисления минеральных масел в присутствии небольших количеств N,N,N',N'-тетраметил-4,4'-диаминодифенилметана (ТМДДМ) [1]. Перспективность применения препарата — концентрата эмульсии ингибированного масла (КЭИМ), изготовленного на основе ингибированного ТМДДМ-ом трансформаторного масла, в качестве инсектицида в борьбе с вредителями цитрусовых и плодовых насаждений, способствовала детальному исследованию механизма антиокислительного действия указанного амина в процессе фотоокисления минеральных масел.

Фитотоксическое действие минеральных масел обусловлено образованием кислотных продуктов в результате фотохимического окисления углеводородов, среди которых наибольшей фотохимической активностью характеризуются ароматические углеводороды, в особенности антраценового и бензантраценового ряда [2—4]. В связи с указанным механизмом антиокислительного действия ТМДДМ был исследован на примере модельной реакции фотохимического окисления 9,10-диметил-1,2-бензантрацена (ДМБА).

Фотохимическое окисление полициклических ароматических углеводородов, в том числе и ДМБА, протекает при участии синглет-возбужденных молекул кислорода $^1O_2^*$ [5]. «Синглетный» кислород образуется при взаимодействии невозбужденных молекул кислорода 3O_2 с триплет-возбужденными молекулами ДМБА. Последние могут образовываться из синглет-возбужденных молекул в процессе внутренней конверсии, концентрационного тушения и тушения кислородом. Образование трансаннулярных фотооксидов осуществляется взаимодействием синглетного кислорода с невозбужденными молекулами ДМБА.

Кинетическая схема превращения световой энергии, поглощенной молекулами ДМБА, включает следующие элементарные стадии [5]:



Здесь А, ^1A и ^3A — соответственно, невозбужденные, триплет-возбужденные молекулы ДМБА, $^3\text{O}_2$ и $^1\text{O}^*_2$ — молекулы кислорода, в основном, в синглет-возбужденном состоянии, AO_2 — трансаннулярный фотооксид.

В связи с отсутствием в литературе значений некоторых кинетических параметров процессов фотохимических превращений ДМБА, необходимых для установления механизма действия ТМДДМ, нами были проведены дополнительные исследования и на основе экспериментальных данных вычислены их значения.

Фотохимические превращения ДМБА проводились в бензольных растворах при комнатной температуре (25°). Постоянная концентрация кислорода в растворе ($[\text{O}_2] = 1,44 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot \text{л}^{-1}$) в течение всего опыта поддерживалась путем интенсивного перемешивания и барботирования воздуха. Облучение растворов проводили группой линий с $\lambda \approx 365 \text{ нм}$ (светофильтр УФС-3), выделяемых из излучения ртутной лампы СВД-120А. Проходящие через фильтр лучи поглощались только лишь молекулами ДМБА, что исключало непосредственные превращения ТМДДМ. Изменения концентрации растворов определялись измерением оптической плотности в длинноволновой части поглощения ДМБА на спектрофотометре СФ-4А. Спектры флуоресценции снимались на монохроматоре УМ-2. При определении квантовых выходов фотоокисления использовался ферриоксалатный актинометр [6].

Согласно приведенной кинетической схеме квантовые выходы фотоокисления ДМБА ($\varphi_{\text{фo}}$) определяются произведением трех вероятностей: образования возбужденных триплетных молекул углеводорода, образования синглетных молекул кислорода под действием триплетных молекул $^3\text{O}_2$ (при взаимодействии с триплет-возбужденными молекулами ДМБА) и образования стабильного фотооксида:

$$\varphi_{\text{фo}} = \frac{\frac{K_2}{K_1+K_2} + \frac{K_3}{K_1+K_2} [^3\text{O}_2]}{1 + \frac{K_3}{K_1+K_2} [^3\text{C}_2]} \times \frac{K_5 [^3\text{O}_2]}{K_4 + K_5 [^3\text{C}_2]} \times \frac{K_7 [\text{A}]}{K_6 + K_7 [\text{A}]} \quad (1)$$

$$\varphi_{\text{фo}} = (1-B) \times \frac{K_{5,4} [^3\text{O}_2]}{1 + K_{5,4} [^3\text{O}_2]} \times \frac{K_{7,6} [\text{A}]}{1 + K_{7,6} [\text{A}]}, \quad (2)$$

где В — квантовый выход флуоресценции при данной концентрации ДМБА и кислорода в растворе: $K_{5,4} = \frac{K_5}{K_4}$ — константа, характери-

зующая образование синглетных молекул кислорода; $K_{7,6} = \frac{K_7}{K_6}$ — константа, характеризующая образование конечного фотооксида при взаимодействии синглетных молекул кислорода с молекулами ДМБА.

Для определения значений констант $K_{5,4}$ и $K_{7,6}$ мы воспользовались зависимостью, вытекающей из выражения (2):

$$\frac{1-B}{\varphi_{\text{фo}}} = \left(1 + \frac{1}{K_{5,4} [^3\text{O}_2]}\right) \times \left(1 + \frac{1}{K_{7,6}} \times \frac{1}{[\text{A}]}\right) \quad (3)$$

Экспериментальные данные подтвердили линейную зависимость величины $\frac{1-B}{\varphi_{\text{фo}}}$ от обратной концентрации ДМБА в растворе (рис. 1).

что позволило вычислить $K_{5,4}$ и $K_{7,6}$, значения которых приведены в таблице 1.

Из кинетической схемы следует, что выход фотооксида при взаимодействии синглетных молекул кислорода с ДМБА определяется соотношением скоростей конкурирующих процессов — взаимодействия ${}^1O_2^*$ с молекулами ДМБА (K_7) и самопроизвольной дезактивации синглетного кислорода ${}^1O_2^*(K_6)$.

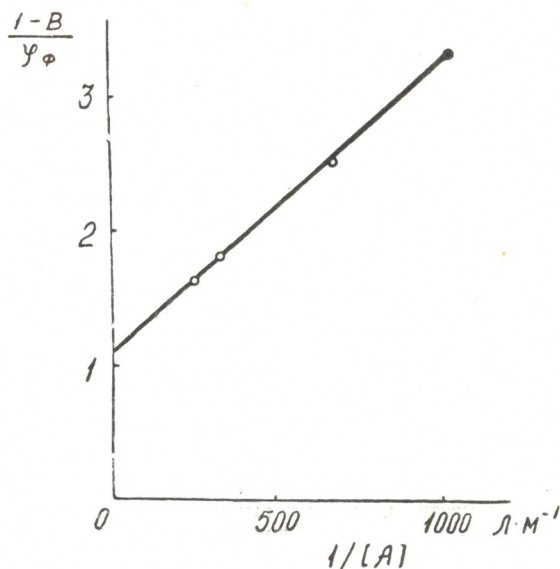


Рис. 1. Зависимость величины отношения разности 1-B (где B — абсолютный квантовый выход флуоресценции) к квантовому выходу фотоокисления ($\varphi_{\text{ф.о.}}$) ДМБА от обратной концентрации ДМБА, растворитель — бензол, $(O_2)=1,44 \cdot 10^{-3}$ М

Из значения $K_{7,5}=437 \text{ М} \cdot \text{л}^{-1}$ (табл. 1), принимая значение константы K_6 в бензоле равной $2,8 \cdot 10^4 \text{ сек}^{-1}$ [7], нами была вычислена $K_7=1,2 \cdot 10^7 \text{ М} \cdot \text{л}^{-1} \text{ сек}^{-1}$, указывающая на высокую реакционную способность ДМБА в отношении синглетного кислорода.

Как известно, амины легко вступают во взаимодействие с синглет-возбужденными молекулами ароматических углеводородов, вызывая их дезактивацию и тушение флуоресценции. Дезактивация фотохимически активных синглет-возбужденных молекул углеводородов должна отражаться на квантовых выходах их фотохимических превращений.

В результате исследования влияния ТМДДМ на флуоресценцию ДМБА было установлено, что с повышением концентрации амина наблюдается уменьшение квантовых выходов флуоресценции углеводорода.

Указанная зависимость описывается формулой Штерна-Фольтера, что позволило вычислить значение константы тушения (K_t) флуоресценции ДМБА ТМДДМ-ом.

Тушение флуоресценции ДМБА исследуемым амином в бензоле сопровождается образованием эксиплексов-комплексов с переносом заряда при взаимодействии синглет-возбужденных молекул углеводорода

рода с невозбужденным амином. Эксплекс после излучательной или безизлучательной дезактивации, по-видимому, вновь распадается на исходные компоненты, так как никаких изменений в результате облучения растворов в отсутствие кислорода замечено не было [8]. Исходя из указанного очевидно, что образование эксплексов является промежуточным процессом дезактивации синглет-возбужденных молекул ДМБА в присутствии ТМДДМ.

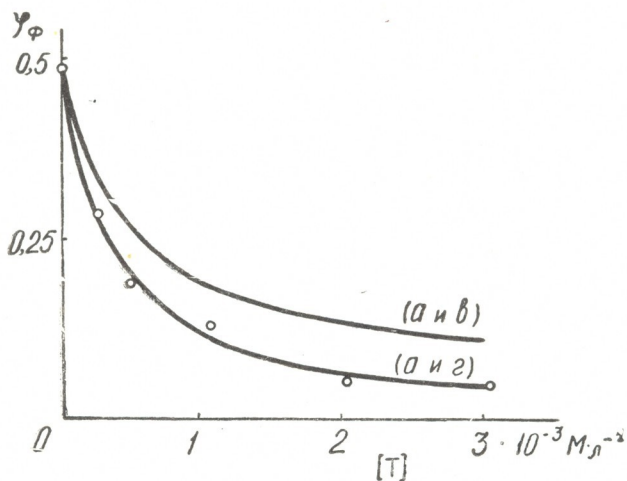


Рис. 2. Зависимости квантовых выходов фотоокисления ($\varphi_{\text{ф0}}$) ДМБА от концентрации ТМДДМ (T), вычисленные по схемам (а и в) и (а и г). Кружками обозначены экспериментальные значения квантовых выходов фотоокисления. Растворитель — бензол, $(\text{ДМБА})=3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $(\text{O}_2)=1,44 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

В присутствии ТМДДМ квантовые выходы фотоскисления ДМБА значительно уменьшаются (рис. 2). Так, например, квантовый выход фотоокисления $(\text{ДМБА})=3 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot \text{л}^{-1}$ в бензоле, насыщенном кислородом воздуха, равен 0,5. В присутствии $(\text{ТМДДМ})=10^{-3} \text{ M} \cdot \text{л}^{-1}$ эта величина уменьшается примерно в 4 раза, а при концентрации $\text{ТМДДМ}=3 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot \text{л}^{-1}$ в растворе практически не происходит превращение углеводорода.

Многие ароматические и алифатические амины являются весьма эффективными тушителями синглетного кислорода [9]. Некоторая корреляция, наблюдаемая между антиокислительной и тушащей эффективностью ароматических аминов, послужила основанием предположить, что одним из механизмов ингибирующего действия ТМДДМ на ранних стадиях окисления ароматических углеводородов может являться процесс тушения синглетного кислорода.

Тушение синглетного кислорода аминами осуществляется как по «физическому», так и по «химическому» механизму. При физическом тушении амин не подвергается каким-либо превращениям, тогда как химическое тушение сопровождается образованием соответствующих кислородосодержащих продуктов, в результате фотосенсибилизированного окисления.

Наблюдением за концентрационными изменениями ТМДДМ в процессе торможения фотохимического окисления ДМБА было установлено, что амин практически не подвергся превращению ($[DMBA] = 3 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot \text{л}^{-1}$, $[TMDDM] = 6 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot \text{л}^{-1}$) даже после 6 часов облучения раствора. Обычно же продолжительность опытов не превышала 2 часов.

Так как скорость окисления субстратов зависит от соотношения констант химического взаимодействия с синглетным кислородом и самопроизвольной дезактивации последнего, то можно считать, что константа химического взаимодействия ТМДДМ с ${}^1O_2^*$ по значению мала как абсолютно, так и относительно константы скорости дезактивации ${}^1O_2^*$. Следовательно, ТМДДМ тушит синглетный кислород в бензоле, в основном, по физическому механизму.

Многие соединения (в том числе и некоторые амины) способны дезактивировать или вступать в химическое взаимодействие с триплет-возбужденными молекулами сенсibilизатора [10, 11]. Такая возможность нами также была учтена при исследовании антиокислительного действия ТМДДМ.

Таблица 1

Значения констант скоростей процессов деградации световой энергии, поглощенной ДМБА в присутствии ТМДДМ

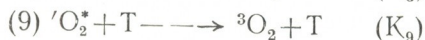
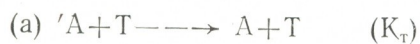
B_0	$\frac{K_2^*}{K_1+K_2}$	$\frac{K_3^*}{K_1+K_2}$	$\frac{K_T}{K_1+K_2}$	$K_{5,4}$	$K_{7,6}$	$K_{8,4}$	$K_{9,6}$	$K_6^{**} \cdot 10^{-4}$	$K_7 \cdot 10^7$	$K_9 \cdot 10^8$
	л · М ⁻¹							сек ⁻¹	л · М ⁻¹	сек ⁻¹
0,3	0,7	1040	175	13300	437	80000	6660	2,8	1,2	1,9

* Значения констант $\frac{K_2}{K_1+K_2}$ и $\frac{K_3}{K_1+K_2}$ были определены ранее [4].

** Значение константы K_6 приведено из [6].

Согласно данным литературы [12], тушение синглет-возбужденных молекул посторонними добавками может сопровождаться образованием триплет-возбужденных молекул углеводорода (${}^1A+T \rightarrow {}^3A+T$), что, следовательно, также будет влиять на квантовые выходы фотоскисления.

Исходя из изложенного, предполагается возможность протекания следующих процессов с участием молекул ТМДДМ(T):



Добавляя в вышеприведенную кинетическую схему эти процессы в различных комбинациях, мы получили новые схемы и соответствующие выражения для квантовых выходов фотоскисления. Анализ полученных экспериментальных данных показал, что отношение квантового выхода флуоресценции к квантовому выходу фотоскисления ($B/\varphi_{\text{фo}}$)

при постоянной концентрации ДМБА и кислорода в растворе линейно зависит от концентрации ТМДМ (рис. 3). Указанная зависимость может существовать в том случае, когда ТМДМ вызывает полную дезактивацию синглет-возбужденных молекул углеводорода и вступает во взаимодействие с триплет-возбужденными молекулами углеводорода или вызывает тушение молекул синглетного кислорода (исключая одновременное протекание процессов 8 и 9).

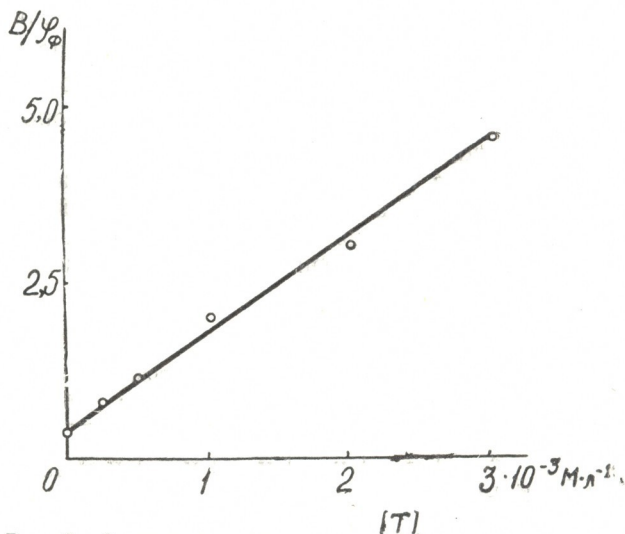


Рис. 3. Зависимость величины отношения квантового выхода флуоресценции (V) к квантовому выходу фотоокисления ($\varphi_{\text{ф0}}$) ДМБА от концентрации ТМДМ (T).

Растворитель—бензол, (ДМБА)= $1,5 \cdot 10^{-3}$ М,
(O_2)= $1,44 \cdot 10^{-3}$ М.

Этим вариантам схем соответствуют следующие выражения квантовых выходов фотоокисления:

а и 8

$$\varphi_{\text{ф0}} = \frac{\frac{K_2}{K_1+K_2} + \frac{K_3}{K_1+K_2} [^3\text{O}_2]}{1 + \frac{K_3}{K_1+K_2} [^3\text{O}_2] + \frac{K_7}{K_1+K_2} [T]} \times \frac{K_{5,4} [^3\text{O}_2]}{1 + K_{5,4} [^3\text{O}_2] + K_{8,4} [T]} \times \frac{K_{7,6} [A]}{1 + K_{7,6} [A]} \quad (4)$$

а и 9

$$\varphi_{\text{ф0}} = \frac{\frac{K_2}{K_1+K_2} + \frac{K_3}{K_1+K_2} [^3\text{O}_2]}{1 + \frac{K_3}{K_1+K_2} [^3\text{C}_2] + \frac{K_7}{K_1+K_2} [T]} \times \frac{K_{5,4} [^3\text{C}_2]}{1 + K_{5,4} [^3\text{O}_2]} \times \frac{K_{7,6} [A]}{1 + K_{7,6} [A] + K_{9,6} [T]} \quad (5)$$

Константы $K_{3,4}=K_8/K_4$, $K_{9,6}=K_9/K_6$, входящие в выражения (4) и (5), были определены из экспериментальной зависимости $V/\varphi_{\text{ф0}}$ от концентрации ТМДМ. Значение константы тушения синглетного кислорода ТМДМ-ом K_9 было вычислено из значения относительной константы $K_{9,6}$, (константа самопроизвольной дезактивации синглетного кислорода в бензоле принята $K_6=2,8 \cdot 10^4 \text{ сек}^{-1}$ [6]).

Сопоставление экспериментальных результатов с кривыми (рис. 3), вычисленными на основе приведенных в таблице значений констант, свидетельствует, что выражение (5), учитывающее участие молекул ТМДМ в процессах а и 9, вполне удовлетворительно описывает процессы фотохимических превращений ДМБА в присутствии ТМДМ.

Исходя из вышеизложенного, можно заключить, что суммарный эффект антиокислительного действия ТМДМ на процесс фотоокисления ДМБА, в основном, обуславливается дезактивацией, синглет-возбужденных молекул углеводорода и, в особенности, за счет эффективного тушения синглетного кислорода, о чем свидетельствует значение константы $K_9=1,9 \cdot 10^8 \text{ М} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$.

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

Поступило 16.XII.1975

О. ედილაშვილი, კ. იოსელიანი, ზ. ბახტურიძე

მინერალური წითების ფოტოქიმიურ გარდაქმნაზე N,N,N',N' — ტეტრაამთილ-4,4'-
დიაზინოდიფენილმეთანის ანტიდამჟანგველი მოქმედების
მექანიზმის შესწავლა

რ ე ზ ი მ ე

ფოტოქიმიურად სტაბილური მინერალური ზეთის ემულსიების მისაღებად N,N,N',N'-ტეტრაამთილ-4,4'-დიაზინოდიფენილმეთანის გამოყენებასთან დაკავშირებით შესწავლილია მისი ანტიდამჟანგველი მოქმედების მექანიზმი. მოდელურ რეაქციად გამოყენებული იყო 9,10-დიმეთილ-1,2-ბენზანტრაცენის ფოტოქიმიური გარდაქმნის პროცესები ბენზოლში.

ჩატარებული კვლევის შედეგად დადგენილია, რომ N,N,N',N' — ტეტრაამთილ-4,4'-დიაზინოდიფენილმეთანი ურთიერთქმედებს 9,10-დიმეთილ-1,2-ბენზანტრაცენის სინგლეტ-აღზნებულ მდგომარეობაში მყოფ მოლეკულებთან და იწვევს მათ დეზაქტივაციას. ამასთანავე, ამინის მოლეკულები მეტად მალაღი ეფექტურობით აქრობენ ჟანგბადის სინგლეტ-აღზნებულ მოლეკულებს, რომელნიც განაპირობებენ ჟანგვის საბოლოო პროდუქტების — 9,10-დიმეთილ-1,2-ბენზანტრაცენის ტრანსანულარული ფოტოოქსიდების წარმოქმნას. აღნიშნულ პროცესებში მონაწილეობის შედეგად ამინის მოლეკულები შეუქცევად ქიმიურ გარდაქმნებს არ განიცდიან.

მიღებული მონაცემების საფუძველზე გამოთვლილია კინეტიკური პარამეტრები, რომელთა მეოხებით შეფასებულია რა წვლილი შეაქვს სხვადასხვა მექანიზმებს N,N,N',N'-ტეტრაამთილ-4,4'-დიაზინოდიფენილმეთანის ანტიდამჟანგველურ მოქმედებაში.

ON THE MECHANISM OF ANTIOXIDIZING ACTION OF N, N, N', N'
N'-TETRAMETHYL-4,4'-DIAMINODIPHENYLMETHANE ON
PHOTOCHEMICAL TRANSFORMATIONS OF MINERAL OILS

Summary

The mechanism of antioxidizing action of amine was studied in the connection of the use of N, N, N', N' — tetramethyl-4-4'-diaminodiphenylmethane for production of photochemically stable mineral oil preparations. The model reaction of photooxidation of 9,10-dimethyl-1,2-benzanthracene in benzene was used as an example.

As a result, it was established that N, N, N', N' — tetramethyl-4-4'-diaminodiphenylmethane interacts with the singlet-excited molecules of 9,10-dimethyl-1,2-benzanthracene and causes their complete desactivation. At the same time molecules of amine very effectively quench singlet oxygen which is an intermediate product of formation of transannular photooxide—9,10-dimethyl-1,2-benzanthracene. As a result of the amine participation in the mentioned processes its transformation is not observed.

The values of the kinetic parameters were calculated on the basis of the experimental data, the former permitting to estimate the relative contributions of different mechanisms to the total effect of antioxidizing action of N, N, N', N'-tetramethyl-4-4'-diaminodiphenylmethane.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Меликадзе Л. Д., Эдилашвили И. Л., Гургенидзе З. И., Кипиани Р. Я. Сообщ. АН СССР, 50, 2, 351 (1968).
2. Bowen E. S., Tanner D. W., Trans Faraday Soc., 51, 475 (1955).
3. Вембер Т. М., Киянская Л. А., Черкасов А. С. Журн. общей химии, 33, 2342 (1963).
4. Эдилашвили И. Л. Канд. диссертация, Тбилиси, 1968.
5. Stevens B., Algar B. E. J. Phys. Chem., 72, 11, 3794 (1968).
6. Parker S. A. Proc. Roy. Soc., London, A220, 104 (1953).
7. Merkel P. B., Kearns D. R. J. Amer. Chem. Soc., 94, 7244 (1972).
8. Эдилашвили И. Л., Черкасов А. С. ЖФХ, 42, 10, 2462 (1968).
9. Шляпинтох В. Я., Иванов В. Б. Тушение синглетного кислорода, препринт, Черногловка, 1975.
10. Bartholomew R. F., Davidson R. S. J. Chem. Soc., (c) T-12, 2342 (1971).
11. Bartholomew R. F., Davidson R. S. J. Chem. Soc., (c) T-12, 2347 (1971).
12. Зелинский В. В., Колобков В. П., Кондараки Н. И. ДАН СССР, 117, 391 (1957).

УДК 541,138.531

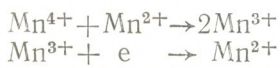
Л. Н. ДЖАПАРИДЗЕ, С. В. ДОЛИДЗЕ

О МЕХАНИЗМЕ КАТОДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ MnO₂ В СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ

Механизм восстановления двуокиси марганца в марганцево-цинковых элементах зависит от множества факторов, таких как состав электролита, соотношение отдельных компонентов активной массы и др. Изучению этого вопроса посвящено большое количество исследований, однако о механизме катодного восстановления двуокиси марганца единого мнения пока нет. [1]. При разряде в кислых растворах токообразующую реакцию по Восбургу [2] можно представить в виде схемы:

$MnO_2 + 4H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$ с дальнейшим переходом двухвалентного марганца в раствор.

В работе [3] был изучен восстановительный процесс MnO₂ в 11—15 нормальных растворах серной кислоты. По мнению автора, процесс протекает по схеме:



Суммарно:



В работе [4] путем снятия поляризационных кривых при pH < 3 обнаружены две волны восстановления, первая из которых соответствует восстановлению марганца MnO₂ до Mn³⁺, а вторая — восстановлению низших окислов марганца.

Целью настоящей работы являлось исследование процесса восстановления двуокиси марганца, предварительно осажденной на титановом аноде. Катодная поляризация проводилась как в стандартном растворе (20 г/л H₂SO₄ + 100 г/л MnSO₄), так и в растворе, содержащем 20 г/л серной кислоты («фон») методом осциллографической полярографии при комнатной температуре. Потенциалы измерялись относительно хлор-серебряного электрода сравнения и пересчитывались по нормальному водородному электроду. Использовались перекристаллизованные соли марганца марки «чда», серная кислота «особой чистоты» и приготовленные на бидистилляте растворы.

Рабочей поверхностью электрода служил торец титанового цилиндра (d = 2 мм), плотно всаженного в тефлоновую ытулку, а вспомогательным электродом — платиновая сетка.

Предварительное осаждение двуокиси марганца на электроде производилось анодной поляризацией электрода в стандартном растворе при комнатной температуре. Затем на электрод накладывались катодные импульсы как в том же растворе, так и в растворе, содержащем 20 г/л H₂SO₄. Кривые восстановления MnO₂, полученные в стандарт-

ном растворе или в растворе фона, не отличаются друг от друга, что по-видимому, вызвано большим перенапряжением процесса восстановления MnO_2 на титане.

Полученные таким образом кривые представлены на рис. 1. Как видно из рисунка (кривая 1), при катодной поляризации титанового электрода до выделения молекулярного водорода обнаруживаются три восстановительных электрохимических процесса. При повторном импульсе первые два пика исчезают, а третий воспроизводится.

На основе экспериментальных данных, полученных при катодной поляризации титанового электрода, нами [5] было сделано предположение о том, что в последнем случае имеет место адсорбция водорода, предшествующая выделению газообразного водорода и на металлах платиновой группы.

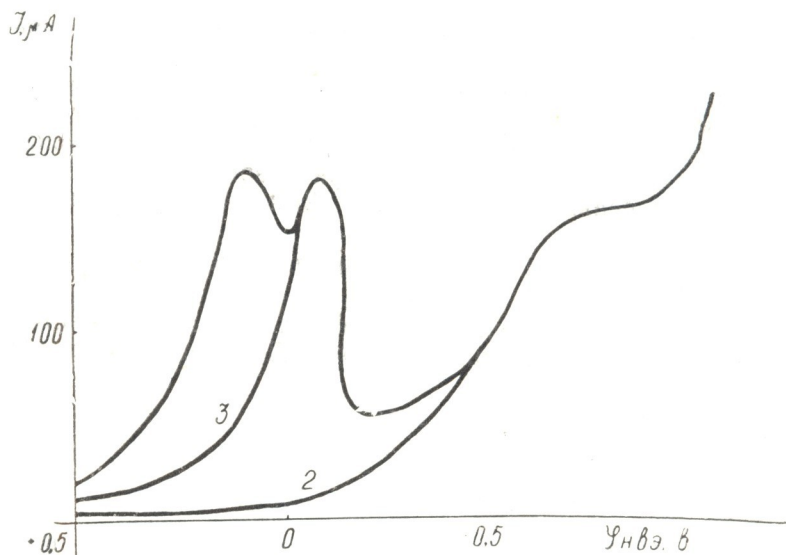
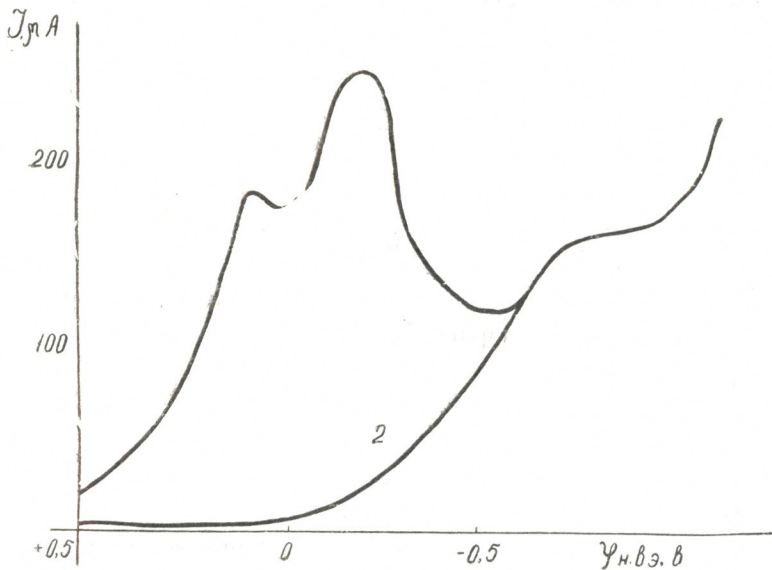


Рис. 1. Потенциодинамические катодные кривые титанового электрода в присутствии на его поверхности двуокиси марганца (1), полувосстановленной двуокиси марганца (3) и без нее (2)

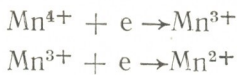
Первые два пика, которые при повторном импульсе исчезают, характеризуют процесс восстановления двуокиси марганца (процесс протекает двухстадийно).

С целью выяснения взаимосвязи отдельных стадий был проведен следующий эксперимент: двуокись марганца восстанавливалась до потенциала начала второго максимума, после чего на электрод опять накладывалась катодная развертка с большей амплитудой. При этом на кривой обнаруживается только второй максимум (кривая 2, рис. 1). Кроме того, на полувосстановленной двуокиси марганца осаждалась новая порция MnO_2 с дальнейшей катодной поляризацией электрода. На кривой в этом случае первый максимум имеет ту же высоту, а второй — значительно большую (рис. 2).



რის. 2. პოტენციოდინამიკური კათოდური მრუდები ტიტანის ელექტროდის ზედაპირზე მარგანცის დიოქსიდის ნახევრად-დაბრუნებული და დაბრუნებული მარგანცის დიოქსიდის ნარევის (1) და მარგანცის დიოქსიდის ნარევის (2) არარსებობის შემთხვევაში.

დუხსტადიური და ესტადიები წარმოადგენს ერთმანეთის მომდევნო ელექტროქიმიკური რეაქციები. სუმიარული ესტადიები შეიძლება წარმოდგინდეს შემდეგი სქემაში:



ინსტიტუტი ნეორგანიკული ქიმიის
და ელექტროქიმიის ან ან სსსრ

დღეისა 14.IV.1975

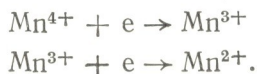
დ. ჯაფარიძე, ს. დოლიძე

**MnO₂-ის დიოქსიდის ნახევრად-დაბრუნებული კათოდური აღდგენის
მექანიზმის შესახებ**

რეზიუმე

ოსცილოგრაფული პოლაროგრაფიის მეთოდით შესწავლილია ტიტანის ზედაპირზე ფორმირებული მანგანუმის ორჯანგის აღდგენის პროცესი გოგირდ-მეხვა სხნარებში. ფორმირება ტარდებოდა სტანდარტულ სხნარში ტიტანის მიკროელექტროდზე ანოდური იმპულსის მიწოდებით. კათოდური აღდგენის მრუდზე შეინიშნება ორი მაქსიმუმი, რომლებიც განმეორებითი იმპულსის მიწოდების დროს აღარ შეიმჩნევა. ამგვარად დამტკიცებულია, რომ მანგანუმის ორჯანგის აღდგენის პროცესი მიმდინარეობს ორ საფეხურად. კათოდური იმპულსის ამპლიტუდის ცვლილებით და რამოდენიმე ერთმანეთის მომდევნო იმპულსის გატარებით დადგენილია ამ საფეხურების ერთმანეთისაგან გამოყოფა.

ფის შესაძლებლობა. მიღებული მონაცემების საფუძველზე ეს საფეხურები წარ-
მოადგენენ მიმდევრობით ელექტროქიმიურ რეაქციებს, ხოლო MnO_2 -ის აღდ-
გენის პროცესი წარმოადგენილია შემდეგი სქემით:



L. N. JAPARIDZE, S. V. DOLIDZE

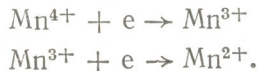
ON THE MECHANISM OF CATHODE REDUCTION OF MnO_2 IN SULPHURIC ACID SOLUTIONS

Summary

The method of oscillographic polarography was used to study the process of cathode reduction of manganese dioxide in sulphuric acid solutions. MnO_2 formation took place in a standard solution by applying an anode pulse to titanium microelectrode. Then two maxima were found on the reduction curve and at the application of the repeated pulse the maxima were absent.

Such an experimental fact shows that the process proceeds in two stages.

Changing the scanning amplitude and applying several repeated pulses it was shown that these stages are successive electrochemical reactions and together give the total cathode reduction of manganese dioxide in sulphuric acid solutions. The process can be presented in the form:



ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Багоцкий В. С., Флеров В. Н. Новейшие достижения в области химических источников тока, Госэнергоиздат, Л., 1963 .
2. Vasburg W. S., Prible M. J., Kozawa A., Sam A., J. Electrochem. Soc., 105, 1 (1958).
3. Феттер. Электрохимическая кинетика, Изд. «Химия», М., 1967.
4. Masoto Sato and others, J. of the Chem. Soc., of Japan Industrial Chem. Section, vol. 71, 4, 484 (1968).
5. Джапаридзе Л. Н., Дolidze С. В. Известия АН ГССР, серия химическая, 2, 147, (1976).

УДК 541.128.013.3

Т. П. ГЕГЕНАВА

**КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ
 АЦЕТОНА НА НИКЕЛЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ В ОБЛАСТИ
 ОБРАТИМОСТИ ПРОЦЕССА**

Изучение кинетики гидрирования ацетона

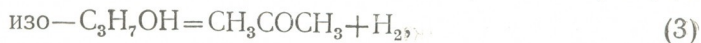


представляет существенный интерес для выяснения закономерностей каталитических превращений кетонов на металлах. Кинетика реакции (1) исследовалась в ряде работ [1—7] в паровой и жидкой фазах на разных металлических катализаторах. Однако в подавляющем большинстве, все эти исследования проводились с помощью недостаточно точных кинетических методов, без учета возможных искажений, либо осуществлялись в очень узких интервалах изменений условий, без тщательного контроля постоянства активности катализатора. Для реакции на никелевом и медном катализаторах лишь в работе [8] были получены точные кинетические данные. Авторы предложили кинетическое уравнение.

$$r = k \frac{P_1 P_{\text{H}_2}}{(1 + k_1 P_1 + k_2 P_1 P_{\text{H}_2}^{0.5} + k_3 P_2)(1 + k' P_{\text{H}_2}^{0.5})} \quad (2)$$

(P_1 , P_{H_2} и P_2 — парциальные давления, соответственно, ацетона, водорода и изопропилового спирта, r — скорость реакции, k , k_1 , k_2 , k_3 и k' — постоянные), отвечающее стадийной схеме, где медленной стадией предполагается взаимодействие адсорбированного атома водорода с поверхностной полугидрированной формой. Эти данные были получены в области необратимости процесса, при 50—90°, а кинетическая модель основана на предположении об однородности поверхности катализатора, содержащей два сорта участков, адсорбирующих либо водород, либо органические вещества.

Область обратимости процесса, выше 100°, вообще не была охвачена точными кинетическими исследованиями. Для описания кинетической модели в этой области нами использованы результаты проведенного ранее комплексного исследования обратной реакции — дегидрирования изопропилового спирта на никелевом катализаторе (9):



при 130—200°, откуда вытекают также данные о закономерностях реакции (1).

В цитированной работе было найдено кинетическое уравнение реакции (3)

$$r = k \frac{P_1(1 + k^* P_{\text{H}_2}^{0.5})}{k_1 P_1 + k_2 P_1 P_{\text{H}_2}^{0.5} + k_3 P_{\text{H}_2}^{0.5}}, \quad (4)$$

отвечающее, как было показано, совокупностью результатов по изучению кинетики процесса, изотопного обмена в условиях реакции и измерений

кинетических изотопных эффектов стадийной схемы, предусматривающей два независимых маршрута, с медленными стадиями отщепления гидроксильного водорода в поверхностном слое и взаимодействия спирта из газовой фазы с поверхностным водородом. При этом были измерены также кинетические изотопные эффекты в реакции (1) при замене протия на дейтерий. Оказалось, что при замещении только в ацетоне эффект отсутствует, но имеет место при замене протия на дейтерий в молекулярном водороде. Из измерений кинетических изотопных эффектов прямой и обратной реакции вытекает среднее стехиометрическое число реакций (1) и (3), равное единице.

Из величин кинетических изотопных эффектов и среднего стехиометрического числа реакции следует, что стадийная схема процесса (1) не содержит медленных стадий, повторяющихся более одного раза, причем ими могут быть только стадии с учетом водорода (но не адсорбции водорода). Упомянутые данные должны отвечать следующей стадийной схеме реакции (1)

Стадии	Стехиометрические числа стадий по маршрутам
	1 2
I. $H_2 = 2H_{(адс)}$	1 1
II. $CH_3CCCH_3 = CH_3COCH_{3(адс)}$	1 1
III. $CH_3COCH_{3(адс)} + H_{(адс)} = CH_3CH(O)CH_{3(адс)}$	1 1
IV. $CH_3CH(O)CH_{3(адс)} + H_{2(газ)} = CH_3CH(OH)CH_{3(адс)} +$ $+ H_{(адс)}$	0 1
V. $CH_3CH(O)CH_{3(адс)} + H_{(адс)} = CH_3CH(CH)CH_{3(адс)}$	1 0
VI. $CH_3CH(OH)CH_{3(адс)} = CH_3CH(OH)CH_{3(газ)}$	1 1

(5)

Эта схема описывает протекание реакции через адсорбцию обоих компонентов и последующее возникновение полугидрированной формы, которая далее медленно взаимодействует либо с поверхностным, либо с молекулярным водородом, после чего имеет место быстрая десорбция спирта. Схеме (5) соответствует кинетическое уравнение

$$r = k \frac{P_1 P_{H_2} (1 + k^* P_{H_2}^{0.5})}{k_1 P_1 + k_2 P_1 P_{H_2}^{0.5} + k_3 P_{H_2}^{0.5}}, \quad (6)$$

полученное для реакции на неоднородной поверхности катализатора.

Уравнение (6) вместе со схемой (5) и составляет кинетическую модель реакции (1) на никелевом катализаторе в области обратимости процесса. Как видно, здесь, в отличие от модели для области необратимости, предполагается осуществление реакции уже по двум независимым маршрутам, что облегчается более высокими температурами процесса. Уравнения (2) и (6), хотя и имеют сходные черты, но, в основном, существенно различаются наличием или отсутствием зависимости от P_2 и различной зависимости от P_{H_2} . Такие различия, по-видимому обусловлены не только разными интерпретациями закономерностей, но и их изменением при переходе от одной области к другой.

Выражаю благодарность доктору химических наук С. Л. Киперману за обсуждение работы.

ნიკელის კატალიზატორზე აცეტონის ჰიდრირების რეაქციის კინეტიკური მოდელი

პროცესის შექცევადობის არეში

რეზიუმე

მოცემულია ნიკელზე აცეტონის ჰიდრირების კინეტიკური მოდელი პროცესის შექცევადობის არეში. ექსპერიმენტული მონაცემებიდან გამომდინარეობს აცეტონის ჰიდრირების რეაქციის მექანიზმის სტადიური სქემა სტადიათა სიჩქარეების გარკვეული თანაფარდობით, რომელიც შეესაბამება კინეტიკურ და იზოტოპურ გამოკვლევათა შედეგებს. ამ სქემის მიხედვით ჯერ ხდება რეაქციის კომპონენტთა ადსორბცია, ხოლო შემდეგ წარმოიქმნება ნახევრად-ჰიდრირებული ფორმა, რომელიც ურთიერთქმედებს ან ზედაპირულ ან მოლეკულურ წყალბადთან. სქემის საბოლოო სტადიას წარმოადგენს იზოპროპილის სპირტის სწრაფი დესორბცია. აღნიშნული სქემის მიხედვით, 140—200°-ზე რეაქცია მიმდინარეობს ორი დამოუკიდებელი მარშრუტით.

სქემას შეესაბამება პროცესის შექცევადობის არეში კატალიზატორის არაერთგვაროვან ზედაპირზე აცეტონის ჰიდრირების რეაქციის განტოლება, რაც პროცესის შეუქცევადობის არის შესაბამისი განტოლებისაგან განსხვავდება წყალბადის პარციალური წნევისაგან რეაქციის სიჩქარის სხვადასხვა დამოკიდებულებით. ეს განსხვავება გაპირობებულია ერთი არედან მეორეში გადასვლის დროს კინეტიკურ კანონზომიერებათა ცვლილებით.

T. P. GEGENAVA

KINETIK MODEL OF THE REACTION OF HYDROGENETATION OF ACETONE ON NICKEL CATALYST IN THE REGION OF THE PROCESS REVERSIBILITY

Summary

A kinetic description of the reaction of acetone hydrogenetation in the region of the process reversibility is suggested. From the totality of the experimental data a stage scheme of the acetone hydrogenetation follows with the certain ratio of stage rates, agreeing with the results of the kinetic and isotope studies. According to this scheme first reaction components are adsorbed and then semihydrogenated form appears, the latter interacting either with the surface of molecular hydrogen, after which fast desorption of the alcohol proceeds. Unlike the model for the region of irreversibility, here the reaction realization along two independent ways is assumed, that is simplified by higher temperatures of the process.

A kinetic equation of the acetone hydrogenetation on the heterogenous catalyst surface in the region of the process reversibility corresponds to the mentioned scheme. That equation and the equation for the irreversibility region differ considerably by different dependence on P_{H_2} . Such differences are, obviously, caused by changes of the regularities at the transition from one region into the other.

1. Ruiter R., Iungers I. C. Bull. Soc. Chim. Belg., **58**, 210 (1949).
2. Mechelen C. V., Iungers I. C. Bull. Soc. Chim. Belg., **59**, 597 (1950).
3. Freund T. F., Hulburt H. M. J. Phys. Chem., **61**, 909 (1957).
4. Kemball C., Stoddart C. T. H., Proc. Roy. Soc., A **241**, 208 (1957).
5. Fuderer-Huetic P., Brihta C. Croat. Chem. Acta, **31**, 75 (1959).
6. Herbo R. J. Chim. Phys., **47**, 454 (1950).
7. Мартышкина Л. Е., Стрельникова Ж. В., Лебедев В. П. Кобозев Н. И., Вестн. МГУ, **11**, 660 (1970).
8. Бабкова П. Б., Аветисов А. К., Любарский Г. Д., Гельбштейн А. И. Кинетика и катализ, **10**, 1086 (1969); **11**, 1451 (1970).
9. Гегенава Т. П., Киперман С. Л. Сообщения АН ГССР, **74**, 3, 13 (1974).

ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 669.14.018:620.193.423

Л. А. ПОЛУБОЯРЦЕВА, А. А. РЕЙФЕР, Ф. Н. ТАВАДЗЕ,
М. Д. ЦКИТИШВИЛИ, Т. А. ПУРЦХВანიДЗЕ, Е. Н. СТАРКОВ

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ НЕКОТОРЫХ СТАЛЕЙ В АЛЮМИНАТНО-ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

На алюминиевых заводах упарка алюминатно-щелочных растворов производится в выпарных аппаратах из углеродистой стали с обогреваемой паром трубчаткой. В первом корпусе батареи, при температуре до 140°C и щелочности около 400 г/л NaOH, срок службы труб, в зависимости от условий, не превышает восьми месяцев [1—4]. Не дольше углеродистой стали проработали и трубы из сталей 16 М и 12Х18Н10Т [5], а также трубы, защищенные химически осажденным никелем [6] и эпоксидной смолой [7]. Позднее было показано, что агрессивность алюминатно-щелочных растворов сильно зависит от наличия в них серосодержащих ионов [4,8]. Стойкими являются лишь очень дефицитные материалы; никель и высоколегированная никелем сталь 06ХН28МДТ [4, 7].

Известно, что высокохромистые стали менее устойчивы в щелочах, чем никелевые сплавы; на стойкость сталей отрицательно влияет увеличение содержания в них хрома [9, 10]. В работах же Уральского научно-исследовательского химического института (УНИХИМ) [11—14] показано, что в растворах сернистого натрия, имеющих сильнощелочную реакцию и обладающих восстановительными свойствами, наиболее устойчивы высокохромистые стали и сплавы. В самых жестких условиях, при упарке щелоков до 60—80% Na₂S при температуре до 180—190°C применимы только хром и стали, содержащие не менее 25% хрома. Дополнительное легирование никелем снижает их коррозионную стойкость. Исходя из вышесказанного, представляло интерес оценить перспективность использования высокохромистых сталей и для работы в алюминатно-щелочных растворах.

Были испытаны стали, имеющие наибольшую стойкость в растворах сернистого натрия — 15Х25Т и 08Х25Г15С. Трубы из стали 15Х25Т в настоящее время успешно используются в вакуум-выпарных аппаратах производства сернистого натрия, однако более широкое внедрение этой стали тормозится ее неудовлетворительными технологическими свойствами. Сталь 08Х25Г15С, разработанная в Институте металлургии им. 50-летия СССР АН Груз. ССР, обладает удовлетворительными физико-механическими свойствами: достаточной прочностью, пластичностью и вязкостью ($\sigma_T = 52,8$ кг/мм²; $\delta_s = 28,2\%$; $\Psi = 48,0\%$; $a_k = 8,0$ кгм/см²). Структура стали аустенитно-ферритная с включениями карбидов. Она жаростойкая при повышенных температурах и рекомендована для изготовления цементационных печей и отжигательных тиглей.

Были испытаны также стали с высоким содержанием хрома, дополнительно легированные никелем 08Х22Н6Т и Х25Н16Г7АР, и для

сравнения — стали марок Ст. 3 и 12X18H10T и сталь с высокой износостойкостью 0X13C2Ю2БТ.

Скорость коррозии определяли по убыли веса образцов размером 40×20×3:4 мм за время испытаний и пересчитывали на глубинный показатель коррозии в мм/год.

Образцы были испытаны в первом корпусе выпарной батареи производства глинозема в растворе алюминатного шелока при температуре 100—140°C.

Образцы были закреплены на подвесках, приваренных к стержням диаметром ~ 30 мм и длиной около двух метров. Стержни вводили в греющую трубу выпарного аппарата через отверстия в верхней трубной решетке. Таким образом, образцы находились в кипящем растворе, выходящем из трубчатки.

Результаты испытаний (табл. 1) показали, что наибольшую стойкость в алюминатно-щелочных растворах, как и в шелоках сернистого натрия, имели высокохромистые стали 08X25Г15С и 15X25Т. Внешний вид образцов не изменился после опыта. Максимальная скорость коррозии не превышала 0,005 мм/год (весьма стойкий металл, 2 балла по ГОСТу 13819-68). Стали с высоким содержанием хрома, дополнительно легированные никелем: 08X22Н6Т и X25Н16Г7АР корродировали со скоростью 0,2—0,4 мм/год (пониженно стойкие металлы, 6 баллов). Образцы сталей, используемых для изготовления трубчаток, Ст. 3 и 12X18H10T корродировали со скоростью до 0,7—1,0 мм/год (пониженно стойкие металлы, 7 баллов). Наименее стойкой оказалась сталь 0X13C2Ю2БТ, скорость коррозии которой достигала 1,9 мм/год (малостойкий металл, 8 баллов). Образцы были подвержены только равномерной общей коррозии, других же видов специфической коррозии не обнаружено.

Таблица 1
Скорость коррозии сталей в условиях упарки алюминатно-щелочных растворов

Продолжительность испытаний, часы	Марки сталей					
	12X18H10T	08X22H6T	X25H16Г7АР	0X13C2Ю2БТ	15X25Т	08 X25Г25С
	Скорость коррозии сталей, мм/год					
380	0,442— —0,490	0,022— —0,165	0,301— —0,324	0,226	0,000— —0,005	0,000— —0,000
1280	0,717— —0,570	0,257— —0,312	0,202— —0,357	1,910	0,000— —0,000	0,000— —0,003

Условия испытания образцов отличаются от условий работы греющей поверхности труб. Тем не менее полученные данные представляют существенный интерес, так как позволяют сопоставить стали по их коррозионной стойкости в условиях весьма близких, в интенсивно перемешиваемых кипящих производственных алюминатно-щелочных растворах. Дополнительное влияние нагрева стенки трубы и возможное вскипание на ней раствора может только увеличить скорость коррозии. Таким образом, скорость разрушения труб из сталей Ст. 3, 12X18H10T, 08X22H6T, X25H16Г7АР и 0X13C2Ю2БТ может быть больше, но не меньше тех значений скоростей коррозии, которые получены при испытании образцов. Это подтверждается опытом эксплуатации трубчаток из углеродистой стали и хромоникелевой 12X18H10T. Хотя сказанное справедливо и в отношении сталей 08X25Г15С и 15X25Т, показавших при испытании образцов исключи-

тельно высокую стойкость, опыт эксплуатации в производстве сернистого натрия трубчаток вакуум-выпарных аппаратов из стали 15X25T и упарочных котлов из биметалла 15X25T+Ст. 3 позволяет надеяться, что и в производстве глинозема эти стали могут явиться надежными материалами для изготовления труб выпарных аппаратов.

Ввиду того, что использование на алюминиевых заводах коррозионно-стойких высокохромистых сталей, не содержащих дефицитного никеля, может дать значительный экономический эффект, то предполагается дальнейшее испытание сталей 08X25Г15С и 15X25T в виде труб выпарных аппаратов производства глинозема.

Уральский научно-исследовательский
химический институт, г. Свердловск
Институт металлургии им. 50-летия
СССР АН ГССР, г. Тбилиси

Поступило 22.V.1975

ლ. კოლუმბოიარცვა, ა. რეიფერი, ფ. თავაძე, მ. ცქიტაშვილი,
თ. ფურცხვანიძე, ე. სტარკოვი

ჯოგირითი ფოლადის კოროზიული მდგომარეობა ალუმინატურ-ტუტე სხნარებში

რეზიუმე

თხამიწის წარმოებაში, ალუმინატურ-ტუტე სხნარების აორთქლების პირობებში, მაღალქრომიანი ფოლადების გამოყენების შესაძლებლობის დადგენის მიზნით გამოიცადა 15X25T მარკის და სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მეტალურგიის ინსტიტუტში გამოიმუშავებული მაღალქრომიანი უნიკელო 08X25Г15С-მდგენილობის ფოლადები, ნიკელით ლეგირებული მაღალქრომიანი 08X22H6T და X25H16Г7AP მარკის ფოლადები.

დადგენილია, რომ ალუმინატურ-ტუტე სხნარებში, ისევე, როგორც ნატრიუმის სულფიდის სხნარებში, მაღალ კოროზიამდგომარეობას იჩენენ მაღალქრომიანი უნიკელო 08X25Г15С და 15X25T ფოლადები. კოროზიის სიჩქარე წელიწადში არ აღემატება 0,005 მმ (მდგრადობის ბალი 2, სრულიად მდგომარეობა).

მაღალქრომიანი, დამატებით ნიკელით ლეგირებული 08X22H6T და X25H16Г7AP მარკის ფოლადების კოროზიის სიჩქარე, იმავე პირობებში არის 0,2—0,4 მმ/წელიწადში (მდგრადობის ბალი 6, დაქვეითებული მდგრადობა).

მაღალქრომიან უნიკელო 15X25T და 08X25Г15С ფოლადების გამოყენებას მნიშვნელოვანი ეკონომიური ეფექტის მოტანა შეუძლია, ამიტომ რეკომენდებულია მათი ალუმინატურ-ტუტე სხნარების წარმოებაში დანერგვა, განსაკუთრებით 08X25Г15С მარკის ფოლადისა.

L. A. POLUBOYARTSEVA, A. A. REIFER, F. N. TAVADZE, M. D. TSKITISHVILI,
T. A. PURTSKHVANIDZE, E. N. STARKOV

**RESISTANCE TO CORROSION OF SOME STEELS IN
ALUMINATE-ALKALINE SOLUTIONS**

Summary

With the purpose of studying the possibility of use of highly chromous steels in the production of alumina, under the conditions of concentration by evaporation of aluminate-alkaline solutions, steel of the specification 15 × 25T



and experimental nickelless chromomanganese steel 08X25Г15С, produced by the Institute of Metallurgy, Academy of Sciences of the Georgian SSR were tested. Besides, highly chromous steels, doped in addition by nickel, and also for comparison, steels of the specification Cr. 3 and 12X18H10T and steel with high wear resistance 0X13C2Ю2БТ were tested.

The results of tests have shown that most resistant to corrosion in aluminate-alkaline solutions, the same as in sodium sulphide lyes, were highly chromous steels 08X25Г15С and 15X25Т. The maximum corrosion rate did not exceed 0.005 mm/year (very resistant metals, 2 numbers).

Highly chromous steels, in addition doped with nickel, 08X22Н6Т and X25Н16Г7АР, under the same conditions had the corrosion rate of 0.2—0.4 mm/year (decreased resistant metals, 6 numbers).

The use of highly chromous nickelless steels 15X25Т and 08X25Г15С can give an important economic effect, therefore they are recommended for the production of aluminate-alkaline solutions, especially of the steel 08X25Г15С.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Авербух Я. Д., Потаскуев К. Г., Шарнин А. А. Цветные металлы, 10, 58 (1959).
2. Авербух Я. Д., Шарнин А. А., Потаскуев К. Г. Изв. высш. учеб. заведений, химия и химическ. технология, 4, 594 (1961).
3. Гусельников Р. Г., Бураков М. Р., Дьяков А. А. Цветные металлы, 6, 31—33 (1970).
4. Гусельников Р. Г., Бураков М. Р., Дьяков А. А. Цветные металлы, 8, 21 (1973).
5. Шарнин А. А., Шабалин К. Н. Цветные металлы, 9, 60—64 (1964).
6. Дьяков А. А., Гусельников Р. Г., Розенблюм Р. Г. Защита металлов, 4, 3 (1968).
7. Розов М. Н. Цветные металлы, 12, 28—33 (1960).
8. Бахтеев А. И. Цветметинформация, цветная металлургия, 19, 25—28 (1972).
9. Томашов Н. Д., Теория коррозии и защиты металлов, Изд. АН СССР, М., 485, 1960.
10. Agrawal A. K., Sheth K. G., Potlet K., Staehle R. W., J. Electrochem. Soc., 119, 12, 1637—1644 (1972).
11. Полубоярцева Л. А., Рейфер А. А., Манторова Т. М., Воликова И. Г., Истрина З. Ф. Химическая промышленность, 3, 70 (1966).
12. Полубоярцева Л. А., Рейфер А. А., Либин А. Л. Хим. нефт. маш., 9, 38 (1966).
13. Мулякаев Л. М., Дубинин Г. Н., Далисов В. Б., Полубоярцева Л. А., Манторова Т. М., Рейфер А. А. Защита металлов, 9, 1, 66—70 (1973).
14. Полубоярцева Л. А., Рейфер А. А., Осинцев В. Д. Химическая промышленность, 10, 768—769 (1973).

УДК 666.974.6

К. С. КУТАТЕЛАДЗЕ, Т. Г. ГАБАДАДЗЕ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ, ПРОИСХОДЯЩИХ ПРИ СХВАТЫВАНИИ И ТВЕРДЕНИИ АЛУНИТОВЫХ НАПРЯГАЮЩИХ ЦЕМЕНТОВ

На кафедре технологии силикатов ГПИ на базе портландцементного клинкера, гипсового камня и обожженной алунитовой породы нами получены алунитовые напрягающие цементы (АНЦ) [1, 2], которые по составу и свойствам значительно отличаются от ныне существующих цементов подобного типа.

Попытки применения алунита для производства расширяющихся и напрягающих цементов не увенчались успехом потому, что отдельные исследователи применяли или сырой алунит, или же обожженный при высокой температуре. Сырой алунит не растворяется в воде и очень медленно растворяется в известковом растворе. Обжиг же алунита при температурах выше оптимальных также вызывает уменьшение растворимости полученного продукта в связи с изменением его фазового состава, на что большое влияние оказывают многочисленные примеси породы (кварц, каолинит, опал, туф и др.), изменяющиеся при высокой температуре обжига фазовый состав и свойства обожженного алунита.

Положительные результаты были получены нами при обжиге алунитовых пород в интервале температур 600—700°.

В предлагаемой работе приводятся результаты комплексного физико-химического исследования АНЦ с целью объяснения причин расширения и разработки условий для получения цементов с заранее заданными свойствами.

Алунитовая порода, обожженная при 600—700°, содержит квасцы, сульфаты щелочных металлов и алюминия, активный глинозем и примеси алунита.

Физико-химические исследования проводились на АНЦ, изготовленных на основе клинкеров различного химико-минералогического состава (таблица 1).

Состав АНЦ: 75—78% клинкера, 10% гипса и 12—15% обожженного алунита. В состав цементов вводилась алунитовая порода, обожженная при 700° в течение 30 минут.

Расширение исследуемых цементов вызывается образованием и ростом кристаллов этtringита.

На рис. 1 приводится зависимость расширения АНЦ от количества образовавшегося этtringита. Данные этого рисунка показывают, что процессы образования этtringита и расширения цемента совпадают во времени, что отличает исследуемые цементы от некоторых других расширяющихся цементов (АНЦ до 1 суток твердели на воздухе, а затем в воде).

Данные рис. 1 показывают, что как образование этtringита, так и расширение цемента происходит при твердении АНЦ на воздухе в



Химико-минералогический состав (вес. %) используемых клинкеров

Клинкер	Химический состав, вес. %							Минералогич. состав, вес. %				КН	п	р
	п.п.п.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CuO	MgO	SO ₃	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF			
Руставский	0,82	20,75	6,27	4,94	63,73	2,75	0,31	52,91	19,71	8,24	14,97	0,89	1,85	1,27
Белгородский	1,15	22,0	4,88	3,86	66,05	0,89	0,38	64,21	13,82	6,39	11,73	0,93	2,49	1,26
Подольский (экспериментальный)	0,19	25,40	6,56	3,09	62,68	1,36	0,06	14,48	60,02	13,54	9,15	0,72	2,47	2,34
Каспский	—	—	—	—	—	—	—	50,0	22,0	7,0	17,0	—	—	—

течение первых 6 часов, а затем в течение суток твердения прироста содержания этtringита и расширения цемента почти не наблюдается. В дальнейшем при погружении образцов в воду увеличивается как количество этtringита, так и их расширение.

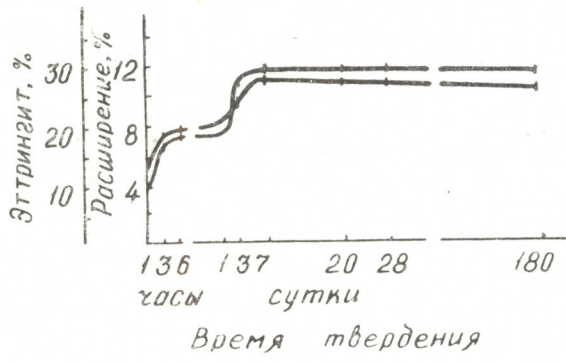


Рис. 1. Зависимость расширения (2) АНЦ от образования этtringита (1)

Электронные микрофотографии показывают (рис. 2, 3), что за сутки воздушного твердения АНЦ образуются крупные кристаллы эт-



Рис. 2. Электронная микрофотография камня АНЦ, изготовленного на основе клинкера Руставского цементного завода. Твердение в течение суток (X10000—15000)

tringита длиной до 15—20 мкм и шириной до 2—5 мкм. При дальнейшем водном твердении пространство между этими кристаллами вначале заполняется гелеобразной массой (в основном гидросиликатов каль-

ция), а в дальнейшем кристаллы этtringита почти полностью перекрываются этой массой.

Рентгенографические исследования подтверждают наличие этtringита во всех указанных на рисунке периодах твердения цемента. Кривые дифференциального термического анализа АНЦ, твердевших первые сутки в воде, не содержат эндоэффекта, связанного с дегидратацией гидроокиси кальция, что отличает АНЦ от портландцемента. Это вызвано тем, что алюмо-сульфатные составляющие обожженного алунита связывают известь и гипс и образуют этtringит — гидросульфоалюминат кальция трехсульфатной формы. На кривых ДТА имеется глубокий максимум эндоэффекта этtringита при $140-150^{\circ}$.

Исследование АНЦ, полученных на основе вышеуказанных различных клинкеров, показало, что во всех случаях образуются крупные кристаллы этtringита, однако замечается, что в цементах, в которых меньше алита, эти кристаллы крупнее. В остальных случаях существенной разницы в размерах кристаллов этtringита не наблюдается.



Рис. 3. Электронная микрофотография камня АНЦ, изготовленного на основе клинкера Подольского цементного завода. Твердение в течение суток ($\times 10000-15000$)

Проведенное исследование позволяет сделать заключение, что, в отличие от всех известных расширяющихся и напрягающих цементов, в АНЦ кристаллы этtringита образуются и растут с высокой скоростью, обуславливая расширение АНЦ при твердении на воздухе, что является его отличительным свойством от известных цементов и позволяет значительно расширить область применения подобных цементов.

Величина расширения АНЦ зависит от многих факторов, которые необходимо заранее установить. Главными из них являются: фазовые составы клинкера и обожженного алунита; содержание алунита и гипса в соответствующих породах. На основании этих данных необходимо подобрать различный состав АНЦ, который может обеспечить получение цемента с заданными свойствами.

От вышеуказанных параметров зависит кинетика образования этtringита, влияющая на размеры его кристаллов. Установлено, что алунитовая порода, обожженная при оптимальных режимах, растворяется в воде ($31,25-36,66$ г/л, при соотношении твердое: жидкое=1:5) значительно лучше, чем отдельные минералы цементов и вяжущие. При этом в раствор поставляется $2,41-5,49$ г/л глинозема и $16,07-19,88$ г/л SO_3 , которые создают значительные пересыщения относительно этtringита, что способствует большой скорости роста кристаллов этtringита и расширению цемента.

Если в состав цемента, взамен алунита, обожженного при оптимальном режиме, вводится сырой алунит, то, ввиду того, что он не растворяется в воде и в жидкой фазе цемента из него не поставляются ионы алюминия и сульфат-ионы, не образуются крупные кристаллы этtringита, такой цемент не расширяется на воздухе и очень медленно расширяется в воде, что нецелесообразно. Такие же результаты дает полусбожженный алунит (например, при 600° в течение часа), однако расширение АНЦ при этом заканчивается в первые месяцы твердения, что позволяет применять такой цемент, например, в гидротехническом строительстве. При содержании же в АНЦ алунита оптимального режима обжига, расширения цементов заканчивается в первые сутки твердения и только так обожженные алуниты позволяют получить цементы с отличающимися от других цементов свойствами.

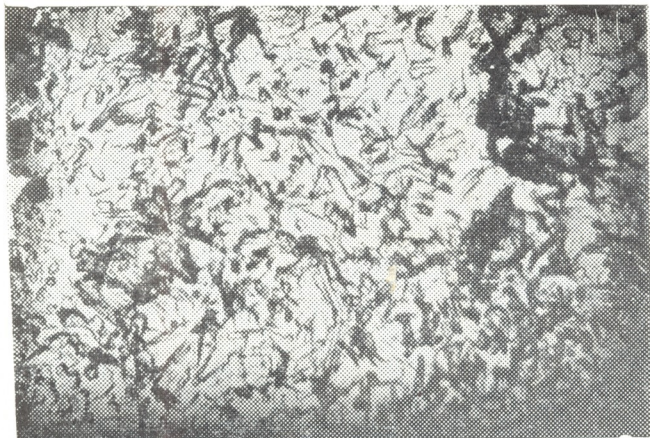


Рис. 4. Электронная микрофотография камня АНЦ, изготовленного на основе клинкера Руставского цементного завода при введении в состав цемента 5% извести. Твердение в течение суток (X 10000—15000)

Исследование всех указанных цементов с добавкой 5% извести подтвердило данные о том, что известь (как и повышенное содержание алита в АНЦ) задерживает связывание серного ангидрида в этtringите и тем самым уменьшает скорость роста и размеры кристаллов этtringита (рис. 4), а это изменяет как характер, так и величину расширения АНЦ.

Таким образом, причиной расширения АНЦ при твердении на воздухе (отличительное свойство) является образование и высокая скорость роста кристаллов этtringита до размеров $(15-20) \times (2-5)$ мкм.

Для получения крупных кристаллов этtringита при твердении АНЦ необходимо наличие в растворе ионов алюминия и сульфата высокой концентрации, однако раствор не должен быть насыщен известью. При одновременном увеличении концентрации извести в растворе до насыщения или пересыщения размеры кристаллов этtringита уменьшаются, что существенно изменяет свойства АНЦ.

ალუნიტის დამამაზავი ცემენტების შეკვრისა და გამაგრების დროს მიმდინარე პროცესების კომპლექსური ფიზიკურ-ქიმიური გამოკვლევა. ცემენტები მზადდებოდა სხვადასხვა ქიმიურ-მინერალოგიური შედგენილობის კლინკერების ბაზაზე კალციუმის ჰიდროქსიდის (კირის) დამატებით, ან მის გარეშე.

რეზიუმე

ჩატარებულია ალუნიტის დამამაზავი ცემენტების შეკვრისა და გამაგრების დროს მიმდინარე პროცესების კომპლექსური ფიზიკურ-ქიმიური გამოკვლევა. ცემენტები მზადდებოდა სხვადასხვა ქიმიურ-მინერალოგიური შედგენილობის კლინკერების ბაზაზე კალციუმის ჰიდროქსიდის (კირის) დამატებით, ან მის გარეშე.

დადგენილია, რომ ყველა ალუნიტის დამამაზავ ცემენტში, რომელსაც კალციუმჰიდროქსიდი არ ემატებოდა, წარმოიქმნება ეტრინგიტის კრისტალები სიგრძით 15—20 მკმ, სიგანით კი 2—5 მკმ. მათგან მინიმალური ზომის კრისტალები მიიღება თუ კლინკერი შეიცავს მაქსიმალური რაოდენობით ალიტს. კირის დამატება მნიშვნელოვნად ამცირებს თაბაშირის შებმის სიჩქარეს, აგრეთვე ეტრინგიტის კრისტალების ზომებს და რაოდენობას, რაც ცვლის ცემენტის თვისებებს.

აღნიშნულ ცემენტებს (კირის დამატების გარეშე) ახასიათებთ განსხვავებული თვისება, რაც გამოიხატება იმაში, რომ ისინი ძლიერ ფართოვდებიან ჰაერზე. ეს გარემოება გამოწვეულია ეტრინგიტის კრისტალების ზრდის მაღალი სიჩქარით. ამ უკანასკნელის მიზეზი არის ის, რომ გამომწვარ ალუნიტს ხსნარში შეაქვს 2,41—5,49 გ/ლ თიხამიწა და 16,07—19,88 გ/ლ გოგირდის ანჰიდრიდი, რაც მნიშვნელოვნად გადააჯერებს ხსნარს ეტრინგიტის მიმართ.

ალუნიტის დამამაზავ ცემენტებში (კირის დამატების გარეშე) ეტრინგიტის კრისტალების წარმოქმნა, ზრდა და ცემენტის გაფართოება დროის მიხედვით ემთხვევა ერთმანეთს, კირის დამატების დროს კი არა, ვინაიდან ამ შემთხვევაში ცემენტის გაფართოება ეტრინგიტის კრისტალების ზრდასთან ერთად დაკავშირებულია სხვა გარემოებასთანაც.

K. S. KUTATELADZE, T. G. GABADADZE

STUDIES OF THE PROCESSES OCCURRING AT SETTING AND HARDENING OF ALUNITE STRAINING CEMENTS

Summary

A complex physicochemical study of alunite straining cements (ASC), prepared on the basis of hard-burnt bricks of different chemico-mineralogical composition with adding lime and without it was carried out.

It was established that large crystals of ettringite 15—20 mkm long and 2—5 mkm wide are formed in all ASC without lime adding. Crystals of minimum dimensions are obtained when hard-burnt bricks with high content of alit are used. Adding of lime to ASC considerably decreases the rate of gypsum binding, the amount and dimensions of ettringite crystals and that causes a change of ASC properties.



A peculiar property of ASC (without lime adding) is its considerable expansion in the air. It is caused by high rate of formation of ettringite crystals and by their growth up to large dimensions, due to aluminosulphate salts of roasted alunite giving 2.41—5.49 g/l of alumina and 16.07—19.88 g/l of sulphur anhydride into the solution, thus supersaturating the solution with respect to ettringite, decreasing simultaneously the lime concentration.

Formation of large ettringite crystals and cement expansion in ASC without lime adding coincide in time, while in ASC with lime adding do not. In the latter case, in the main at first small crystals of ettringite are formed and then cement expands at hardening only in water. Then ASC expansion must be connected not only with ettringite crystal growth, but also with some so far not elucidated reasons.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Кутателадзе К. С., Габададзе Т. Г. Труды Грузинского политехнического института им. В. И. Ленина, 7 (112), (1966).
2. Кутателадзе К. С., Габададзе Т. Г. Сб.: Технология и свойства специальных цементов, Стройиздат, М., 1967.



УДК 620.193.4

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

В. Р. МАЙСУРАДЗЕ, Т. А. ЧАХУНАШВИЛИ, Л. Н. ДЖАПАРИДЗЕ

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ НЕКОТОРЫХ НЕРЖАВЕЮЩИХ СТАЛЕЙ В ПОДКИСЛЕННЫХ РАСТВОРАХ СЕРНОКИСЛОГО МАРГАНЦА

Электролитическая двуокись марганца (ЭДМ-2), применяемая в качестве активной массы положительного электрода химических источников тока марганцево-цирковой системы, получается из горячих (90—97°) подкисленных серной кислотой растворов сульфата марганца.

Ввиду высокой агрессивности среды выбор коррозионностойких конструкционных материалов для производства ЭДМ-2 ограничен (в основном, применение находят свинец и сплавы на его основе).

С целью определения возможности использования нержавеющей сталей в производстве ЭДМ-2 нами были испытаны новые деформируемые стали аустенитного класса 0X23H28M3Д3Т (ЭИ943) и 000X23H28M3Д3Т (ЭП516), разработанные в последние годы «ЦНИИчерметом» и институтом физической химии АН СССР [1,2]; кремнистая деформируемая аустенитная сталь 00X18H20C3M3Д3Б (ЭП667), предложенная институтом металлургии АН ГССР [3], а также стали X23H23M3Д3 (ЭИ533) и IX18H10Т.

Коррозионные испытания нержавеющей сталей проводились весовым методом в нейтральных и подкисленных серной кислотой растворах сульфата марганца при высокой температуре (94—96°). Концентрация сульфата марганца во всех опытах поддерживалась в пределах 120 г/л, а концентрация серной кислоты менялась от 10 до 40 г/л. Продолжительность опыта 104 часа. Для каждого образца исследуемого сплава ставилось по три параллельных опыта.

При оценке коррозионной стойкости исследованных сплавов пользовались десятибалльной шкалой (ГОСТ 5272-50), разработанной Институтом физической химии АН СССР [4].

Результаты испытаний приводятся в таблице 1.

Таблица 1

Результаты коррозионных испытаний сталей в подкисленных растворах сульфата марганца

Марки сталей	Глубинный показатель коррозии, мм/год				
	Концентрация H ₂ SO ₄ в электролите, г/л				
	0	10	20	30	40
IX18H10Т	0,027	0,120	0,029	0,218	0,342
ЭИ943	—	0,006	0,026	0,095	0,055
ЭИ533	0,001	0,035	0,005	0,018	0,053
ЭП516	0,004	0,018	0,008	0,032	0,093
ЭП667	0,007	0,009	0,222	0,153	0,087

Как видно из данных, приведенных в таблице I, с увеличением содержания серной кислоты в электролите скорость коррозии, как правило, увеличивается.

Сталь IX18H10T показала наименьшую стойкость. В растворе сульфата марганца ее коррозионная стойкость удовлетворительная (глубинный показатель коррозии 0,0275 мм/год, группа стойкости «стойкие», балл стойкости 4 по десятибальной шкале). В кислых растворах скорость коррозии стали IX18H10T увеличивается и в электролите, содержащем 40 г/л H_2SO_4 , достигает 0,342 мм/год (группа стойкости «пониженностойкие», балл стойкости 6).

В случае стали ЭП667 наблюдается сложная зависимость скорости коррозии от кислотности электролита. При кислотности раствора 20 и 30 г/л глубинный показатель коррозии этой стали составляет 0,15—0,22 мм/год (группа стойкости «пониженностойкие», балл 6), а при повышении кислотности до 40 г/л коррозионная стойкость повышается (глубинный показатель коррозии 0,093 мм/год, группа стойкости «стойкие»).

В подкисленных растворах сульфата марганца стали ЭИ533, ЭИ943 и ЭП516 корродируют в зависимости от концентрации серной кислоты более равномерно. Как видно из таблицы 1, для этих сталей при всех исследованных концентрациях H_2SO_4 глубинный показатель коррозии не превышает 0,1 мм/год (группа стойкости «весьма стойкие» и «стойкие», балл 2—5).

На основании вышеизложенного, стали ЭИ943, ЭП516, ЭИ533 и ЭП667 могут быть рекомендованы в качестве конструкционных материалов при получении электролитической двуокиси марганца в производственных условиях.

Институт неорганической химии и
электрохимии АН ГССР

Поступило 15.I.1976

3. მანისურაძე, თ. ჩახუნავილი, ლ. ჯავახიძე

**ზოგიერთი უჟანგავი ფოლადის კოროზიული მედეგობა მანგანუმის
უჟანგავულ ხსნარებში**

რ ე ზ ი უ მ ე

შესწავლილია ზოგიერთი უჟანგავი ფოლადის კოროზიული მედეგობა ნეიტრალურ და გოგირდმქავათი შემყავებულ მანგანუმის სულფატის ხსნარებში მაღალ ტემპერატურაზე (94—96°).

მანგანუმის სულფატის კონცენტრაცია ხსნარში იყო 120 გ/ლ, გოგირდმქავას კონცენტრაცია კი იცვლებოდა 10-დან 40 გ/ლ-მდე.

გამოცდამ აჩვენა, რომ აღნიშნულ ხსნარებში ფოლადები ЭИ943, ЭП516, ЭП667 და ЭИ533 კოროზიულად საკმაოდ მედეგია და შეიძლება მათი რეკომენდება მანგანუმის ორქანგის წარმოებაში გამოსაყენებლად.

RESISTANCE TO CORROSION OF SOME STAINLESS STEELS IN ACIDIFIED SOLUTIONS OF MANGANIC SULPHATE

Summary

The resistance to corrosion of some stainless steels in neutral and acidified by sulphuric acid solutions of manganic sulphate was studied at the temperature 94—96°C.

The concentration of manganic sulphate was 120 g/l in all the solutions, while the concentration of sulphuric acid varied from 10 to 40 g/l.

The results of the test showed that steels ЭИ943, ЭП516, ЭП533 and ЭП667 are resistant to corrosion in the mentioned solutions and they can be used as construction material in the production of electrolytic manganese dioxide.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Бабаков А. А., Посысаева Л. И., Зотова Е. В. Ж. Защита металлов, 4, 2, 450 (1966).
2. Бабаков А. А., Приданцев М. В. Коррозионные стали и сплавы, 215, 1971.
3. Тавадзе Л. Ф., Тавадзе Ф. Н., Грикуров Г. Н., Манджгладзе С. Н. Вопросы металловедения и коррозии металлов, Изд. «Мецниереба», Тб., 34, 1972.
4. Клинов И. Я. Коррозия химической аппаратуры и коррозионностойкие материалы, Изд. «Машиностроение», 338, 1967.

УДК 543.544

Ц. Н. ГУДУШАУРИ, Ф. И. БРОУЧЕК, Г. В. ЦИЦИШВИЛИ
Т. Г. АНДРОНИКАШВИЛИ

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ ИОНОВ МЕДИ, НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА НА КЛИНОПТИЛОЛИТЕ

Проведенное ранее изучение процессов сорбции меди (II) из аммиачных растворов на клиноптилолите свидетельствует о перспективности проведения аналогичного исследования в отношении никеля и кобальта на этом сорбенте.

В настоящей работе приводятся основные результаты, полученные при изучении процессов сорбции меди из сульфатных растворов, а также никеля и кобальта из сульфатных и аммиачных растворов на клиноптилолите.

Все эксперименты проводились в динамических условиях. Исследовался клиноптилолит месторождения Хекордзула Грузинской ССР с размером гранул 0,25—1,0 мм. После специальной обработки сорбента 1н раствором хлорида натрия его средние пробы загружались в стеклянные колонки диаметром 1,6 см с высотой слоя сорбента 6,5 см, через которые со скоростями фильтрации 0,5—5,0 см/мин пропускались медь-, никель- или кобальтсодержащие растворы с концентрацией меди — 0,5 мг/мл, никеля и кобальта — по 0,2 мг/мл до равенства концентрации сорбируемых элементов в фильтрате и в исходном растворе. При этом производился отбор фракций по 10 мл, в которых содержание меди, никеля и кобальта определялось фотометрическим методом [1—3].

В первой серии экспериментов изучалась сорбция меди, никеля и кобальта из сульфатных растворов ($pH=5-6$), а во второй серии — сорбция никеля и кобальта из аммиачных растворов ($pH=8-9$). На основании полученных данных были построены представленные на рис. 1 выходные кривые сорбции изучаемых элементов на клиноптилолите при различных гидродинамических режимах работы сорбционных колонок.

По приведенным на рис. 1 выходным кривым сорбции рассчитывались величины динамических обменных емкостей (ДООЕ) клиноптилолита до начала проскока сорбируемых элементов в фильтрат. Зависимость этих величин от скорости потока приведена на рис. 2. Как видно из рис. 1 и 2, оптимальной для данных условий сорбции следует считать скорость потока (u), лежащую в пределах 0,5—5,0 см/мин.

С целью выяснения лимитирующего механизма кинетики сорбции меди, никеля и кобальта на клиноптилолите были проведены серии экспериментов с использованием метода прерывания процесса сорбции [4—6] в динамических условиях.

Порции растворов, содержащих изучаемые элементы, со скоростью фильтрации 2,5 см/мин с прерыванием процесса сорбции на 24 часа пропускались соответственно через колонки высотой слоя 6,5 см, диаметром 1,6 см. Результаты этих опытов представлены на рис. 3. Как видно из расположения кривых на рис. 3, во всех случаях при прерывании пропускания раствора через колонки наблюдается снижение

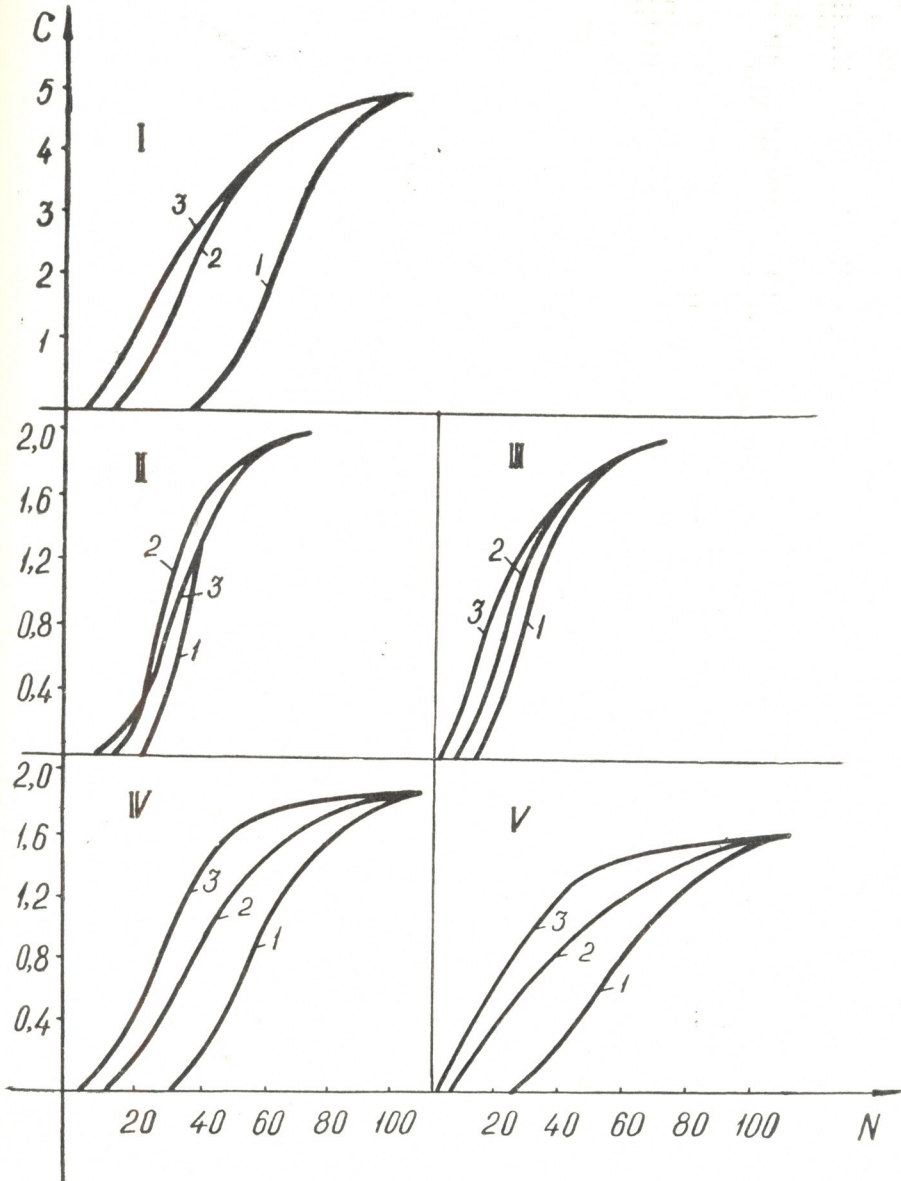


Рис. 1. Выходные кривые сорбции меди, никеля и кобальта на клиноптилолите при различных скоростях потока (u). I — сорбция меди из сульфатных растворов, II — сорбция никеля из сульфатных, III — из аммиачных растворов, IV — сорбция кобальта из сульфатных, V — из аммиачных растворов, С — содержание меди, никеля или кобальта во фракциях фильтрата, мг/10 мл № — номера фракций фильтрата, 1 — $u=0,5$ см/мин; 2 — $u=2,5$ см/мин; 3 — $u=5,0$ см/мин

концентрации меди, никеля и кобальта в вытекающем из колонки растворе, причем градиент концентрации после прерывания довольно высок.

Разрыв непрерывности на выходных кривых сорбции позволяет сделать заключение о том, что лимитирующей стадией кинетики процесса сорбции меди, никеля и кобальта на клиноптилолите в изученных условиях является диффузия внутри гранул.

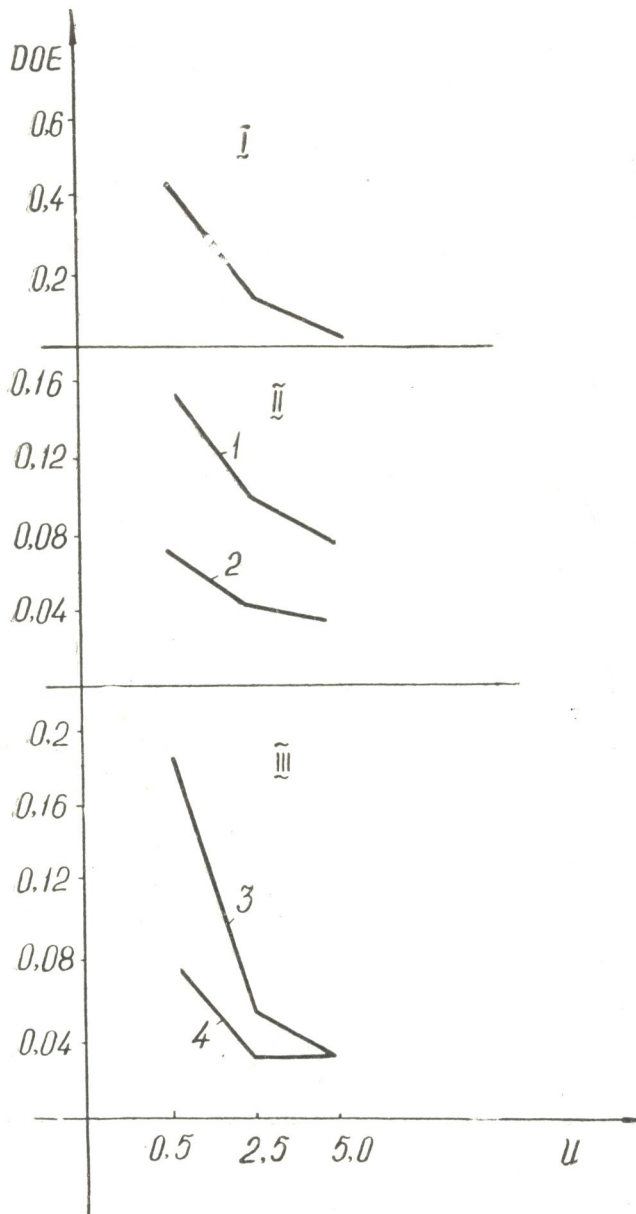


Рис. 2. Диаграммы зависимости D_{0E} (мг—экв/г) клиноптилолита от скорости потока u (см/мин). I — сорбция меди из сульфатных растворов, II — сорбция никеля: 1 — из сульфатных, 2 — из аммиачных растворов, III — сорбция кобальта: 3 — из сульфатных, 4 — из аммиачных растворов

Приведенные выше сравнительные данные по изучению процессов сорбции меди, никеля и кобальта позволяют положительно оценить возможности использования клиноптилолита в качестве сорбента для ионообменного извлечения меди, никеля и кобальта из разбавленных

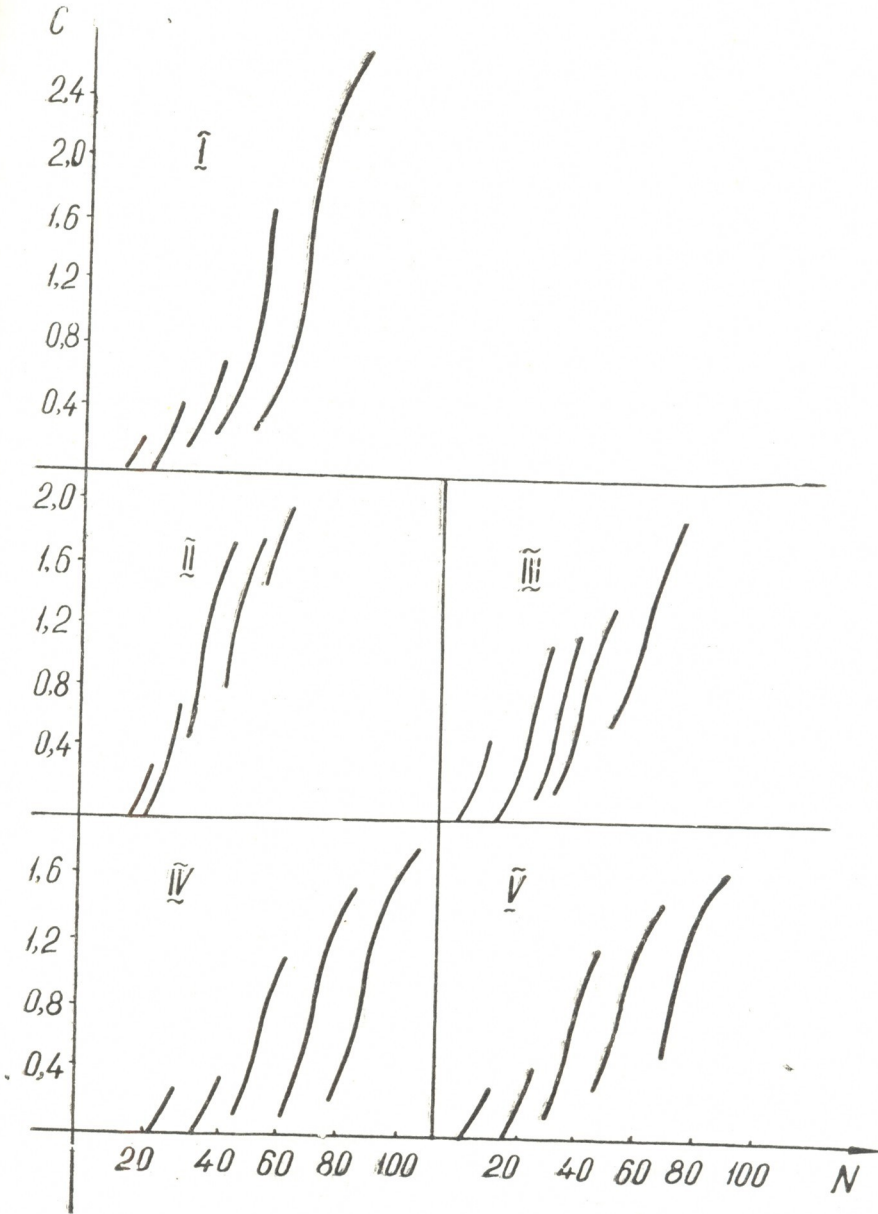


Рис. 3. Выходные кривые сорбции меди, никеля и кобальта на клиноптилолите в условиях прерывания процесса сорбции на 24 часа. I — сорбция меди из сульфатных растворов, II — сорбция никеля из сульфатных и III — из аммиачных растворов, IV — сорбция кобальта из сульфатных и V — из аммиачных растворов

сульфатных и аммиачных растворов, а также для последующей разработки хроматографических методов отделения вышеуказанных элементов от некоторых сопутствующих металлов.

Грузинский политехнический институт
им. В. И. Ленина
Институт физической и органической
химии им. П. Г. Меликишвили АН ГССР

Поступило 10.X.1975

ც. ლუღუშაური, ფ. ბროუჩეკი, გ. ციციშვილი, თ. ანდრონიკაშვილი

სპილენძის, ნიკელისა და კობალტის იონების სორბციული პროცესის შესწავლა
კლინოპტილოლითზე

რეზიუმე

დინამიკურ პირობებში შესწავლილია სპილენძის სორბცია კლინოპტილოლითზე სულფატური ხსნარებიდან ($C=0,5$ მგ/მლ, $pH=5-6$), აგრეთვე ნიკელისა და კობალტის სორბცია როგორც სულფატური ($C=0,2$ მგ/მლ, $pH=5-6$), ისე ამიაკური ხსნარებიდან ($C=0,2$ მგ/მლ, $pH=8-9$).

შერჩეულია სორბციული სვეტების მუშაობის ოპტიმალური ჰიდროდინამიკური პირობები (სიმაღლე 6,5 სმ, დიამეტრი 1,6 სმ). სორბციის გამოსავალი მრუდების აგების მეთოდით განსაზღვრულია კლინოპტილოლითის სორბციული ტევადობა.

სორბციის პროცესის შეწყვეტის მეთოდით დადგენილია, რომ აღნიშნული ელემენტების სორბციის კინეტიკის ძირითადი საფეხური არის დიფუზია მარცვლის შიგნით.

გამოვლენებულია კლინოპტილოლითის გამოყენების პერსპექტიულობა სპილენძის, ნიკელისა და კობალტის ქრომატოგრაფიული დაცილების მეთოდის შემუშავებისათვის.

Ts. N. GUDUSHAURI, F. I. BROUCHEK, G. V. TSITSISHVILI,
T. G. ANDRONIKASHVILI

STUDIES OF SORPTION OF COPPER, NICKEL AND COBALT IONS ON THE CLINOPTILOLITE

Summary

A comparative study of copper ion sorption from sulphate solutions on the clinoptilolite was carried out ($c=0.5$ mg/ml, $pH=5-6$) as well as of ions of nickel and cobalt from sulphate ($c=0.2$ mg/ml, $pH=5-6$) and from ammoniacal solutions ($c=0.2$ mg/ml, $pH=8-9$). The size of the sorbent granules is 0.25—1.0 mm, the height of the layer is 6.5 cm, the column diameter is 1.6 cm. The flow rate varied within 0.5—5.0 cm/min.

On the basis of the obtained experimental data yield curves of sorption were plotted and the values of the dynamical exchange capacities of the clinoptilolite were determined before the studied elements went into the filtrate.

Using the method of sorption interruption in the dynamical conditions it was established that the limiting stage of the sorption kinetics of the mentioned elements is the diffusion in the granules of the sorbent.

The obtained results show the perspective of the use of the clinoptilolite for working out chromatographic methods for separation of ions of copper, nickel and cobalt.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. Изд. «Мир», 242, 1971.
2. Чугаев Л. А. Избр. труды, т. 1, М., Изд. АН СССР, 1954.
3. Малюга Д. П. Журнал аналитической химии, 1, 176 (1946).
4. Хромова Н. П., Легенченко И. А. Укр. хим. журнал, 31, 898 (1965).
5. Кокотов Ю. А., Пасечник В. А. Равновесие и кинетика ионного обмена, Изд. «Химия», 271, 1970.
6. Мелешко В. П., Рожкова М. В. Сб.: Теория и практика сорбционных процессов, 3. Воронеж, 24 (1969).

УДК 541.11:541.183:661.183.6

Ш. И. СИДАМОНИДЗЕ, О. Г. ДЕВДАРИАНИ, К. М. МАРЧИЛАШВИЛИ

О ПОДВИЖНОСТИ МОЛЕКУЛ ПРОПАНА, АДсорБИРОВАННЫХ НА СИНТЕТИЧЕСКОМ ЦЕОЛИТЕ ТИПА L

С целью исследования влияния двухвалентных катионов на адсорбционные свойства цеолитов типа L и подвижности адсорбированных этими цеолитами молекул пропана были проведены calorиметрические измерения. Изотермы адсорбции снимались на объемной установке, а теплоты адсорбции измерялись на calorиметре типа «Кальве». Синтетические цеолиты имели следующий химический состав:



Кальцийзамещенная форма готовилась на основе KL(2) цеолита. В эксперименте использовался пропан марки «Хроматографический чистый».

На основании экспериментальных изотерм $a = f(P/P_s)$ и кривых дифференциальных теплот адсорбции $Q_a = f(\bar{a})$ пропана цеолитами L были рассчитаны значения дифференциальных мольных энтропий, характеризующих перенос молекул пропана из жидкости в адсорбированное состояние. При вычислениях за стандартное состояние принимался жидкий адсорбат. Горизонтальная линия на рисунке 1 соответствует энтропии жидкого пропана при 25°. Из рисунка видно, что с увеличением числа адсорбированных молекул пропана движение их в адсорбированном слое затормаживается и при высоких степенях заполнения их подвижность значительно меньше, чем в жидкости. Уменьшение дифференциальной мольной энтропии продолжается до определенного значения величины адсорбции, после чего наступает резкий рост энтропии. Для KL(1) и CaKL цеолитов такое разкое изменение хода кривой наступает при $a \approx 1,4 \frac{\text{ммоль}}{\text{г}}$, а для KL(2) образца при $a \approx 1,2 \frac{\text{ммоль}}{\text{г}}$. Указан-

ные значения величин адсорбции соответствуют началу спада на кривой $Q_a = f(\bar{a})$ и, по-видимому, с этого момента адсорбция пропана протекает на местах, находящихся вне каналов, и носит полимолекулярный характер. Значение дисперсионного потенциала в этих позициях значительно меньше, чем в каналах, что и обуславливает растормаживание адсорбированных молекул в этой области значения адсорбции.

Модифицирование KL(2) цеолита — замена одновалентного катиона двухвалентным Ca^{2+} — заметно уменьшает подвижность моле-

кул по сравнению с исходным KL(2) цеолитом. В работе [1] было отмечено, что при одинаковой величине адсорбции пропана в полостях цеолитов NaX уменьшение его энтропии тем значительнее, чем больше размер обменного катиона (автор рассматривал ряд одновалентных катионов Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+). Другая картина получена при замещении катионов калия ($r \approx 1,33 \text{ \AA}$)* катионами меньшего размера (Ca^{2+} $r \approx 1,06 \text{ \AA}$), что, по-видимому, объясняется нахождением двухвалентных катионов кальция в цеолите в виде $\text{Ca}(\text{OH})^+$ комплекса. В CaKL

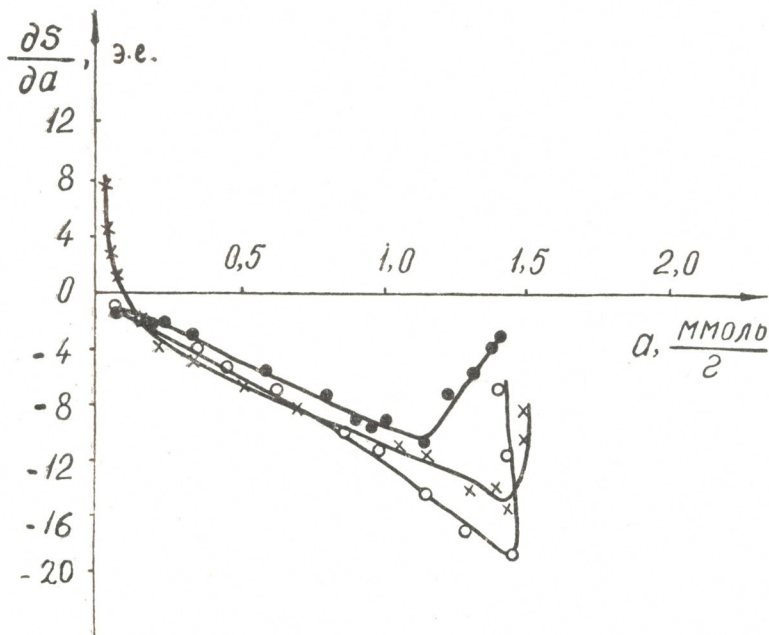


Рис 1. Зависимость $\frac{\partial \Delta s}{\partial a} = f(\bar{a})$ для синтетических цеолитов типа
○—KL(1), ●—KL(2), ×—CaKL.

цеолите при малых заполнениях подвижность молекул в адсорбированном слое выше, чем в жидкости. В этой связи интересно отметить, что значения дифференциальных адсорбционных теплот при малых заполнениях, соответствующие цеолиту CaKL, значительно меньше, чем у исходного KL(2) цеолита. Если пренебречь небольшой разницей в температуре (23°C в работе К. Н. Микоса, 25°C в нашей работе)

и сравнить приведенные в работе [1] кривые $\frac{\partial \Delta s}{\partial a} = f(\bar{a})$ для системы

пропан — цеолит NaX с полученными нами зависимостями, то заметим, что в случае цеолита X молекулы более ограничены в движении (для системы пропан — NaX значения дифференциальных мольных энтропий значительно ниже — 20 э. е.). Подвижность молекул на цеолитах L достигает своего минимального значения при меньших степенях заполнения, чем в случае цеолита X (за исключением CsNaX — по-

* При обмене замещаются также катионы натрия ($r = 0,98 \text{ \AA}$).

рышенное значение энергии дисперсионного взаимодействия и менее выраженное взаимодействие адсорбат-адсорбат). До заполнения соответствующего адсорбция $a \approx 1,1 \frac{\text{ммоль}}{\text{г}}$, кривые $\frac{\partial \Delta S}{\partial a} = f(\bar{a})$, рассчитанные для системы пропан—NaX, лежат выше, чем для системы пропан KL. Характерное различие в зависимостях $\frac{\partial \Delta S}{\partial a} = f(\bar{a})$ для цеолитов типов X и L обусловлено особенностью строения кристаллической решетки и, следовательно, микропористости и величиной взаимодействия адсорбат-адсорбат.

შ. სიდამონიძე, ო. დევიდარიანი, კ. მარჩილავილი

L ტიპის სინთეზურ ცეოლითზე ადსორბირებადი პროპანის მოლეკულების მობილურობის შესახებ

რეზიუმე

მიკროკალორიმეტრული მეთოდით განსაზღვრული ადსორბციის სითბოების საშუალებით გამოთვლილია L ტიპის სინთეზურ ცეოლითზე ადსორბირებული პროპანის დიფერენციალური მოლური სითბოები. ნაჩვენებია, რომ NaX ცეოლითზე ადსორბირებული პროპანის მოლეკულები უფრო ნაკლებ ძვრადია, ვიდრე L ტიპის ცეოლითის შემთხვევაში. ამ უკანასკნელში კალიუმის იონის ორვალენტური კათიონით ჩანაცვლება მნიშვნელოვნად ამცირებს ადსორბირებული მოლეკულების ძვრადობას. განსხვავებას X და L ტიპის ცეოლითებზე ადსორბირებულ პროპანის მოლეკულების ძვრადობებს შორის ავტორები ხსნიან ცეოლითების კრისტალურ სტრუქტურასა და ადსორბატ-ადსორბატ ურთიერთქმედების ხასიათის განსხვავებით.

SH. SIDAMONIDZE, O. DEVDARIANI, K. MARCHILASHVILI

ABOUT THE MOBILITY OF PROPANE MOLECULES ADSORBED ON L TYPE SYNTHETIC ZEOLITE

Summary

By means of microcalorimetrically defined heats has been calculated the differential mole heats of propane adsorbed on L type zeolite. It has been shown that propane molecules adsorbed by NaX zeolite are less movable than in the case of L type zeolite. The two valent exchange of kalium ion in the letter considerably lessens the mobility of the adsorbed molecules. The difference between the mobility of propane molecules adsorbed on X and L type zeolites the authors explain by the difference in the character of zeolite crystal structure and interaction between the adsorbate — adsorbate.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Микос К. Н. Кандидатская диссертация, М., 1970.

ХРОНИКА

СОВЕЩАНИЕ ПО ОЦЕНКЕ РАЗВИТИЯ В СССР РАЗЛИЧНЫХ НАПРАВЛЕНИЙ ТЕОРИИ ХРОМАТОГРАФИИ

Совещание было создано Академией наук Грузинской ССР, Секцией газовой хроматографии Научного совета по хроматографии Академии наук ССР, Тбилиским салоном «Научные приборы», Грузинским республиканским правлением Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева и проведено в Тбилиси 23—25 марта 1976 г.

В работе совещания участвовало 29 представителей 14 организаций из Москвы, Киева, Баку, Казани, Горького, Воронежа, Таллина. Активное участие в работе совещания приняли грузинские химики, инженеры (130 человек от 22 организаций) из Тбилиси, Гори, Зестафони и др.

Совещание вступительным словом открыл академик-секретарь Отделения химии и химической технологии АН ГССР академик АН ГССР Г. В. Цицишвили.

Было заслушано 15 докладов по основным направлениям развития газовой хроматографии.

В докладе профессора А. А. Жуховицкого (Москва) даны теоретические основы двух новых методов хроматографического разделения (ограничительная хроматография и хромадистилляция). Показано, что производительность этих методов в сотни раз больше обычного варианта.

Доклад профессора В. Г. Березкина (Москва) был посвящен разработанной автором теории удерживания, учитывающей наряду с растворением также адсорбцию хроматографируемых соединений на поверхности раздела фаз.

Доклад докт. хим. наук М. С. Вигдергауза (Казань) касался выбора предпочтительных неподвижных фаз в газо-жидкостной хроматографии. Предложен метод определения минимального ассортимента неподвижных жидкостей, обеспечивающих получение широкого диапазона селективности и имитации других неподвижных фаз.

О некоторых вопросах развития теории термического метода разделения веществ на промышленных хроматографических установках непрерывного действия было доложено канд. тех. наук Р. А. Багировым (Баку).

В докладе докт. хим. наук Т. Г. Андроникашвили и академика АН ГССР Г. В. Цицишвили (Тбилиси) были описаны структуры и адсорбционные свойства новых типов и форм цеолитов. Показана возможность их успешного использования в практике газовой хроматографии.

В докладе докт. хим. наук Л. В. Йогансена с сотрудниками (Москва) были рассмотрены возможности и специфика применения, а также ограничения газо-жидкостной хроматографии при определении констант химического равновесия в растворах.

В докладе докт. хим. наук Р. В. Головни с сотрудниками (Москва) была предложена новая формула расчета разностей парциальных мольных свободных энергий растворения двух исследованных веществ из значений индексов удерживания.

Ряд интересных докладов был посвящен вопросам, связанным с разработками теории отдельных методов детектирования, определения микропримесей, концентрирования следовых количеств, создания автоматических хроматографических систем с применением электронных-вычислительных машин.

Совещание приняло решения, одобряющие актуальность проведенных теоретических исследований в области газовой хроматографии, и наметило дальнейшие перспективные направления, необходимые для ее развития.

ავტორთა საუბრადგომოდ

1. ჟურნალში „საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია“ იბეჭდება ორიგინალური წერილები, რომლებშიც ასახულია ექსპერიმენტული და თეორიული კვლევის შედეგები თანამედროვე ქიმიისა და ტექნოლოგიის ძირითადი მიმართულებების მიხედვით და მიმოხილვითი წერილები, დაწერილი სარედაქციო კოლეგიის დავალებით.

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

2. წერილის მოცულობა ცხრილებით, ნახატებით (სამი ნახატი უტოლდება ერთ გვერდს), ნახატების ქვემო წარწერებით, დამოწმებული ლიტერატურის ნუსხით, რეზიუმეებით ქართულ, ინგლისურ ენებზე და რეფერატით არ უნდა აღემატებოდეს არაპორტატულ საბეჭდ მანქანაზე ორი ინტერვალით დაბეჭდილ 12 გვერდს, 3-5 სმ სივანის მინდორით მარცხენა კიდეზე.

3. მოკლე წერილის მოცულობა ლიტერატურის ნუსხით არ უნდა აღემატებოდეს საბეჭდ მანქანაზე დაბეჭდილ 4 გვერდს. წერილი შეიძლება ილუსტრირებული იყოს 1-2 ნახატით. მას თან უნდა ერთვოდეს მოკლე რეზიუმე.

რეზიუმები ინგლისურ და ქართულ ენაზე, ლიტერატურის ნუსხა, დასათურებული ცხრილები და ნახატების ქვემო წარწერები სრულდება ცალკე ფურცლებზე.

4. სამუშაო წარმოდგენილი უნდა იქნეს ორ ცალად დაწესებულების ნებართვით და აგრეთვე სამეცნიერო საბჭოს (კათედრის, განყოფილების, ლაბორატორიის) გადაწყვეტილებით მის გამოქვეყნებაზე, საექსპერტო კომისიის დასკვნით და საავტორო ცნობებით.

პირველ გვერდზე ზემო მარცხენა კუთხეში დასმული უნდა იყოს უნივერსალური ათობითი კლასიფიკაციის ინდექსი, ხოლო ზემო მარჯვენა კუთხეში კი მივითითოს ჟურნალის განყოფილება, რომელშიც უნდა მოთავსდეს წერილი, ავტორების ინიციალები, გვარები და წერილის დასახელება მოთავსდეს ტექსტის წინ. სტატიის ბოლოს, მარცხნივ აღინიშნება დაწესებულება, სადაც შესრულდა შრომა. წერილს ხელს უნდა აწერდნენ ყველა ავტორები. წერილის ბოლოს სრულად უნდა იყოს აღნიშნული ავტორების სახელი, მამის სახელი და გვარი, ბინისა და სამსახურის მისამართები და ტელეფონები.

5. ექსპერიმენტულ ნაწილს წინ უნდა ერთვოდეს მოკლე შესავალი, რომელშიც ასახული იქნება სამუშაოს მიზანი. შემდეგ მოყვანილი უნდა იყოს აღწერა და განხილვა მიღებული შედეგებისა და მოკლე დასკვნა. წერილში მოცემული ცხრილები უნდა დასათურდეს.

6. ფორმულები და ასოითი აღნიშვნები ჩაწერილი უნდა იყოს გარკვევით, ხელით, შავი მელნით ან ტუშით. განსაკუთრებული ყურადღება უნდა მიექცეს ინდექსებისა და ხარისხის მაჩვენებლების გულდასმით გამოსახვას. შეცდომის თავიდან ასაცილებლად მკაფიოდ უნდა იქნეს განსხვავებული ლათინური ალფაბეტის მთავრული და არამთავრული ასოები. მთავრულ ასოებს უნდა ვაყვას ქვემოთ ორ-ორი პატარა ხაზი, ხოლო არამთავრულ ასოებს — ზემოთ ორ-ორი პატარა ხაზი; ბერძნული ასოები უნდა შემოიხაზოს წითელი ფანქრით.

7. ნახატები უნდა შესრულდეს თეთრ ქაღალდზე ან კალკზე შავი ტუშით, მინიმალური რაოდენობის აღნიშვნებით. ტექსტში აუცილებლად უნდა იყოს მითითებული ნახატის ადგილი, ხოლო ნახატის ნომერი კი — გამოტანილი მინდორზე. ყოველ ნახატს მეორე მხარეზე ფანქრით უნდა დაეწეროს ავტორების გვარები და იმ წერილის სათაური, რომელსაც მიეკუთვნება ნახატი. ნახატები და ცხრილები წარმოდგენილი უნდა იქნეს ორ ეგზემპლარად (წარწერილ კონვერტში).

8. დამოწმებული ლიტერატურა უნდა დაიბეჭდოს ცალკე ფურცლებზე. დამოწმებული ავტორების გვარები წერილის ტექსტში მოცემული უნდა იყოს ძირითადი ტექსტის ტრანსკრიპციით, ხოლო ლიტერატურის ნუსხაში კი — ორიგინალური ტრანსკრიპციით.

საპირთა დაცული იქნეს ასეთი თანმიმდევრობა: ავტორის გვარი, ინიციალები. თუ დამოწმებულია საქართველო შრომა, ვუჩვენოთ ჟურნალის სახელწოდება, ტომი, ნომერი, გამოცემის წელი (ფრჩხილებში) და გვერდები. თუ დამოწმებულია წიგნი, აუცილებლად ვუჩვენოთ მისი სრული სახელწოდება, გამომცემლობა, წელი და გვერდები. დამოწმებული ლიტერატურა უნდა დალაგდეს არა ანბანური წესით, არამედ დამოწმების თანმიმდევრობით.

გამოუქვეყნებელი სტატიების ციტირება (გარდა დისერტაციებისა) დაუშვებელია.

9. ავტორმა წერილთან ერთად აუცილებლად უნდა წარმოადგინოს მისი რეფერატი რუსულ ენაზე (ორ ცალად) რეფერატული ჟურნალისათვის.

10. ხელნაწერები, რომლებიც არ უპასუხებენ აღნიშნულ პირობებს, რედაქციის მიერ არ მიიღება.

11. ჟურნალში წერილები დაიბეჭდება რედაქციაში შემოსვლის რიგის მიხედვით. თუ წერილი მოითხოვს გადამუშავებას, მაშინ რიგი იკარგება და წერილი შესწორების შემდეგ ახალი რიგით დაიბეჭდება. ჟურნალის ერთ ნომერში შეიძლება დაიბეჭდოს ავტორის მხოლოდ ერთი წერილი.

12. რედაქცია ავტორს შესაძლებლად უგზავნის წერილის ერთ კორექტურას. ავტორს უფლება აქვს შესწოროს მხოლოდ სტამბის შეცდომები. დაუშვებელია დამატება ან რაიმე ცვლილების შეტანა დედნის საწინააღმდეგოდ.

ავტორს უფასოდ ეძლევა თავისი წერილის 12 ამონაბეჭდი.

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Цитируемая литература приводится в следующем порядке:

а) для **журнальных** статей: фамилии и инициалы всех авторов, название журнала, том (подчеркнуть номер выпуска), страница, год (в скобках).

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

Ссылки на неопубликованные работы (кроме диссертаций) не допускаются.

Использованная литература должна быть расположена не в алфавитном порядке, а в последовательности цитирования.

9. К статье должен быть приложен реферат в двух экземплярах, составленный по форме ВИНТИ.

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 текста датой представления считается день получения редакцией окончательного текста. В одном номере журнала может быть опубликована лишь одна статья автора.

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

Редакция бесплатно выдает авторам 12 отдельных оттисков статьи.

რედაქციის მისამართი:

380060, თბილისი-60, კუტუზოვის ქ., № 19, ოთახი 16.
ტელ. 37-93-82

Адрес редакции:

380060, Тбилиси-60, ул. Кутузова, 19, комната 16.
тел. 37-93-82

Корректор М. Брегвадзе

Сдано в набор 6.5.1976; подписано к печати 13.VII.1976; формат
бумаги $70 \times 108^{1/16}$; бумага № 1; печатных л. 8,4; уч.-изд. л. 7,09;
УЭ 11299; тираж 1300 экз.; заказ 1477;

цена 70 коп.

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

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

6. 47/136



Цена 70 коп.

Индекс 76203