

784-3

1978



საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИНСКОЙ ССР

PROCEEDINGS OF THE ACADEMY OF SCIENCES

OF THE GEORGIAN SSR

34

ქიმიკა

სერია

СЕРИЯ

ХИМИЧЕСКАЯ

CHEMICAL SERIES

1978 N1

თბილისი  
ТБИЛИСИ  
TBILISI

3720  
TOM  
VOL.

4



# ქიმიის სერია СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ტომი 4, № 1  
Том 4, № 1

25948

ჟურნალი დაარსდა 1975 წელს  
Журнал основан в 1975 году

გამომცემლობა „მეცნიერება“ თბილისი 1978  
ИЗДАТЕЛЬСТВО „МЕЦНИЕРЕБА“ ТБИЛИСИ

კ. შარტავას ს.ს. საქ. სსრ  
საბელმწიფო სტუდენტთა  
ბიბლიოთეკა

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 22.12.1977; подписано к печати 17.3.1978; формат  
бумаги 70×108<sup>1/16</sup>; бумага № 1; печатных л. 8.4; уч.-изд. л. 6.43;  
УЭ 09723; тираж 1250 экз.; заказ 4773

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

Известия АН ГССР  
© Серия химическая. 1978

### სარედაქციო კოლეგია

რ. აგლაძე, ა. ავალიანი, თ. ანდრონიკაშვილი (რედაქტორის მოადგილე), ქ. ართუშიძე, ფ. ბროუჩეკი (სწავლული მდივანი), ი. გვერდწითელი, ფ. თავაძე, ნ. ლანდია, ლ. მელიქაძე, ნ. ფირცხალავა, ე. ქემერტელიძე, კ. კუთელაძე, გ. ციციშვილი (რედაქტორი), პ. ცისკარიშვილი, კ. ჭაფარიძე (რედაქტორის მოადგილე).

პასუხისმგებელი მდივანი ვ. შუბლაძე

### РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Р. И. Агладзе, А. Ш. Авалиани, Т. Г. Андрикошвили (зам. редактора), Х. И. Арешидзе, Ф. И. Броучек (ученый секретарь), И. М. Гвердцители, К. Г. Джапаридзе (зам. редактора), Э. П. Кемертелидзе, К. С. Кутателадзе, Н. А. Ландия, Л. Д. Меликадзе, Н. И. Пирихалава, Ф. Н. Тавадзе, Г. В. Цицишвили (редактор), П. Д. Цискаришвили.

Ответственный секретарь В. В. Шубладзе.

### EDITORIAL BOARD

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

Executive Secretary V. V. Shubladze

ჟურნალი გამოდის 3 თვეში ერთხელ  
Журнал выходит раз в 3 месяца

## შ ი ნ ა ა რ ს ი

### არარგბანული და ანალური ძიშია

მატრინა ნ., ჯინქარაძე გ., გოგიჩაიშვილი ბ. ამფოლიტებზე მიკრო- ელემენტების სორბციის ზოგიერთი პირობა მინერალურ წყლებში მათი გან- საზღვრის დროს	11
ლანდია მ., ჯაბიშვილი ნ. იტრიუმის მჟავა ორთოფოსფატების ზოგიერთი თვისებები	16
შიქაძე ლ., კლისენკო მ., კოფანოვი ვ. პერბიციდ კარაგარდის შემად- გენელი კომპონენტების განსაზღვრა გაზური ქრომატოგრაფიის მეთოდით თერმოიონური დეტექტორის გამოყენებით	21
ოზიაშვილი ე., ესაკიაჯ., ახალქალაქელოვა ი., აგლაძე მ. Eu (III) და Cr (III) კომპლექსონომეტრული განსაზღვრა Ti (IV) და Ta (V) თანაობისას	27

### ორგანული ძიშია

სამსონია შ., ქამიერაშვილი მ., ანდრონიკაშვილი გ., გვერდ- წითელი ი. გოგირდის, ქლორისა და ფოსფორის შემცველი ზოგიერთი პო- ლიეთეროკარბონატების სინთეზი	33
ტაბაშიძე ნ., მელიქაძე ლ., ბარაბაძე შ., წამალაშვილი ლ., მანაბელი მ. ფენანტრენის ზოგიერთი 9-იზო- და 9,10-დიზოალილწარ- მოებულების სინთეზი	40
კახნიაშვილი ა., ჯიბლაძე ლ. 1-ალიციკლოპქსანოლ-1-ის ურთიერთქმე- დება ფენოლებთან ფოსფორმჟავას თანდასწრებით	46

### ფიზიკური ძიშია

ციციშვილი გ., ოსიპოვა ნ., ანდრონიკაშვილი თ., საბელაშვი- ლი შ. ტუტემიწა მეთალების კათიონებით გამდიდრებული სინთეზური ერიო- ნიტის ქრომატოგრაფიული თვისებები	52
ჩიხლაძე გ., შიშნიაშვილი მ. ახალი სტაბილიზატორი ასკანგელის საბურღი სუსენზეების მარილმდგრადობისათვის	58

### ბიქნოლოგია

ჯაფარიძე პლ., დრაკინი ლ., დანელია ლ. ქიათურის ქანგული და შერეუ- ლი მადნებისა და შლამების გამდიდრება	64
გვენცაძე ე., ბუსელი ვ. საქართველოს ნავთობების კვლევისათვის	74
კეკუა მ., ბახჩივაძე ს., თავაძე ფ. ალუმინით ლეგირებული სილიციუმ-გერმა- ნიუმის შენადნობის თვისებების შესახებ	79
უგულავა ნ., ნიჭარაძე ა., გრიბოვსკაია ი. მიკროელემენტებისა და ზოგიერთი ბიოლოგიური აქტიური ნივთიერებათა შემცველობა მოცვეში და მის ნატურალურ წყენში	83

### გოკლე წერილები

ციციშვილი გ., ანდრონიკაშვილი თ., ლაფერაშვილი ლ., ბა- ნახი ო. Y ტიპის კათიონანაცვლებული ცეოლითების ფარდობითი პოლარო- ბის განსაზღვრა რორშნაიდერის მეთოდით	87
ჯაშიაშვილი თ., სმოლნიკოვი ი., ცინცაძე გ., აბაშიძე ე. მან- განუქლორიდის (II) კოორდინაციული ნაერთები 4,4'-დიამინოდიფენილმეთანთან და 3,3', 4,4'-ტეტრაამინოდიფენილოქსილთან	91



## СОДЕРЖАНИЕ

### НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Маторина Н. Н., Джинчарадзе Г. Г., Гогичайшвили Б. А. О некоторых условиях сорбции микроэлементов на амфолитах при их определении в минеральных водах . . . . .	7
Ландия М. В., Джабишвили Н. А. Некоторые свойства кислых ортофосфатов иттрия . . . . .	13
Микадзе Л. Д., Клисенко М. А., Кофанов В. И. Раздельное определение компонентов гербицида карагарда методом газовой хроматографии с использованием термоионного детектора . . . . .	18
Озиашвили Е. Д., Эсакия К. Е., Ахалкалакелова И. А., Агладзе М. Р. О комплексометрическом определении Eu (III) и Cr (III) в присутствии Ti (IV) и Ta (V) . . . . .	24

### ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Самсония Ш. А., Жамieraшвили М. Г., Андроникашвили Г. Г., Гвердцители И. М. Синтез некоторых серу-, хлор-, и фосфорсодержащих полиэфирокarbonатов . . . . .	29
Табашидзе Н. И., Меликадзе Л. Д., Барабадзе Ш. Ш., Цамалашвили Л. Д., Мачабели М. М. Синтез некоторых 9-изо- и 9-10-дизоалкилпроизводных фенантрена . . . . .	35
Кахиашвили А. И., Джибладзе Л. И. Взаимодействие 1-аллилциклогексанола-1 с фенолами в присутствии фосфорной кислоты . . . . .	42

### ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Цицишвили Г. В., Осипова Н. А., Андроникашвили Т. Г., Сабелашвили Ш. Д. Хроматографические свойства синтетического эрионита, обогащенного катионами щелочно-земельных металлов . . . . .	48
Чихладзе Г. М., Шишиашвили М. Е., Новый стабилизатор для солеустойчивых буровых суспензий аскангеля . . . . .	55

### ТЕХНОЛОГИЯ

Джапаридзе П. Н., Дракин Л. А., Даниелия Л. А. Обогащение окисных и смешанных марганцевых руд и шламов чхатурского месторождения . . . . .	60
Гвенцадзе Э. П., Бусел П. П. К исследованию нефтей месторождений Грузии . . . . .	66
Кекуа М. Г., Бахчиева С. Р., Тавадзе Ф. Н. О свойствах легированного алюминием сплава кремний-германий . . . . .	76
Угулава И. А., Нижарадзе А. Н., Грибовская И. Ф. Содержание микроэлементов и некоторых биологически активных веществ в ягодах черники и в натуральном соке . . . . .	81

### КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г., Лаперашвили Л. Я., Баагах О. С. Определение относительной полярности катионообменных форм цеолитов типа Y методом Роршайндера . . . . .	85
Джашиашвили Т. К., Смольников Ю. П., Цицадзе Г. В., Абашидзе Э. И. Координационные соединения хлористого марганца (II) с 4,4'-диаминодифенилметаном и 3,3', 4,4'-тетраминодифениллоксидом . . . . .	89

### ХРОНИКА НЕКРОЛОГ



# CONTENTS

## INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

Matorina N. N., Jincharadze G. G., Gogichaishvili B. A. On some conditions of sorption of trace elements on amphoterytes at their determination in mineral waters . . . . .	12
Landia M. V., Jabishvili N. A. Some properties of yttrium acid orthophosphates . . . . .	17
Mikadze L. D., Klisenko M. A., Kofanov V. I. Separate determination of caragard herbicide components using the method of gas chromatography and thermoion detector . . . . .	22
Oziashvili E. D., Esakia K. E., Akhalkalakeleva I. A., Agladze M. R. On complexometric determination of Eu(III) and Cr(III) in the presence of Ti(IV) and Ta(V) . . . . .	27

## ORGANIC CHEMISTRY

Samsonia Sh. A., Zhamierashvili M. G., Andronikashvili G. G., Gverdtseteli I. M. Synthesis of some sulphur-, chlorine- and phosphorus containing polyestercarbonates . . . . .	34
Tabashidze N. I., Melikadze L. D., Barabadze Sh. Sh., Tsamalashvili L. D., Machabeli M. M. Synthesis of some 9-iso- and 9,10-diisoalkyl derivatives of phenanthrene . . . . .	40
Kakhniashvili A. I., Jibladze L. I. Interaction between 1-allylcyclohexanol and phenols in the presence of phosphoric acid . . . . .	47

## PHYSICAL CHEMISTRY

Tsitsishvili G. V., Osipova N. A., Andronikashvili T. G., Sabelashvili Sh. D. Chromatographic properties of synthetic erionite enriched with cations alkali earth metals . . . . .	53
Chikhladze G. M., Shishniashvili M. E. New stabilizer for salt resistance boring suspensions of ascangel . . . . .	58

## TECHNOLOGY

Japaridze P. N., Drakin L. A., Danelia L. A. Concentration of oxide and mixed manganese ores and slags of Chiaturi deposit . . . . .	65
Gventsadze E. P., Busel P. P. Studies of oils of Georgian fields . . . . .	74
Kekua M. G., Bakhchieva S. R., Tavadze F. N. On some properties of the alloy silicon-germanium doped with aluminium . . . . .	80
Ugulava I. A., Nizharadze A. N., Gribovskaya I. F. Abundances of trace elements and of some biologically active substances in bilberries and in natural juice prepared from them . . . . .	84

## SHORT COMMUNICATIONS

Tsitsishvili G. V., Andronikashvili T. G., Laperashvili L. Ya., Banakh O. S. Determination of relative polarity of cation exchange forms of type Y zeolites by Rorschneider's method . . . . .	87
Jashiashvili T. K., Smol'nikov Yu. P., Tsintsadze G. V., Abashidze E. I. Coordination compounds of manganese chloride (II) with 4,4'-diaminodiphenylmethane and 3,3', 4,4'-tetraaminodiphenyl oxide . . . . .	91

## CHRONICLE NECROLOGUE



## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.544:543.3

Н. Н. МАТОРИНА, Г. Г. ДЖИНЧАРАДЗЕ, Б. А. ГОГИЧАШВИЛИ

### О НЕКОТОРЫХ УСЛОВИЯХ СОРБЦИИ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ НА АМФОЛИТАХ ПРИ ИХ ОПРЕДЕЛЕНИИ В МИНЕРАЛЬНЫХ ВОДАХ

Вслед за экспериментальным определением коэффициентов распределения микроэлементов на ионитах различных типов, что позволило выбрать наиболее селективный и в то же время обеспечивающий наибольшую степень концентрирования адсорбент—амфолит АНКБ-2 [1], встал вопрос о других условиях концентрирования никеля, кобаль-

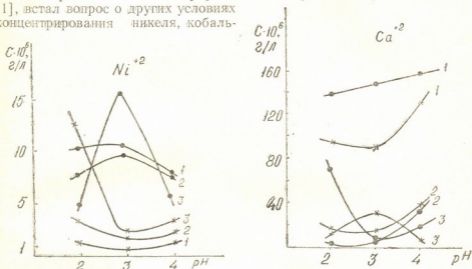


Рис. 1, 2. Зависимость содержания элемента в пробе от pH пропускаемого через сорбент раствора

Примечание: ● — амфолит АНКБ-2; × — амфолит АНКБ-10. 1 — вода Цхалтубо; 2 — вода Самтрედия; 3 — вода Сухуми, скважина 2.

та, марганца, хрома, цинка и меди из минеральных вод. Исследовалось влияние кислотности проб с целью выбора значения pH, при котором достигается максимальное поглощение микроэлементов из пропускаемой через колонку минеральной воды при минимальном поглощении макрокомпонентов (катионы натрия, кальция, магния). Кроме этого, были экспериментально найдены оптимальные объемы пропускаемой через адсорбент воды для минеральных вод с различной минерализацией.

Кроме винилпиридинового амфолита АНКБ-2 в опытах использовался иминодиацетатный амфолит АНКБ-10.

В качестве объектов исследования были выбраны три пробы минеральных вод—Цхалтубо (минерализация М 0,8 г/л), Самтрედия



(М 2,8 г/л) и Сухуми, скважина 2 (М 13,9 г/л), имеющие различную минерализацию, принятую соответственно за низкую, среднюю и высокую. В хроматографические колонки помещали сорбента в HCl-форме. рН каждой пробы воды довели с помощью соляной кислоты до величин 2, 3 и 4. Затем вода в количестве 15 л/г адсорбента пропускалась через колонки с адсорбентами со скоростью 0,7—1,0 мл/мин.

Таблица 1  
Определяемая в минеральной воде концентрация элементов в зависимости от рН пропускаемого через адсорбент раствора

Элемент, значение рН	Содержание элементов · 10 <sup>6</sup> г/л					
	Цхалтубо		Самтрედия		Сухуми, скважина 2	
	АНКБ—2	АНКБ—10	АНКБ—2	АНКБ—10	АНКБ—2	АНКБ—10
Cu <sup>2+</sup>						
2	3,36	1,72	1,42	1,49	2,41	3,06
3	4,01	2,32	1,92	1,17	1,25	1,47
4	2,57	1,51	1,17	2,09	1,17	8,36
Zn <sup>2+</sup>						
2	16,30	0,90	21,00	3,15	23,40	4,80
3	12,30	1,60	25,60	1,42	15,90	2,50
4	10,70	0,90	18,20	1,92	17,00	3,80
Cr <sup>3+</sup>						
2	1,0	0,5	2,5	1,2	1,1	2,8
3	0,7	0,6	0,8	0,6	0,5	1,1
4	0,7	0,2	0,2	2,0	0,3	0,5
Mn <sup>2+</sup>						
2	4,30	0	1,00	0	0,50	0
3	4,80	0	1,80	0	0,70	0
4	2,10	0	1,50	0	1,00	0
Na <sup>+</sup>						
2	33,5	7,9	24,2	15,2	85,1	39,1
3	15,1	10,1	22,5	13,3	6,8	15,2
4	20,2	11,7	15,0	29,9	21,1	22,0
Mg <sup>2+</sup>						
2	3,60	18,00	5,49	3,10	2,40	7,80
3	5,60	22,10	12,50	2,20	1,50	7,60
4	6,10	23,20	9,45	10,10	1,25	1,82

Во втором случае минеральная вода с рН, доведенным до 2—3, пропускалась через колонку с АНКБ-2 в количестве 1—25 л/г адсорбента.

Десорбция производилась 15—20 мл 2N хлорной кислоты. Элюат выпаривался, осадок растворялся в дистиллированной воде, раствор переносился в мерную колбу на 25 мл и доводился этой водой до метки.

Определение микроэлементов и макроэлементов проводилось на атомно-абсорбционном пламенном спектрофотометре «Сатурн».

На рис. 1 и 2 и в таблице 1 представлены полученные данные, показывающие при каком значении рН получены наибольшие концентрации микроэлементов и наименьшее количество макроэлементов и какой из адсорбентов предпочтительнее в этом отношении.

Рассмотрение результатов, показывающих, таким образом, зависимость сорбируемости элементов от величины рН, позволяет сделать



вывод, что минерализация воды не играет решающего значения при выборе оптимального значения рН, так как во всех трех водах для одних и тех же элементов имеем, в общем, сходную картину. Наиболее часто самые высокие концентрации микроэлементов и низкие концентрации катионов натрия, кальция и магния встречаются при рН, лежащем в области 2—3. Имеются отдельные отклонения от этой закономерности ( $Mn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ), но, по-видимому, в целях унификации методики с этим придется смириться. В такой же мере следует, по-видимому, сделать выбор в пользу АНКБ-2, хотя некоторые микроэлементы в ряде случаев эффективнее сорбируются на АНКБ-10 ( $Cu^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ). Выбор АНКБ-2 оправдан, кроме того, и тем, что на АНКБ-10 марганец практически не сорбируется.

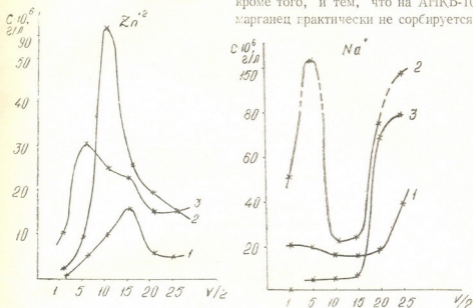


Рис. 3, 4. Зависимость содержания элемента в пробе от объема пропускаемой через сорбент минеральной воды  
1 — вода Цхалтубо; 2 — вода Самгредия; 3 — вода Сухуми, скважина 2;  $V/r$  — объем воды (в литрах), пропускаемой через 1 г сорбента до его насыщения

Тот факт, что в большинстве случаев при значениях рН 2—3 создаются наилучшие условия для сорбции микроэлементов из вод с достаточно разным составом и минерализацией, говорит, по-видимому, об особом состоянии используемых амфолитов при данной величине концентрации водородных ионов.

Данные, представленные на рис. 3 и 4 и в таблице 2, дали возможность найти объемы воды, которые следует пропустить через адсорбент, чтобы наиболее полно сорбировать микроэлементы и, соответственно, избавиться от макроэлементов. Выяснилось, что в этом случае минерализация воды играет существенную роль. Величина ее предопределяет меньшую возможную степень концентрирования для воды Сухуми (скв. 2) с  $M=13,9$  г/л, когда целесообразно пропускать через 1 г адсорбента лишь 5 л воды, и наибольшее ее значение — для воды Цхалтубо ( $M=0,8$  г/л), когда можно извлечь микроэлементы из 15 л воды. Выяснилось, что объем зависит от концентрации макроэлементов в исследуемой воде и при пропускании большего, чем оптимальный, объ-

Таблица 2

Определяемая в минеральной воде концентрация элементов в зависимости от объема пропускаемой через адсорбент воды

Элементы	Содержание элементов · 10 <sup>6</sup> г/л																	
	Цхалтубо						Самтредиа						Сухуми, скважина 2					
	объем, л/г адсорбента						объем, л/г адсорбента						объем, л/г адсорбента					
	1	5	10	15	20	25	1	5	10	15	20	25	1	5	10	15	20	25
Ca <sup>2+</sup>	0	1,50	3,50	4,00	2,10	2,00	2,00	4,00	4,50	1,92	1,50	1,00	1,00	3,40	3,50	2,41	2,20	1,20
Cl <sup>2+</sup>	0	0,20	0,30	1,00	0,70	0,50	1,00	6,30	8,33	2,50	2,00	0,70	0,80	1,30	1,50	1,10	0,80	0,80
Ni <sup>2+</sup>	1,00	2,50	6,20	10,10	2,64	1,50	2,30	6,00	8,50	7,32	6,10	4,00	7,50	16,00	16,20	14,70	10,00	5,70
Mn <sup>2+</sup>	0	2,20	3,10	4,80	3,00	2,50	1,80	2,50	2,76	1,80	0,80	0,70	1,50	2,30	2,10	0,70	0,70	0,50
Ca <sup>2+</sup>	0	0,20	5,22	140,00	9,24	9,60	7,50	2,69	3,25	3,50	30,00	54,50	2,10	2,10	6,00	6,10	51,00	69,50
Mg <sup>2+</sup>	0	6,90	7,90	3,60	137,60	140,10	4,00	3,00	2,87	5,49	25,50	55,10	2,10	2,10	2,20	10,40	10,40	15,60

ема, по-видимому, происходит вытеснение поглощенных микроэлементов макроэлементами.



С учетом окончательного объема элюата — 25 мл и количества адсорбента — 0,2 г, степень концентрирования для названных вод составляет соответственно, 40 и 120. Какого-либо закономерного влияния гидрохимического типа воды и, следовательно, относительного содержания катионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  (также, как и абсолютного количества каждого из них) заметить не удается, хотя полностью игнорировать этот вопрос нельзя.

Таким образом, на основании полученных экспериментальных результатов можно констатировать, что амфолит АНКБ-2 при pH анализируемого раствора, равном 2—3, и количестве пропускаемой воды, равном 5—15 л на 1 г адсорбента (1—3 л на 0,2 г адсорбента), позволяет с наибольшей полнотой сорбировать микроэлементы  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  ( $\text{Co}^{2+}$  не был обнаружен ни в одной воде) из минеральных вод и концентрировать их при этом в 40—120 раз.

Институт физической химии  
АН СССР  
НИИ курортологии и физиотерапии  
МЗ ГССР

Поступило 29.IX.1975

ბ. მატონინა, ბ. ჯინჟარაძე, ბ. გოზიანიშვილი

ამფოლიტებზე მიკროელემენტების სორბციის ზოგადი პირობა  
მინერალურ წყლებში მათი განსაზღვრის დროს

### რეზიუმე

მინერალურ წყლებში  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  განსაზღვრის მიზნით შესწავლილი იყო ამფოლიტებზე АНКБ-2 და АНКБ-10 მათი სორბციის ზოგიერთი პირობა. შერჩეულია იონიტებზე ვასატარებელი წყლის pH-ის მნიშვნელობა, რომელიც უზრუნველყოფს მიკროელემენტების მაქსიმალურ სორბციას დაჭამვე დროს მიკროელემენტების ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) მინიმალურ შთანთქმას. ამ მიზნით იონიტებში ტარდებოდა ბუნებრივი მინერალური წყლების ნიმუშები, რომელთა pH დაყვანილი იყო მარილმჟავათი 2,3 და 4-მდე. ამფოლიტის რაოდენობა უდრიდა 0,2 გ, ვატარებელი წყლის რაოდენობა იყო 3 ლ (15 ლ/გ იონიტზე). დესორბცია წარმოებდა 2N ქლორმჟავას საშუალებით. ელუატის საბოლოო რაოდენობა იყო 25 მლ. ელუატებში მიკრო- და მიკროელემენტების განსაზღვრის საფუძველზე დადგენილია pH-ის ოპტიმალური მნიშვნელობა.

სხვადასხვა მინერალიზაციის მქონე წყლებისათვის შესწავლილია დამოკიდებულება აღსორბენტში ვასატარებელი წყლის მოცულობასა და სორბციის სისრულეს შორის.

იმავე პირობებში იონიტებში ტარდებოდა მინერალური წყლების ნიმუშები, რომელთა pH დაყვანილი იყო 2—3-მდე, ხოლო მოცულობა უდრიდა 0,2—5,0 ლ-ს (1—25 ლ/გ იონიტზე). ელუატებში ელემენტების შემდგომი განსაზღვრის საფუძველზე შერჩეული იყო ოპტიმალური მოცულობები სხვადასხვა მინერალიზაციის მქონე მინერალური წყლებისათვის.

ცდის შედეგების საფუძველზე შეიძლება გავეთვინოთ დასკვნა, რომ ამფო-  
ლიტი АНКБ-2, წყლის pH-2—3 მნიშვნელობისა და გასატარებელ 5—15 ლ/გ ადსორბენტზე რაოდენობის დროს, უზრუნველყოფს მიკროელე-  
მენტების სრულ სორბციას და მათ კონცენტრირებას 40—120-ჯერ.

N. N. MATORINA, G. G. JINCHARADZE, B. A. GOGICHAISHVILI

## ON SOME CONDITIONS OF SORPTION OF TRACE ELEMENTS ON AMPHOLYTES AT THEIR DETERMINATION IN MINERAL WATERS

### Summary

Some conditions for sorption of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  on ampholytes АНКБ—2 and АНКБ—10 were studied to determine these trace elements in mineral waters. The values of pH of water passed through ionites, providing the maximum sorption of trace elements and minimum absorption of macro elements, ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) were found experimentally. Samples of natural mineral waters, with pH equal 2,3 and 4 (the values reached with the use of hydrochloric acid), were passed through ionites. The amount of passed water was 3 l (15 l/g of ionite). Desorption was made with 2N perchloric acid. The final volume of the eluate was 25ml. The conclusion on the optimum value of pH was made on the basis of determination of trace and macro elements in eluates.

The dependence of the extent of sorption of trace elements on the volume of water passed through absorbent was studied for waters with different mineralization.

Under the same experimental conditions samples of mineral waters with pH 2—3 and volume 0.2—5.0 l (1—25 l/g of ionite) were passed through an ampholyte. The optimum volumes for mineral waters with different mineralization were chosen on the basis of the following determination elements in eluates.

The experimental results permitted to state that ampholyte АНКБ—2 at water pH 2—3 and water volume 5—15 l/g of adsorbent, provides the maximum sorption of trace elements and 40—120 times increases their concentration.

### ლიტერატურა -- ЛИТЕРАТУРА -- REFERENCES

1. Маторина Н. Н., Джинчарадзе Г. Г., Гогичайшвили Б. А. Сообщения АН СССР, 78, 2 (1975).

УДК 546.669.185

М. В. ЛАНДИЯ, Н. А. ДЖАБИШВИЛИ

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА КИСЛЫХ ОРТОФOSFATОВ ИТРИЯ

При исследовании взаимодействия в системе  $Y_2O_3-H_3PO_4-H_2O$  [1] установлена кристаллизация следующих кислых ортофосфатов:  $YPO_4 \cdot H_3PO_4 \cdot 2H_2O$  и  $YPO_4 \cdot 2H_3PO_4 \cdot 2,5H_2O$ . Представляло определенный интерес изучить некоторые физико-химические свойства выделенных солей методами термографии, бумажной хроматографии и ИК-спектроскопии.

Соли получали насыщенном 65%-ной (для  $YPO_4 \cdot H_3PO_4 \cdot 2H_2O$ ) и 85%-ной (для  $YPO_4 \cdot 2H_3PO_4 \cdot 2,5H_2O$ ) фосфорной кислоты окисью иттрия. Синтез проводили при 25°C. При этой температуре равновесие достигается в течение 30 дней. Выпавшие осадки фильтровали и промывали спиртом, высушивали на воздухе и анализировали по методу, описанному в [2, 3]. Содержание  $Y^{3+}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $H_2O$  и  $H^+$  в  $YPO_4 \cdot H_3PO_4 \cdot 2H_2O$  составляло:  $Y^{3+}$ —27,90%,  $PO_4^{3-}$ —59,8%,  $H_2O$ —11,3%,  $H^+$ —0,9% (по расчету:  $Y^{3+}$ —27,9%,  $PO_4^{3-}$ —59,7%,  $H_2O$ —11,3%,  $H^+$ —0,9%); для  $YPO_4 \cdot 2H_3PO_4 \cdot 2,5H_2O$ :  $Y^{3+}$ —20,9%,  $PO_4^{3-}$ —67,0%,  $H_2O$ —10,5%,  $H^+$ —1,40% (по расчету:  $Y^{3+}$ —20,9%,  $PO_4^{3-}$ —67,1%,  $H_2O$ —10,6%,  $H^+$ —1,4%).

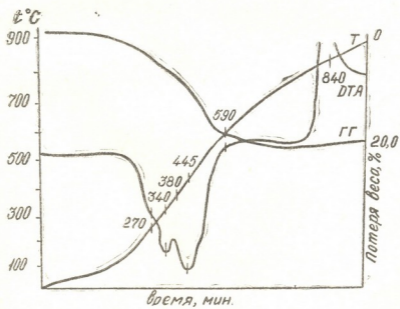
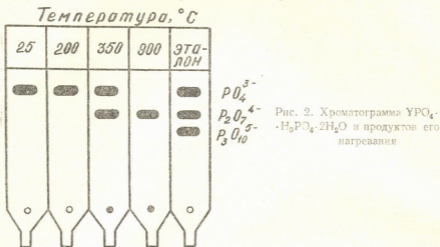


Рис. 1. Термогравиграмма  $YPO_4 \cdot H_3PO_4 \cdot 2H_2O$

Кривые нагревания записывали на дериватографе системы Паулик-Эрдей. Нагревание образца производилось в атмосфере воздуха.

в интервале температур 20—1000°C, при скорости нагрева 10 град/мин. ИК-спектры поглощения записывали на спектрофотометре UR-20 в области 400—4000 см<sup>-1</sup>. Образцы готовили в виде суспензии в вазелиновом масле. Непрокаленные образцы обрабатывали гидро-



окисью натрия, а прокаленные — фтористым аммонием в течение 3-х суток при 0°C (во избежание гидролиза конденсированных фосфатов), раствор фильтровали, фильтрат нейтрализовали и хроматографировали. Хроматографический анализ образцов проводили на бумаге IV—II (производство ЧССР).

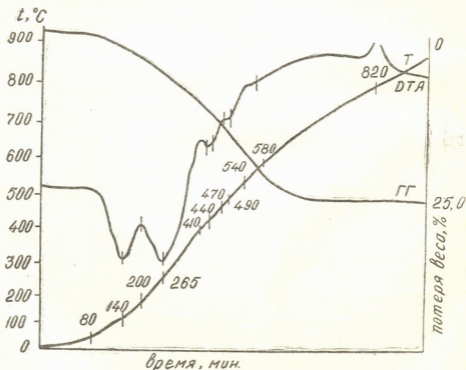


Рис. 3. Термогравитграмма  $YPO_4 \cdot 2H_3PO_4 \cdot 2.5H_2O$

На дериватограмме  $YPO_4 \cdot H_3PO_4 \cdot 2H_2O$  (рис. 1) наблюдаются эндоэффекты при  $340^\circ$  и  $445^\circ C$ . Данные эффекты соответствуют дегидратации соединения и полностью завершаются при температуре  $590^\circ C$ . Экзотермический эффект при  $820^\circ$  отвечает кристаллизации безводных продуктов.

Методом бумажной хроматографии в продуктах нагревания (рис. 2) обнаружены ортофосфат-ионы ( $200^\circ C$ ), орто-, пиро-, и полифосфат-ионы с длинной цепью ( $350^\circ C$ ) и пиро- и полифосфат- с длинной цепью ( $900^\circ C$ ).

Дегидратация  $YPO_4 \cdot 2H_3PO_4 \cdot 2,5H_2O$  (рис. 3) протекает в очень широком интервале температур ( $80-680^\circ C$ ), чему на термограмме отвечает ряд последовательных эндотермических эффектов ( $80-140^\circ$ ,  $200-265^\circ$  и т. д.). Нагреванием до  $270^\circ$  можно получить безводный рентгеноаморфный  $Y(H_2PO_4)_3$ .

Хроматографическим анализом установлено (рис. 4), что в этом продукте (весьма гигроскопичном на воздухе) присутствуют только ортофосфат-ионы. При дальнейшем нагревании происходит удаление химически связанной воды, сопровождающееся полимеризацией ортофосфат-ионов, и в продуктах, нагретых до  $600^\circ C$ , методом бумажной хроматографии обнаруживается присутствие орто-, пиро-, три- и более высококонденсированных фосфатов.

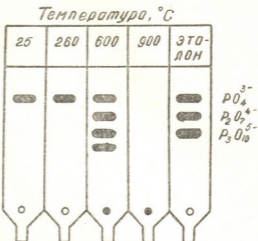


Рис. 4. Хроматограмма  $YPO_4 \cdot 2H_3PO_4 \cdot 2,5H_2O$  и продуктов его нагревания

Экзотермический эффект при  $820^\circ$  отвечает кристаллизации продукта нагревания. В указанном продукте методом бумажной хроматографии установлено присутствие полифосфат-иона с длинной цепью.

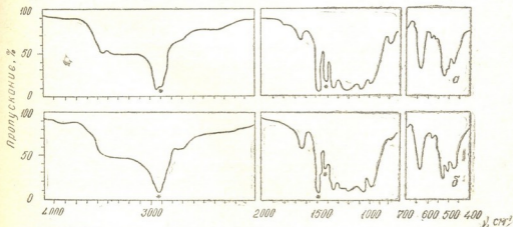


Рис. 5. ИК-спектры поглощения: а— $YPO_4 \cdot H_3PO_4 \cdot 2H_2O$ . б— $YPO_4 \cdot 2H_3PO_4 \cdot 2,5H_2O$

С целью получения данных о строении кислых фосфатов нами были изучены их ИК-спектры поглощения, которые записывали в области  $400-4000\ cm^{-1}$  (рис. 5).





Согласно формулам  $YPO_4 \cdot H_3PO_4 \cdot 2H_2O$  и  $YPO_4 \cdot 2H_3PO_4 \cdot 2,5H_2O$ , кислые соединения должны содержать протоны, которые могут связываться либо с ортофосфат-группами, образуя углы  $POH$ , либо с молекулами воды, образуя ионы гидроксония —  $H_3O^+$ , или же одновременно с обеими формами [4].

В спектрах кислых ортофосфатов иттрия (рис. 5) фиксируются все полосы поглощения, появление которых следовало ожидать при нарушении симметрии исходных фосфатных тетраэдров.

Полосы поглощения в области  $1200-1400 \text{ см}^{-1}$  относятся к деформационным колебаниям  $POH$ -групп.

Спектр поглощения  $\nu(H_2O)$  в области —  $2200-3600 \text{ см}^{-1}$  указывает на участие молекул воды в образовании водородных связей.

Протоны в данных соединениях не образуют ионов гидроксония, так как полоса деформационных колебаний воды находится в спектре при  $1630 \text{ см}^{-1}$  (в случае образования гидроксония она была бы смещена в высокочастотную область). По-видимому, протоны в данных соединениях связаны в ионы  $HPO_4^{2-}$  и  $H_2PO_4^-$ , образующие с атомами иттрия сложный каркас. Очевидно,  $YPO_4 \cdot H_3PO_4 \cdot 2H_2O$  и  $YPO_4 \cdot 2H_3PO_4 \cdot 2,5H_2O$  являются кислыми солями, которые можно представить, как монозамещенный фосфат иттрия —  $Y(HPO_4)(H_2PO_4) \cdot 2H_2O$  и монозамещенный фосфат иттрия —  $Y(H_2PO_4)_3 \cdot 2,5H_2O$ .

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

Поступило 18.VI.1976

მ. ლანდია, ნ. ჯაბიშვილი

იტრიუმის მჟავა ორთოფოსფატის ზოგადი თვისებები

რეზიუმე

სისტემა  $Y_2O_3-H_3PO_4-H_2O$ -ს შესწავლის შედეგად დადგენილია იტრიუმის ორი მჟავა ორთოფოსფატის:  $YPO_4 \cdot H_3PO_4 \cdot 2H_2O$ -სა და  $YPO_4 \cdot 2H_3PO_4 \cdot 2,5H_2O$ -ს წარმოქმნა.

აღნიშნული ნაერთები წარმოიქმნება  $Y_2O_3$ -ის გახსნით 65% და 85%-იან ფოსფორმჟავაში. სინთეზი ტარდება  $200^{\circ}C$ -ზე. ამ ტემპერატურის პირობებში წონასწორობა სისტემაში მყარდება 30 დღის განმავლობაში.

შესწავლილია მიღებული ნაერთების ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები. ქიმიური ანალიზის საფუძველზე დადგენილია იტრიუმის მჟავა ორთოფოსფატების შედგენილობა.

თერმული ანალიზით დადგენილია, რომ აღნიშნული ნაერთების დეჰიდრატაცია მიმდინარეობს ფართო ტემპერატურულ ინტერვალში, რომელსაც თერმოგრამაზე შეესაბამება რამდენიმე ენდოთერმული ეფექტი. ეგზოთერმული ეფექტები კი გამოწვეულია უწყლო ნაერთების კრისტალიზაციით.

ქიმიურად ქრომატოგრაფიული ანალიზის მეთოდით დადგენილია, რომ იტრიუმის მჟავა ორთოფოსფატების თერმული დაშლა დაკავშირებულია რთულ გარდაქმნებთან, რომელსაც თან ახლავს პოლიმერიზაცია და გრძელჯავიანი ნაერთების წარმოქმნა.

ინფრაწითელი სპექტროსკოპიული ანალიზის საფუძველზე დადგენილია, რომ წარმოქმნილი ნაერთები წარმოადგენენ მონოდიხანაცვლებულ იტრიუმის მჟავა ფოსფატს —  $Y(HPO_4)(H_2PO_4) \cdot 2H_2O$ -ს და მონოდიხანაცვლებულ იტრიუმის მჟავა ფოსფატს —  $Y(H_2PO_4)_3 \cdot 2,5H_2O$ .



## SOME PROPERTIES OF YTTRIUM ACID ORTHO-PHOSPHATES

## Summary

While studying the system  $Y_2O_3 - H_3PO_4 - H_2O$ , crystallization of two acid ortho-phosphates ( $YPO_4 \cdot H_3PO_4 \cdot 2H_2O$  and  $YPO_4 \cdot 2H_3PO_4 \cdot 2.5H_2O$ ) was found.

The mentioned compounds were obtained by saturation of 65% (for  $YPO_4 \cdot H_3PO_4 \cdot 2H_2O$ ) and 85% (for  $YPO_4 \cdot 2H_3PO_4 \cdot 2.5H_2O$ ) phosphoric acid with yttrium oxide.

The obtained compounds were studied using the methods of thermography, paper chromatography and IR-spectroscopy.

The thermal analysis showed that dehydration of yttrium acid ortho-phosphates takes place in a wide temperature range.

Paper chromatography showed that thermal decomposition of acid ortho-phosphates is accompanied by complex conversions leading to polymerization and formation of compounds with a long chain.

It was established on the basis of IR-spectroscopy data that the formed compounds are yttrium acid ortho-phosphates: monodisubstituted  $Y(HPO_4)$  ( $H_2PO_4$ ) $\cdot 2H_2O$  and monosubstituted  $-Y(H_2PO_4)_3 \cdot 2.5H_2O$ .

## ლიტერატურა — LITERATURA — REFERENCES

1. Таианаев И. В., Давиташвили Е. Г., Джабিশвили Н. А., Ландия М. В. Ж. неорган. материалы, 9, 2174 (1973).
2. Таианаев И. В., Джабিশвили Н. А. Ж. неорган. материалы, 5, 1402 (1969).
3. Джабিশвили Н. А., Давиташвили Е. Г. Сб. Исследования в области химии комплексных и простых соединений некоторых переходных и редких металлов. «Медицинера», Тбилиси, 1970.
4. Шарман А. С., Тирлвелл Л. Е., Spectrochim. acta, 20, 939 (1964).



84657

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის  
საბუნებისმეტყველო მეცნიერებათა  
ბიბლიოთეკა

УДК 543.544:632.954

Л. Д. МИКАДЗЕ, М. А. КЛИСЕНКО, В. И. КОФАНОВ

### РАЗДЕЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ ГЕРБИЦИДА КАРАГАРДА МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕРМОИОННОГО ДЕТЕКТОРА

Широкое использование симм-триазинов в качестве гербицидов невозможно без систематического контроля за применением препаратов, их накоплением и разложением в почве, продуктах растительного происхождения, в частности, в винограде и виноградном соке. В настоящее время для определения симм-триазинов используются хроматографические методы [1, 2]. Перспективно применение газовой хроматографии с термоионным детектором, обладающим достаточно большой чувствительностью и высокой селективностью к азотсодержащим препаратам. Использование термоионного детектора рекомендовано для определения остатков атразина, симазина, пропазина и прометрина в воде, почве и зерне без очистки экстракта [3]. Представляет интерес изучить условия работы термоионного детектора газового хроматографа «Цвет—106» применительно к определению карагарда в почве, винограде и виноградном соке.

Карагард представляет собой смесь двух препаратов — 2-хлор-4-этиламино-6-tert-бутиламино-симм-триазина, называемого в дальнейшем хлоркарагардом и 2-метоксн-4-этиламино-6-tertбутил-амино-симм-триазина (в дальнейшем метоксикарагард). Каждый из препаратов входит в состав смеси в количестве 25%.

Извлечение препаратов из почвы, винограда и сока проводится следующим образом. Навеску 100 г воздушно-сухой, просеянной через сито (3 мм) почвы, увлажняют 10—15 мл дистиллированной воды, заливают хлороформом и через 10—15 часов отделяют органический экстракт через слой безводного сульфата натрия. В случае интенсивно окрашенного хлороформного экстракта его дополнительно очищают пропусканием через колонку с активированным углем и окисью алюминия. Хлороформ упаривают досуха в концентраторе с использованием ротационного вакуумного испарителя или на водяной бане до объема 1—2 мл с выдуванием остатка растворителя струей воздуха из компрессора.

Очистка экстракта и виноградного сока производится аналогично. Для экстракции берут 25 мл виноградного сока и используют в качестве экстрагента хлороформ.

Для выделения карагарда из винограда навеску 25 г измельченной зеленой массы заливают 50 мл n-гексана и через 10—15 часов отфильтровывают. Органический слой встряхивают в делительной воронке с равным объемом децинормальной соляной кислоты. Препараты переходят в водную фазу. Экстракцию раствором соляной кислоты из гексанового экстракта повторяют еще дважды. Объединенный водный экстракт подщелачивают несколькими каплями 50% раствора едкого



натра до pH 10—12 (по универсальному индикатору) и экстрагируют препарат хлороформом трижды по 20—30 мл. Объединенный органический экстракт сушат безводным сульфатом натрия и упаривают в концентрате досуха. К очищенной пробе в концентрате прибавляют 2 мл гексана, тщательно смывают содержимое со стенок и вводят аликвотную часть экстракта в хроматограф.

Таблица 1

Миграция карагарда по почвенному профилю

Тип почвы	слой почвы, см	Обнаруженное количество карагарда, мг/кг	
		Хлоркарагард	Метоксикарагард
Каштановая	0—10	88,5	118,9
	10—20	2,67	36,1
	20—30	0,16	0,12
	30—40	—	—
Перегнойно-карбонатная	0—10	96,5	96,5
	10—20	33,6	33,6
	20—30	0,5	0,3
	30—40	—	—

Разделение хлоркарагарда и метоксикарагарда удалось осуществить только с использованием 2-х метровой стеклянной колонки, содержащей полярный нитрилсиликоновый каучук Хе-60, нанесенный в количестве 5% на силанизированный хроматон N—AW с размером частиц 0,20—0,25 мм. На колонках с метилсиликоновым каучуком SE-30 время удерживания хлоркарагарда и метоксикарагарда совпадает. На рисунке 1 приведена хроматограмма разделения смеси азотсодержащих препаратов. Как видно из рисунка, метоксикарагард хорошо отделяется от большинства применяемых и перспективных триазиновых гербицидов.

Известно, что чувствительность термоионного детектора зависит от фонового тока, вводимой дозы и ряда других факторов [4]. Однако в связи с недостаточной разработкой приемов выведения термоионного детектора на режим работы с максимальной чувствительностью мы обращали особое внимание на режим эксплуатации детектора. Для воспроизводимой работы детектора применен следующий прием зажигания пламени и выдерживания рабочего режима. Устанавливают необходимые расходы на блоках газового хроматографа «Цвет-106»: азот—20 мл/мин, водород — 15 мл/мин, воздух — 24 л/час. Точные расходы водорода и воздуха устанавливают дросселями тонкой регулировки блока БПГ-38 при установке регулятором давления РД значения давления, равного 1 ати. Включают термостат колонок, блок питания детекторов, измеритель малых токов ИМТ и регистратор. Клавишу «Компенсация» блока ИМТ отключают и устанавливают шкалу  $100 \times 10^{-12}$  (100 пикоампер). Увеличивают давление водорода регулятором давления блока БПГ-48 до 1,5 ати и, выждав 1—2 минуты, нажимают на 5 секунд кнопку зажигания: появление пламени выражается в отбросе стрелки регистратора вправо. Выждав 1—2 минуты для форсированного выхода таблетки на режим, необходимо уменьшить расход водорода рукояткой регулятора давления. Стрелка регистратора при этом смещается влево. Устанавливают необходимое для работы значение

фонового тока. Оно обычно составляет 60—80 пикоампер. Сигнал детектора является линейной функцией значения фонового тока  $J_{\text{ф}}$ . Однако при слишком сильном увеличении  $J_{\text{ф}}$  (свыше 200 па) приводит к значительному

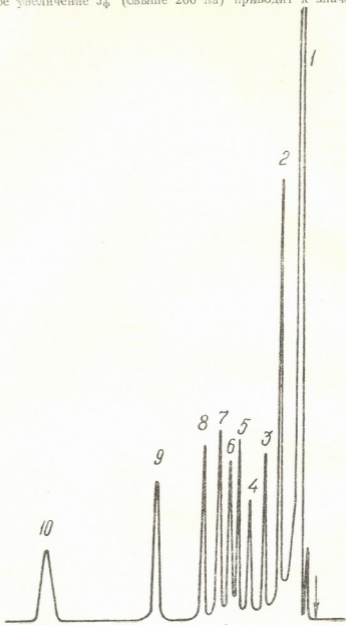


Рис. 1. Разделение азотосодержащих препаратов на 2-х метровой колонке с нитрилсиликоновым каучуком ХЕ-60. 1 — метанол, 2 — азобензол, 3 — дифениламин, 4 — метокси-карагд, 5 — пропазин, 6 — хлоркарагд, 7 — симазин, 8 — семерон, 9 — газаран, 10 — игран

му увеличению уровня шума и вызывает необходимость перехода на менее чувствительные шкалы. Линейный диапазон—пропорциональное введенному количеству препарата возрастание сигнала детектора — для



хлоркарагарда и метоксикарагарда — находится в пределах от 0,5 мг до 5—10 мкг, т. е. простирается на 3—4 порядка.

Установив выбранное значение фонового тока, включают клавишу «компенсация» и устанавливают стрелку регистратора на необходимое начальное положение. При изменении положения нуля при дальнейшей работе корректировку с возвращением на нуль производят не рукояткой «компенсация», а регулятором давления водорода, добываясь возвращения к прежнему значению фонового тока. В силу таких особенностей работы детектора, периодически производят проверку чувствительности. Для этого после серии из 4—5 анализов вводят в хроматограф 2—3 раза различные объемы  $v$  (мкл) стандартного раствора с концентрацией  $C$  мкг/мл. Измеряют высоты пиков  $H$  (мм) и рассчитывают калибровочный коэффициент  $K$  (мм/нг).

$$K = \frac{1}{n} \left( \frac{H_1}{v_1 c} + \frac{H_2}{v_2 c} + \frac{H_3}{v_3 c} + \dots + \frac{H_n}{v_n c} \right).$$

Расчет результатов анализа производят по формуле:

$$X = \frac{H \cdot V}{K \cdot v \cdot m}.$$

Здесь  $X$  — содержание пестицида в пробе, мг/кг или мг/л;  $V$  — объем гексанового экстракта, мл;  $v$  — объем аликвотной части, введенный в хроматограф, мкл;  $m$  — масса или объем анализируемой пробы, г или мл.

Калибровочный коэффициент и пробы измерялись при одной и той же шкале усилителя малых токов, равной в наших условиях  $5 \cdot 10^{-12}$ . Если же полученные пики «зашкаливаются», то можно уменьшить шкалу до  $100 \cdot 10^{-12}$  и  $200 \cdot 10^{-12}$  А. В этом случае в расчетную формулу для  $X$  (мг/кг) необходимо ввести масштабный коэффициент 2 или 4.

Чувствительность метода составляет 0,01 мг/кг для почвы и 0,5 мг/кг для зеленой массы винограда и виноградного сока. Процент определения  $90 \pm 5\%$  при доверительной вероятности  $\alpha = 0,95$ .

Разработанным методом было изучено поглощение хлоркарагарда и метоксикарагарда образца почвы по высоте.

Опыт был проведен в колонках, заполненных воздушно-сухой почвой [5]. Для изучения влияния фильтрационных вод на перемещение карагарда по почвенному профилю было имитировано дождевание. После окисления опыта был произведен анализ образцов почвы по высоте колонки. Полученные результаты приведены в таблице. Результаты свидетельствуют о том, что компоненты карагарда не проникают глубже 20 см в лабораторных условиях.

Грузинский институт защиты растений,  
ВНИИГИНТОКС

Институт коллоидной химии и  
химии воды АН УССР

Поступило 26.X.1976

ლ. შივაში, ა. კლინაძე, ვ. კოფინაძე

აპრობირებ კარაგარდის უმადგანელი კოვონენებავის განსაზღვრა გავური კრომატოგრაფიის მეთოდით თარგოროფური დამატკრის გამოქანებით

რეზიუმე

გავური ქრომატოგრაფიის მეთოდით შესწავლილია სიმ-ტრაიზინების გავურის წარმომადგენელი ჰერბიციდ-კარაგარდის განსაზღვრის პირობები ნია-



დაგში, ვაზის ფოთოლსა, ყურძენსა და ყურძნის წვეწმინდაში. პერბიციდი კარაგარდის შემადგენელი კომპონენტისაა. 2-ქლორ-4-ეთილამინ-6-ტერტბუ-თილამინ სიმ-ტრიაზინისა და 2-მეთოქსი-4-ეთილამინ-6-ტერტბუთილამინ სიმ-ტრიაზინისაგან.

წარმოდგენილია კარაგარდის შემადგენელი კომპონენტების გაზური ქრომატოგრაფიის მეთოდით განსაზღვრის პირობები თერმოიონური დეტექტორის გამოყენებით. კარაგარდის ნიადაგიდან, ყურძნიდან, ყურძნის წვეწმინდასა და ფოთლიდან იდენტიფიკაციის შემდეგ პექსანიანი ხსნარი შეჰყავთ ქრომატოგრაფ „ცვეტ—106“-ში, რომლის 2-მეტრიანი მინის მილი შეიცავს ნიტრილსილიკონის კაუჩუკ Xe—60, დატანებულს 5%-ის რაოდენობით სილანიზირებულ ქრომატონ N-AW-ზე, რომლის მარცვლების სიდიდე 0,20—0,25 მმ-ია. ამ პირობებში მიღწეულია კარაგარდის დაყოფა შემადგენელ კომპონენტებად — ქლორკარაგარდად და მეთოქსიკარაგარდად. მეთილსილიკონის კაუჩუკ SE-30-იან სვეტზე გამოსვლის დრო ქლორკარაგარდისათვის და მეთოქსიკარაგარდისათვის ერთნაირია. განსაკუთრებული მნიშვნელობა ენიჭება მუშაობის რეჟიმს, ტექნიკას და დეტექტორის ექსპლოატაციას.

L. D. MIKADZE, M. A. KLISENKO, V. I. KOFANOV

## SEPARATE DETERMINATION OF CARAGARD HERBICIDE COMPONENTS USING THE METHOD OF GAS CHROMATOGRAPHY AND THERMOION DETECTOR

### Summary

New caragard herbicide a representative of simm-triazines, perspective for vineyards and citrus plantations, consists of two components: 2-chlor-4-ethylamino-6-tertbutylamino simm-triazine and 2-methoxy-4-ethylamino-6-tertbutylamino simm-triazine.

The conditions for determination of the caragard components were studied using the method of gas chromatography and thermoion detector. After identification and purification hexane solution of the sample is put into a chromatograph "Tsvet—106" with thermoion detector, using a two meter long glass column, containing nitrile silicon rubber Xe-60, put in the amount of 5% on silanized chromatron N-AW with the particle size of 0,20—0,25 mm.

The retention times for chlorocaragard and that for methoxycaragard coincide in columns with methyl silicon rubber SE-30. A special attention is concentrated on the descriptions of the technique and maintenance of the detector.

The linear range (an increase of the detector signal proportional to the introduced amount of the preparation) is for chlorine caragard and methoxy caragard within 0,2—0,5 µg to 5—10 µg, i. e. is spread for 3—4 orders of the magnitude.

1. Караханян Л. Л., Головкин Г. В. Сб. Газовая хроматография пестицидов. Таллин, 156—158 (1972).
  2. Kchan S. U., Pirkayasha R. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 23p, 311—314 (1975).
  3. K. S. Tindle, Gerkle C. U., Aue W. A. *Journal of the A. O. A. C.* 51, 682—688 (1968).
  4. Пихл В. О., Ильмоа К. А. Сб. Газовая хроматография пестицидов. Таллин, 37—43 (1972).
  5. Полович Н. А. Сб. Гигиена применения, токсикология пестицидов и клиника отравления, вып. 9, 49—57 (1971).
-



УДК 543.062

Е. Д. ОЗИАШВИЛИ, К. Е. ЭСАКИЯ, И. А. АХАЛКАЛАКЕЛОВА, М. Р. АГЛАДЗЕ

### О КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ Eu(III) И Cr(III) В ПРИСУТСТВИИ Ti(IV) И Ta(V)

При анализе двойных боридов: бор-европий-тантал, бор-европий-титан, бор-хром-титан, бор-хром-тантал — возникает задача определения Cr(III) и Eu(III) в присутствии Ti(IV) и Ta(V). Обычно комплексометрическому титрованию этих элементов предшествует отделение титана и тантала, что усложняет анализ и увеличивает его время [1, 2].

Данные литературы по комплексометрическому определению Eu(III) и Cr(III) в присутствии Ta(V) и Ti(IV) ограничены [3].

По вопросу влияния  $H_2BO_3$  на комплексометрическое титрование Eu(III) и Cr(III) сведений в литературе не имеется, кроме указания [5], что на определение некоторых элементов неблагоприятно влияет присутствие большого количества борной кислоты.

С целью выяснения возможности комплексометрического титрования Eu(III) и Cr(III) в присутствии Ti(IV) и Ta(V) нами был проведен анализ ряда смесей, содержащих Ta-Cr-B, Cr-Ti-B, Eu-Ta-B, Eu-Ti-B в различных соотношениях. Исходные растворы Ta(V), Ti(IV) и Eu(III) готовили путем сплавления окислов указанных элементов

Таблица 1

Результаты определения европия в присутствии тантала  
 в модельных смесях

Взято Eu, мг	Добавлено, мг		Среднее найденное количество Eu, мг	Относительная ошибка, %
	Ta	$H_2BO_3$		
0,85	1,00	5	0,80	-5,88
0,85	3,00	10	0,80	-5,88
0,85	9,10	10	0,78	-8,24
2,13	2,25	15	2,05	-3,75
4,26	2,25	15	4,26	0,00
4,28	4,55	20	4,26	-0,47
4,28	6,83	20	4,26	-0,47
4,28	9,10	27	4,20	-1,87
6,60	9,10	27	8,75	+1,74
8,60	11,23	27		

(марки х. ч.) с тридцатикратным количеством персульфата калия, выщелачивания плава 5 мл концентрированной  $H_2SO_4$  и доведения раствора до 100 мл дистиллированной водой. Исходный раствор Cr(III) готовили растворением  $CrCl_3$  (марки х. ч.) в 100 мл дистиллированной воды при доведении pH раствора до 2 соляной кислотой.

При определении Eu составляли модельные смеси с различным содержанием Eu(III), борной кислоты и Ta(V) или Ti(IV), разбавляли раствор до 100 мл дистиллированной водой, добавляли определенный объем 0,01 н раствора комплексона III, эриохром черный Т (индикатор), аммиачный буферный раствор (рН 10) до появления голубого цвета, и титровали смесь 0,01 н раствором  $ZnCl_2$  до сиреневой окраски [4].

Таблица 2  
Результаты определения европия в присутствии титана в модельных смесях

Взято европия, мг	Добавлено, мг		Среднее найденное количество европия, мг	Относительная ошибка, %
	Титана	$H_3BO_3$		
8,47	0,66	5	8,48	+0,12
8,47	0,99	10	8,51	+0,47
8,47	1,32	10	8,44	-0,35
8,47	1,65	15	8,49	+0,24
8,47	1,98	15	8,44	-0,35
8,47	2,31	20	8,46	-0,12
8,47	2,64	20	8,44	-0,35
8,47	2,97	27	8,14	-0,39
8,47	3,30	27	7,99	-0,57

Результаты определения Eu в модельных смесях приведены в табл. 1 и 2. Как видно, комплексонометрическим титрованием можно определить с удовлетворительной точностью 0,85 мг Eu(III) в присутствии 9,1 мг Ta(V). Титровать 8,47 мг Eu(III) можно лишь в присутствии не более 3,3 мг Ti(IV), так как возможно выпадение в осадок гидроокиси титана, что затрудняет наблюдение перехода окраски при титровании. Определению 6,6 мг Eu не мешает присутствие 27 мг  $H_3BO_3$ .

Таблица 3  
Результаты определения хрома в присутствии титана в модельных смесях

Взято Cr, мг	Добавлено, мг		Среднее найденное количество Cr, мг	Относительная ошибка, %
	Ti	$H_3BO_3$		
2,16	1,15	5	2,10	-2,78
2,16	2,30	10	2,10	-2,78
2,16	3,45	10	2,15	-0,46
2,16	4,00	15	2,15	-0,46
3,24	4,00	15	3,24	0,00
4,32	4,00	20	4,35	+0,69
6,5	4,00	20	6,45	+0,70

При определении Cr(III) в модельных смесях в анализируемый раствор необходимо добавить винную кислоту, так как в ходе анализа возможно выпадение осадка гидроокиси тантала или титана. Предварительные опыты показали, что для удержания 10 мг Ti(IV) или Ta(V) в растворе достаточно 10 мл 10% винной кислоты, которая не мешает дальнейшему определению Cr(III).

Для комплексонометрического определения Cr составляли смеси с различным содержанием Cr(III), борной кислоты, Ta(V) или Ti(IV), добавляли винную кислоту, рН раствора доводили до 3,2 с добавлением



0,35 и NaOH, прибавляли 10—15 мл (в зависимости от количества ма) 0,025 и раствора комплексона III, раствор кипятили в течение 10 мин, по охлаждению добавляли 5—6 капель 0,5% раствора кислено-

Таблица 4  
Результаты определения хрома в присутствии тантала  
в модельных смесях

Взято Cr, мг	Добавлено, мг		Среднее найденное количество Cr, мг	Относительная ошибка, %
	Ta.	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>		
0,81	4,00	5	0,80	-1,23
1,08	3,45	5	1,04	-3,70
1,08	4,00	10	1,04	-3,70
1,64	4,00	10	1,08	-2,44
2,44	4,00	15	2,24	-8,20
3,24	4,00	15	3,12	-3,70
3,24	9,20	20	3,10	-4,32
6,5	9,20	20	6,55	+0,70

лового оранжевого (индикатора) и титровали 0,025 и раствором Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Результаты приведены в табл. 3 и 4.

Таблица 5  
Результаты определения хрома в пробах двойных боридов  
Ti—Cr—B и шихтах для их получения

Наименование и номера проб	Найденное содержание хрома $\bar{x}$ , %	Стандартное отклонение, %
<b>Бориды</b>		
Ti—Cr—B № 1	19,75	0,94
Ti—Cr—B № 2	18,64	0,32
Ti—Cr—B № 3	15,47	0,76
<b>Шихты</b>		
Ta—Cr—B № 1	9,49	0,67
Ta—Cr—B № 2	11,57	0,96
Ta—Cr—B № 3	11,11	0,50

Из данных таблиц видно, что комплексонометрическим методом Cr(III) в присутствии Ta(V) и Ti(IV) определяется с удовлетвори-

Таблица 6  
Результаты определения европия в присутствии тантала в пробах  
двойных боридов Eu—Ta—B и шихтах для их получения

Наименование и номера проб	Найденное содержание Eu, $\bar{x}$ , %	Стандартное отклонение, %
<b>Бориды</b>		
Eu—Ta—B № 1	35,47	0,314
Eu—Ta—B № 2	34,79	0,205
<b>Шихты</b>		
Eu—Ta—B № 1	4,97	0,040
Eu—Ta—B № 2	6,27	0,037
Eu—Ta—B № 3	3,72	0,026



тельной точностью. Определению 6,5 мг Cr(III) не мешает присутствие 20 мг  $H_3BO_3$ .

Результаты наших исследований позволили разработать методики определения Eu(III) и Cr(III) в двойных боридах Eu-Ta-B, Ti-Cr-B, Ta-Cr-Bu в шихтах для их получения, согласно которым навеска пробы 0,1 г переводится в раствор сплавлением с персульфатом калия, а Eu(III) и Cr(III) определяются указанным выше методом.

Результаты приведены в табл. 5 и 6.

Как видно из данных таблиц, среднее стандартное отклонение определения Eu равно 0,25% (при  $n=3$ ), а хрома — 0,70% (при  $n=5$ ).

Институт стабильных изотопов,  
г. Тбилиси

Поступило 10.XII.1975

მ. ოზიასვილი, კ. ესაკია, ი. ახალკალაკელოვა, მ. აგლაძე

Eu (III) და Cr (III) კომპლექსონომეტრული განსაზღვრა Ti (IV) და Ta (V) თანაობისას

რეზიუმე

ნაჩვენებია, რომ კომპლექსონომეტრული მეთოდით შეიძლება განისაზღვროს Eu (III) ტანტალის ან ტიტანის თანაობისას შემდეგი შეფარდებით: Ta:Eu=10:1, Eu:Ti=3:1, ასევე Cr(III) შეიძლება განისაზღვროს Ti (IV) ან Ta (V) თანაობისას.

ევრობიუმის განსასაზღვრელად არჩეულა უკუკომპლექსონომეტრული ტიტრა თუთიის ქლორიდის ხსნარით ერიოქრომშავი T-ს თანაობისას pH=10 დროს. ქრომის განსასაზღვრავად არჩეულია უკუტიტრაციის მეთოდი  $Bi(NO_3)_3$ -ის ხსნარით ქსილენოლის ორანჯის თანაობისას.

E. D. OZIASHVILI, K. E. ESAKIA, I. A. AKHALKALAKELOVA, M. R. AGLADZE

ON COMPLEXONOMETRIC DETERMINATION OF Eu(III) AND Cr(III) IN THE PRESENCE OF Ti(IV) and Ta(V)

Summary

It is shown that complexonometric method can be used for Eu(III) determination in the presence of Ta(V) or Ti(IV) at the ratio Ta:Eu= 10:1, Eu:Ti= 3:1 and also Cr(III) can be determined in the presence of Ti (IV) or Ta(V) and the determination is not interfered with the presence of tartaric acid added to the solution to prevent deposits of hydroxides of Ta(V) or Ti(IV).

Eu(III) is determined by the reverse complexonometric titration with the  $ZnCl_2$  solution at pH=10 in the presence of eriochrome black T. To determine Cr(III) the reverse complexonometric titration is chosen by the  $Bi(NO_3)_3$  solution in the presence of xylenol orange.

1. Анализ минерального сырья (под редакцией Ю. Н. Книпович и Ю. В. Морачевского), Л., Госхимиздат, 1956.
  2. Wilking D. H., Talanta, 2, 355 (1959).
  3. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексно-метрическое титрование, Изд. «химия», М., 1970.
  4. Живописцев В. П., Калмыкова И. С. Сборник научных трудов Пермского политехнического института, 52, 21 (1969).
  5. Васильева М. Г. Диссертация. СФТИ, Сухуми (1965).
-



ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.64.678.674

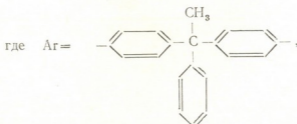
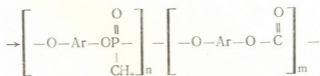
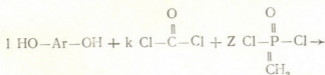
Ш. А. САМСОНИЯ, М. Г. ЖАМИЕРАШВИЛИ, Г. Г. АНДРОНИКАШВИЛИ,

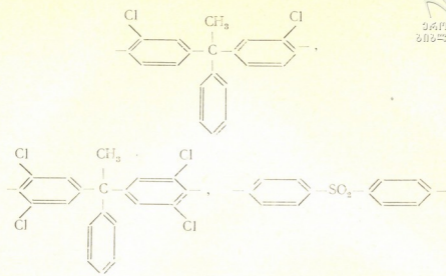
И. М. ГВЕРДШИТЕЛИ

СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ СЕРУ-, ХЛОР- И ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ  
 ПОЛИЭФИРОКАРБОНАТОВ

О синтезе поликарбонатов, содержащих в основной цепи макромолекулы атомы серы и фосфора, было сообщено в работах [1—3]. Показано, что введение атомов серы вызывает повышение термостойкости поликарбоната, но растворимость полимера ухудшается. Также известно [2, 3], что фосфорсодержащие полиэфирокарбонаты обладают хорошей растворимостью. Нам представлялось интересным синтезировать поликарбонаты, содержащие одновременно атомы фосфора и серы в основной цепи макромолекулы. С этой целью получены поликарбонаты на основе фосгена, дихлорангидрида метилфосфиновой кислоты (ДХМФК) и 4,4-диоксидифенилсульфона (ДФС).

Фосфорсодержащие полимеры наряду со стойкостью к химическим реагентам, хорошей адгезией к стеклу, бумаге, коже и др. обладают негорючестью [4]. Негорючестью обладают также и полимеры, содержащие атомы хлора. В связи с этим, нами синтезированы поликарбонаты на основе фосгена, ДХМФК и следующих бисфенолов: 1,1-ди(4-оксифенил)фенилэтана (I), 1,1-ди(4-окси,3-хлорфенил)фенилэтана (II) и 1,1-ди(4-окси,3,5-дихлорфенил)фенилэтана (III). Схема реакции:





Применяемые бисфенолы I, II, III и ДФК очищали по методике [5]. ДХМФК очищали перегонкой в вакууме при 54—56° и остаточном давлении 4 мм рт. ст. [4]. Методика проведения поликонденсации аналогична описанной ранее для полиэфирокарбонатов [6]. Вязкость

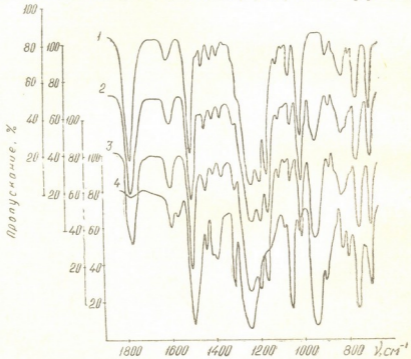


Рис. 1. ИК-спектры сополимеров на основе фосгена, ДХМФК и 1,1-ди(4-окси, 3-хлорфенил)фенилэтана. Содержание фосгена в смеси дихлорангидридов, мол. %: 1—100, 2—80, 3—60, 4—0

определяли в диметилформамиде при 20° для растворов с концентрацией 0,5 г/100 мл. Для повышения степени монодисперсности полимеры экстрагировали в течение 4 часов метанолом. Термомеханические кри-

вые сняты на приборе Цейтлина. Прилагаемая нагрузка 100 г. ИК-спектры образцов снимали на спектрометре UR-20. Рентгенограммы получены на аппарате УРС-55а с использованием Си-излучения.

Во всех опытах отношение дифенола к смеси дихлорангидридов в случае бисфенолов I, II было равномолярным, а в случае бисфенола III и ДФК — 1:1,1; концентрация дифенола ~ 0,37 мол/л; соотношение водно-щелочной и органической фаз 1:1; в качестве растворителя применяли метиленхлорид; реакцию проводили в присутствии катализатора (триэтиламин), взятого в количестве 1—2% от веса бисфенола.

Таблица 1

Свойства и состав полиэфиروкарбонатов на основе 1,1-ди (4-оксифенил) фенилэтана

Мольное соотношение фосген: ДХМФК	$\eta$ пр. дл/г для пересаженного	Выход полимера, %		Т <sub>пл.</sub> в капилляре, °С
		непересаженного	пересаженного	
100:0	1,4	96	43	200—215
90:10	1,0	95	40	180—186
80:20	0,8	96	61	180—188
60:40	0,4	98	37	150—162
0:100	—	—	—	—

При указанных условиях были проведены опыты при мольных соотношениях фосген: ДХМФК, равных 100:0,90:10, 80:20, 60:40, 0:100. Результаты приведены в таблицах 1—4. Введение остатков ДХМФК

Таблица 2

Свойства и состав полиэфирукарбонатов на основе 1,1-ди (4-оксис-3-хлорфенил) фенилэтана

Мольное соотношение фосген: ДХМФК	$\eta$ пр. дл/г для пересаженного	Выход полимера, %		Т <sub>пл.</sub> в капилляре, °С	T <sub>г</sub> , °С
		непересаженного	пересаженного		
100:0	0,6	93	50	184—204	180
90:10	0,52	90	63	163—183	160
80:20	0,3	91	62	153—163	130
60:40	0,28	88	73	138—147	120
0:100	0,18	84	65	134—145	120

в цепь макромолекулы поликарбоната выше 40% в исходной смеси хлорангидридов сильно повышает ее растворимость (при экстракции метанолом переходит в раствор). Поэтому нам не удалось выделить и описать некоторые полимеры и сополимеры.

ИК-спектроскопическое исследование пленок смешанных полиэфирукарбонатов показало, что получены сополимеры разного состава. На рис. 1 приведены ИК-спектры сополимеров, полученных на основе бисфенола II. В спектрах обнаруживаются интенсивные полосы поглощения в области 1760 и 940 см<sup>-1</sup>, которые обусловлены валентными колебани-





ями С=О и Р—О—С групп [7] соответственно. Из рисунка видно, что с увеличением содержания фогена в исходной смеси хлорангидрида наблюдается увеличение интенсивности полос при 1760 см<sup>-1</sup> и соответствующее уменьшение интенсивности полос поглощения при 940 см<sup>-1</sup>. Аналогичные результаты получены и для полиэфирокарбонатов на основе бисфенолов I, III и ДФС.

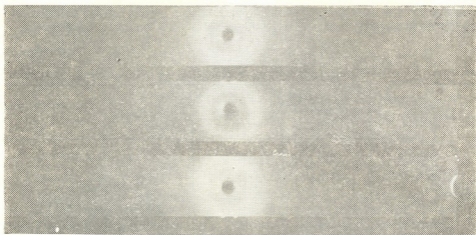


Рис. 2 Рентгенограммы поликарбонатов на основе 1,1-ди(4-окси-3-хлорфенил)этилтана, полученных при мольном соотношении фоген: ДХМФК=1—100:0, 2—80:20, 3—0:100

Выходы для непереосажденных полимеров и сополимеров в основном были высокими. После обработки сополимеров метанолом выходы уменьшались и колебались в интервале 35—73% (табл. 1—4). Для со-

Таблица 3

Свойства и состав полиэфирокарбонатов на основе 1,1-(4-окси-3,5-дихлорфенил) этилтана

Мольное соотношение фоген: ДХМФК	$\eta$ пр. дл/г для переосажденного	Выход полимера, %		Т <sub>пл.</sub> в капилляре, °С
		непереосажденного	переосажденного	
100:0	0,08	80	60	210—225
80:20	0,02	81	60	205—218
60:40	0,04	70	46	200—208
0:100	—	35	—	—

полимеров определены вязкости. Они колеблются в пределах 0,02—1,4 дл/г. Из таблиц 1—4 видно, что введение атомов хлора и серы в состав сополимеров понижает молекулярный вес последних. Увеличение вводимого количества атомов хлора в состав сополимеров вызывает резкое уменьшение их молекулярного веса (табл. 2, 3).

Исследование температурных характеристик показало, что температуры плавления смешанных полиэфирокарбонатов (табл. 1—4), а также температуры текучести для сополимеров на основе бисфенола II



в зависимости от исходного состава смеси хлорангидридов изменяются аддитивно и лежат между температурами плавления соответствующих гомополикарбонатов. Это указывает на изоморфное замещение звеньев. Таким образом, введение атомов хлора и серы в состав сополимеров не разрушает изоморфизм звеньев в полиэфирокарбонатах. Из таблиц также видно, что и в нашем случае введение атомов хлора и, осо-

Таблица 4

Свойства и состав полиэфирокарбонатов на основе 4,4'-диоксидифенилсульфона

Мольное соотношение фосген: ДХМФК	$\eta_{sp}$ · дл/г для пересажденного	Выход полимера, %		T <sub>пл.</sub> в капилляре, °C
		непересажденного	пересажденного	
100:0	0,04	44	35	265—270
90:10	0,04	65	47	258—260
80:20	0,04	78	53	215—225
60:40	—	96	—	—
0:100	—	78	—	—

бенно, серы повышает температурные характеристики полимеров. В случае сополимеров на основе 1,1-ди(4-окси,3,5-дихлорфенил)фенилэтана температуры плавления полиэфирокарбонатов почти не изменяются в зависимости от исходного состава.

Рентгенофазовый анализ полиэфирокарбонатов на основе 1,1-ди(4-окси, 3-хлорфенил)фенилэтана, полученных при мольных соотношениях фосген:ДХМФК=100:0, 80:20, 0:100, показал аморфную структуру последних.

Синтезированные фосфорсодержащие полиэфирокарбонаты не горючи.

Тбилисский государственный университет

Поступило 8.IX.1976

შ. სამსონია, ვ. ჯამბურაშვილი, ზ. ანდრონიკაშვილი, ი. ბპერაქიძე

გოგირდის, ქლორისა და ფოსფორის შემცველი ზომიერითი პოლიეთეროკარბონატების სინთეზი

### რეზიუმე

სინთეზირებულია პოლიეთეროკარბონატები ფოსგენის, მეთილფოსფინ-მეტას დიქლორანჰიდრიდისა და სხვადასხვა აგებულების ქლორისა და ფოსფორის შემცველი ბისფენოლების ბაზაზე. მიღებულია სხვადასხვა შედგენილობის შერეული პოლიეთეროკარბონატები. შესაწვლილია მათი თვისებები.

ნაჩვენებია, რომ ქლორისა და გოგირდის ატომების ჩართვა თანაპოლიმერის შედგენილობაში იწვევს მისი მოლეკულური წონის შემცირებას. ტემპერატურული მახასიათებლების შესწავლამ ცხადყო, რომ შერეული პოლიეთეროკარბონატების ლღობის ტემპერატურა ქლორანჰიდრიდების ნარევის საწყისი შედგენილობის მიხედვით იცვლება ადრეტიურად და განლაგებულია შესაბამისი ჰომოპოლიეთეროკარბონატების ლღობის ტემპერატურებს შორის.



ს ადასტურებს პოლიმერის ჯაჭვში რგოლების იზომორფულ ჩანაცვლებას ქლორის, განსაკუთრებით კი გოგირდის, ატომების შეყვანა მაკრომოლეკულაში ჯაჭვში იწვევს პოლიმერის ტემპერატურული მახასიათებლების გაზრდას.

1,1-დი (4-ოქსი-3-ქლორფენილ) ფენილეთანის ბაზაზე მიღებული პოლიეთეროკარბონატების რენტგენოგრაფიულმა ანალიზმა გვიჩვენა, რომ მათ გააჩნიათ ამორფული სტრუქტურა.

სინთეზირებული ფოსფორმემცველი პოლიეთეროკარბონატები არ იწვიან.

SH. A. SAMSONIA, M. G. ZHAMIERASHVILI, G. G. ANDRONIKASHVILI  
I. M. GVERDTSITELI

## SYNTHESIS OF SOME SULPHUR-, CHLORINE- AND PHOSPHORUS CONTAINING POLYESTERCARBONATES

### Summary

Polyestercarbonates were synthesized on the base of phosgene, dichloroaldehyde of methyl-phosphinic acid and sulphur- and phosphorus containing bisphenols of different structure. Mixed polymers of different composition were obtained. Some properties of the synthesized polyestercarbonates were studied. It was shown that introduction of chlorine and sulphur atoms into the composition of copolymer causes a decrease of the latter molecular weight, the molecular weight is sharply decreased with an increase of the introduced amount of chlorine atoms. Studies of temperature characteristics showed that the melting temperatures of mixed polyestercarbonates change additively depending on the initial composition of chloroaldehydes and are between the melting temperatures of the corresponding homopolycarbonates. That shows isomorphous displacement of links. Introduction of chlorine atoms and especially those of sulphur into macromolecule chains increases temperature characteristics of polymers. Roentgenographic analysis of polyestercarbonates on the base of 1,1-di(4-oxy, 3-chlorophenyl) phenylethane, obtained at the molar ratios—phosgene:DCHMPHA—100:0, 80:20, 0:100, showed the amorphous structure of the latter. Synthesized phosphorus containing polyestercarbonates are not combustible.

### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Колесников Г. С., Смирнова О. В., Микитаев А. К., Кузина С. И. Высокомолекулярные соединения, А 10, 2 (1964).
2. Смирнова О. В., Самсония Ш. А., Колесников Г. С. Высокомолекулярные соединения, Б 12, 5 (1970).
3. Колесников Г. С., Смирнова О. В., Самсония Ш. А. Сообщения АН ГССР, 61, 2 (1971).
4. Гефтер Е. Л. Фосфорсодержащие мономеры и полимеры. Изд. АН СССР, 1060.
5. Смирнова О. В., Эль Саид Ани Хасан, Лосев И. М., Колесников Г. С. Высокомолекулярные соединения, 7, 3 (1965).
6. Колесников Г. С., Смирнова О. В., Самсония Ш. А. Высокомолекулярные соединения, Б 9, 1 (1967).
7. Беллами А. Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд. ИЛ, 1963.



УДК 547.677

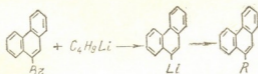
Н. И. ТАБАШИДЗЕ, Л. Д. МЕЛИКАДЗЕ, Ш. Ш. БАРАБАДЗЕ,  
 Л. Д. ЦАМАЛАШВИЛИ, М. М. МАЧАБЕЛИ

### СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ 9-ИЗО- и 9,10-ДИИЗОАЛКИЛПРОИЗВОДНЫХ ФЕНАНТРЕНА

В наших ранних исследованиях [1, 2] было рассмотрено действие разных *n*-алкилиодидов на 9-литий- и 9-алкил-10-литийфенантрен для получения соответствующих 9-алкил- и 9,10-диалкилфенантренов.

Настоящая работа посвящена синтезу некоторых 9-изо- и 9,10-диизоалкилпроизводных фенантрена, которые представляют большой научно-практический интерес как модельные углеводороды для изучения вещественного состава нефтей. В литературе нами не найдены данные относительно изоалкилпроизводных фенантрена за исключением 9-изопропилфенантрена, который был синтезирован косвенным путем с весьма малыми выходами и является кристаллическим веществом с температурой плавления 42° [3].

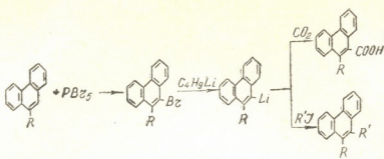
Синтез 9-изоалкилпроизводных фенантрена проводился с помощью метода Б. М. Михайлова [4] по схеме:



где R=изо-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, изо-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, изо-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>

Следует отметить, что если в случае *n*-иодалкилов реакция легко протекает в желаемом направлении и выходы составляют 97—98%, то при действии изо-алкилиодидов реакция идет труднее, и выход целевых продуктов уменьшается. Для 9-изопропил-, 9-изобутил- и 9-изоамилфенантрена выходы соответственно равны 31, 70 и 91%.

Исходные 9-изоалкил-10-бромпроизводные фенантрена синтезировали с помощью взаимодействия 9-изоалкилфенантрена с пятибромистым фосфором. Затем на основе 9-изоалкил-10-бромпроизводного фенантрена и *n*-бутиллития синтезировали 9-изоалкил-10-литийфенантрены, которые в дальнейшем использовались для получения соответствующих 9,10-диизоалкилпроизводных и 9-изоалкил-10-карбоновых кислот фенантрена, согласно приведенной схеме:



где R=изо-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, R'=CH<sub>3</sub> (V); R=R'=изо-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub> (IX)

Следует отметить, что при синтезе 9,10-диизобутилфенантрена из 9-изобутил-10-литийфенантрена целевой продукт получить не удалось. В результате реакции образовывалась смесь, которая состояла из 9-изобутилфенантрена и отчасти не вошедшего в реакцию 9-изобутил-10-бромфенантрена. Это положение, по-видимому, можно объяснить тем, что радикал изобутила в положении 9 имеет такое пространственное расположение, которое экранирует положение 10 в фенантрена и мешает присоединению второго объемистого радикала изобутила. Этот вывод подтверждается тем, что при замене второго радикала изобутила на меньшие по объему радикалы — водородный, метильный и карбоксильный, были получены соответствующие производные фенантрена-9-изобутил-, 9-изобутил-10-метилфенантрена и 9-изобутил-10-карбоновая кислота фенантрена, причем экранирующий эффект снижается с увеличением n-цепи у изорадикала, как это наблюдается в случае 9,10-диизоамилфенантрена.

Синтезированные новые производные фенантрена характеризовались элементарным анализом, температурой кипения и плавления, а строение устанавливалось по ультрафиолетовым и инфракрасным спектрам поглощения.

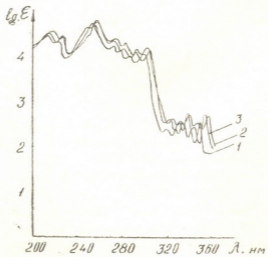


Рис. 1. УФ-спектры поглощения в гексане: 1) 9-изопропилфенантрена, 2) 9-изобутил-10-метилфенантрена, 3) 9,10-диизоамилфенантрена

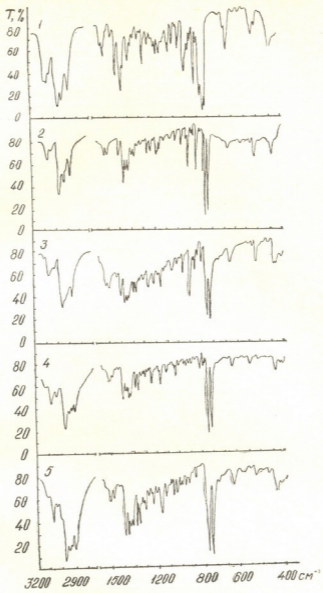


Рис. 2. ИК-спектры: 1) 9-изопропилфенантрен. 2) 9-изобутилфенантрен. 3) 9-изоамилфенантрен. 4) 9-изобутил-10-метилфенантрен. 5) 9,10-диизоамилфенантрон

В таблице 1 приведены некоторые физико-химические характеристики указанных соединений. Из таблицы видно, что синтезированный нами 9-изопропилфенантрен является жидкостью в противоположность кристаллическому продукту, описанному в работе [3], а остальные производные — белые кристаллические вещества.

На рис. 1 и 2 приведены ультрафиолетовые и инфракрасные спектры поглощения некоторых моно- и диизоалкилфенантронов.

УФ-спектры поглощения моноизоалкилфенантронов характерны для фенантроновых углеводородов, имеющих замещение в положении 9. Интенсивность поглощения в области 200—300 нм растет от 9-изопропил- к 9-изоамилфенантрону.

Таблица 1

Характеристические данные синтезированных соединений

R'	R	Выход, %	Т. пл. или Т. кип. в°С (р. в мм)	Найдено (%)			Формула	Вычислено (%)			Мол. масса	
				C	H	Br		C	H	Br	Найдено	Вычислено
H	$\text{нзо-C}_6\text{H}_7$	31	185—187* (3 мм)	92,43	7,32		$\text{C}_{17}\text{H}_{18}$	92,72	7,27		229	230
H	$\text{нзо-C}_6\text{H}_6$	70	95—96	92,43	7,59		$\text{C}_{18}\text{H}_{18}$	92,30	7,69		230	234
Br	$\text{нзо-C}_6\text{H}_5$	71	98—99	68,82	5,50	25,30	$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{Br}$	69,009	5,43	25,50	306	313
COOH	$\text{нзо-C}_6\text{H}_5$	80	130—132	81,92	6,54		$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_2$	82,01	6,47		280	278
$\text{CH}_3$	$\text{нзо-C}_6\text{H}_5$	90	95—96	92,21	8,00		$\text{C}_{19}\text{H}_{20}$	91,93	8,06		248	253
H	$\text{нзо-C}_6\text{H}_{11}$	91	57—58	92,03	8,10		$\text{C}_{19}\text{H}_{20}$	91,93	8,06		250	248
Br	$\text{нзо-C}_6\text{H}_{11}$	78	85—86	69,80	6,05	24,25	$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{Br}$	69,72	5,81	24,46	325	327
COOH	$\text{нзо-C}_6\text{H}_{11}$	90	203—204	82,54	7,01		$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_2$	82,19	6,85		303	292
$\text{нзо-C}_6\text{H}_{11}$	$\text{нзо-C}_6\text{H}_{11}$	88	167—168	90,40	9,43		$\text{C}_{21}\text{H}_{20}$	90,56	9,43		320	318

Примечание:  $n_{\text{D}}^{20} = 1,1039$ ;  $n_{\text{D}}^{25} = 1,065$ ;  $\text{MR}_{\text{D}} = 74,3$ ;  $\text{MR}_{\text{D}}(\text{мет}) = 74,00$

УФ-спектры диизозамещенных фенантрена также характерны для фенантреновых производных с заместителями в положении 9 и 10, причем в спектре 9,10-диизоамилфенантрена полосы поглощения в области 200—310 нм имеют bathochromный сдвиг по сравнению с полосами 9-изобутил-10-метилфенантрена.

В ИК-спектрах поглощения наблюдаются полосы, характерные для фенантреновых углеводородов с заместителем в положении 9 и соответственно в положениях 9 и 10, а изо-строение алкильных заместителей подтверждается полосами 1170, 1365 и 1385  $\text{см}^{-1}$  ( $\delta\text{-C}-(\text{CH}_3)_2$ ).

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**9-изоалкилпроизводные фенантрена.** К фенантриллитию из 16,2 г бутилхлорида, 3, 3 г Li и 25 г 9-бромфенантрена прибавили 60 г эфирного раствора иодалкилов (алкил=изо— $\text{C}_3\text{H}_7$ , изо— $\text{C}_4\text{H}_9$ , изо— $\text{C}_5\text{H}_{11}$ ). Энергичная реакция сопровождалась разогреванием и растворением металлорганического соединения, после чего реакционную смесь нагревали с обратным холодильником 3 часа на водяной бане при 50—60°, затем реакционную смесь промывали водой и растворитель отгоняли. Остаток хроматографировали на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в растворе петролейного эфира и кристаллизовали из спирта.

**9-изоалкил-10-бромпроизводные фенантрена.** Смесь 0,092 г-мол. 9-изоалкилфенантрена (изоалкил=изо— $\text{C}_4\text{H}_9$  изо— $\text{C}_5\text{H}_{11}$ ), 215 мл безводного бензола и 0,092 г-мол мелко растертого пятибромистого фосфора оставляли на 48 часов при комнатной температуре. В течение этого времени весь пятибромистый фосфор переходил в раствор. Бензольный раствор промывали водой, 10% водным раствором соды и снова водой до нейтральной реакции. Бензол отгоняли, и остаток хроматографировали на окиси алюминия в петролейном эфире. Полученные 9-изоалкил-10-бромпроизводные кристаллизовались из спирта.

**9-изоалкил-10-карбоновые кислоты фенантрена.** К эфирному раствору *n*-бутиллития, который был получен из 2,16 г *n*-бутилхлорида и 0,4 лития в 30 мл абсолютного эфира, прибавляли 1 г 9-изоалкил-10-бромфенантрена. После 10-минутного встряхивания полученное литийорганическое соединение выливали на размельченную твердую углекислоту, затем прибавляли воду и эфир. При подкислении водного раствора соляной кислотой выпадали бесцветные кристаллы, которые кристаллизовали из ледяной уксусной кислоты.

**9,10-диалкилфенантроны.** К 9-изоалкил-10-литий фенантрону, прибавляли 44 г эфирного раствора иодиоалкилов (алкил= $\text{CH}_3$ , изо— $\text{C}_5\text{H}_{11}$ ). Энергичная реакция сопровождалась разогреванием и исчезновением металлорганического соединения, после чего смесь выдерживали 3 часа при 50°. Реакционную смесь промывали водой и растворитель отгоняли. Остаток хроматографировали на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в растворе петролейного эфира и кристаллизовали из этилового спирта.

УФ-спектры поглощения растворенных в гексане продуктов изучались на спектрофотометрах СФ-4 и «Specord UV VIS». Концентрация растворов  $2 \cdot 10^{-3}$  мол/л. ИК-спектры сняты на спектрофотометре UR-20.

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

Поступило 24.IX.1976





რეზიუმე

განხილულია ფენანტრენის ზოგიერთი 9-იზო- და 9,10-დიიზოალკილწარმოებულების სინთეზი.

9-იზოალკილწარმოებულების სინთეზი ჩატარებულია ბ. მიხაილოვის მეთოდით—9-ლითიუმფენანტრენზე იზოალკილოდიდების მოქმედებით.

გამოსავალ პროდუქტებს—ფენანტრენის 9-იზოალკილ-10-ბრომწარმოებულებს ვლენულობდით 9-იზოალკილწარმოებულებზე ხუთ ბრომიანი ფოსფორის მოქმედებით. შემდეგ 9-იზოალკილ-10-ბრომ-ფენანტრენზე ნ-ბუთილ-ლითიუმის მოქმედებით ვლენულობდით ფენანტრენის 9-იზოალკილ-10-ლითიუმწარმოებულებს, რომლებიც გამოიყენებოდა ფენანტრენის შესაბამისი 9,10-დიიზოალკილ- და 9-იზოალკილ-10-კარბონმჟავა წარმოებულის მისაღებად.

შემჩნეული იყო, რომ 9,10-დიიზობუთილის სინთეზის დროს 9-იზობუთილ-10-ლითიუმფენანტრენიდან მიზნობრივი პროდუქტი არ მიიღებოდა. ეს ფაქტი აიხსნება იმით, რომ იზობუთილის რადიკალს 9 მდგომარეობაში აქვს ისეთი სივრცობრივი განლაგება, რომელიც ახდენს ფენანტრენში 10 მდგომარეობის ეკვანირებას და ხელს უშლის მეორე მოცულობით დიდი იზობუთილის რადიკალის მიერთებას. ეს დასკვნა მტკიცდება იმითაც, რომ მეორე იზობუთილის რადიკალის შეცვლით მცირე მოცულობის მქონე რადიკალებით—წყალბადით, მეთილით და კარბოქსილით, მიღებული იქნა შესაბამისი ფენანტრენის წარმოებულები—9-იზობუთილ-, 9-იზობუთილ-10-მეთილ- და 9-იზობუთილ-10-კარბონმჟავა ფენანტრენი.

ეკვანირების ეფექტი მცირდება ნ—ჯაჰვის გაზრდით იზორადიკალში, რაც შეიძინეოდა 9,10-დიიზოამილის მიღების შემთხვევაში.

მიღებული ფენანტრენის ახალი წარმოებულები დახასიათებულია ელემენტური ანალიზით, დუდილისა და ლღობის ტემპერატურებით, მოლეკულური წონით, ხოლო აგებულება დადგენილი იყო ულტრაიისფერი და ინფრაწითეული შთანთქმის სპექტრებით.

N. I. TABASHIDZE, L. D. MELIKADZE, L. D. TSAMALASHVILI,  
M. M. MACHABELI, BARABADZE SH. SH.

SYNTHESIS OF SOME 9-ISO AND 9,10-DIISALKYL  
DERIVATIVES OF PHENANTHRENE

Summary

This paper deals with synthesis of some 9-iso- and 9,10-diisalkyl derivatives of phenanthrene.

Syntheses of 9-isoalkyl derivatives of phenanthrene was made using the method of B. M. Mikhailov, i. e. by acting of isoalkyl iodides on 9-lithiumpheanthrene.

Initial 9-isoalkyl-10-bromo derivatives of phenanthrene were synthesized by interaction of isoalkylphenanthrene with pentabromized phospho-

rus. Then 9-isoalkyl-10-lithiumphenanthrenes were synthesized on the base of 9-isoalkyl-10-bromo derivative phenanthrene. The synthesized products were used for the further production of corresponding 9,10-diisoalkyl derivatives and 9-isoalkyl-10-carboxylic acids of phenanthrene.

It was noted that at the synthesis of 9,10-diisobutyl phenanthrene from 9-isobutyl-10-lithium phenanthrene the desired product is not obtained. That is explained by isobutyl radical having such spatial position 9 which screens position 10 in phenanthrene and prevents addition of the second bulky isobutyl radical. This conclusion is also confirmed by the fact that when the second isobutyl radical is replaced by smaller by volume radicals:—hydrogen, methyl and carboxyl radicals, the corresponding derivatives of phenanthrene were obtained—9-isobutyl-, 9-isobutyl-10-methylphenanthrene and 9-isobutyl-10-carboxylic acid of phenanthrene. The effect of screening is decreased with increasing n-chain of isoradical, as it is observed in case of 9,10-diisobutylphenanthrene.

Synthesized new derivatives of phenanthrene were characterized by element analysis, boiling temperature and melting temperature, the structure was determined by UV- and IR-spectra.

#### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Ногайдели А. И., Табашидзе Н. И., Абхазава И. И. Ж. орг. х., 4, 104 (1968).
  2. Ногайдели А. И., Табашидзе Н. И. Ж. орг. х., 5, 732 (1969).
  3. Gradscher С. К., Moore S. T. J. Am. Chem. Soc., 63, 493 (1941).
  4. Михайлов Б. М., Чернова Н. Г. ЖОХ, 21, 1517 (1951).
-

УДК 546.1

А. И. КАХИМАШВИЛИ, Л. И. ДЖИБЛАДЗЕ

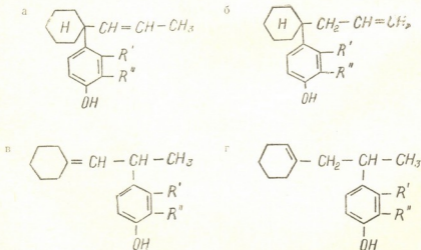
### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 1-АЛЛИЛЦИКЛОГЕКСАНОЛА-1 С ФЕНОЛАМИ В ПРИСУТСТВИИ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Нами впервые изучены реакции конденсации третичных аллилкарбинолов с фенолами в присутствии фосфорной кислоты [1, 2]. Установлено, что в случае диметил- и метилэтилаллилкарбинолов происходит дегидратация исходного спирта, и к полученному диеновому углеводороду фенолы присоединяются в разных положениях. В результате получают смеси алкилфенолов.

Интересно было выяснить, какое влияние окажет на ход реакции замена ациклического радикала на циклический. С этой целью были изучены реакции взаимодействия 1-аллилциклогексанола-1 с фенолом, орто- и мета-крезолами. В результате реакции, помимо моноалкилфенолов в случае фенола и мета-крезола, получены продукты циклизации орто-изомеров.

Методом тонкослойной хроматографии установлено наличие в моно-замещенных фенолах орто- и пара-изомеров.  $R_f$  орто-продуктов — 0,55, а пара-продуктов — 0,30. Во всех случаях ортоизомеры присутствуют в виде следов. Preparативной хроматографией на тонком слое окиси алюминия выделены соответствующие пара-замещенные алкилфенолы.

Таким образом, в результате реакции могли бы образоваться следующие пара-замещенные изомеры:



При рассмотрении ПМР-спектров этих соединений видно, что при двойной связи находится один протон, что указывает на отсутствие изо-

меров типа (а) и (б). Отсутствие изомеров типа (б) подтверждает также и тем, что в ПМР-спектрах не присутствуют сигналы протонов концевой винильной группы в области 4,5 м. д., а в ИК-спектрах не наблюдаются полосы поглощения в области 3090, 990, 910  $\text{см}^{-1}$ .

В ПМР-спектрах наблюдаются характерные сигналы протонов фенольного ядра ( $\delta=6,6$  м. д.);  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3$  ( $\delta=2,09$  м. д.); протонов радикала циклогексана ( $\delta=1,25-1,95$ );  $-\text{CH}_2-\text{CH}-$  и  $\text{CH}_3-\text{CH}-$  групп ( $\delta=6,8$  и 1,09 м. р.) (рис. 1).

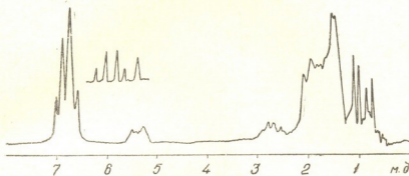
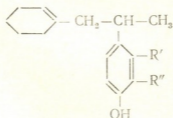


Рис. 1. ПМР-спектры продуктов взаимодействия 1-аллилциклогексанола-1 с фенолом

Следует отметить, что в ПМР-спектрах не наблюдаются характерные сигналы протонов метиновой группы, одновременно связанной с ароматическим ядром и двойной связью в области 3,5 м. д., что указывает на отсутствие в конденсатах изомеров типа (в) (рис. 1).

В ПМР-спектрах отчетливо выявляется сигнал протона метиновой группы, связанной с ароматическим кольцом в области 2,7 м. д.

Эти факты убедительно говорят о том, что во всех случаях алкилирования фенолов 1-аллилциклогексанолом-1, выделенные алкилфенолы являются веществами следующего строения:



К такому же выводу привело нас ИК-спектроскопическое исследование. В ИК-спектрах пара-замещенной ароматической системе соответствуют полосы поглощения в области 3050, 3030, 1615, 1510, 1460, 810  $\text{см}^{-1}$ , а в области 3080, 990, 910  $\text{см}^{-1}$  отсутствуют полосы поглощения концевой винильной группы.

Результаты ИК- и ПМР-спектроскопических исследований еще раз подтверждены химическими превращениями. Наличие одной двойной связи доказано гидрированием, а строение боковой цепи — окислением метиловых эфиров пара-алкилфенолов. В результате окисления выделены адипиновая кислота и соответствующие пара-метоксибензойные кислоты.



Из нейтральной части в случае фенола выделен 4-метил-2-циклогексилден хроман, а в случае м-крезола — 4,7-диметил-2-циклогексилденхроман:



Строение полученных веществ доказано ИК- и ПМР-спектроскопическими исследованиями. В ИК-спектрах отсутствуют полосы поглощения гидроксильной группы в области 2300—3600 см<sup>-1</sup>, а в ПМР-спектрах — сигнал протонов при двойной связи (5,5 м. д.). Метинному протону, связанному с ароматическим ядром, принадлежит сложный мультиплет в области 2,7 м. д., а в области 1,3, 2,1, 1,1 м. д. наблюдаются сигналы от протонов циклогексильного и метильного радикалов (рис. 2).

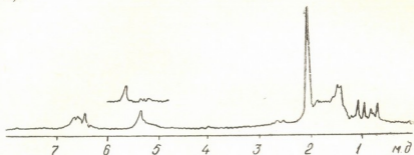


Рис. 2. ПМР-спектры продуктов взаимодействия 1-аллилциклогексанола-1 с о-крезолом

**Взаимодействие 1-аллилциклогексанола-1 с фенолами.** Реагирующие вещества были взяты в молярных соотношениях 1:1, фосфорная кислота — в количестве 150% от исходного фенола. Реакция проводилась в условиях, описанных ранее [1, 2]. В результате из кислых продуктов реакции была выделена смесь о- и п-изомеров соответствующих фенолов. Выход продуктов реакции в случае фенола — 43,5%, для о-крезола — 40,1%, для м-крезола — 58,8%. Хроматографированием на тонком слое окиси алюминия выделены соответствующие пара-замещенные алкилфенолы (I, V, VIII).

Из нейтральной части в случае фенола и м-крезола после отгонки эфира выделены продукты циклизации (II, IX). Выход для фенола — 10,2%, в случае м-крезола — 8,2%.

**Гидрирование пара-продуктов (I), (V), (VIII).** 2 г вещества (I) растворялось в 30 мл спирта, добавлялся катализатор (никель Ренея), поглощалось требуемое количество водорода. После отгонки спирта продукт перегонялся в вакууме. Получалось 1,8 г (72%) предельного производного (III).

Аналогично было проведено гидрирование продуктов (V) и (VIII). В случае о-крезола выделен алкилфенол (VI) (выход 75%), а в случае м-крезола с выходом 73,3% выделен соответствующий предельный продукт (X).



## Характеристика полученных соединений

№ соед.	Соединения	выход, %	т. кип. (Р. мм)	$d_{4}^{20}$	$n_D^{20}$	MR <sub>D</sub>		найдено, %		Формула	C, %	H, %
						найд.	вычис.	C	H			
I	2-(4-оксибензил)-3-( $\alpha$ -циклогексен)пропан	22,3	157—159 (3)	1,0149	1,5400	66,76	66,85	82,73 83,61	9,73 10,10	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O	83,3	9,2
II	4-метил-2-циклогексилдихромиан	10,7	134—136 (2)	1,0168	1,5290	65,53	65,52	83,56 83,71	9,41 9,93	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O	83,3	9,2
III	2-(4-оксибензил)-3-циклогексилпропан	81,1	147—148 (2)	1,0103	1,5280	66,81	67,32	83,17 82,94	10,13 10,42	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O	82,5	10,60
IV	2-(4-метоксибензил)-3-( $\alpha$ -циклогексен)пропан	74,02	137—138 (1,5)	0,9846	1,5250	72,04	71,75	84,75 84,83	9,90 9,43	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O	84,4	9,5
V	2-(3-метил-4-оксибензил)-3-( $\alpha$ -циклогексен)пропан	35,0	155—156 (2)	1,0216	1,5360	71,49	70,8	83,15 82,72	9,60 9,80	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O	83,47	9,5
VI	2-(3-метил-4-оксибензил)-3-циклогексилпропан	75,0	154 (3)	1,0128	1,5330	71,48	71,24	82,74 82,83	10,80 10,30	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> O	82,76	10,34
VII	2-(3-метил-4-метоксибензил)-3-( $\alpha$ -циклогексен)пропан	68,6	150—151 (2,5)	1,0013	1,5332	75,65	75,70	84,33 84,28	10,21 10,48	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	83,6	9,84
VIII	2-(2-метил-4-оксибензил)-3-( $\alpha$ -циклогексен)пропан	42,5	146—147 (1)	1,0149	1,6472	71,49	70,84	83,79 83,53	9,49 9,64	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O	83,47	9,5
IX	4,7-диметил-2-циклогексилдихромиан	9,1	134—135 (2)	1,0108	1,5300	70,76	70,60	83,80 83,50	9,81 9,75	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O	83,47	9,5
X	2-(2-метил-4-оксибензил)-3-циклогексилпропан	73,3	138 (1)	1,0029	1,5145	71,15	71,24	82,54 82,49	10,41 10,38	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O	82,76	10,34
XI	2-(2-метил-4-метоксибензил)-3-( $\alpha$ -циклогексен)пропан	66,9	130—131 (1)	0,9995	1,5385	75,43	75,70	84,32 84,17	9,40 9,58	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	83,6	9,84

Метилирование пара-продуктов (I), (V), (VIII). Метилирование проводили в аналогичных условиях [1, 2]. Получены соответствующие метиловые эфиры (IV, VII, XI).

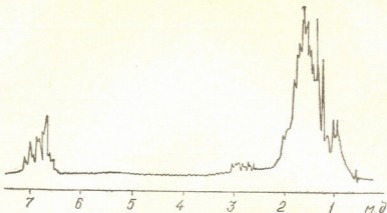


Рис. 3. ПМР-спектр 4-метил-2-циклогексилденхромана

Окисление метиловых эфиров (IV), (VII), (XI) перманганатом калия. Реакция проводилась в ранее описанных условиях [1, 2]. В результате анализа продуктов окисления обнаружены адипиновая кислота с т. пл. 151—153° (проба смешения с известным образцом депрессии температуры плавления не дала) и соответствующие метоксибензойные кислоты: п-метоксибензойная кислота с т. пл. 181—182° — в случае фенола, 3-метил-4-метоксибензойная кислота с т. пл. 181—182° — в случае о-крезола, 2-метил-4-метоксибензойная кислота с т. пл. 180—182° — в случае м-крезола.

После осаждения кристаллических кислот фильтрат перегоняли, но в дистилляте не обнаружены ни муравьиная [3], ни уксусная [4] кислоты.

Тбилисский государственный университет

Поступило 1.VI.1976

ა. კახნიაშვილი, ლ. ჯიზლაძე

1-ალილციკლოპექსანოლ-1-ის ურთიერთქმედება ფენოლებთან ფოსფორმჟავასთან დასაწყობით

რეზიუმე

შესწავლილია 1-ალილციკლოპექსანოლ-1-ის ურთიერთქმედება ფენოლთან, ო- და მ-კრეზოლებთან ფოსფორმჟავასთან დასაწყობით. დადგენილია, რომ რეაქციის ძირითად პროდუქტს წარმოადგენს პარა-ალკილფენოლი. თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიის მეთოდით დადგენილია, რომ ორთო-იზომერი წარმოდგენილია კვალის სახით, ორთო-პროდუქტების  $R_f$ —0,55, პარა-პროდუქტებისა—0,30 (ალუმინის ფანგზე, სისტემა ბენზოლი: მეთანოლი—9:1). თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიით გამოყოფილია შესაბამისი პარა-ჩანაცვლებული ალკილ-ფენოლები.



მწ-და კმრ-სპექტრებით დადგენილია, რომ მიღებული პარა-ალკილფენოლები არიან ინდივიდუალური ნივთიერებები, კერძოდ, ფენოლის წყაროში — 2(4-ოქსიფენილ)-3-( $\alpha$ -ციკლოჰექსენ-პროპანი,  $\alpha$ -კრეზოლის წყაროში — 2(3-მეთილ-4-ოქსიფენილ)-3-( $\alpha$ -ციკლოჰექსენ)-პროპანი, ხოლო მ-კრეზოლისა — 2-(2-მეთილ-4-ოქსიფენილ)-3-( $\alpha$ -ციკლოჰექსენ)-პროპანი.

ჩატარებულია პარა-ალკილფენოლების გარდაქმნები.

კატალიზური ჰიდრირებით შთაინთქა ერთი მოლი წყალბადი, რაც მიგვიითითებს ნაერთში ერთი ორმაგი ბმის არსებობაზე. რეაქციის შედეგად წარმოიქნა შესაბამისი ნაჭერი ალკილფენოლები. დიმეთილსულფატით მეთილირების შედეგად გამოყოფილია შესაბამისი მეთილის ეთერები, რომელთა დაჟანგვის შედეგად გამოყოფილი ნაერთების იდენტიფიკაციით კიდევ ერთხელ დადგინდა პარა-ალკილფენოლების აგებულება.

A. I. KAKHNIASHVILI, L. I. JIBLADZE

INTERACTION BETWEEN 1-ALLYLCYCLOHEXANOL AND PHENOLS IN THE PRESENCE OF PHOSPHORIC ACID

Summary

Interaction of 1-allylcyclohexanol with phenol o- and m-cresols in the presence of phosphoric acid was studied. It was established that the main product of the reaction is paraalkyl phenol. It was found using the method of thin layer chromatography that o-isomer is present in the form of traces. There are R<sub>o</sub> products-0,55 and p-products-0,30 (on alumina oxide, the system benzene:methanol 9:1). The corresponding para-substituted alkylphenols were isolated by thin layer chromatography.

IR- and PMR spectra showed that the obtained para-alkylphenols are individual substances, namely, in the case of phenol-2(4-oxyphenyl)-3-(cyclohexane)-propane, the derivative of o-cresozol-2(3-methyl-4-oxyphenyl)-3( $\alpha$ -cyclohexane)-propane and of m-cresozol-2(2-methyl-4-oxyphenyl)-3( $\alpha$ -cyclohexane)-propane.

Transformations of para-alkylphenols were made.

At the catalytic hydrogenation 1 mole of hydrogen was absorbed indicating the presence of one double bond in the product. As a result the corresponding saturated alkylphenols were obtained. The corresponding methyl ethers were isolated by methylation, at their oxidation substances were isolated and their identification once more proved the structure of p-alkylphenols.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Кахниашвили А. И., Джибладзе Л. И., Норамашвили Д. Ш. Собр. АН СССР, 61, 65 (1971).
2. Кахниашвили А. И., Джибладзе Л. И., Норамашвили Д. Ш. ЖОрХ, XI, 2247 (1971).
3. Файгль Ф. Капельный анализ органических веществ. М., 301 (1962).
4. Б а у е р К. Анализ органических соединений. М., 249 (1957).



## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 661.183.6:543.544

Г. В. ЦИЦИШВИЛИ, Н. А. ОСИПОВА, Т. Г. АНДРОНИКАШВИЛИ,  
Ш. Д. САБЕЛАШВИЛИХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИНТЕТИЧЕСКОГО  
ЭРИОНИТА, ОБОГАЩЕННОГО КАТИОНАМИ ЩЕЛОЧНО-  
ЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Эрионит относится к высококремнистым цеолитам, ибо отношение двуокиси кремния к окиси алюминия в эрионите выше 5 [1]. Катионный состав ячеек природного эрионита меняется в значительном диапазоне, встречаются образцы, богатые кальцием, натрием или калием [2]. Синтетический эрионит впервые был изучен Бреком и Акара [3]. Эберли путем адсорбционных исследований определил, что эффективный диаметр входных окон природного эрионита равен 4,5—6,4 Å [4]. Показано, что катионообменная модификация эрионита позволяет в значительной степени изменять его молекулярно-ситовые свойства [5]. Однако в литературе практически нет работ по исследованию влияния природы катионов, входящих в состав эрионита, на его хроматографические свойства.

В настоящей работе исследованы хроматографические свойства синтетического эрионита, модифицированного катионами магния, кальция, стронция, бария и кадмия. Исходным образцом служила калий-натриевая форма синтетического эрионита производства Горьковского опытного завода ВНИИ НП. Эта форма обогащалась вышеуказанными катионами путем реакций ионного обмена (шестикратной обработкой 1 н растворами соответствующих хлоридов). Ионный обмен проводился при комнатной температуре. Для загрузки хроматографической колонки из исходной формы эрионита, а также модифицированных образцов, без добавки связующего, изготовлялись прессованием гранулы зернением 0,5—1 мм.

После предварительной термической активации при 500° в течение двух-трех часов образцы загружались в U-образную колонку (длина 100 см, диаметр 0,3 см) хроматографа марки «Цвет-3».

В качестве модельной смеси применялась смесь, состоящая из окиси углерода, углеводородных газов  $C_1$ — $C_4$ , т. е. таких соединений молекулы, которых по своим геометрическим размерам могут проникнуть в полости эрионита. Газом-носителем служил гелий (скорость—50 мл/мин).

На основании полученного экспериментального материала были определены удерживаемые объемы индивидуальных соединений, входящих в состав модельных смесей (таблица 1).

Как видно из данных, приведенных в таблице 1, природа катиона, входящего в состав цеолита, оказывает значительное влияние на величины удерживаемых объемов исследованных соединений. В некоторых случаях имеет место заметное возрастание величин удерживаемых объемов ряда соединений по сравнению с исходными образцами. Одна-

ко катионы эрионита проявляют определенную специфичность и к при-  
роде адсорбируемого вещества. Так, например, селективность эрионита  
по отношению к предельным углеводородам, в основном, увеличивается

Таблица 1  
Удельные удерживаемые объемы СО и углеводородных газов  $C_1-C_4$

Соединения	Темпера- тура ко- лонки, °С	NaЭ	MgЭ	CaЭ	SrЭ	BaЭ	CdЭ
Метан	40	30,5	31,8	59,6	50,6	105,3	60,9
	60	15,6	19,2	27,7	29,8	50,3	27,6
Этан	100	130,8	157,4	246,6	179,2	500,0	304,4
	120	83,8	83,2	92,5	131,3	253,0	151,8
Пропан	180	45,3	55,2	96,0	127,2	232,6	103,6
	200	20,6	31,6	55,8	77,2	138,1	—
Бутан	260	32,8	23,9	50,0	51,2	75,8	55,3
	280	20,2	14,3	29,0	29,9	39,6	34,4
Окись углерода	40	11,3	490,0	226,2	85,1	102,8	977,0
	60	5,8	187,4	105,7	35,3	44,4	309,0
Этилен	180	39,1	—	47,4	121,8	202,6	—
	200	19,5	89,6	30,7	66,2	129,7	—
Пропилен	240	59,3	151,9	35,7	93,8	303,2	—
	200	34,8	55,9	44,1	85,3	151,6	—

с утяжелением катиона:  $Mg < Ca < Sr < Cd < Ba$ . При этом вышеуказанная последовательность в ряде не зависит от температуры нагрева хроматографической колонки. Это вполне объяснимо, так как адсорбционные взаимодействия предельных углеводородов с катионированной «поверхностью» цеолита в основном вызваны дисперсионными и поляризационными силами, которые не зависят от температуры и растут по мере утяжеления катиона.

Нами была предпринята попытка построить такие ряды селективности и для окиси углерода и ненасыщенных углеводородов. Однако последовательность расположения этих соединений в рядах селективности носит весьма приближенный характер и зависит от многих факторов. Во-первых, от температуры нагрева колонки. Известно, что взаимодействие непредельных углеводородов, а также окиси углерода, характеризующихся наличием в молекуле  $\pi$ -связей и постоянного дипольного момента, с катионированной «поверхностью» цеолита, обусловлено не только дисперсионными и поляризационными силами, но и электростатическими. Последние усиливаются с уменьшением радиуса катиона, но в значительной мере ослабевают с ростом температуры нагрева колонки. Поэтому при высоких температурах нагрева колонки роль электростатических взаимодействий уменьшается и доминирующее влияние на характер взаимодействия оказывают дисперсионные и поляризационные силы, которые наиболее сильно проявляются у «тяжелых» катионов. Нами были составлены такие ряды селективности для СО при температуре ниже 100°C:



и для этилена и пропилена при сравнительно высоких температурах нагрева колонки соответственно при 160° и 200°





Во-вторых, следует отметить, что времена удерживания этих соединений, которые в конечном итоге определяют их селективность, зависят в значительной мере от числа вводимых проб отдельного соединения. Так, если в хроматографическую колонку, заполненную

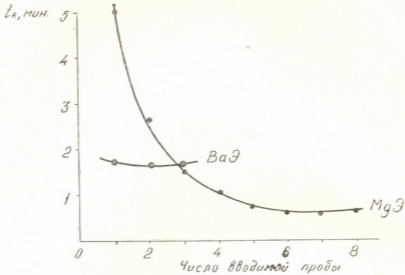


Рис. 1. Зависимость времен удерживания окиси углерода от числа вводимых проб на магнии- и барийсодержащем эрионите. Скорость газа-носителя — 50 мл/мин

эрионитом, содержащим катионы магния, кальция, стронция, кадмия, и нагретую при определенной температуре, последовательно вводить от-

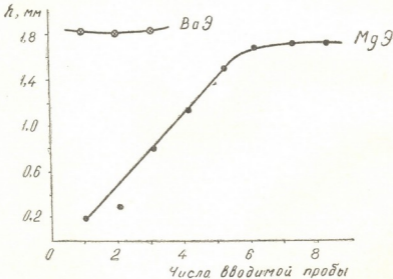


Рис. 2. Зависимость высоты пика окиси углерода на хроматограмме от числа вводимых проб. Эрионит-, магнии- и барийзамещенные формы. Скорость газа-носителя—50 мл/мин

дельные пробы окиси углерода или непредельных углеводородов, то время их удерживания постепенно будет уменьшаться, пока не достигнет определенного стабильного значения. После повторной терми-



ческой активации эрионита в потоке газа-носителя замеченное нами явление вновь повторяется. Это свойство в значительной мере определяется природой катиона. Так, стабилизация времен удерживаний на магнийсодержащем эрионите наступает после многократного введения пробы, в то время как замеченное явление практически отсутствует для образцов, обогащенных катионами бария, а также для исходной калий-натриевой формы. На рис. 1 приведена зависимость времен удерживания окиси углерода от числа вводимых проб на  $Mg^{2+}$ - и  $Ba^{2+}$ -содержащих эрионитах.

Такое поведение следует, по-видимому, связать с тем фактом, что  $Mg^{2+}$ -,  $Ca^{2+}$ -,  $Sr^{2+}$ -,  $Cd^{2+}$ -содержащих эрионитах в начале эксперимента происходит частичное необратимое поглощение соединений, о чем свидетельствуют низкие высоты соответствующих пиков на хромато-

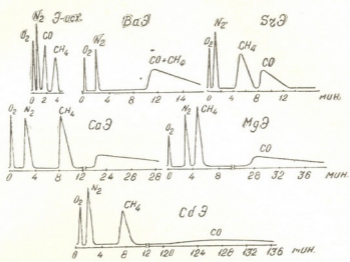


Рис. 3. Хроматограммы разделения бинарной смеси «метан — окись углерода» на исходной форме эрионита и на образцах, соответственно обогащенных катионами бария, стронция, кальция, магния и кадмия.

Температура колонки — 40°. Скорость газа-носителя — 50 мл/мин

граммах. После введения определенного числа проб высота пика возрастает и достигает постоянной величины (рис. 2). Для исходной формы эрионита, а также для образцов, модифицированных катионами бария, последовательность элюирования отдельных компонентов исследованной модельной смеси не зависит от температуры нагрева колонки и от количества вводимой пробы, что не свойственно кальций-, магний-, кадмий- и стронций-замещенным модификациям. На исходной форме эрионита имеет место разделение бинарной смеси «окись углерода—метан» с указанной последовательностью элюирования компонентов. Это, по-видимому, следует связать с тем фактом, что исходная форма в своем составе содержит, в основном, катионы калия. Последние же проявляют большую селективность к метану [6]. На образцах, модифицированных катионами магния, кальция, стронция, кадмия, также происходит разделение вышеуказанной смеси, но только с обратной последовательностью элюирования компонентов (рис. 3). Это вызвано тем, что для этих катионов характерна большая специфичность к соединениям, которым свойственно наличие  $\pi$ -связей и дипольных моментов. Критерий селективности этой бинарной смеси умень-



шается с утяжелением катионов элементов, входящих в состав подгруппы второй группы периодической системы (табл. 2).

Большое значение  $K_c$  на кадмийзамещенной форме эрионита, по-видимому, следует объяснить способностью катиона кадмия входить в сильные специфические взаимодействия с окисью углерода [7]. На ба-

Таблица 2

Критерий селективности ( $K_c$ ) бинарной смеси метан-окись углерода на модифицированных формах эрионита. Температура колонки—40°С

KNaЭ	MgЭ	CaЭ	SrЭ	BaЭ	CdЭ
0,46	0,88	0,58	0,25	0,01	0,88

рийзамещенной форме фактически не имеет место разделение этой смеси (рис. 3), однако, на этой форме компоненты смеси вымываются в обратной последовательности, т. е. сначала элюируется окись углерода, а затем — метан. Это вообще нехарактерно для барийсодержащих форм цеолитов типа X и Y. По всей вероятности, как и в случае эрионита, обогащенного катионами калия, и на барийзамещенной форме возрастает доля влияния дисперсионных и поляризационных взаимодействий, приводящих к возрастанию удерживаемых объемов метана. Конечно, определенную роль играет не только природа катиона бария, но и его расположение в решетке цеолита, а также своеобразие структуры эрионита.

Из приведенных данных явствует, что структура эрионита, а также природа катионов, входящих в состав элементарной ячейки цеолита, оказывают влияние на хроматографические свойства эрионита и делают их отличными от других типов цеолитов.

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

Поступило 23.IX.1975

პ. ციციშვილი, ნ. ოსიპოვა, თ. ანდრონიკაშვილი, თ. საბაღაშვილი

ბუნებისმეტყველების კათედრებით გამოდრეკილი სინთეზური ერიონიტის ქრომატოგრაფიული თვისებები

რეზიუმე

შესაწვლილია მაღალსილიციუმისანი ცეოლითის — სინთეზური ერიონიტის მავნიუმის, კალციუმის, სტრონციუმის, ბარიუმის და კადმიუმის კათიონებით მოდიფიცირებული ფორმების ქრომატოგრაფიული თვისებები. მოდელურ ნარეველ გამოყენებულია ნახშირჟანგისა და C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub> ნახშირწყალბადების ნარევი.

ქრომატოგრაფიული სეგეტის სიგრძე 100 სმ, დიამეტრი — 0,3 სმ, ცეოლითის გრანულების ზომა — 0,5—1,0 მმ. აქტივაციის რეჟიმი: ცეოლითების გახურება 500°-ზე 2—3 საათის განმავლობაში. აირ-მატარებელი — ჰელიუმი (სიჩქარე — 50 მლ/წთ.).

ნაჩვენებია, რომ ერიონიტის სელექტურობა ნაჯერი ნახშირწყალბადების მიმართ ძირითადად იზრდება კათიონების რადიუსის ზრდის შესაბამისად.



(Mg < Ca < Sr < Cd < Ba). მიღებული სელექტურობის მწკრივი არ არის დამოკიდებული ქრომატოგრაფიული სვეტის გახურების ტემპერატურაზე.

CO და უჯერი ნახშირწყალბადებისათვის შედგენილი სელექტურობის მწკრივები გამოირჩევიან ერთგვარი მიახლოებითობით და დამოკიდებული არიან მრავალ ფაქტორზე, როგორცაა სვეტის გახურების ტემპერატურა, ცალკეული ნივთიერებების შეყვანილი სინჯების რიცხვი. გამოკვლეულია, რომ ნახშირქანგის, ეთილენისა და პროპილენის შესაბამისი პიკების სიმაღლე ქრომატოგრამაზე და მათი შეკავებითი დრო მაგნიუმის, კალციუმის, სტრონციუმის და კადმიუმის კათიონების შემცველ ერიონიტზე მნიშვნელოვნად არის დამოკიდებული აღნიშნული კომპონენტების შეყვანილი სინჯების რიცხვზე. ეს უკანასკნელი არ შეიმჩნევა ბარიუმით გამდიდრებულ ცეოლითის ფორმაზე. ერიონიტში შემავალი კათიონის ბუნება დიდ გავლენას ახდენს აგრეთვე ბინარული ნარევის „მეთანი-ნახშირქანგის“ ელუირების თანმიმდევრობაზე. აღნიშნული თანმიმდევრობით ისინი ქრომატოგრაფიული სვეტიდან ელუირდებიან მაგნიუმის, კალციუმის, სტრონციუმისა და კადმიუმის შემცველ ერიონიტზე.

ერიონიტის საწყისი ფორმისა (გამდიდრებული K-ის კათიონებით) და ბარიუმის კათიონების შემცველ ფორმისათვის გვაქვს აღნიშნული კომპონენტების ელუირების შებრუნებული მწკრივი.

G. V. TSITSISHVILI, N. A. OSIPOVA, T. G. ANDRONIKASHVILI,  
SH. D. SABELASHVILI

CHROMATOGRAPHIC PROPERTIES OF SYNTHETIC ERIONITE  
ENRICHED WITH CATIONS ALKALI EARTH METALS

Summary

Chromatographic properties of high siliceous zeolite, synthetic erionite modified, with cations of magnesium, calcium, strontium, barium and cadmium, have been studied.

A mixture of hydrocarbon gases C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub> and carbon monoxide was used as a model one. The chromatographic column was 100cm long, its diameter 0,3 cm, granule sizes 0,5 to 1 mm. The regime of activation was calcination of zeolites at 500°C for two—three hours. The gas carrier was helium (the rate was 50 ml/min).

It was shown that selectivity of erionite with respect to saturated hydrocarbons is in the main, increased with the cation becoming in the following row Mg, Ca, Sr, Cd, Ba.

The above mentioned sequence does not depend on the temperature of chromatographic column heating.

The rows of selectivity for carbon monoxide and unsaturated hydrocarbons are of a very approximate character and depend on many factors (temperature of column heating, number of put in samples).

It was found that retention times of carbon monoxide, ethylene, propylene on samples containing magnesium, calcium, strontium and cadmium



depend on the number of put in samples of the mentioned components. Such a phenomenon is not characteristic of barium substituted form.

The nature of the cation entering the zeolite composition greatly affects the sequence of binary mixture  $\text{CH}_4$ -CO elution. In the above mentioned sequence they are eluated on samples containing Mg, Ca, Sr and Cd. The inverse sequence of elution of these components is observed on the initial (potassium) form of erionite and on the sample containing barium.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. В а г г е р В. М. Berichte der Bunsengesellschaft, Bd. 69, № 9/10, 788 (1965).
2. Сендеров Э. Э., Хитаров Н. И. Цеолиты, их синтез и условия образования в природе. Изд. «Наука», М., 1970, 67.
3. Вреск D. W., Асага N. A. Pat U. S. N 2950952. 30/VIII 1960.
4. Е бер л у Р. Е., Jr. Amer. Mineralogist, v. 49, № 2—2, 30 (1964).
5. Николина В. Я., Кныш Л. И., Соколова Н. А. Изв. АН БССР, Сер. хим. наук, I, 65 (1966).
6. Andronikashvili T. G., Tsitsishvili G. V., Sabelashvili Sh. D. J. Chromatog. 58, 47 (1971).
7. Tsitsishvili G. V., Andronikashvili T. G. J. Chromatog. 58, 39 (1971).



УДК 541.18:532.584:622.24

Г. М. ЧИХЛАДЗЕ, М. Е. ШИШНИАШВИЛИ

## НОВЫЙ СТАБИЛИЗАТОР ДЛЯ СОЛЕУСТОЙЧИВЫХ БУРОВЫХ СУСПЕНЗИЙ АСКАНГЕЛЯ

Изыскание реагентов-стабилизаторов промысловых жидкостей, устойчивости к воздействию солей, поступающих в раствор при разбуривании солевых отложений и с пластовыми водами, является одной из основных проблем современной химии буровых растворов [1—4].

Исследовано влияние полученного нами нового стабилизатора — хелата железа из продуктов деструкции торфа (ХТ) на физико-химические и структурно-механические свойства местных грубодисперсных [5] и бентонитовых глин Грузии [6].

В настоящей статье излагаются результаты исследований структурной вязкости и физико-химических свойств суспензий бентонитовых глин, стабилизированных новым стабилизатором при добавлении солей NaCl и CaCl<sub>2</sub>.

7%-ные водные суспензии бентонита — естественного аскангеля обрабатывались разными количествами стабилизатора в виде порошка (1 г стабилизатора содержит 0,0476 г железа, рН—8,8).

Суспензии готовились растиранием глин в ступке по методу Цуринова-Квирикашвили [7], оставлялись на 24 часа, после чего изучались физико-химические свойства и структурная вязкость. Полученные данные приведены в таблице 1.

Таблица 1  
 Влияние стабилизатора ХТ на свойства суспензии естественного аскангеля

ХТ, г от твердой фазы		рН	Стабильность, г/см <sup>3</sup>	Вязкость, сек	Водоотдача, за 30 мин, мл	Корка, мм	Отстой, %
%	по железу, %						
—	—	8,7	0,04	16,25	26,5	1	2
1	0,034	8,5	0,03	17,5	21,6	1	2
2	0,0676	8,5	0,028	17,5	21,5	1	1,5
5	0,169	8,3	0,024	17,5	19,3	1	1,5
10	0,338	7,8	0,015	17,5	19,0	1,5	1
15	0,507	7,5	0,015	17,5	19,0	1,5	1
20	0,676	7,7	0,007	18,5	16,8	1,5	1

Как видно из приведенных данных, введение нового стабилизатора способствует улучшению свойств суспензии естественного аскангеля. С увеличением концентрации стабилизатора улучшается стабиль-





ность системы, уменьшается скорость фильтрации (рис. 1), а вязкость почти не изменяется.

Для выявления солеустойчивости суспензий, стабилизированных ХТ, они подвергались действию солей — NaCl и CaCl<sub>2</sub>. Из данных, при-

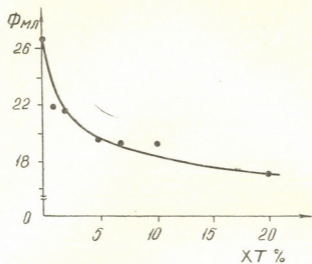


Рис. 1. Изменение скорости фильтрации (мл) суспензии естественного аскангеля в зависимости от концентрации ХТ. %

веденных в таблицах 2 и 3, следует, что стабилизированные суспензии характеризуются высокой солеустойчивостью даже при добавлении больших концентраций NaCl (20%) и CaCl<sub>2</sub> (1—2%), а не стабилизированные суспензии теряют рабочие свойства либо коагулируют под действием малых концентраций электролитов.

Таблица 2

Влияние NaCl на свойства суспензии естественного аскангеля, стабилизированного ХТ (на 7% суспензии добавлено ХТ по железу 0.058 г—20% от твердой фазы)

NaCl. %	Вязкость. сек	Водоотдача за 30 мин. мл	Корка. мм	Отстой. %
5	20	40,8	5	4,5
10	—	Коагуляция за 30 мин.	—	—
20	—	” за 15 мин.	—	—
—	18,5	16,8	1,5	1
5	17,5	20	2	1
10	17,5	20,4	2	1
20	17,5	20,4	1,5	1,5

По-видимому, стабилизатор ХТ, адсорбируясь на поверхности частиц суспензии естественного аскангеля, создает прочную хемосорбционную структуру, изменяющую свойства частиц и предохраняющую их от воздействия электролитов.

Для сравнения стабилизирующей способности нового стабилизатора с известным солеустойчивым стабилизатором — карбоксиметилцеллюлозой (КМЦ), было изучено действие солей NaCl и CaCl<sub>2</sub> на

Таблица 3

Влияние CaCl<sub>2</sub> на свойства суспензии естественного аскангеля, стабилизированного ХТ (на 7% суспензии добавлено ХТ по железу 0.058 г—20% от твердой фазы)

CaCl <sub>2</sub> , %	Вязкость, сек	Водоотдача за 30 мин., мл	Корка, мм	Отстой, %
—	16,25	26,5	1	2
2	—	Коагуляция за 15 мин		—
—	18,5	16,8	1,5	1,5
1	17,5	18	1,5	2
1,5	17,5	17	2	2
2	17,5	13,2	2	2

свойства суспензии естественного аскангеля, стабилизированного КМЦ. Так как предварительно было установлено, что обработка суспензии малыми количествами КМЦ не дает желаемого эффекта, пришлось обработать суспензии КМЦ с концентрацией 5% и выше по отношению к

Таблица 4

Влияние NaCl и CaCl<sub>2</sub> на свойства суспензий естественного аскангеля, стабилизированных КМЦ

КМЦ, % от твердой фазы	NaCl, %	CaCl <sub>2</sub> , %	pH	Стабильность, г/см <sup>3</sup>	Вязкость, сек	Водоотдача за 30 мин., мл	Корка, мм	Отстой, %
5	20	—	8,7	0,35	100	Коагуляция		
5	—	2	8,55	0,017	200	8,4	1	0
10	—	—	8,8	0	85	7,2	0,5	0
10	10	—	8,3	0	142,5	2	0,3	0
10	20	—	8,4	0	120	2,5	0,1	0
10	—	2	8,2	0	200	5	0,3	0

твердой фазе. Полученные данные приведены в таблице 4, из которой видно, что суспензии, обработанные карбоксиметилцеллюлозой, как и суспензии, стабилизированные новым стабилизатором ХТ, проявляют высокую солеустойчивость. Исключение составляют суспензии, обработанные 5% КМЦ, которые теряют стабильность при добавлении 20% NaCl и в кратчайшее время коагулируют. Однако обработка суспензии КМЦ увеличивает структурную вязкость дисперсных систем, которая возрастает и под действием солей.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно заключить, что новый стабилизатор ХТ характеризуется высокой ус-



тойчивостью против действия солей коагуляторов  $\text{NaCl}$  и  $\text{CaCl}_2$  и, учитывая то, что для приготовления стабилизатора используется дешевое и широкодоступное сырье — торф, можно полагать, что применение его для приготовления высококачественных, солеустойчивых буровых суспензий даст определенный экономический эффект.

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

Поступило 15.VII.1976

ბ. ჩიხლაძე, მ. შიშნიაშვილი

ახალი სტაბილიზატორი ასკანგელის საბურღი სუსპენზიების მარილმდგრადობისათვის

რეზიუმე

მოწოდებულია მარილმდგრადი საბურღი სუსპენზიების მისაღებად ახალი რეაგენტი-სტაბილიზატორი XT (რკინის ხელატი ტორფის დესტრუქციის პროდუქტებიდან).

შესწავლილია მისი გავლენა ბუნებრივი ასკანგელის წყალ-სუსპენზიების კოლოიდ-ქიმიურ და სტრუქტურულ თვისებებზე.

ნაჩვენებია, რომ სტაბილიზატორი აუმჯობესებს ბუნებრივი ასკანგელის სუსპენზიების თვისებებს. მისი მოქმედების შედეგად სისტემის მდგრადობა იზრდება, ფილტრაციის სიჩქარე მცირდება, სიბლანტე კი არ იცვლება, რაც ახალი სტაბილიზატორის დადებით თვისებებზე მეტყველებს.

მარილმდგრადი საბურღი სუსპენზიების მიღების მიზნით შესწავლილია XT-თი სტაბილიზებულ სუსპენზიებზე აგრესიული მარილების  $\text{NaCl}$ -ისა და  $\text{CaCl}_2$ -ის მოქმედება.

ნაჩვენებია, რომ სტაბილიზებული სუსპენზიები ხასიათდებიან მაღალი მდგრადობით აღნიშნული ელექტროლიტების საკმაოდ დიდი კონცენტრაციების მოქმედებისას ( $\text{NaCl}$ —10—20%,  $\text{CaCl}_2$ —1—2%).

შედარებისათვის შესწავლილია ცნობილი მარილმდგრადი სტაბილიზატორ  $\text{KMLI}$ -თი (კარბოქსიმეთილცელულოზა) დამუშავებულ სუსპენზიების თვისებებზე  $\text{NaCl}$ -ისა და  $\text{CaCl}_2$ -ის მოქმედება.

ნაჩვენებია, რომ სტაბილიზატორი  $\text{KMLI}$ , ანიჭებს რა სუსპენზიებს მდგრადობას ელექტროლიტების მიმართ, იწვევს მათი სტრუქტურული სიბლანტის მკვეთრ ზრდას.

დადგენილია, რომ სტაბილიზატორი XT, ისე, როგორც  $\text{KMLI}$ , აუმჯობესებს საბურღი სუსპენზიების თვისებებს, ანიჭებს მათ მაღალ მდგრადობას ელექტროლიტების ( $\text{NaCl}$ -ისა და  $\text{CaCl}_2$ -ის) ხსნარის მიმართ, მაგრამ განსხვავებით  $\text{KMLI}$ -საგან სტაბილიზატორს XT ის უპირატესობა აქვს, რომ მისი მეშვეობით სტაბილიზებულ სუსპენზიებზე მაღალი კონცენტრაციის ელექტროლიტების მოქმედების შემთხვევაშიც კი სუსპენზიების სტრუქტურული სიბლანტე არ იზრდება.

G. M. CHIKHLADZE, M. E. SHISHNIASHVILI

## NEW STABILIZER FOR SALT RESISTANCE BORING SUSPENSIONS OF ASCANGEL

Summary

To get salt resistance boring suspensions a new reagent-stabilizer CT (iron chelate from the product of turf destruction) is proposed.



The effect of the new stabilizer — CT on colloidal-chemical properties of aqueous suspensions of natural ascangel was studied.

It was shown that the stabilizer CT promotes the improvement of properties of natural ascangel suspensions, increases the system stability, decreases filtration rate and almost does not change viscosity, showing positive properties of the new stabilizer.

To establish salt resistance properties of CT the stabilized aqueous suspensions of natural ascangel were acted upon by salts — NaCl and CaCl<sub>2</sub>.

It was shown that stabilized suspensions show salt resistance with respect to electrolytes, added in a rather high concentration (NaCl 10—20%, CaCl<sub>2</sub> 1—2%).

The influence of electrolytes — NaCl and CaCl<sub>2</sub> on the properties of the aqueous solution of natural ascangel, stabilized by a known salt resistance stabilizer—CMC (carboxymethyl cellulose) was also studied. CMC makes suspension salt resistance against electrolytes, but sharply increases their viscosity.

It was established that the proposed stabilizer CT, as well as CMC, increases the quality of boring suspensions, makes them highly salt resistant against electrolytes NaCl and CaCl<sub>2</sub>, but in difference from CMC does not cause viscosity increase.

ՀՈՅՈՑԱԾՅՐՔ — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Овчаренко Ф. Д., Круглицкий Н. Н., Ничипоренко Ф. П., Агабальянц Э. Г., Третинник В. Ю., Булатов А. И. Термосолеустойчивые промывочные жидкости на основе палигорскита. Изд. «Недра», М., 1970.
2. 1-ая Украинская научно-техническая конференция по термо- и солеустойчивым промывочным жидкостям и тампонажным растворам. Тезисы. К., 1968.
3. Термосолеустойчивость дисперсных систем. Материалы II Украинской научно-технической конференции. Изд. «Наукова думка», К., 1971.
4. Мискарели А. К. Доклады АН Азерб. ССР, т. VIII, 4 (1952).
5. Чихладзе Г. М., Кобахидзе Е. И. Новые модификации аскангеля для применения в народном хозяйстве. Изд. «Мецинереба», Тб., 1975.
6. Чихладзе Г. М., Кобахидзе Е. И. Сообщения АН ГССР, 85, 1 (1977).
7. Квирикашвили В. Л., Цуринов А. И. Сб. Новое о глинах, Гостехиздат 1940.

## ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 622.775.669.743

П. Н. ДЖАПАРИДZE, Л. А. ДРАКИН, Л. А. ДАНЕЛИЯ

### ОБОГАЩЕНИЕ ОКИСНЫХ И СМЕШАННЫХ МАРГАНЦЕВЫХ РУД И ШЛАМОВ ЧИАТУРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Для извлечения марганца из бедных марганцевых руд и шламов предложено много различных способов. Некоторые из этих способов получили промышленное применение и могут конкурировать с выплавкой ферромарганца обычным способом из руд высокого качества [1].

Химические методы обогащения марганцевых руд применяются уже давно, однако промышленного распространения они еще не получили. Наиболее известными процессами химической обработки марганцевых руд являются: обработка двуокисью серы, серной кислотой, сульфатом аммония или азотной кислотой. При осуществлении этих процессов в большинстве случаев требуется производить весьма трудную операцию высокотемпературного восстановительного обжига руды.

Проведенные нами исследования показали, что операция высокотемпературного восстановительного обжига руды может быть исключена из технологического процесса, если выщелачивание марганца осуществлять в присутствии отработанного сульфитного щелока целлюлозного производства или барды, остающейся после переработки этого щелока на спирт или кормовые дрожжи [2].

Сульфитный щелок получается при взаимодействии древесины с раствором бисульфита кальция (или другого металла), насыщенного сернистым газом. В результате такого взаимодействия при определенных условиях происходит делигнификация древесины, и все ее основные компоненты, кроме целлюлозы, переходят в раствор. Последний и представляет собой отработанный сульфитный щелок.

Основным компонентом сульфитного щелока является лигносульфоновая кислота. Кроме лигносульфоновой кислоты в щелоке содержатся сахара, органические кислоты, альдегиды и другие органические вещества. Свежий отработанный щелок наряду с органическими веществами содержит свободную сернистую кислоту. Ион кальция или другого металла в сульфитном щелоке находится в растворе как продукт диссоциации высокомолекулярной лигносульфоновой кислоты.

Сульфитная барда получается путем нейтрализации щелока и сбраживания содержащихся в нем сахаров, на спирт или переработки их на кормовые дрожжи. После отделения спирта или кормовых дрожжей остается сульфитная барда. В табл. 1 приведен химический состав отработанного сульфитного щелока и барды Ингурского целлюлозно-бумажного завода, которые использовались при выщелачивании марганца.

Исследования проводились на бедной руде Чиатурского месторождения и флотационном шламе, получаемом при обогащении чиатурских руд. Химический состав руды и шлама приведен в табл. 2.

Выщелачивание проводилось в лабораторных условиях в плоскодонной колбе емкостью 250 мл, снабженной мешалкой. Условия выщелачивания и полученные результаты приведены в табл. 3.

Присутствие сульфитного щелока или барды при выщелачивании высших окислов марганца разбавленными растворами минеральных кислот (серной или азотной) обуславливает, очевидно, захват ими окислов марганца как акцепторных агентов по кислороду. Это позволяет минеральным кислотам вступать во взаимодействие с окислами марганца, связанными с органическим комплексом и переводить их в раствор, оставляя кислород с легко окисляемой частью сульфитного щелока. Хорошо, например, известно, что сульфитный щелок легко подвергается анодному окислению с образованием ряда соединений [3].

Таблица 1  
Химический состав отработанного сульфитного щелока и барды

Наименование щелока	Удельный вес	Сухие вещества, %	Зола, %	Сера, %	Состав сухой части, %			
					Органические вещества	Зола	Сера	Основания
Сульфитный щелок	1,04	8,00	1,36	1,44	83,00	17,0	17,5	6,90
Барда	1,04	9,34	1,31	—	86,00	14,0	—	—

В растворении высших окислов марганца известную роль может играть и свободная  $SO_2$ , однако, при открытом и длительном хранении щелока она переходит обычно в ион  $SO_4^{2-}$  и выпадает в осадок с ионом кальция.

Таблица 2  
Химический состав марганцевой руды и шлама

Наименование руды	Химический состав, %								
	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	$CaO$	$MgO$	$P_2O_5$	$SO_3$	$MnO_2$	Mn
Руда № 2	40,1	4,64	3,66	2,67	1,22	0,66	0,42	22,0	25,3
Шлам флотационный	52,2	6,30	4,48	2,58	1,05	0,43	0,83	11,7	12,3

Взаимодействие двуокиси марганца, связанной с кальциевой солью лигносульфоновой кислоты, может быть представлено в следующем виде:



Присутствие в сульфитном щелоке сахара также способствует взаимодействию высших окислов марганца с разбавленными растворами минеральных кислот. Однако барда, в которой сахар практически отсутствует, так же как и сульфитный щелок приводит к растворению высших окислов марганца в разбавленных растворах минеральных кислот.

Таким образом, теоретические основы рассматриваемого процесса пока что нельзя считать полностью выясненными и, по-видимому, в этом направлении потребуются проведение систематических исследований.

Результаты же экспериментальных исследований, приведенные в табл. 3, показывают, что при выщелачивании бедных окисных и смешанных марганцевых руд и шламов Чиватурского месторождения разбавленными растворами серной и азотной кислот в присутствии отработанного сульфитного щелока или барды, без применения предва-

Таблица 3

Условия и результаты выщелачивания марганца серной и азотной кислотами в присутствии отработанного сульфитного шлама и барды

Наименование руды или шлама	Количество и характеристика материалов, взятых для выщелачивания					Условия выщелачивания		Количество марганца, перешедшего в раствор	
	Руда		Кислота		Сульфитный шлак—с щ или барды—б мл	Темпера- тура, °С	Продолжи- тельность, час	г	%
	Навеска, г	Количество марганца в навеске, г	Концентра- ция, г/л	Объем, мл					
			Серная кислота						
Руда № 2	20	5,06	477,3	30,1	с.щ 20	83	6	4,41	87,15
Руда № 2	20	5,06	477,3	30,1	б 20	83	6	4,29	84,78
Шлам флотационный	40	4,92	204,9	88,3	с.щ 20	83	6	4,31	87,00
Шлам флотационный	40	4,92	204,9	88,3	б 20	83	6	4,30	87,40
			Азотная кислота						
Руда № 2	20	5,06	580,9	31,0	с.щ 20	80	6	4,42	87,35
Руда № 2	20	5,06	580,9	31,0	б 20	80	6	4,37	86,36
Шлам флотационный	40	4,92	264,0	87,0	с.щ 20	80	6	4,77	96,95
Шлам флотационный	40	4,92	264,0	87,0	б 20	80	6	4,78	97,15

рительного высокотемпературного восстановительного обжига руды в раствор переходит 85—97% марганца.

Для получения малофосфористого концентрата растворы сульфата и нитрата марганца предварительно нейтрализовались известью или аммиаком до pH 4,5, а затем после фильтрации упаривались и подвергались термическому разложению. Сульфат марганца разлагался при температуре 850—950°C, а нитрат марганца — при 200—250°C.

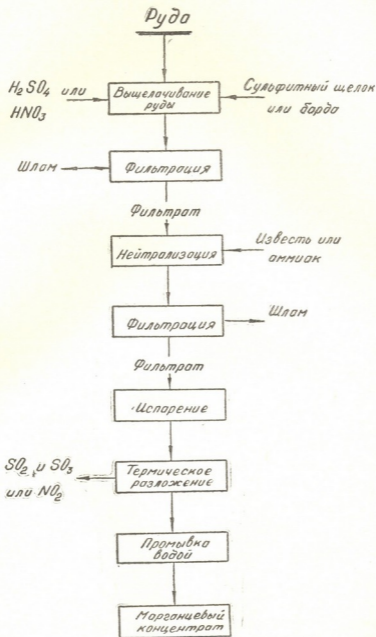


Рис. 1. Схема обогащения

Наличие в растворах сульфата и нитрата марганца органических веществ, вводимых с отработанным сульфитным щелоком или бардой





при выщелачивании, позволяет сократить расход тепла на их разложение.

В результате термического разложения сульфата и нитрата марганца был получен малофосфористый концентрат с содержанием 59—48% марганца и соответственно  $SO_2$ ,  $SO_3$  и  $NO_2$ , которые могут быть снова использованы в технологическом процессе. Состав полученных концентратов приведен в табл. 4.

Таблица 4

Химический состав концентратов

Наименование концентрата	Химический состав, %			
	Mn	Si	P	Отношение P:Mn
Концентрат, полученный из руды № 2 выщелачиванием серной кислотой	59,07	0,13	0,03	меньше 0,0045
Концентрат, полученный из флотационного шлама выщелачиванием серной кислотой	56,10	0,08	0,03	меньше 0,0045
Концентрат, полученный из руды № 2 выщелачиванием азотной кислотой	51,45	0,12	0,03	меньше 0,0045
Концентрат, полученный из флотационного шлама выщелачиванием азотной кислотой	47,67	0,15	0,03	меньше 0,0045

При выщелачивании руды или шлама серной кислотой малофосфористый концентрат может быть получен и без нейтрализации раствора сульфата, если полученный концентрат подвергнуть промыванию разбавленным раствором серной кислоты. Раствор сульфата марганца может быть использован и непосредственно для получения металлического марганца методом электролиза. Однако в этом случае раствор сульфата марганца должен быть подвергнут предварительной очистке от органических примесей.

На основании проведенных исследований предложена схема обогащения окисных и смешанных марганцевых руд и шламов Чнатурского месторождения, представленная на рис. 1.

Институт неорганической химии  
и электрохимии АН ГССР

Поступило 26.V.1976

პლ. ჯაფარიძე, ლ. დრაკინი, ლ. დანელია

ჰიატურის მანგანუმი და შერეული მანგანუმისა და შლამების  
გამდიდრება

რეზიუმე

ჰიატურის ლარიზი ქანგული და შერეული მანგანუმის მადნებიდან და შლამებიდან გოგირდმკავას ან აზოტმკავას განზავებული ხსნარებით მანგანუმის გამოტუტვისას (სულფიტური თუთქის ან თხლის თანაობისას, წინასწარი აღდგენითი გამოწვის გარეშე) ხსნარში გადადის 85—97% Mn. ხსნარის განეიტრალების (pH 4,5-მდე), ფილტრატის შემდგომი აორთქლებისა და მანგანუ-



მის სულფატის ან ნიტრატის თერმული დაშლის გზით მიიღება შემდეგი შემადგენლობის მცირეფოსფორიანი კონცენტრატი: 47,67—59,07% Mn; 0,08% Si და 0,03% P.

მადნის ან შლამის გოგირდმჟავით გამორტუვისას მცირეფოსფორიანი კონცენტრატი შეიძლება მივიღოთ სულფატური ხსნარის ნეიტრალიზაციის გარეშე, კონცენტრატის შემდგომი გარეცხვით განზავებული გოგირდმჟავას ხსნარით.

ჩატარებული კვლევებისა და მიღებული შედეგების საფუძველზე მოცემულია ჭიათურის მანგანუმის საბადოს ჟანგეული და შერეული მადნებისა და შლამების გამლიძრების სქემა.

P. N. JAPARIDZE, L. A. DRAKIN, L. A. DANELIA

### CONCENTRATION OF OXIDE AND MIXED MANGANESE ORES AND SLAGS OF CHIATURI DEPOSIT

#### Summary

At manganese leaching from poor oxide and mixed ores and slags of Chiaturi deposit by diluted solutions of sulphuric or nitric acids in the presence of used sulphite-cellulose liquor or grains without the preliminary reducing roasting 85—97% of manganese pass into the solution. By neutralization of the solution to pH 4,5 with the following filtrate concentration by evaporation and thermal decomposition of manganese sulphate or nitrate little phosphorous concentrate can be obtained with the content of manganese 47,67—59,07, silicon 0,15—0,08 and phosphorus 0,03%.

At leaching of the ore or slag with sulphuric acid little phosphorous concentrate can be obtained without sulphate solution neutralization as well, with the following washing of the concentrate with diluted solution of sulphuric acid.

Scheme of concentration of oxide and mixed manganese ores and slags of Chiaturi deposit was suggested on the basis of the studies and obtained results.

#### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Салли А. Марганец, М., Metallurgizdat, 1959, стр. 88.
2. Джаваридзе П. Н., Дракин Л. А., Дanelia Л. А. Способ выщелачивания марганца. Авторское свидетельство, Кл. С 22в 47/00 № 380730.
3. Джаваридзе П. Н., Дракин Л. А. Электрохимическое разложение отработанного щелока сульфит-целлюлозного производства и его комплексное использование. Сообщения АН ГССР, т. XI, № 9, 547 (1959).

УДК 665.71:613.2

Э. П. ГВЕНЦАДЗЕ, П. П. БУСЕЛ

## К ИССЛЕДОВАНИЮ НЕФТЕЙ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ГРУЗИИ

За последние годы в Грузинской ССР значительно возросла добыча нефти, открыты новые месторождения в восточных районах республики. Следствием этого появилась необходимость детального изучения потенциальных возможностей нефтей Грузии, а также товарных нефтепродуктов, получаемых из них.

На Батумском нефтеперерабатывающем заводе (НПЗ) проведены исследования физико-химических и товарных свойств некоторых продуктов, полученных из нефтей месторождений Сацхениси, Норю, Мирзаани и Тарибани.

Пробы вышеперечисленных нефтей были отобраны на промыслах из сборных резервуаров 10 и 11 августа 1976 года и доставлены в центральную заводскую лабораторию (ЦЗЛ) Батумского НПЗ.

Исследование нефтей месторождений Грузии проводилось по следующему этапу:

1. Физико-химическое исследование нефтей методами, предусмотренными ГОСТ или методиками Научно-исследовательского института нефтяной промышленности (ВНИИ НП) [1].

По методикам ВНИИ НП определялось содержание парафина, силикагелевых смол и асфальтенов.

Так как геологические, промысловые и другие организации обычно руководствуются данными, полученными при разгонке нефтей по ГОСТ 2177—66, в работе приведены результаты исследований по этому методу [2].

Перегонка нефтей с целью:

а) получения и характеристики нефтепродуктов и их компонентов (бензинов, керосинов, реактивных и дизельных топлив, мазутов);

б) получения данных для построения кривых разгонок и свойств отдельных фракций.

Перегонку нефтей производили согласно ГОСТ 11011—64 на аппарате АРН-2, имеющем колонку с погоноразделяющей способностью, эквивалентной 20 теоретическим тарелкам при полном возврате орошения.

Исследованием установлено, что нефти грузинских месторождений Сацхениси, Норю, Мирзаани, Тарибани по содержанию светлых дистиллятов делятся на две группы.

К первой группе относятся легкие нефти с низкой плотностью (0,826—0,838) и высоким содержанием светлых дистиллятов, выкипающих до 350°C (—81,0%). Это нефть месторождения Сацхениси.

Ко второй группе относятся тяжелые нефти месторождений Норю, Мирзаани, Тарибани с плотностью 0,8660—0,900 и содержанием светлых дистиллятов, выкипающих до 350°C (40,9—53,9%).

Таблица 1

Физико-химическая характеристика грузинских нефтей

Месторождение нефти	$d_4^{20}$	$V_{20}^{20}$	50 сст	Температура, °С		Содержание парафина, %	Содержание, %				Кислотность, %	Зольность, %	Кислотное число, мг KOH на 1 гр нефти	Выход фракции, вес. %				
				Вспышка в закрыт. тигле	Застывание		серы	смола серо-полиароматич.	смола смол-калеоловых	асфальтенов				Коксуемость, %	Зольность, %	Кислотное число, мг KOH на 1 гр нефти	28—200°С	28—350°С
																	28—200°С	28—350°С
Сацхериса	0,8380	7,3	3,0	-16	-80	0,5	0,20	8	6,88	0,15	0,60	0,008	0,45	51,4	81,45			
Норно	0,9004	19,0	7,4	15	-50	0,82	0,23	24	8,58	1,22	3,93	0,032	1,60	17,74	53,66			
Мирзаян	0,8767	20,6	8,3	—	-11	2,91	0,26	36	10,08	4,13	4,78	0,010	0,68	20,81	45,24			
Тарибани	0,8668	44,30	9,2	—	+ 8	8,28	0,38	34	8,67	5,16	3,95	0,014	0,28	15,04	46,27			



Физико-химическая характеристика нефтей приведена в таблицах 1 и 2 и на рис. 1, из которых следует, что все грузинские нефти мало-сернистые (содержание серы 0,20—0,42%), высокосмолистые (содержание силикагелевых смол 6,10—14,4%). По содержанию парафина делятся на две группы:

Таблица 2

Разгонка нефтей по ГОСТ 2177—66

Месторождение нефти	Н. К. °С	Отгоняется (в %) до температуры. °С										
		100	120	150	160	180	200	220	240	260	280	300
Сацхениси	62	6	20	33	37	46	50	57	61	64	68	72
Норио	118			6	12	18	22	56	31	35	42	48
Мирзаани	96	0,5	5	12	14	17	21	25	29	34	36	42
Тарибани	124			6	8	12	18	22	26	30	38	42

а) малопарафинистые, с содержанием парафина 0,5—3,1% (нефти Сацхенисская, Норийская, Мирзаанская);

б) высокопарафинистые, с содержанием парафина 8,2% (нефть Тарибанская).

По содержанию асфальтенов делятся на две группы: а) с низким содержанием асфальтенов (0,15—0,44%) — нефть Сацхенисская, б) с высоким содержанием асфальтенов (1,22—5,16) — нефти Норийская, Мирзаанская, Тарибанская.

## II. Физико-химическое исследование нефтепродуктов.

Физико-химические характеристики светлых дистиллятов, выкипающих до 350°C, и остатка приведены в таблицах 3—6.

По результатам исследования светлых дистиллятов, выкипающих до 350°C, и остатка установлено следующее.

Таблица 3

Характеристика бензиновых дистиллятов

Месторождение нефти	d <sub>20</sub>	Фракционный состав, °С						Октановое число	Содержание серы, %	Выход на нефть, % (вес.)
		НК	10%	50%	90%	КК	ОВ			
Сацхениси	0,7290	55	75	105	136	155	98	65,7	0,0083	25,0
Норио	0,7235	83	92	103	119	126	98	69,2	0,011	3,64
Мирзаани	0,7263	70	87	104	123	136	98	57,0	0,007	7,76
Тарибани	0,7339	93	100	109	126	146	98	55,4	0,023	3,37

Нефть Сацхенисского месторождения содержит наибольшее количество светлых дистиллятов, выкипающих до 350°C — 81,45%, в том числе: бензина — 25,0%, б) легкого керосина — 31,28%, в) дизельного дистиллята — 25,17%.

Бензин по всем показателям соответствует нормам бензина прямой перегонки с высоким октановым числом (65,7).



Характеристика легких керосиновых фракций

Месторождение нефти	4,20	Фракционный состав, °C					Кислотность мг КОН на 100 мл, тоннажа	v <sub>20</sub> сст	Вязкость определена в закрыт. пикле, °C	t начала кристаллизации, °C	Содерж серы		Высота колончатого пламени	Термическая зольность в % на 100 мл тоннажа	Выход на нефть, вес. %
		НК	10 %	50 %	90 %	98 %					общес. %	меркаптаниновых			
Сацхетиси	0,8070	142	148	168	218	232	2,17	1,31	34	-62	0,023	0,0008	25	2,20	31,28
Норно	0,8035	150	157	178	212	225	3,53	1,435	37	-73	0,010	0,00012	24	3,6	20,00
Мирзали	0,7852	150	159	177	207	230	4,84	1,311	34	-64	0,015	0,00012	28	5,2	16,35
Тарбани	0,7768	150	158	173	198	213	1,23	1,284	35	-62	0,013	0,0082	28	3,6	13,77

Таблица 5

Характеристика дизельных дистилатов

Месторождение нефти	Т-ра отбора °C	Дизельный индекс	Фракционный состав				4,20	v <sub>20</sub> сст	Температура °C			Кислотность в мг КОН на 100 мл тоннажа	Содержание серы, %	Выход на нефть, %
			10%	50%	90%	96%			застывания	попутное	асфальт			
Сацхетиси	230-350		267	278	310	328	0,858	7,21	-25	-15	117	30,62	0,101	25,17
Норно	230-350	34,67	256	280	322	340	0,8903	7,21	-36	-30	78	125,6	0,10	29,41
Мирзали	230-300	57,06	250	280	316	331	0,8409	5,38	-21	-11	106	50,35	0,04	24,38
Тарбани	230-350	67,93	253	275	312	327	0,8238	4,41	-12	-6	116	4,71	0,27	29,13



Легкий керосин удовлетворяет требованиям к топливу ТС-1, имеет низкую термическую стабильность (2,2 мг на 100 мл топлива) против нормы не более 10 мг на 100 мл топлива.

Дизельный дистиллят с плотностью при 20°C — 0,8580 против нормы не более — 0,845 г/см<sup>3</sup>; вязкость кинематическая при 20°C, в сст — 7,21 против нормы не более 6,0 сст, имеет низкую температуру застывания (—25°C) и температуру помутнения (—15°C), против нормы соответственно не выше —10 и —5°C.

Таблица 6

Характеристика остатка (мазута) после отгона от нефти светлых дистиллятов

Месторождение нефти	$d_4^{20}$	ВУ <sub>80</sub>	Температура °C			Содержание серы, %	Выход на нефть, вес. %
			вспышка, определяемая в открытом тигле	вспышка, определяемая в закрытом тигле	застывания		
Сацхениси	0,9548	5,19	206	192	+16	0,29	17,55
Норио	0,9791	15,10	218	206	+5	0,28	45,95
Мирзаани	0,936	9,21	212	200	+27	0,45	50,51
Тарибани	0,9216	7,36	200	186	+30	0,51	52,73

Остаток (мазут) имеет низкую температуру застывания (+16°C), что характеризует его как хороший компонент для выработки товарного топочного мазута марок «40» и «20».

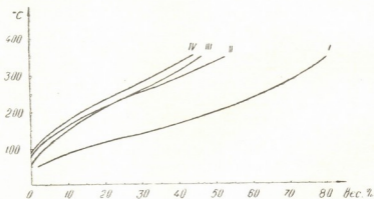


Рис. 1. Кривые разгонки нефтей. I — Сацхениси, II — Норио, III — Мирзаани, IV — Тарибани

Нефть месторождения Норио содержит 53,0% светлых дистиллятов, выкипающих до 350°C, в том числе: а) бензина — 3,6%, б) легко-го керосина — 20,0%, в) дизельного дистиллята — 29,4%.

Бензин по 10%-ной точке — 92°C, против нормы не выше 75°C — не соответствует требованиям стандартов, однако имеет высокое октановое число (69,2).

Легкий керосин удовлетворяет требованиям норм на топливо ТС-1: имеет очень низкое содержание общей серы — 0,01%, меркаптановой



серы — 0,00012, температуру начала кристаллизации — 73°C, против нормы не выше — 60°C.

Дизельный дистиллят имеет высокую плотность 0,890 (при 20°C), против нормы не выше 0,845 г/см<sup>3</sup>; кинематическая вязкость при 20°C в сст — 7,21 против нормы не выше — 6,0%, температура застывания — 36,0°C; температура помутнения — 30°C, что позволит вводить его в более легкие дизельные дистилляты для снижения температуры застывания и температуры помутнения.

Остаток (мазут) имеет низкую температуру застывания (+5°C) и низкое содержание серы (0,28%), может быть использован в качестве сырья для выработки топочного мазута марок «40» и «20».

Нефть месторождения Мирзаани содержит 40,9—45,0% светлых дистиллятов, выкипающих до 350°C.

Бензин (в пределах 5,0—7,7%) не соответствует требованию стандарта по 10%-ной точке 87°C, против нормы не выше 75°C; при этом октановое число находится в пределах 57,6—63.

Легкий керосин (12,6—16,2%) удовлетворяет требованию ТУ 38001162—73.

Нефть месторождения Тарибани содержит 46,27% светлых дистиллятов, выкипающих до 350°C, в том числе: а) бензин — 3,37%, б) легкий керосин — 13,77%, в) дизельный дистиллят — 29,13%.

Бензин в нефти содержится в небольшом количестве, и в то же время 10%-ная точка 100°C против требования стандарта не выше 75°C.

Легкий керосин удовлетворяет требованиям стандарта на топливо ТС-1.

Дизельный дистиллят соответствует требованиям ТУ 38001162-73, за исключением содержания серы (0,27% против нормы не выше — 0,15—0,20%) [3].

III. С целью проверки возможности получения дорожных битумов из грузинской нефтесмеси был проведен опытно-промышленный пробег на установке № 41 Батумского НПЗ.

Физико-химические свойства смеси исследуемых нефтей Грузии и полученного из нее гудрона приведены в таблицах 7 и 8.

Начальная температура окисления поддерживалась около 230°C, расход воздуха — 1188 м<sup>3</sup>/час. Через час после начала окисления отобранная проба по качеству соответствовала дорожному битуму марки БН-III ГОСТ 1544—52.

При достижении температуры в окислительном кубе, равной 245°C, расход воздуха увеличен до 1729 м<sup>3</sup>/час. Через 4 часа после начала окисления отобранная проба соответствовала по качеству битуму дорожному вязкому, улучшенной марки БНД 40/60 со знаком качества.

Окисление продолжалось для получения строительных марок битума. После девяти часов с начала окисления при температуре 258°C и расходе воздуха 1729 м<sup>3</sup>/час отобранная проба не соответствовала марке БН-IV по показателю проникания иглы при 25°C (18 против нормы 21—40). Окисление продолжалось для получения битума строительного марки БН-V. Температура окисления 254—264°C, расход воздуха был снижен с 1729 м<sup>3</sup>/час до 1405 м<sup>3</sup>/час. Через 15 часов с начала окисления отобранная проба соответствовала битуму строительному марки БН-V (ГОСТ 6617—56).

Далее окисление продолжалось для получения битума нефтяного специального для заливаемых аккумуляторных мастик, который был получен через 18 часов с начала окисления при 264°C и расходе воздуха 1296 м<sup>3</sup>/час. Отобранная проба по всем показателям качества



Физико-химические свойства смеси нефтей Грузии

Наименование показателей	Фактические данные
Плотность при 20°C, г/см <sup>3</sup>	0,8280
Фракционный состав:	
Температура начала перегонки, °C	70
До температуры 100 °C перегоняется, %	8
"    120 °C    "	11
"    150 °C    "	22
"    160 °C    "	26
"    180 °C    "	32
"    200 °C    "	34
"    220 °C    "	36
"    240 °C    "	38
"    260 °C    "	42
"    280 °C    "	44
"    300 °C    "	56
Содержание серы, % вес.	0,20
Химический состав:	
а) содержание асфальтенов, %	0,46
б) содержание силикагелевых смол, %	6,50
в) содержание парафинов, %	4,90

соответствовала битуму специальному ТУ 38101462—75 (см. таблицу 9) [4, 5].

В результате исследований установлено, что грузинские нефти месторождений Сацхениси, Норйо, Мирзаани, Тарибани могут быть использованы в качестве сырья для выработки следующих продуктов:

Таблица 8

Физико-химические свойства гудрона, полученного из смеси грузинских нефтей

Наименование показателей	Фактические данные
Температура размягчения по кольцу и шару, °C	44
Температура вспышки, определяемая в открытом тигле, °C	326
Фракционный состав (по Богданову):	
Температура начала перегонки, °C	320
До температуры 350 °C перегоняется, %	1
"    375 °C    "	2
"    400 °C    "	2,5
"    425 °C    "	4
"    450 °C    "	6
"    475 °C    "	8
"    500 °C    "	10,5
Химический состав:	
а) содержание асфальтенов, %	4,27
б) содержание силикагелевых смол, %	53,81
в) содержание масел, %	29,24
г) содержание парафинов, %	12,68



Таблица 9

ՀԱՊՅԵՅՐԱՆ

ՀԱՊՅԵՅՐԱՆ

## Результаты исследования битумов

Наименование показателей	Количество исходного сырья-гудрона от грузинской нефти	Показатели качества полученных битумов				Спецбитум для автомобильных аккумуляторных пластин ТУ 38101462—73.
		битумы дорожные		битумы строительные		
		БН—III ГОСТ 1544—52	БНД 40/60 ГОСТ 5.1721—72	БН—IV ГОСТ 6617—72	БН—V ГОСТ 6617—56	
Глубина проникания иглы при 25°C	—	53	41	18	13	12
Глубина проникания иглы при 0°C	—	—	13	—	—	—
Растяжимость при 25°C, в см	—	100	100	3,2	2	1,0
Температура размягчения, °C	44	48	52	71	91	105,5
Растворимость в бензоле (в %)	—	99	—	99	99	99
Потери в весе при 160 °C за 5 ч (в %)	—	0,7	—	0,18	0,18	0,20
Глубина проникания иглы в остаток после определения потери в весе (в % от первоначальной величины)	—	88	—	91	81	—
Температура вспышки, °C	326	320	320	322	318	318
Содержание водорастворимых кислот и щелочей	—	отс.	отс.	—	—	—
Содержание воды на месте производства	—	отс.	—	отс.	отс.	отс.
Температура хрупкости (в °C)	—	—	—15	—	—	—
Испытание на сцепление с асфальтом	—	—	полное покрытие	—	—	—
Увеличение температуры размягчения прогрева в слое 4 мм при 160 °C в течение 5 ч (в °C)	—	—	2,0	—	—	—
Содержание водорастворимых соединений	—	0,2	0,2	0,19	0,22	0,2
Индекс пенетрации	—	—	—	—	—	+4,2



1. Бензинового дистиллята, удовлетворяющего требованиям: а) товарного бензина прямой перегонки, экспортного, б) компонента бензиновых автомобильных бензинов, в) сырья для каталитического риформинга.

2. Товарного реактивного топлива марки ТС-1.

3. Дизельного топлива ДЛД-58.

4. Топочного мазута марок «40» и «20».

В связи с высоким содержанием смолистых веществ и асфальтенов смесь нефтей Грузии является приемлемым сырьем для получения нефтебитума улучшенного, дорожного марок БНД 130/200, БНД 40/60, марки БН-V и специального битума для заливочных аккумуляторных мастик по ГОСТ 11954—66, что подтверждено опытным пробегом на установке 41 БНЗ.

Результаты исследований опровергают выводы, сделанные в [6], авторы которой не рекомендуют грузинскую нефть для получения нефтебитумов.

Батумский нефтеперерабатывающий завод

О. გვინტაძე, პ. ბუსელი

საქართველოს ნავთობების კვლევითი ინსტიტუტი

რეზიუმე

შესწავლილია საცხენისის, ნორიოს, მირზაანისა და ტარიბანის ნავთობების ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლები და მათგან მიღებული სხვადასხვა პროდუქტების თვისებები, კვლევისათვის ამისათვის მოწოდებული მეთოდები. მიღებული კვლევის მონაცემების განზოგადოებით დადგენილია, რომ აღნიშნული ნავთობები, მცირე გოგირდოვან ნავთობებს მიეკუთვნებიან და მსუბუქი ფრაქციების შემცველობით ორ ჯგუფად იყოფიან: მსუბუქი (საცხენისის) და შედარებით მძიმე ნავთობები (ნორიო, მირზაანი, ტარიბანი).

მათგან მიღებულ ნავთობპროდუქტების შესწავლით ნაჩვენებია, რომ საცხენისისა და ნორიოს ბენზინები უფრო ხარისხიანია მირზაანისაზე, მაგრამ სადღეისოდ მოთხოვნილების შესაბამისად ყველას მათ გაკეთილშობილება ესაქიროებათ. აღნიშნული ნავთობების კეროსინის ფრაქციები აკმაყოფილებენ რეაქტიულ საწვავზე არსებულ მოთხოვნილებას, ხოლო დიზელის ფრაქციები გამოხდის ზღვრების შერჩევას მოთხოვნენ. ნარჩენი მზუთიდან შეიძლება სხვადასხვა დანიშნულების საქვაბე საწვავის მიღება. ნარჩენი გულდრონების შესწავლით დადგენილია მათგან სხვადასხვა მარკის საგზაო ბითუმების მიღების შესაძლებლობა.

E. F. GVENTSADZE, P. P. BUSEL

STUDIES OF OILS OF GEORGIAN FIELDS

Summary

Physico-chemical properties of oils from Satskhenisi, Norio, Mirzaani and Taribani oils were studied as well commercial properties of oil products obtained from them.



According to the results obtained, Georgian oils are characterized by a small content of sulphur compounds and they are divided, according to the contents of light fraction, into two groups: light oils (Satskhenisi) and relatively heavy ones (Norio, Mirzaani, Taribani).

All these oils in a mixture are good for production of: 1. petrol distillate satisfying the requirements for commercial petrol of straight-run distillation, component of commercial motor petrols, raw material for catalytic reforming. 2. Commercial jet fuel. 3. Diesel oil. 4. Fuel mazut. 5. Road bitumens for special purposes.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. ГОСТ 11011—64. Нефтепродукты. Методы испытаний, часть I. Изд. Комитета стандартов, мер и измерительных приборов при Совете Министров СССР, М., 1967.
2. Методика определения потенциального содержания светлых дистиллятов, в нефтях (временная) М., 1976.
3. Методы испытания нефтей и нефтепродуктов. Министерство нефтяной и нефтеперерабатывающей промышленности СССР, Всесоюзный научно-исследовательский институт по нефтепереработке, М., Гостоптехиздат, 1976.
4. Советские нефти. Справочник «Химия», М., 1967.
5. Рыбак Б. М. Анализ нефтей и нефтепродуктов. Гостоптехиздат, 1962.
6. Терешина И. В., Дрицкая З. В. Химия и технология топлив и масел, I, 12 (1977).



УДК 621.315.592.3

М. Г. КЕКУА, С. Р. БАХЧИЕВА, Ф. Н. ТАВАДЗЕ

### О СВОЙСТВАХ ЛЕГИРОВАННОГО АЛЮМИНИЕМ СПЛАВА КРЕМНИЙ-ГЕРМАНИЙ

В литературе имеется ряд работ по исследованию сплавов кремний-германий р-типа, легированных примесями элементов III группы: бором [1—3], галлием [4]. О сплавах кремний-германий, легированных алюминием, сведения отсутствуют.

В настоящей работе представлены результаты исследования микроструктуры, концентрации носителей тока, электропроводности и подвижности сплавов кремний-германий с содержанием кремния 80 ат%, легированных алюминием в пределах 0,15—29,5 ат.%.\*

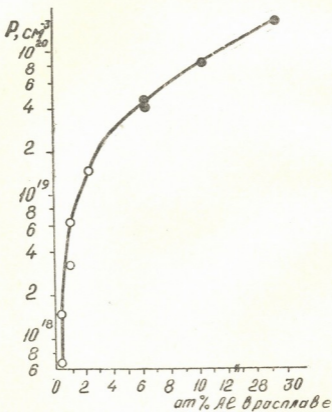


Рис. 1. Зависимость концентрации дырок от содержания алюминия в исходном расплаве  
 ○ — однофазные образцы ● — двухфазные образцы

\* Содержание алюминия дано по исходному расплаву.



Экспериментальные образцы, полученные методом вытягивания большого объема расплава [5] в среде гелия под давлением 1,5 атм, имели крупнокристаллическую структуру. Содержание кремния в образцах контролировалось химическим анализом и рентгеновским микроанализатором фирмы «КАМЕКА».

Образцы исследовались без дальнейшей термической обработки, поэтому полученные данные следует отнести к температуре, близкой к температуре кристаллизации сплава взятого состава.

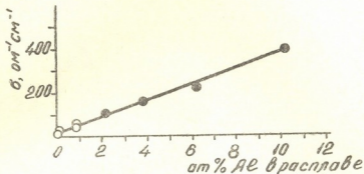


Рис. 2. Зависимость электропроводности от содержания алюминия в исходном расплаве  
○ — однофазные образцы ● — двухфазные образцы

Концентрация дырок определялась из измерений эффекта Холла. Измерения эффекта Холла и электропроводности проводились обычным компенсационным методом.

На рис. 1 представлена зависимость изменения концентрации дырок от содержания алюминия.

Как видно из приведенного графика, концентрация дырок растет с увеличением присадки алюминия в исходный расплав.

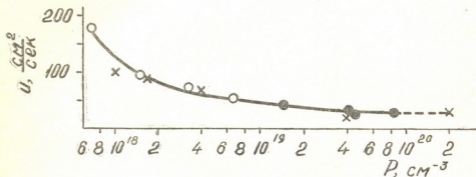


Рис. 3. Концентрационная зависимость подвижности дырок сплавов кремний-германий, легированных

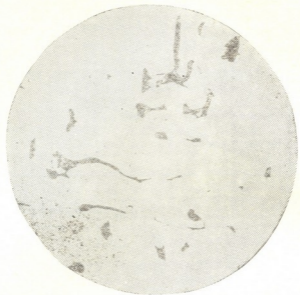
алюминием { ○ — однофазные образцы  
● — двухфазные образцы  
бором — ×

Следует отметить, что значительный рост концентрации дырок наблюдается до содержания алюминия ~ 2 ат%. При этой же концентрации в экспериментальных образцах выявлены следы второй фазы. Несмотря на это, с дальнейшим увеличением присадки алюминия концентрация дырок в образцах сплава продолжает увеличиваться, но с мень-

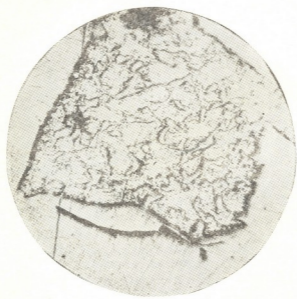


шей скоростью, чем до выделения новой фазы. При этом максимальная концентрация дырок достигает  $10^{20}$  см<sup>-3</sup>.

Изменение электропроводности в зависимости от содержания алюминия представлено на рис. 2. Важно отметить, что данные для двухфазных образцов не отклоняются от общей закономерности изменения электропроводности.



а



б

Рис. 4. Микроструктура легированного алюминием сплава кремний—германий  
а) характерное распределение новой фазы,  $\times 70$  б) структура новой фазы,  $\times 1000$

Результаты исследования холловской подвижности в зависимости от концентрации дырок приведены на рис. 3. Для сравнения здесь же приведена подвижность сплава кремний—германий, легированного бо-



რომ [2]. Как видно из приведенного графика, экспериментальные данные как для одно-, так и двухфазных образцов, а также для легированных бором [2], хорошо укладываются на общую кривую.

Следовательно, подвижность легированных алюминием образцов подчиняется общей закономерности концентрационного изменения для исследованных сплавов системы кремний-германий р-типа.

Известно, что начало выделения второй фазы из твердого раствора означает достижение предела растворимости легирующего элемента в растворителе.

Следовательно, с дальнейшим увеличением легирующей присадки электрические свойства больше не должны изменяться. Однако, как показывают приведенные экспериментальные данные, в двухфазных образцах сплава по мере увеличения присадки алюминия растет как концентрация дырок, так и электропроводность.

Наблюдаемое изменение концентрации дырок и электропроводности можно было бы объяснить присутствием включений металлической фазы [6].

Однако оценка приращения электропроводности, полученная согласно работе [6], показывает, что расчетное увеличение электропроводности намного меньше экспериментально наблюдаемого.

Микроструктурным анализом установлено, что обнаруженная фаза эвтического характера (рис. 4) и, по данным локального рентгеноспектрального анализа, содержит на основе алюминия 8 вес% германия. Заметим, что объем выделенной фазы проявляет концентрационную зависимость — увеличивается с увеличением присадки алюминия.

Так как источником атомов германия, входящих во вторую фазу, может являться только матрица сплава, возможно, что повышение концентрации носителей тока в сплаве после выделения второй фазы в какой-то мере обусловлено замещением освободившихся узлов решетки матрицы избыточными атомами алюминия.

Институт металлургии им. 50-летия  
СССР АН ГССР

Поступило 28.VI.1976

ბ. კეკელიძე, ს. ბახჩივაძე, ვ. თაბაძე

**ალუმინით ლეგირებული სილიციუმი-გერმანიუმის შენადნობის თვისებების შესახებ**

**რეზიუმე**

პირველადა შესწავლილი ალუმინით ლეგირებული Si—Ge-ის შენადნობის დენის მატარებელთა კონცენტრაცია, ელექტროგამტარობა და ჰოლური ძვრადობა.

მოცემულია ელექტრული თვისებების ცვლილება ალუმინის შემცველობისაგან დამოკიდებულებით და მიკროსტრუქტურა, რის საფუძველზეც გამოვლინებულია, რომ ახალი ფაზის გამოყოფის შემდეგ დედა მდნარში ალუმინის შიმატებით, შენადნობის კრისტალებში იზრდება ახალი ფაზის მოცულობა და დაიკვირება დენის მატარებელთა კონცენტრაციისა და ელექტროგამტარობის კანონზომიერი ზრდა და შესაბამისი ძვრადობის შემცირება.

დადგენილია, რომ ახალი ფაზა ალუმინის ფუძეზე შეიცავს 8% (წონით) გერმანიუმს.





გამოთქმულია ეარაუდი, რომ ორფაზიანი შენადნობის კრისტალებში სილიციუმის მატარებელთა დამატებითი კონცენტრაციის ერთ-ერთი წყარო შესაძლებელია იყოს ჰარბი ალუმინის ატომების ის ნაწილი, რომელიც ჩაენაცვლება შენადნობის გისოსს ახალ ფაზაში გადასულ გერმანიუმის ატომების მავიერ.

M. G. KEKUA, S. R. BAKHCHEVA, F. N. TAVADZE

## ON SOME PROPERTIES OF THE ALLOY SILICON-GERMANIUM DOPED WITH ALUMINIUM

### Summary

Microstructure, concentration of current carriers, electric conductivity and Hall mobility of doped with aluminium (in the wide range of concentrations) silicon-germanium alloy with the content of silicon 80 at% were studied. Samples (large crystalline ones) were drawn from a large volume of the melt.

As a result of studies it was established that a new phase in the alloy crystal appears at the content of  $\sim 2\text{at}\%$  aluminium in the initial melt. With the further increase of aluminium addition the volume of the new phase is increased and the concentration of the current carriers and the specific electric conductivity of the alloy continue to grow. The new phase has an eutectic character and has (weight) 8% of germanium on the aluminium base.

An assumption is made that one of the sources of the additional current carriers in two-phase alloys are aluminium atoms substituting germanium atoms in the alloy lattice, the latter passed into the second phase.

### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Абрикосов Н. Х., Земсков В. С., Иорданишвили Е. К., Петров А. В., Рождественская В. В. ФТП, 2, вып. 12, 1762 (1958).
2. Голикова О. А., Иорданишвили Е. К., Петров А. В. ФТТ, 8, в. 2, 596 (1966).
3. J. P. Dismukes, L. Ekstrom, E. F. Steigmeier, L. I. Kudman, Beers D. S., J. Appl. Phys. 35, 2899 (1964).
4. Кекуа М. Г., Тавадзе Ф. Н., Кобахидзе Л. Л. Сообщения АН ГССР, 58, 2, 32 (1970).
5. Leverton W. F., J. Appl. Phys., 8, 1241 (1958).
6. Воронков В. В., Воронкова Г. И., Иглицын М. И. ФТП, 4, в. 12, 2263, (1970).



УДК 577.17.049:664.8

УДК 547.587.52

Н. А. УГУЛАВА, А. Н. НИЖАРАДЗЕ, И. Ф. ГРИБОВСКАЯ

### СОДЕРЖАНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ И НЕКОТОРЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В ЯГОДАХ ЧЕРНИКИ И В НАТУРАЛЬНОМ СОКЕ

Черника (*Vaccinium myrtillus* L.) — небольшой многолетний кустарник из семейства вересковых растет в темнохвойных еловых лесах. В горных районах Кавказа встречается разновидность обыкновенной черники — черника кавказская (*Vaccinium arctostaphylos*). Черника распространена почти во всех районах Грузии, особенно много ее в западных районах: в Аджарии, Имеретии, Сванетии, в Рача-Лечхумской зоне [1, 2]. Однако, несмотря на полезные свойства этой ягоды, литературные данные о ней весьма отрывочны и посвящены, главным образом, фенольным соединениям и витаминам [3, 4].

Таблица 1

Содержание некоторых полифенолов, аскорбиновой кислоты и сухих веществ в ягодах черники и черничном натуральном соке (Западная Грузия)

Место сбора проб	Сухие вещества, %	Витамин С, мг/100 г	Катехины, мг/100 г	Антоцианы, мг/100 г
Ягоды черники				
Батуми	10,45	50	140	не определяли
Батуми	11,24	65	168	
Батуми	10,20	55	154	
Кутаиси	12,06	64	148	
Черничный натуральный сок				
Батуми	9,93	25	115	108
Батуми	10,63	30	147	107
Батуми	9,84	44	135	100
Кутаиси	11,87	28	106	104

Нами исследованы ягоды и натуральный сок раннеспелой мелкоплодной черники обыкновенной, собранной в районах городов Батуми и Кутаиси. Анализу подвергались представительные пробы из 5—6 мест сбора. Сухие вещества, растворимые в воде, определены рефрактометрическим методом [5], витамин С — титрованием с 2,6 дихлорфенолиндифенолом [6], антоцианы — методом бумажной хроматографии и фотометрическим методом [7], катехины — методом бумажной хроматографии с ванилиновым реактивом [8] (хроматограмма нисходящая, растворитель бутиловый спирт : уксусная кислота : вода — 4:1:5; разгонка однократная, бумага ленинградская, медленная) и фотометрическим методом с



Таблица 2

Содержание микроэлементов в ягодах черники и черничном натуральном соке, мг/100 г (Западная Грузия)

Элемент	Ягоды	Сок
Медь	26,9 ± 10,30	22,90 ± 10,8
Никель	29,3 ± 1,530	22,40 ± 2,55
Марганец	1659 ± 436,0	1305 ± 476
Молибден	1,13 ± 0,290	0,880 ± 0,16
Хром	23,1 ± 3,340	14,90 ± 2,10
Барий	172 ± 34,20	108,7 ± 24,5
Ванадий	39,4 ± 1,590	32,60 ± 1,78
Кобальт	1,18 ± 0,086	0,830 ± 0,09
Стронций	79,5 ± 13,20	49,30 ± 11,4
Титан	49,8 ± 10,30	38,70 ± 3,16
Железо	2020 ± 68,00	1201 ± 268

Проведенные исследования (табл. 1) показали, что ягоды черники содержат большое количество аскорбиновой кислоты (50—65 мг/100 г) катехинов (140—168 мг/100 г).

В натуральном соке из ягод черники обнаружено меньшее количество катехинов и пониженное содержание аскорбиновой кислоты, чем в ягодах (табл. 1). Количество антоцианов в соке колеблется в пределах 100—108 мг/100 г. Антоцианы представлены в виде монозидов цианидина, пеларгонидина, мальвидина, пеонидина и петунидина. Катехины представлены в виде эпикатехина и галлокатехина [3, 4].

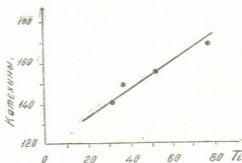


Рис. 1. Корреляция количества катехинов (мг/100 г) в ягодах черники с содержанием в них титана (мкг/100 г)

Ягоды черники и натуральный сок из них богаты не только витаминами и фенольными соединениями, но и являются ценным источником микроэлементов, в частности, кобальта, молибдена, хрома, марганца и железа (табл. 2), недостаток которых в пище приводит к серьезным нарушениям важнейших физиологических функций организма. Особенно богата черника марганцем и железом. При сравнении полученных данных с результатами анализа ягод черники, собранных в Белоруссии [11], было установлено, что ягоды черники из Западной Грузии содержат меньше железа и кобальта, больше никеля и одинаковое или несколько меньшее количество меди.

Если представить содержание микроэлементов в ягодах и в соке исследованной нами черники в ряд по убывающим величинам (табл. 2),

то обнаруживаются некоторые интересные особенности распределения микроэлементов.

В ягодах:  $Fe > Mn > Ba > Sr > Ti > V > Ni > Cu > Cr > Co > Mo$ .  
 В соке:  $Mn > Fe > Ba > Sr > Ti > V > Cu > Ni > Cr > Mo > Co$ .

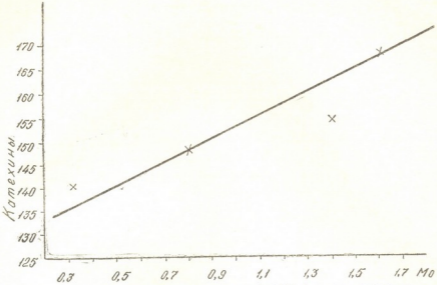


Рис. 2. Корреляция количества катехинов (мг/100 г) в ягодах черники с содержанием в них молибдена (мкг/100 г)

Ранее нами была установлена прямая зависимость между накоплением катехинов в ежевичном соке и содержанием в нем меди, ванадия и титана [12]. В ягодах черники такая зависимость прослеживается для титана в связи с местом произрастания (рис. 1). Наряду с титаном корреляция с катехинами впервые отмечена для молибдена, обладающего в условиях кислой среды высокой подвижностью (рис. 2).

Грузинский научно-исследовательский институт пищевой промышленности

Поступило 8.VI.1976

ბ. შაშულავა, ა. ნიჟარაძე, ი. ბრიზოვასკაია

მიკროელემენტებისა და ფოვითი ბიოლოგიურად აქტიურ ნივთიერებათა შემცველობა მოცვი და მის ნატურალურ წვენი

რეზიუმე

გამოკვლეულია ბათუმისა და ქუთაისის რაიონების სააღრეო წვრილნაყოფა მოცვი და მისი ნატურალური წვენი.

განსაზღვრულია ანტოციანები, კატეხინები, ვიტამინი C და მიკროელემენტები.

დადგენილია, რომ მოცვი დიდი რაოდენობით შეიცავს ვიტამინ C-ს (50—65 მგ/100 გ) და კატეხინებს (140—168 მგ/100 გ).

მოცვი და მისი ნატურალური წვენი მდიდარია არა მარტო ვიტამინებით და ფენოლური ნაერთებით, არამედ წარმოადგენენ მიკროელემენტების, კერძოდ კობალტის, მოლიბდენის, ქრომის, მანგანუმისა და რკინის ძვირფას წყა-



როს, რომელთა ნაკლებობა საკვებ-პროდუქტში იწვევს ორგანიზმის უმნიშვნელოვანეს ფიზიოლოგიურ ფუნქციათა სერიოზულ დარღვევას. მოცვი განსაკუთრებით მდიდარია მანგანუმითა და რკინით. დადგენილია პირდაპირი დამოკიდებულება მოცვი კატეხინების შემცველობასა, ტიტანისა და მოლიბდენის რაოდენობათა შორის.

N. A. UGULAVA, A. N. NIZHARADZE, I. F. GRIBOVSKAYA  
 ABUNDANCES OF TRACE ELEMENTS AND OF SOME  
 BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES IN BILBERRIES AND  
 IN NATURAL JUICE PREPARED FROM THEM

Summary

Berries and natural juice of early usual small bilberries (*Vaccinium arctostaphylos*), the former picked in the vicinity of Batumi and Kutaisi towns, were studied. Average samples from 5—6 places of picking were analysed. Anthocyanins, catechins, vitamin C and trace elements were defined.

It was established that bilberries have a large amount of vitamin C (50—65 mg/100 g) as well as of catechins (140—148mg/100 g). In the natural juice prepared from bilberries smaller amounts of catechins were found and a decreased content of ascorbic acid. Bilberries and their natural juice are rich not only in vitamins, but they are also important sources of trace elements, in particular, of cobalt, molybdenum, chromium, manganese and iron, a deficiency of these trace elements in food leads to serious disturbances of most important physiological functions of the organism. Bilberries are especially rich in manganese and iron.

The direct dependence between accumulation of catechins and amounts of titanium and molybdenum in bilberries is established.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Гроссгейм А. А., Растительные ресурсы Кавказа, Изд. АН Аз. ССР, Баку (1943).
2. Кецховели Н. Н. Растительный покров Грузии, Изд. АН Груз. ССР, Тбилиси (1950).
3. Мжаванадзе В. В., Таргамадзе И. Л., Драник Л. И. Сообщения АН ГССР, 68, 1, 205—207 (1972).
4. Мжаванадзе В. В., Таргамадзе И. Л., Драник Л. И. Сообщения АН ГССР, 66, 2, 449—452 (1972).
5. Рекомендация по стандартизации СЭВ. Продукты переработки плодов и озодей. Методы испытания качества, определения сухих веществ. Буданенг, П, (1972).
6. Государственная фармакопея. Изд. «Медицина», М., 816 (1968).
7. Hillis W. E., Swein T., Sci. Food Agric., v. 10, January, p. 63, (1959).
8. Запрометов М. Н. Биохимия катехинов, Изд. «Наука», М., 1964.
9. Методика государственного сортоиспытания сельскохозяйственных культур. Изд. «Колос», М., вып. 7, 124 (1970).
10. Грибовская И. Ф. Агрохимия, 12, 112, (1971).
11. Фан Юнг, Кузнецова Н. А. Известия высших учебных заведений. Пищевая промышленность, 6, 82 (1973).
12. Грибовская И. Ф., Угулава Н. А. Агрохимия, 6, 102 (1975).

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 543—544

Г. В. ЦИЦИШВИЛИ, Т. Г. АНДРОНИКАШВИЛИ, Л. Я. ЛАПЕРАШВИЛИ,  
 О. С. БАНАХ

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ПОЛЯРНОСТИ КАТИОНООБМЕННЫХ ФОРМ ЦЕОЛИТОВ ТИПА Y МЕТОДОМ РОРШНАЙДЕРА

Успешные исследования, проводимые в области изучения физико-химических свойств различных форм цеолитов, открывают широкие возможности использования этих сорбентов в практике газовой хроматографии.

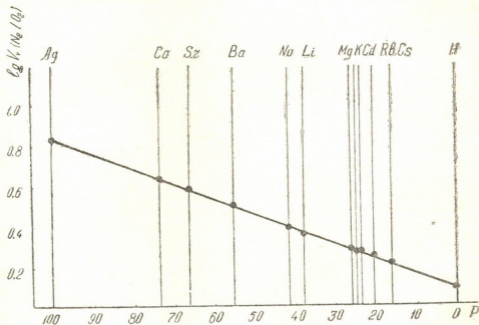


Рис. 1. Графический метод определения полярности ионообменных форм цеолитов

В настоящее время для характеристики неподвижных жидкостей, применяемых в газовой хроматографии, используется метод Роршнай-дера, позволяющий определить их относительную полярность по зави-



симости условной хроматографической полярности (P) от логарифма отношения удерживаемых объемов двух веществ с различной электронной структурой молекул ( $\log V_1/V_2$ ), в частности, бутадиена — 1,3 и бутана [1]. Полярность оксидипропионитрила и сквалана условно была принята соответственно за 100 и 0.

Формальный метод Роршнайдера был также использован для определения относительной полярности макропористых адсорбентов, применяемых в практике газо-адсорбционной хроматографии [2].

В данной работе на основе изучения хроматографических свойств различных катионообменных форм цеолитов типа Y [3, 4] показана возможность классификации цеолитов по их относительной полярности, определенной по методу, предложенному Роршнайдерам.

Исследовались хроматографические свойства цеолитов с высоким содержанием катионов щелочных и щелочноземельных металлов (70—100%).

Таблица 1

Удельные удерживаемые объемы ( $V_V$ ) газов и относительная полярность (P) ионообменных форм цеолитов

Формы цеолита	Степень замещения $\text{Na}^+$ на обменные катионы в цеолите (%)	Полярность (P)	Удерживаемые объемы газов ( $V_V$ )	
			$\text{O}_2$	$\text{N}_2$
AgY	100	100	5,4	37,3
CaY	79,0	73	4,5	19,3
SrY	71,0	66	4,9	19,0
BaY	76,0	55	4,0	12,6
NaY	0,00	42	4,0	9,8
LiY	86,3	37	3,8	7,7
MgY	81,0	27	3,1	6,0
KY	98,0	26	5,1	9,6
CdY	80,0	24	2,9	5,1
RbY	82,0	21	5,9	10,2
CsY	73,0	16	5,7	9,1
HY	76,0	0	0,5	0,6

Однако в отличие от Роршнайдера [5] вместо логарифма отношения удерживаемых объемов бутадиена к бутану в нашем случае был использован логарифм отношения удерживаемых объемов азота к кислороду.

Это было вызвано тем, что почти для всех типов цеолитов свойственно хроматографическое разделение бинарной смеси, состоящей из вышеуказанных соединений.

Для кислорода и азота специфична различная электронная структура молекул. Молекула азота в отличие от молекулы кислорода характеризуется наличием значительного квадрупольного момента [6].

Относительная полярность серебряной формы цеолита условно была принята за 100, а водородной формы — за 0.

По этой зависимости был построен график и определена условная полярность цеолитов (рис. 1).

Относительная полярность цеолитов была определена также по формуле:

$$P_x = 100 \frac{q_x - q_2}{q_1 - q_2}, \quad (1)$$



где,  $P_x$  — относительная полярность цеолитов,  
 $q_x$  — логарифм отношения объемов удерживания азота и кислорода на испытуемом образце цеолита,  
 $q_1$  — логарифм аналогичного отношения для серебряной формы цеолита,  
 $q_2$  — логарифм аналогичного отношения для водородной формы цеолита.

Исследования проводились на хроматографах ХТ-7 и «Цвет-4» с детектором по измерению теплопроводности. Длина колонки 2 м, диаметр 4 мм, зернение гранул цеолита 0,5—1,0 мм. Перед загрузкой в колонку образцы нагревались при температуре 450° в течение 5—6 часов. После загрузки в колонку цеолиты подвергались активации при температуре 500° в течение 10—12 часов в потоке газа-носителя гелия со скоростью потока 50 мл/мин.

В таблице 1 приведены значения удельных удерживаемых объемов азота и кислорода для цеолитов с высоким содержанием обменных катионов и значения относительной полярности (P) цеолитов при температуре нагрева колонки 40°.

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

Поступило 17.1.1977

ბ. ციციშვილი, თ. ანდრონიკაშვილი, ლ. ლაპერაშვილი, ო. ბანახი

Y ტიპის კათიონჩანაცვლებული ცეოლითების ფარდობითი პოლარობის განსაზღვრა რორშნაიდერის მეთოდით

რეზიუმე

Y ტიპის სხვადასხვა კათიონჩანაცვლებული ფორმის ცეოლითებისათვის რორშნაიდერის მეთოდით განსაზღვრულია ცეოლითების ფარდობითი ქრომატოგრაფიული პოლარობა. პირობითად მიღებულია, რომ ვერცხლის ფორმის ცეოლიტის პოლარობა არის 100, ხოლო წყალბადის ფორმის ცეოლიტისა — 0. პოლარობა გამოთვლილია აზოტისა და ჟანგბადის შეკავებითი მოცულობების შეფარდების ლოგარითმის მეშვეობით.

G. V. TSITSISHVILI, T. G. ANDRONIKASHVILI, L. YA. LAPERASHVILI,  
 O. S. BANAKH

DETERMINATION OF RELATIVE POLARITY OF CATION EXCHANGE FORMS OF TYPE Y ZEOLITES BY RORSCHNEIDER'S METHOD

Summary

Relative chromatographic polarity was calculated for different cation exchange forms of type Y zeolites using Rorschneider's method. The polarity of the silver form of type Y zeolite is conditionally taken as 100, of the hydrogen form as 0. At calculations the logarithm of the ratio of the retention volumes of nitrogen to oxygen was used.



1. Вяхирев Д. А., Шушунова А. Ф. Руководство по газовой хроматографии. М., «Высшая школа», 1975, 112.
  2. Никитин Ю. С. Тезисы докладов. Физико-химическое и препаративное применение хроматографии. Рига, изд. «Знание», 7, 1976.
  3. Andronikashvili T. G., Tsitsishvili G. V., Laperashvili L. Ya. *Chromatographia*, **8**, 223, (1975).
  4. Андроликашвили Т. Г., Банах О. С., Цицишвили Г. В. Изв. АН СССР, сер. хим., **1**, 161 (1975).
  5. Rorschneider L. Z. *Analyt. Chem.*, **170**, 256 (1959).
  6. Neddenriep R. I. J. *Colloid Interface Sci.*, **28**, 302, (1968).
-

УДК 546:541.49:661.871

Т. К. ДЖАШИНАШВИЛИ, Ю. П. СМОЛЬНИКОВ, Г. В. ЦИЦЦАДZE,  
 Э. И. АБАШИДZE

**КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ХЛОРИСТОГО  
 МАРГАНЦА (II) С 4,4'-ДИАМИНОДИФЕНИЛМЕТАНОМ И  
 3,3',4,4'-ТЕТРААМИНОДИФЕНИЛОКСИДОМ**

Комплексные соединения марганца с ароматическими аминами представляют определенный интерес и сравнительно хорошо изучены [1—4]. Однако в литературе практически отсутствуют данные о комплексах марганца с ди- и тетрааминами, в которых два фенильных радикала связаны между собой различными группами. Амины подобного типа используются в качестве исходных продуктов для получения термостойких полимеров [5].

Данная работа посвящена синтезу и изучению некоторых физико-химических свойств хлористых комплексов марганца с 4,4'-диаминодифенилметаном (ДАДМ)\* и 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксидом (ТАДО)\*\*.

Комплексные соединения получались в результате взаимодействия этанольных растворов  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  и свежеперекристаллизованных лигандов (L). ДАДМ перекристаллизовывался из этанола, а ТАДО — из обескислороженной воды в среде инертного газа.

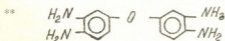
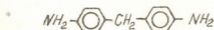
Процесс комплексообразования изучался при комнатной температуре и при различных соотношениях исходных компонентов  $Mn:L = 1:1, 1:2, 2:1$ . Выпавшие кристаллы комплексов отфильтровывались, промывались этанолом и сушились в вакуум-пистолете.

Согласно данным элементного анализа, вещества, образующиеся при всех взятых соотношениях исходной соли и лиганда, в каждом отдельном случае идентичны и отвечают формулам —  $MnCl_2 \cdot 2ДАДМ \cdot 2H_2O$  (I),  $MnCl_2 \cdot ТАДО$  (II) (табл. 1).

Таблица 1

Данные элементного анализа комплексных соединений

Соединения	Найдено, %					Вычислено, %				
	Mn	Cl	C	H	N	Mn	Cl	C	H	N
$MnCl_2 \cdot 2ДАДМ \cdot 2H_2O$	9,67	12,20	55,31	5,40	10,29	9,83	12,68	55,87	5,78	10,02
$MnCl_2 \cdot ТАДО$	15,38	20,56	41,01	4,37	15,19	15,41	19,99	40,47	3,96	15,73



Индивидуальность синтезированных соединений подтверждена кристаллооптическим и рентгенографическим методами.

Кристаллы комплекса I под микроскопом имеют вид крупных радиужных пластинок с показателями преломления  $N_g=1.730$ ,  $N_p=1.606$ ,  $N_m=1.694$ , а исходный ДАДМ представляет собой сгустки агрегатов с показателями преломления  $N_g > 1.754$ ,  $N_p < 1.737$ .

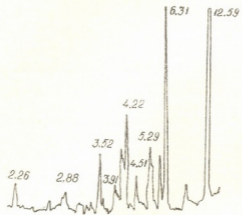


Рис. 1. Дифрактограмма  $MnCl_2 \cdot 2ДАДМ \cdot 2H_2O$

Комплексе II имеет форму тонких пластинок с показателями преломления  $N_g=1.698$ ,  $N_p=1.734$ , а исходный ТАДО представляет собой удлиненные палочки с показателями преломления  $N_g=1.658$ ,  $N_p=1.615$ .

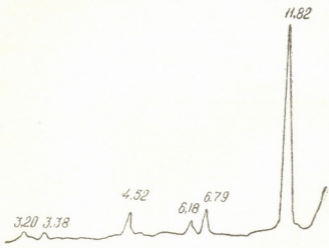


Рис. 2. Дифрактограмма  $MnCl_2 \cdot ТАДО$

Кристаллооптические исследования показали, что синтезированные соединения отличаются от исходных лигандов и соли ( $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ —  $N_g=1.607$ ,  $N_p=1.555$ ) как по форме кристаллов, так и по показателям преломления [6].

Сопоставление дифрактограмм исходных компонентов с дифрактограммами изучаемых комплексов позволило сделать вывод о том, что полученные комплексные соединения являются кристаллическими веществами с интенсивными дифракционными максимумами, свободными от наложения со стороны дифракционных максимумов исходных компонентов (рис. 1, 2) [7].



Таким образом, полученные данные позволяют судить об образе  
зации новых индивидуальных комплексов в изученных нами условиях.

Институт неорганической химии и  
электрохимии АН ГССР  
Грузинский политехнический институт  
им. В. И. Ленина

Поступило 9.V.1976

თ. ჯაშიაშვილი, ი. სმოლნიკოვი, გ. ცინცაძე, მ. აბაშიძე

მანგანუმქლორიდის (II) კოორდინაციული ნაერთები 4,4'-დიამინოდიფენილ-  
მეთანთან და 3,3', 4,4'-ტეტრაამინოდიფენილქსილთან

რეზიუმე

შესწავლილა  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  ურთიერთქმედების რეაქცია 4,4'-დიამინოდიფენილმეთანთან და 3,3', 4,4'-ტეტრაამინოდიფენილქსილთან ეთანოლის არეში გამოსავალი კომპონენტების სხვადასხვა შეფარდებით.

მიღებულია შემდეგი შედგენილობის კომპლექსები:  $MnCl_2 \cdot 2DADM \cdot 2H_2O$ ,  $MnCl_2 \cdot TADO$ . შესწავლილა მათი ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები.

T. K. JASHIASHVILI, YU. P. SMOL'NIKOV, G. V. TSINTSADZE, E. I. ABASHIDZE

COORDINATION COMPOUNDS OF MANGANESE CHLORIDE (II)  
WITH 4,4'-DIAMINODIPHENYLMETHANE AND 3,3', 4,4'-TETRAAMINODIPHENYLOXIDE

Summary

The reaction of interaction of  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  with 4,4'-diaminodiphenylmethane and 3,3', 4,4'-tetraaminodiphenyloxide was studied in the medium of ethanol at different ratios of the initial components.

The following complexes were isolated:  $MnCl_2 \cdot 2DADM \cdot 2H_2O$  and  $MnCl_2 \cdot TADO$ .

Some of their physico-chemical properties were determined.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Prasad S., Peddy V. J. Indian Chem. Soc., 35, 10, 722 (1958).
2. Ahuja I. S., Brawn D. U., Nuttal R. V., Sharp D. W. A. J. Inorg. Nuclechem, 27, 7, 1625 (1965).
3. Пирцхალავა Н. И., Харитонов Ю. Н., Брегадзе М. В. ЖНХ, 20, 1825 (1975).
4. Пирцхალავა Н. И., Харитонов Ю. Я., Брегадзе М. В. Коорд. химия, I, 1573 (1975).
5. Изыщев А. А., Тепляков М. М., Сасонова В. Г., Максимова А. Д. Успехи химии, 12, 36, 2090 (1967).
6. Винчелл А. Н., Винчелл Г. В. Оптические свойства искусственных минералов. М., 1967.
7. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов, М., 1967.

## ХРОНИКА

### Х ВСЕСОЮЗНАЯ ШКОЛА ПО ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

С 19 по 30 сентября 1977 г. в г. Батуми состоялась X Всесоюзная школа по теоретической и неорганической химии, организованная Отделением физико-химии и технологии неорганических материалов АН СССР, Секцией строения неорганических соединений Научного совета по неорганической химии АН СССР, Институтом общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР, Отделением химии и химической технологии АН ГССР, Институтом неорганической химии и электрохимии АН ГССР, Грузинским политехническим институтом им. В. И. Ленина, Тбилиским государственным университетом, Грузинским республиканским правлением ВХО им. Д. И. Менделеева и Аджарским Домом техники и Советом НТО.

В работе школы приняли участие свыше 120 слушателей из 30 высших учебных заведений и научно-исследовательских институтов 22 городов Советского Союза.

Программа школы была обширной. Зачтаны были лекции по неорганической квантовой химии, ИК- и КР-спектрам неорганических соединений, магнетохимии координационных соединений, радиационно-химическим и электрохимическим методам получения неорганических соединений. Также были рассмотрены новые данные по исследованию координационных соединений методами ядерного и электронного магнитного резонанса. В работу школы впервые были включены лекции по некоторым аспектам бионеорганической химии, в частности, вопросы бионеорганической кристаллохимии. Всего было заслушано 23 лекции 13 лекторов, приглашенных из Институтов общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова, Московского физико-технического института, Института новых химических проблем АН СССР, Института неорганической химии и электрохимии АН ГССР, Грузинского политехнического института им. В. И. Ленина и др.

X Всесоюзная школа решила созвать XI Всесоюзную школу по теоретической и неорганической химии в г. Сыктывкаре (Коми АССР) в 1979 году.



### СВЕТЛОЙ ПАМЯТИ ПРЕЗИДЕНТА АН ГССР, АКАДЕМИКА И. Н. ВЕКУА

Советская наука понесла тяжелую утрату. 2 декабря 1977 года после продолжительной болезни ушел от нас один из выдающихся ученых нашего времени — президент Академии наук Грузинской ССР, академик АН СССР Илья Несторович Векуа.

Депутат Верховного Совета СССР, член ЦК КП Грузии, член Президиума Академии наук СССР, Герой Социалистического Труда, лауреат Ленинской и Государственной премий Илья Несторович Векуа всю свою сознательную жизнь, большой талант и неиссякаемую энергию отдал служению отечественной науке и высшему образованию.

И. Н. Векуа родился 23 апреля 1907 года в селе Шешелети Грузинской ССР в семье крестьянина. После окончания Тбилисского государственного университета первые научные исследования проведены им на физико-математическом факультете этого университета. За годы своей плодотворной деятельности И. Н. Векуа создал ряд новых научных направлений по теории уравнений в частных производных, геометрии и теории упругости. Мировой славой пользуются его исследования по аналитической теории, сингулярным интегральным уравнениям и обобщенным аналитическим функциям.

Свою кипучую научную деятельность И. Н. Векуа творчески совмещал с большой педагогической и организаторской работой. Он вел курс лекций в таких крупных учебных заведениях страны как Тбилисский государственный университет, Московский государственный университет, Московский физико-технический институт, Новосибирский государственный университет. Крупный вклад внес И. Н. Векуа в создание Сибирского отделения АН СССР и Новосибирского государственного университета. За период своей плодотворной научно-педагогической деятельности И. Н. Векуа возглавил два таких крупных высших учебных заведения, как Новосибирский и Тбилисский государственные университеты.

В 1972 г. И. Н. Векуа был избран Президентом АН Грузинской ССР, где под его научно-организационным руководством осуществлялся широкий фронт исследований и активное участие науки в развитии промышленности и сельского хозяйства республики. В своей повседневной деятельности все институты, входящие в систему АН ГССР, постоянно чувствовали дружескую заботу и внимание со стороны руководителя Академии, ее президента академика И. Н. Векуа.

Коммунистическая партия и Советское правительство высоко оценили заслуги И. Н. Векуа. Он был удостоен высокого звания Героя Социалистического Труда, награжден пятью орденами Ленина, орденом «Знак почета» и медалями.

Замечательные душевные качества, беззаветная преданность делу, завидное трудолюбие и целеустремленность, сердечность и простота общения — вот далеко не полный перечень всех тех свойств, которыми так щедро был одарен президент АН ГССР академик И. Н. Векуа.

Светлая память о выдающемся ученом современности, большом организаторе науки, верном сыне Партии и народа Илье Несторовиче Векуа навечно сохранится в наших сердцах.

აპტორმა საყურადღებოდ

1. ჟურნალში „საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მიცნე, ქიმიის სერია“ იბეჭდება ორიგინალური წერილები, რომლებშიც ასახულია ექსპერიმენტული და თეორიული კვლევის შედეგები თანამედროვე ქიმიისა და ტექნოლოგიის ძირითადი მიმართულებების მიხედვით და მიმოხილვით წერილები, დაწერილი სარედაქციო კოლეგიის დავალებით.
2. პერიოდულად თავსდება მოკლე პროზაიკ რეკლამებში ჩატარებული კონფერენციების, თათბირების, სემინარებისა და სხვა სამეცნიერო-საორგანიზაციო ღონისძიებების შესახებ.
3. წერილის მოკლეობა ცხრილებით, ნახატებით (სამი ნახატი უტოლდება ერთ გვერდს), ნახატების ქვეშო წარწერებით, დამოწმებული ლიტერატურის ნუსხით, რეზიუმეებით ქართულ, ინგლისურ ენებზე და რეფერატი არ უნდა აღმატებოდეს არაორტატულ საბეჭდ მანქანაზე ორი ინტერვალთ დაბეჭდილ 12 გვერდს, 3-5 სმ სივანის მინდორით მარცხენა კიდეზე.
3. მოკლე წერილის მოკლეობა ლიტერატურის ნუსხით არ უნდა აღმატებოდეს საბეჭდ მანქანაზე დაბეჭდილ 4 გვერდს. წერილი შეიძლება ილუსტრირებული იყოს 1—2 ნახატით. მას თან უნდა ერთვოდეს მოკლე რეზიუმე.
- რეზიუმეები ინგლისურ და ქართულ ენაზე, ლიტერატურის ნუსხა, დასათაურებელი ცხრილები და ნახატების ქვეშო წარწერები სრულდება ცალკე ფურცლებზე.
4. სამუშაო წარმოდგენილი უნდა იქნეს ორ ცალად დაწესებულების ნებართვით და აგრეთვე სამეცნიერო საბჭოს (კათედრის, განყოფილების, ლაბორატორიის) გადამწყვეტილებით მის გამოქვეყნებაზე, საექსპერტო კომისიის დასკვნით და საავტორო ცნობებით.
- პირველ გვერდზე ზემო მარცხენა კუთხეში დასმული უნდა იყოს უნივერსალური ათბითი 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 აღნიშნება დაწესებულება, სივლე შესრულდა შობა. წერილს ზელს უნდა აწერდნენ ყველა ავტორი. 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 დასათაურდეს.
6. ფორმულები და ასოითი აღნიშვნები ჩაწერილი უნდა იყოს ვარკვევით, ხელით, შავი მელნით ან ტუშით. განსაკუთრებული ყურადღება უნდა მიექცეს ინდექსებისა და ხარისხის მახვილებების ვულდასმით გამოსახვას. შეცდომის თავიდან ასაცილებლად მკაფიოდ უნდა იქნეს განსვავებული ლათინური ალფაბეტის მთავრული და არამთავრული ასოები. მთავრულ ასოებს უნდა გავსვას ქვემოთ ორ-ორი პატარა ხაზი, ხოლო არამთავრულ ასოებს — ზემოთ ორ-ორი პატარა ხაზი; ბერძნული ასოები უნდა შემოიხაზოს წითელი ფაქტურით.
7. ნახატები უნდა შესრულდეს თეთრ ქაღალდზე ან კალკზე შავი ტუშით, მინიმალური რაოდენობის აღნიშვნებით. ტექსტში აუცილებლად უნდა იყოს მითითებული ნახატის აღვლი, ხოლო ნახატის ნომერი კი — გამოტანილი მინდორზე. ყოველ ნახატს მეორე მხარეზე ფაქტურით უნდა დაეწეროს ავტორების გვარები და იმ წერილის სათაური, რომელსაც მიეკუთვნება ნახატი. ნახატები და ცხრილები წარმოდგენილი უნდა იქნეს ორ გვერდმალადად (წარწერილი კონვერტში).
8. დამოწმებული ლიტერატურა უნდა დაიბეჭდოს ცალკე ფურცელზე. დამოწმებული ავტორების გვარები წერილის ტექსტში მოცემული უნდა იყოს ძირითადი ტექსტის ტრანსკრიპციით, ხოლო ლიტერატურის ნუსხაში კი — ორიგინალური ტრანსკრიპციით.
- საქორა დაცული იქნეს ასეთი თანმიმდევრობა: ავტორის გვარი, ინიციალები. თუ დამოწმებულია საყურადღებო 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 დალავდეს 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. ზელწარწერები, რომლებიც არ უპასუხებენ აღნიშნულ პირობებს, რედაქციის მიერ არ მიიღება.
11. ჟურნალში წერილები დაიბეჭდება რედაქციაში შემოსვლის რივის მიხედვით. თუ წერილი მოითხოვს გადამუშავებას, მაშინ რივი იყარაგება და წერილი შესწორების შემდეგ ახალი რივით დაიბეჭდება. ჟურნალის ერთ ნომერში შეიძლება დაიბეჭდოს ავტორის მხოლოდ ერთი წერილი.
12. რედაქცია ავტორს შესამოწმებლად უგზავნის წერილის ერთ კორექტურას. ავტორს უდღობა აქვს შეასწოროს 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 публикуются 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 был приложен реферат в двух экземплярах, составленный по форме ВИНИТИ.

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.



цена 70 коп.

76203