

1980

ISSN-0013-788X
საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე

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

CHEMICAL SERIES

ქიმიკა

სერია
СЕРИЯ

ХИМИЧЕСКАЯ

58

1980 N 1

თბილისი
ТБИЛИСИ
TBILISI

სტომ
ТОМ
VOL.

6



ქიმიის სერია СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ტომი 6, № 1
Том

ჟურნალი დაარსდა 1975 წელს
Журнал основан в 1975 году

გამომცემლობა „მეცნიერება“ თბილისი 1980
ИЗДАТЕЛЬСТВО „МЕЦНИЕРЕБА“ ТБИЛИСИ

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 4.1.1980; подписано к печати 21.III.1980; формат
бумаги 70×108¹/₁₆; бумага № 1; печатных л. 8.4; уч.-изд. л. 4.7;
УЭ 09063 ; тираж 1300 экз.; заказ 52;

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

სარედაქციო კოლეგია

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

პასუხისმგებელი მდივანი ვ. შუბლაძე

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Р. И. Агладзе, А. Ш. Авалиани, Т. Г. Андроникашвили (зам. ре-
дактора), Х. И. Арешидзе, Ф. И. Броучек (ученый секретарь), К. Г. Джа-
паридзе (зам. редактора), Э. П. Кемертелидзе, К. С. Кутателадзе, Н. А.
Ландия, Л. Д. Меликадзе, Н. И. Пирцхалава, Ф. Н. Тавадзе, Г. В. Ци-
цишвили (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), K. G. Japaridze
(Associate Editor), E. P. Kemertelidze, K. S. Kutateladze, N. A. Landia,
I. 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

შინაარსი

არაკრბანული და ანალიზური ქიმიის

დავითაშვილი ე., მოღვებაძე მ. ერბიუმისა და სპილენძის ოქსალატების ერთ-	
დოლაშვილი ი., ბარაბაძე შ. ინჰიბიტორის-N, N, N', N'-ტეტრაამთილ-4,4'-	12
ლავერაშვილი ლ., ვასნევი ა., ძოწენიძე ნ., კრეინგოლი დ. ს.	18
მანჯგალაძე ო., მგელაძე ნ., ბაზიერაშვილი ქ. 1-(2-პირიდილაზო)-	24
-2,4-დიიდროქსიბენზოლთან ცირკონიუმის იონების ურთიერთქმედების სპექ-	
ტროფოტომეტრული შესწავლა	31
კარასევი ვ., ჩაგულოვი ვ., ჟალონკინა ნ., ჩუბინიძე ც. ევროპი-	
უმის ფენოლტრიფტორაცტონატების აღნაგობა და სპექტრალურ-ლუმინესცენ-	
ციური თვისებები პოლისტიროლში	36

ორბანული ქიმიის

ხანანაშვილი ლ., ახობაძე დ., ყიფიანი ლ. ა, ა-ბის (ამინომეთილ)დილ-	
კისილოქსანების ურთიერთქმედება γ-გლიციდოქსიტრიმეთილენტრიფტორ-	
აილანთან	42
დოლიძე ა., ბალარჯიშვილი გ., არეშიძე ქრ. 1,2-დიმეთილციკლოპენტენ-	
ნების გარდაქმნები სითხურ ცეოლითებზე	48
ნოლაიდელი ა., ნაკაიძე ელ., ცხორეშაშვილი ვ. არილ/დიარილ/	
ვითილ- და ვინილოვანოციკლოსილოქსანების ანიონური პოლიმერიზაციის რეაქცია	52

ფიზიკური ქიმიის

ციციშვილი გ., ბანახი ო., ანდრონიკაშვილი თ. აირთა თერმოდინ-	
ამიკური ფუნქციები ვერცხლისა და ტუბე მეტალთა კათიონების მაქსიმალური	
შემცველობის γ ტიპის ცეოლითებზე	58
წვენიაშვილი ვ., მაღაშხია მ., სტრელეცი ბ., ერეშევა გ.,	
გაფრინდაშვილი ვ. 1-მეთილ-2, 1,3-ბენზოთია- და სელენდიაზოლების მა-	
რილების პოლაროგრაფიული გამოკვლევა	64
გზირიშვილი თ., ჩოჩიშვილი ქ., ბიბილური ლ., ბალახვან-	
ცევა თ. მოდიფიცირებული მურის ყინულწარმოქმნელი აქტივობის გამოკვლევა	68
მიქაძე ო., კეშელავა ნ. პაფიუმის გავლენა ქრომის მზურვალმედგობაზე	73

ბამწოლოგიის

ბახტაძე ვ., გიგლაშვილი ც., საღარეიშვილი ც., გულუა ლ.	
აირთა კატალიზური გაწმენდა ციანწყალბადისაგან	78
ავეალიანი ა., შულაია ლ., მინდინი ვ. ბარიუმის მიღება Al — Cu — Ba-ის	
შენადნობის დისტრიაკით	83

მოკლე წერილები

ფხეიძე თ., ლესელიძე ე., გრიგოლავა ბ., ქვემეტელიძე ე. შრო-	
ბის პირობების გავლენა იუკა დიდებულის ფოთლებში ტიგოგენინის შემ-	
ცველობაზე	86
დოლიძე ა., კოდანაშვილი მ., არეშიძე ქრ. 1,2-დიმეთილციკლოპენტენის	
მიღება	90
ბაცანაძე ლ., სარჯველაძე ე., დოლიძე ლ. კალიუმის იონის გავლენა	
მანგანუმის ელექტროლიტური ორენჯის თვისებებზე	93
იოსავა ი., ჭაფარიძე ქ. ეროვნული თერმოპლასტიფიკატების ბენზოლური	
ექსტრაქტების ფისების კვლევა	96

СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Давиашвили Е. Г., Модебадзе М. Е. Исследование совместного осаждения оксалатов зрбия и меди	7
Эдилашвили И. Л., Барабадзе Ш. Ш. Спектрофотометрический метод определения остаточного количества ингибитора N,N,N',N'-тетраметил-4,4'-диаминодифенилметана («Основания Ариольда») в мандариновых плодах, обработанных препаратом КЭИМ	14
Лаврелашвили Л. В., Васнев А. Н., Дзоценидзе Н. Е., Крейнгольд С. У. Реакция для определения молибдена и вольфрама в природных водах	20
Манджгаладзе О. В., Мгеладзе Н. С., Базиерашвили К. Г. Спектрофотометрическое изучение взаимодействия ионов циркония с 1-(2-пиридилазо)-2,4-диоксибензолом	27
Карасев В. Е., Чагулов В. С., Жалонкина Н. Ф., Чубинидзе Ц. А. Строение и спектрально-люминесцентные свойства фенолтрифторацетат-ионов европия в полистироле	33

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Хананашвили Л. М., Ахобадзе Д. Ш., Кипиани Л. Г. Взаимодействие α, ω-бис(аминометил)диалкилсилоксанов с γ-глицидокситриметилэтриоткссиланом	38
Долидзе А. В., Баларджишвили Г. И., Арешидзе Х. И. Превращения 1,2-диметилдихлоропентенов на синтетических цеолитах	44
Ногайдели А. И., Накаидзе Л. И., Цховребашвили В. С. Анионная полимеризация арил/диарил/этил- и винилорганосилоксанов	50

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Цицишвили Г. В., Банах О. С., Андроникашвили Т. Г. Термодинамические функции газов на цеолитах типа Y, содержащих максимальные количества катионов щелочных металлов и серебра	54
Цвенишвили В. Ш., Малахия М. В., Стрелец Б. Х., Еремеева Г. И., Гаприндашвили В. Н. Полярографическое исследование солей 1-метил-2,1,3-бензтриа- и селенодиазолиев в водной среде	60
Гзиришвили Т. Г., Чочишвили К. М., Бибилури Л. Ш., Балахванцева Т. Н. Исследование льдообразующей активности модифицированной сажи	66
Микадзе О. И., Кешелова Н. П. Влияние гафния на жаростойкость хрома	71

ТЕХНОЛОГИЯ

Бахтадзе В. Ш., Гигиашвили Ц. З., Сагарейшвили Ц. Ш., Гулуа Л. П. Каталитическая очистка газов от шлангового водорода	75
Аваланиани А. Ш., Шулая Л. Н., Миндин В. Ю. Получение бария дистилляцией сплава Al-Cu-Ba	80

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Пхендзе Т. А., Леселидзе Э. М., Григолава Б. Л., Кемертелидзе Э. П. Влияние условий сушки на содержание тигогенина в листьях Yucca Gloriosa L.	85
Долидзе А. В., Коданашвили М. В., Арешидзе Х. И. О получении 1,2-диметилдихлоробутена	88
Бацабадзе Л. И., Сарджвеладзе Э. Э., Долидзе Л. Д. Влияние ионов калия на качество электролитической двуокиси марганца	91
Иосва И. Г., Джанаридзе К. К. Исследование смол бензольных экстрактов керогеновых термопластификатов	94

CONTENTS

INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

Davitashvili E. G., Modebadze M. E. Studies of the joint sedimentation of erbium and copper oxalates	13
Edilashvili I. L., Barabadze Sh. Sh. Spectrophotometric method of determination of residual amount of the inhibitor N, N, N', N'-tetramethyl-4,4'-diamino diphenyl methane („Arnold's base“) in tangerines processed by the preparation KEIM	19
Lavrelashvili L. V., Vasnev A. N., Dzoitsenidze M. E., Kreingold S. U. Reaction for determination of molybdenum and tungsten in natural waters	25
Manjgaladze O. V., Mgeladze N. S., Bazierashvili K. G. Spectrophotometric studies of interaction between zirconium and 1-(2-pyridilazo)-2,4-dioxibenzene	31
Karasev V. E., Chagulov V. S., Zhalonkina N. F., Chubinidze Ts. A. Structure and spectral-luminescent properties of europium tenoitrifluoroacetates in polystyrene	37

ORGANIC CHEMISTRY

Khananashvili L. M., Akhobadze D. Sh., Kipiani L. G. Interaction between α , ω -bis (amino-methyl) dialkyloxanes and γ -glycideoxtrimethylene triethoxysilane	43
Dolidze A. V., Balardzhishvili G. I., Areshidze Kh. I. Conversion of 1,2-dimethyl cyclopentenes on synthetic zeolites	49
Nogaideli A. I., Nakaidze L. I., Tskhovrebashvili V. S. The reactions of anionic polymerisation of the aryl/diaryl-ethyl- and vinyl organocyclosiloxanes	52

PHYSICAL CHEMISTRY

Tsitsishvili G. V., Banakh O. S., Andronikashvili T. G. Thermodynamic functions of gases on type Y zeolites containing maximum quantities of cations of alkaline metals and silver	59
Tsveniashvili V. Sh., Malashkhiya M. V., Strelets B. Kh., Ereneeveva G. I., Gaprindashvili V. N. Polarographic studies of salts 1-methyl-2, 1, 3-benzthia- and selenodiazols in aqueous medium	65
Gzirishvili T. G., Chochishvili K. M., Bibiluri L. Sh., Balakhvantseva T. N. Studies of ice forming activity of modified soot	69
Mikadze O. I., Keshelava N. P. Effect of hafnium on chromium heat resistance	74

TECHNOLOGY

Bakhtadze V. Sh., Gigilashvili Ts. Z., Sagareishvili Ts. Sh., Gulua L. P. Catalytic purification of gases from cyan hydrogen	78
Avaliani A. Sh., Shulaya I. N., Mindin V. Ya. Barium obtaining by distillation of the alloy Al—C ₁ —3a	83

SHORT COMMUNICATIONS

Pkheidze T. A., Leselidze E. M., Grigolava B. L., Kemertelidze E. P. Influence of the conditions of drying on the content of tigogenin in yucca gloriosa leaves	87
Dolidze A. V., Kodanashvili M. V., Areshidze Kh. I. On obtaining of 1,2-dimethylcyclobutene	90
Batsanadze L. I., Sardzhveladze E. E., Dolidze I. D. Influence of potassium ions on the quality of electrolytic manganese dioxide	93
Iosava I. G., Japaridze K. K. Studies of resins of benzene extracts of kerozen thermoplasticizers	96

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546,666.56:547.451.2

Е. Г. ДАВИТАШВИЛИ, М. Е. МОДЕБАДЗЕ

ИССЛЕДОВАНИЕ СОВМЕСТНОГО ОСАЖДЕНИЯ ОКСАЛАТОВ ЭРБИЯ И МЕДИ

46535
Сведения о взаимодействии компонентов в системах $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ — $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ — $\text{M}_2\text{C}_2\text{O}_4$ — H_2O (где $\text{M}=\text{H}^+$, K^+ , NH_4^+) в литературе отсутствуют.

Изучение этих систем является интересным как для разработки методов разделения эрбия и меди, так и для получения твердофазных продуктов, содержащих одновременно два металла, необходимых в ряде случаев для решения некоторых практических задач.

Настоящая работа посвящена исследованию совместного осаждения ионов Er^{3+} и Cu^{2+} с помощью $\text{M}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в зависимости от концентрации и соотношений исходных компонентов в растворе, а также изучению состава и некоторых свойств образующихся твердых фаз.

В качестве исходных растворов использовались 0,1 М водные растворы $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 0,1 и 0,3 М $\text{M}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (где $\text{M}=\text{H}^+$, K^+ , NH_4^+), приготовленные из соответствующих солей марки «х. ч.». Общий объем реакционной смеси поддерживали постоянным. Ионное отношение $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ к сумме $(\text{Er}^{3+} + \text{Cu}^{2+}) = n$ варьировалось от 0,5 до 4,0.

Приготовление смесей исходных компонентов и изучение их взаимодействия с оксалат-ионом производилось по методике, описанной ранее [1]. Исследование систем проводилось методом остаточной концентрации.

Выделенные из систем совместно осажденные оксалаты эрбия и меди, высушенные при комнатной температуре до постоянной массы, подвергались полному химическому анализу и термографическому и термогравиметрическому исследованию.

Ввиду отсутствия систематических данных о взаимодействии ионов меди с $\text{M}_2\text{C}_2\text{O}_4$, были изучены системы $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ — $\text{M}_2\text{C}_2\text{O}_4$ — H_2O (где $\text{M}=\text{H}^+$, K^+ , NH_4^+). Предварительно была изучена также система $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ — $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ — H_2O .

Результаты экспериментов приведены в табл. 1—3.

В табл. 1 приведены результаты взаимодействия $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ с $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Как видно из полученных данных, при значениях n от 0,5 до 4,0 реакция протекает с образованием только одного соединения — среднего оксалата меди — CuC_2O_4 . Однако ход образования и растворимость оксалата меди в избытке соответствующих оксалатов различны. Так, в системе с $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ количество вывавшего в осадок оксалата меди сначала хотя и возрастает, но не пропорционально прибавленному количеству $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Увеличение концентраций щавелевой кислоты до отношения $n=1$ не приводит к полному выделению меди из раствора. Растворимость оксалата меди в

эквивалентной точке составляет $1,2 \cdot 10^{-3}$ г-ион/л. Такая повышенная растворимость Cu_2O_4 обусловлена увеличением концентрации в растворе ионов водорода $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{Cu}_2\text{O}_4 + 2\text{HNO}_3]$. Полное осаждение меди из раствора достигается при повышении концентрации $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ до $n=1,25$. Дальнейшее увеличение n до 4 не изменяет состав осадка и не увеличивает его растворимость.

Таблица 1
Данные по растворимости в системе $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{M}_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C
(Постоянное содержание $\text{Cu}^{2+} - 0,02$ г-ион/л)

n	Найдено, Cu^{2+} в растворе, г-ион/л $\times 100$	n_1^*	Найдено, Cu^{2+} в растворе, г-ион/л $\times 100$	n_1	Найдено, Cu^{2+} в растворе, г-ион/л $\times 100$	n_1
	M=H ⁺		M=K ⁺		M=N H ₄ ⁺	
0,50	1,19	1,0	1,05	1,0	1,02	1,0
0,75	0,60	1,0	0,52	1,0	0,52	1,0
1,00	0,12	1,0	0,10	1,0	не обн.	1,0
1,25	не обн.	1,0	0,48	1,0	0,88	1,0
1,50	"	1,0	0,84	1,0	0,94	1,0
2,00	"	1,0	1,40	1,0	1,39	1,0
4,00	"	1,0	2,00	1,0	2,00	1,0

*) n_1 — ионные отношения в осадке $\frac{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}{\text{Cu}^{2+}}$

В системе с $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ осаждение меди в виде Cu_2O_4 достигает максимума при $n=1$, после чего в равновесных растворах появляется все увеличивающееся количество меди, что свидетельствует о повышении растворимости осадка в избытке $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$. При $n > 1$ наблюдается заметное растворение осадка, которое полностью завершается при $n=4$.

В системе с $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, в отличие от систем с $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, полное осаждение меди в виде Cu_2O_4 происходит при стехиометрическом количестве реагирующих компонентов. Дальнейшее увеличение $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (при $n > 1$) способствует растворению осадка и при $n=4$ он полностью растворяется. Химический анализ твердой фазы, выделенной в системе с $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ при $n=1$, показал следующее. Найдено, масс. %: $\text{Cu}^{2+} - 41,82$; $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} - 58,14$. Для Cu_2O_4

вычислено, масс. %: $\text{Cu}^{2+} - 41,93$; $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} - 58,07$.

Дериватограмма оксалата меди (рис. 1 а) характеризуется наличием на ДТА одного экзотермического эффекта с максимумом при 280°C , отвечающего окислению продуктов разложения оксалата с потерей 48,49% массы и образованию CuO .

Результаты изучения системы $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$ представлены в табл. 2. Как следует из данных таблицы, полное осаждение эрбия происходит при $n=1,5$ в виде среднего оксалата — $\text{Er}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Дальнейшее увеличение концентрации $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ до $n=20$ не приводит к изменению состава соли и не влияет на его растворимость.

Химический анализ твердой фазы, выделенной при $n=1,5$, следующие результаты. Найдено, масс. %: Er^{3+} —42,76; $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ —33,91; H_2O —23,51. Для $\text{Er}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ вычислено, масс. %: Er^{3+} —42,97; $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ —33,91; H_2O —23,12.

Дериватограмма $\text{Er}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (рис. 16) показала, что дегидратация соли протекает в три стадии в интервале температур 30—90°C, 20—140°C и 280—360°C, при которых происходит удаление 6 (13,84%), 2 (4,61%) и 2 (4,61%) молекул воды соответственно. Как видно из ТГ, удаление последних двух молекул воды происходит при более высокой температуре и совпадает с началом процесса разложения оксалата, что, очевидно, вызвано разными связями гидратной воды с молекулой среднего оксалата эрбия. Экзотермические эффекты с максимумами при 420 и 580°C являются результатом окисления продуктов разложения оксалата. При $\sim 960^\circ\text{C}$ происходит окончательное разложение окси-карбонатных соединений и образование Er_2O_3 . Потеря при этом по кривой ТГ составляет 50,77%, а для Er_2O_3 теоретически вычислено 50,88%.

Таблица 3

Данные по растворимости в системах
 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ — $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ — $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ — H_2O при 25°C

$n = \frac{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}{\text{Er}^{3+} + \text{Cu}^{2+}}$	Найдено в растворе г — ион/л $\times 100$		Состав твердой фазы
	Er^{3+}	Cu^{2+}	
Система $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ — $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ — $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ — H_2O			
0,50	0,40	1,00	{ $\text{Er}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
0,75	0,21	1,00	
1,00	0,12	0,44	$\text{Er}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot m\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($m < 1$)
1,25	не обн.	не обн.	{ $\text{ErCu}(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5} \cdot x\text{H}_2\text{O}$
2,00	"	"	
4,00	"	"	
Система $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ — $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ — $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ — H_2O			
0,50	0,66	1,00	{ $\text{K}[\text{Er}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$
0,75	0,38	1,00	
1,00	0,16	0,55	$\text{K}[\text{Er}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot m\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($m < 1$)
1,25	не обн.	не обн.	{ $\text{KErCu}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
2,00	"	1,00	
4,00	"	1,00	
Система $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ — $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ — $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ — H_2O			
0,50	0,40	1,00	{ $\text{Er}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
0,75	0,18	1,00	
1,00	0,12	0,48	$\text{Er}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot m\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($m < 1$)
1,25	не обн.	не обн.	{ $\text{NH}_4\text{ErCu}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
2,00	"	1,00	
4,00	"	1,00	

Для установления оптимальных условий разделения эрбия и выяснения природы образующихся твердых фаз было изучено взаимодействие в системе $\text{Er}(\text{NO}_3)_3\text{—Cu}(\text{NO}_3)_2\text{—M}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{—H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{H}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$) при 25°C в водных растворах. Опыты проводили с растворами, содержащими по 0,01 г-ион/л Er^{3+} и Cu^{2+} в виде их нитратов и возрастающее количество $\text{M}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Общий объем реакционной смеси поддерживали постоянным и равным 100 мл. Молекулярное отношение $\text{p} = \text{M}_2\text{C}_2\text{O}_4 : [\text{Er}(\text{NO}_3)_3 + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2]$ изменялось от 0,5 до 4,0. После перемешивания в течение 2-х часов осадок отделяли от маточного раствора и по результатам определения остаточных концентраций эрбия, меди и оксалат-ионов рассчитывали состав выделенных соединений. Эти же твердые фазы были исследованы для их изучения методом термогравиметрии.

При совместном присутствии эрбия и меди их сначала разделяли аммиаком в присутствии хлористого аммония, после чего медь определяли иодометрическим методом [2], а определение эрбия заканчивали оксалатным методом. При больших значениях p избыток оксалат-ионов, мешающих определению меди, удаляли выпариванием раствора с H_2SO_4 .

Результаты опытов представлены в табл. 3.

Как следует из данных таблицы 3, при действии оксалат-иона на раствор, содержащий смесь нитратов эрбия и меди, во всех трех системах вначале до $\text{p} \leq 0,75$ осаждается преимущественно только эрбий в виде среднего оксалата эрбия в системах с $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ и комплексной соли — $\text{K}[\text{Er}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ — в системе с $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

По мере увеличения $\text{p} > 0,75$ наряду с эрбием начинает осаждаться медь, полное выделение которой заканчивается при $\text{p} = 1,25$. В этой точке концентрации эрбия и меди в равновесных растворах становятся практически равными нулю, и оба металла почти полностью переходят в твердую фазу в отношении 1:1.

Результаты химического анализа твердых фаз, выделенных во всех трех системах при $\text{p} = 1,25$, приводятся ниже:

Найдено, масс. %: Er^{3+} —29,52; Cu^{2+} —10,78; $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ —37,83; H_2O —21,58.

Для $\text{ErCu}(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

вычислено, масс. %: Er^{3+} —28,99; Cu^{2+} —11,01; $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ —38,15; H_2O —21,85.

Найдено, масс. %: Er^{3+} —27,03; Cu^{2+} —10,49; K^+ —6,72; $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ —42,74; H_2O —12,87.

Для $\text{KErCu}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$

вычислено, масс. %: Er^{3+} —27,21; Cu^{2+} —10,33; K^+ —6,35; $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ —42,93; H_2O —13,18.

Найдено, масс. %: Er^{3+} —30,20; Cu^{2+} —11,69; NH_4^+ —3,58; $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ —48,01; H_2O —6,32.

Для $\text{NH}_4\text{ErCu}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

вычислено, масс. %: Er^{3+} —30,48; Cu^{2+} —11,58; NH_4^+ —3,28; $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ —48,11; H_2O —6,55.

Дальнейшее увеличение p не оказывает влияния на состав оксалата в системе с $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, а в системах с $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ при $\text{p} = 2$ медь полностью растворяется и находится в растворе в виде $\text{M}_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ (где $\text{M} = \text{K}^+$ или NH_4^+).

Для изучения термических свойств совместно осажденных оксалатов проведено термографическое исследование на дериватографе ти-



ИД № 3370
 818:2:170336

па Ф. Паулик, И. Паулик и Л. Эрдей со скоростью нагрева 100 °С/мин на воздухе. Кривые ДТА, Т и ТГ приведены на рис. 1 в, г, д.

Как видно из приведенных дериватограмм, термолит смешанных оксалатов эрбия и меди протекает одноступенно.

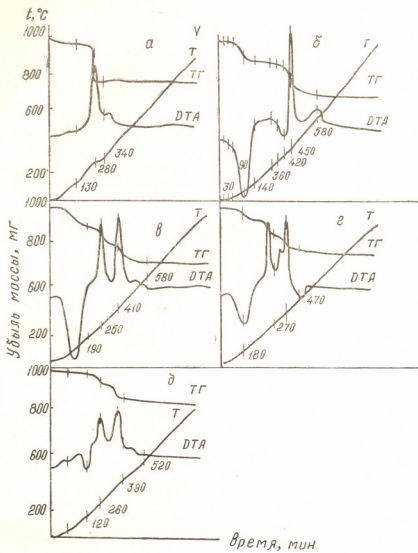


Рис. 1. Термограммы: а — CuC_2O_4 , б — $\text{Er}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, в — $\text{ErCu}(\text{C}_2\text{O}_4)_{2.5} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, г — $\text{KErCu}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$, д — $\text{NH}_4\text{ErCu}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. 1 — T°С, 2 — Δt , град.; 3 — убыль массы, мг.

Термическое разложение $\text{MErCu}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ носит многоступенчатый характер и включает процессы дегидратации и разложения безводной соли с образованием промежуточных продуктов различных оксалато-карбонатных и окси-карбонатных соединений. Разложение безводных солей происходит при температурах, превышающих 250°С, что сопровождается экзотермическими эффектами и значительной потерей массы. Конечным продуктом термического разложения являются смешанные окислы:

$\text{Er}_2\text{C}_2\text{O}_4$ из $\text{ErCu}(\text{C}_2\text{O}_4)_{2.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_4\text{ErCu}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{KErCu}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$
 $\text{KErCu}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$.

Проведенное исследование позволило установить, что при действии оксалат-иона на раствор, содержащий одновременно катионы эрбия и меди, первоначально до $p \ll 0,75$ осаждается эрбий в виде $\text{Er}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ в системах с $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ и $\text{K}[\text{Er}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ в системе с $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$. После этого начинает осаждаться медь и в точке $p = 1,25$ во всех системах оба металла количественно находятся в осадке в виде смешанных оксалатов эрбия и меди. Дальнейшее увеличение p не оказывает влияния на состав осадка в системе с $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, а в остальных системах при $p = 2$ осадок состоит только из комплексного оксалата эрбия, а медь полностью растворяется и переходит в раствор в виде $\text{M}_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ ($\text{M} = \text{K}^+$ или NH_4^+).

Найденная закономерность осаждения эрбия и меди из их совместного раствора оксалат-ионом может быть использована для подбора условий разделения этих элементов.

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

Поступило 10.VII.1978

ბ. ლავითაშვილი, ვ. მოღვაძემ

არბიუმისა და სპილენძის ოქსალატების ერთდროული დალევის გამოკვლევა

რეზიუმე

მოყვანილია $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$; $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{M}_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$ და $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 - \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{M}_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{H}^+$, K^+ , NH_4^+) სისტემების კვლევის შედეგები ნარჩენ კონცენტრაციათა მეთოდით 25°C წყალხსნარებში.

ოქსალატ-იონებით ერბიუმისა და სპილენძის ერთდროული დალევა შესწავლილია ხსნარში გამოსავალი კომპონენტების თანაფარდობისა და კონცენტრაციისაგან დამოკიდებულებით.

დადგენილია, რომ $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$ და $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{M}_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$ სისტემებში კომპონენტების ურთიერთქმედების პროდუქტს წარმოადგენს ერბიუმისა და სპილენძის საშუალო ოქსალატები— $\text{Er}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ და $\text{Cu}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

$\text{Er}(\text{NO}_3)_3 - \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{M}_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{H}^+$, K^+ , NH_4^+) სისტემებში $\text{Er}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ და $\text{M}[\text{Er}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ -ს გარდა მყარ ფაზაში გამოიყოფა აგრეთვე შემდეგი შედგენილობის შერეული მარილები: $\text{ErCu}(\text{C}_2\text{O}_4)_{2.5} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $\text{KErCu}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ და $\text{NH}_4\text{ErCu}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

დადგენილია ერბიუმისა და სპილენძის ოქსალატების განსხვავებული ხსნადობა შესაბამის ტუტე ლითონების ოქსალატების სიჭარბეში. ჩატარებულია გამოყოფილი მყარი ფაზების ქიმიური და თერმოგრაფიკული ანალიზი.

ოქსალატ-იონებით ერბიუმისა და სპილენძის ერთდროული დალევისას მიღებული კანონზომიერება შეიძლება გამოვიყენოთ ამ ელემენტების დაყოფის პირობების შესარჩევად.

STUDIES OF THE JOINT SEDIMENTATION OF ERBIUM AND
 COPPER OXALATES

Summary

The results of the studies of the systems $\text{Er}(\text{NO}_3)_3-\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4-\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2-\text{M}_2\text{C}_2\text{O}_4-\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Er}(\text{NO}_3)_3-\text{Cu}(\text{NO}_3)_2-\text{M}_2\text{C}_2\text{O}_4-\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{H}^+$, K^+ , NH_4^+) using the method of the residual concentration at 25°C in aqueous solutions are given.

A joint sedimentation of erbium and copper ions was studied at the molar ratios $\text{M}_2\text{C}_2\text{O}_4: [\text{Er}(\text{NO}_3)_3+\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]$ in the original mixtures from 0.5 to 4.

It is established that in the systems $\text{Er}(\text{NO}_3)_3-\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4-\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2-\text{M}_2\text{C}_2\text{O}_4-\text{H}_2\text{O}$ the products of the interaction of the components are middle oxalates of erbium and copper — $\text{Er}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ and CuC_2O_4 .

In the systems $\text{Er}(\text{NO}_3)_3-\text{Cu}(\text{NO}_3)_2-\text{M}_2\text{C}_2\text{O}_4-\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{H}^+$, K^+ , NH_4^+), in addition to $\text{Er}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ and $\text{M}[\text{Er}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ in a solid phase also mixed salts of the following composition $\text{ErCu}(\text{C}_2\text{O}_4)_{2.5} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $\text{KErCu}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NH}_4\text{ErCu}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ are formed.

Different solubility of erbium and copper oxalates in the excess of the corresponding oxalate of alkali metal was established.

Chemical and thermogravimetric analyses of the isolated solid phase are given.

The found regularity of erbium and copper sedimentation from their joint solution by oxalate ion can be used for the choice of the conditions for separation of these elements.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Давиташвили Е. Г., Модебадзе М. Е. Сообщения АН ГССР, 39, 2, 305 (1965).
2. Анализ минерального сырья (под общей редакцией Ю. Н. Клиповича, Ю. В. Морачевского). Л., Госуд. научно-технич. изд. химич. литературы, 464—465, 1956.



УДК 543,063+543,42

И. Л. ЭДИЛАШВИЛИ, Ш. Ш. БАРАБАДЗЕ

**СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ОСТАТОЧНОГО КОЛИЧЕСТВА ИНГИБИТОРА
N,N,N',N'-ТЕТРАМЕТИЛ-4,4'-ДИАМИНОДИФЕНИЛМЕТАНА
(«ОСНОВАНИЯ АРНОЛЬДА») В МАНДАРИНОВЫХ ПЛОДАХ,
ОБРАБОТАННЫХ ПРЕПАРАТОМ КЭИМ**

Химические средства широко используются в защите растений от вредителей, болезней и сорняков. В последние годы значительно увеличился ассортимент пестицидов, рекомендованных для применения в сельском хозяйстве СССР [1]. Соответственно интенсивно расширяются исследования по изучению токсичности применяемых препаратов, их нормированию в различных средах, разработке надежных методов количественного определения ядохимикатов и продуктов их превращения.

Институтом физической и органической химии им. П. Г. Меликишвили АН ГССР совместно с НИИ защиты растений МСХ ГССР разработан и внедрен в производство препарат «КЭИМ» — концентрат эмульсии ингибированного масла для защиты citrusовых культур от вредителей [2, 3]. В состав препарата входят: трансформаторное масло, концентрат сульфитно-спиртовой барды, поверхностноактивное вещество (ОП-7 или ОП-10) и ингибитор — N,N,N',N'-тетраметил-4,4'-диаминодифенилметана («основание Арнольда»), предохраняющий масло от фотохимического окисления под действием солнечного света и образования при этом фитотоксических продуктов. Компоненты препарата, за исключением «основания Арнольда», ранее использовались для аналогичных целей [4] и их токсические свойства и методы анализа описаны в литературе.

Согласно «Положению о порядке прохождения испытаний новых химических средств защиты растений» [5], необходим был надежный метод количественного определения «основания Арнольда» в мандариновых плодах, обработанных препаратом КЭИМ. Разработанный нами спектрофотометрический метод определения остаточных количеств «основания Арнольда» основан на экстракции препарата из мандарин п-гексаном, нитрозировании азотистой кислотой и спектрофотометрическом определении образовавшегося окрашенного нитрозамина.

Предварительными опытами было установлено, что «основание Арнольда», подобно многим третичным ароматическим аминам [6], подвергается нитрозированию с образованием окрашенного в желтый цвет нитрозамина, имеющего максимум поглощения на длине волны 425 нм (рис. 1). При проведении анализа в качестве растворителя использовался изопропиловый спирт, который не только хорошо растворял компоненты препарата КЭИМ («основание Арнольда», трансформаторное масло и др.), но и образовывал истинный раствор при смешивании с водным раствором нитрозирующего реагента. Нитрозирующим реаген-

том служила смесь: 1:1 10% нитрита натрия и 1% соляной кислоты, компоненты которой хранились раздельно и смешивались за 0,5 часа перед использованием.

Условия фотометрирования и предел чувствительности метода определяли при использовании «стандартного раствора», содержащего 100 мкг «основания Арнольда» и 10000 мкг трансформаторного масла в 1 мл изопропилового спирта, что соответствовало соотношению указанных компонентов в препарате КЭИМ. Спектры поглощения продуктов взаимодействия «основания Арнольда» с азотистой кислотой записывались на регистрирующем спектрофотометре «Specord UV VIS» с рабочей длиной 1 см, в кювете сравнения находился раствор, содержащий 0,5 мл изопропилового спирта и 2 мл нитрозирующего раствора. Установлено, что между содержанием «основания Арнольда» в пробе (в пределах 10—50 мкг) и оптической плотностью раствора, обусловленной образованием окрашенного нитрозамина, наблюдается линейная зависимость. При этом относительная ошибка определения концентрации не превышает $\pm 5\%$. Предел чувствительности метода — 10 мкг анализируемого соединения в пробе — можно считать вполне приемлемым для контроля остаточных количеств «основания Арнольда» в плодах мандарин, т. к. по результатам токсикологических исследований Института фармакохимии АН ГССР «основание Арнольда» является малотоксичным для теплокровных (LD_{50} для мышей > 3000 мг/кг) и характеризуется слабовыраженными кумулятивными свойствами.

Экстракцию «основания Арнольда» из кожуры* мандарин проводили н-гексаном, бензолом, ацетоном и др. В результате было установлено, что при фактически одинаковой степени извлечения анализируемого амина н-гексаном из субстрата экстрагировалось значительно меньшее количество пигментов и других органических соединений, чем бензолом и ацетоном. Последнее обстоятельство, как было установлено, имеет важное значение, т. к. экстрагируемые из кожуры соединения и продукты их взаимодействия с нитрозирующим агентом создают дополнительное «фоновое» поглощение в спектре, влияя тем самым на точность спектрофотометрирования. Для учета «фонового» погло-

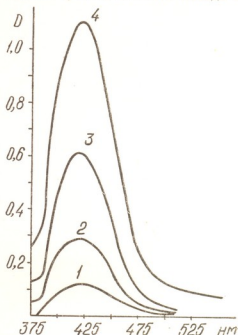


Рис. 1. Спектры поглощения нитрозамин, образующегося при взаимодействии «основания Арнольда» с нитрозирующим реагентом». Содержание «основания Арнольда» в пробе: 1) 5 мкг, 2) 15 мкг, 3) 30 мкг, 4) 50 мкг

* Ранее методом меченых атомов было установлено, что «основание Арнольда» при обработке мандарин препаратом КЭИМ в мякоть плодов не проникает.

щения нами был применен «разностный метод» [7], который позволяет без дополнительного разделения экстракта определить содержание «основания Арнольда» введением соответствующей поправки на фоновое поглощение.

Величину поправки определяли по поглощению продуктов взаимодействия экстрактов спелых плодов мандарин разных партий (не подвергшихся обработке препаратом КЭИМ) с нитрозирующим реагентом. В результате было установлено, что при нижеописанных стандартных условиях получения экстрактов и их спектрофотометрировании значения оптической плотности исследуемых проб при длине волны 425 нм колеблются в пределах 0,205—0,215. Исходя из этого, в предлагаемом методе анализа для учета «фоновое» поглощения используется усредненная величина оптической плотности ($D_{\text{фон}}^{425}$), равная 0,210.

Для установления условий экстракции и степени извлечения «основания Арнольда» из кожуры мандарин были проведены серии опытов. На предварительно измельченные навески (≈ 50 г) кожуры спелых мандарин наносили определенное количество «стандартного раствора» или 5% водного раствора препарата КЭИМ. После испарения растворителя проводили экстракцию «основания Арнольда» и фотометрический анализ согласно разработанной методике. Результаты исследований, приведенные в таблице, свидетельствуют, что в принятых условиях н-гексаном из кожуры мандарин в среднем извлекается 84% введенного количества «основания Арнольда», что необходимо учитывать при соответствующих расчетах.

Таблица 1

Степень извлечения «основания Арнольда» н-гексаном из мандариновых плодов

Введено «основания Арнольда» (мкг)	Найденное количество «основания Арнольда» в экстракте (мкг)	Экстрагированное количество «основания Арнольда» (%)
25	21,7	86,7
25	21,2	84,8
41,7	34,3	82,6
41,7	33,5	80,3
58,3	50,4	86,5
58,3	48,4	83,0
		$84,0 \pm 2$

В результате проведенных исследований рекомендованы следующие оптимальные условия анализа мандариновых плодов на содержание остаточных количеств «основания Арнольда».

Измельченная на мелкие куски кожура, снятая с навески спелых мандарин ($\approx 150 \pm 10$ г) помещается в колбу Эрленмейера, заливается н-гексаном (2 мл на 1 г массы), закрывается пробкой и экстрагируется на аппарате для встряхивания в течение 1,5 часов. Н-гексановый экстракт декантируется, фильтруется через воронку с маленьким тампоном из ваты. После повторной экстракции масса кожуры вместе с растворителем оставляется на ночь. Затем вся масса переносится на воронку, отфильтровывается, дважды промывается 10 миллилитровыми порциями растворителя. Полученный экстракт под вакуумом (~ 20 мм рт. столба, температура 35—40°C) концентрируется до объема ~ 10 мл, а окончательное удаление н-гексана производится в вакуумтермостате при комнатной температуре.

Перед анализом сухой экстракт растворяется (40°C) в 6 мл изопропилового спирта, из которого отбираются по 0,5 мл раствора (па-



параллельные пробы), добавляется по 2 мл нитрозирующего агента и раствор в течение 15 минут несколько раз встряхивается. В течение указанного времени раствор первоначально теряет светложелтую окраску, обусловленную присутствием пигментов, извлеченных из плодов, и к концу указанного периода вновь приобретает не исчезающую стабильную окраску в результате образования нитрозамина. Оптическая плотность раствора при 425 нм определяется на спектрофотометре в 1-сантиметровых кюветках по отношению к смеси 0,5 мл изопропилового спирта и 2 мл нитрозирующего агента. Для определения искомой оптической плотности пробы необходимо пользоваться выражением, учитывающим «фоновое» поглощение:

$$D_{иск}^{425} = D_{опр}^{425} - D_{фон}^{425},$$

где $D_{иск}^{425}$ — искомая оптическая плотность, $D_{опр}^{425}$ — определяемая на спектрофотометре плотность и $D_{фон}^{425}$ — усредненная «фоновая» оптическая плотность раствора, равная 0,21.

На основе $D_{иск}^{425}$ по градуировочному графику (рис. 2) определяется количество «основания Арнольда» в мкг, содержащееся в анализируемой пробе.

16535

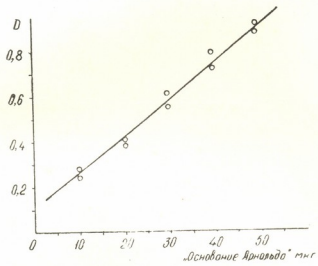


Рис. 2. Калибровочный график зависимости оптической плотности растворов (толщина слоя 1 см) от содержания «основания Арнольда»

Остаточное количество «основания Арнольда» в мандариновых плодах (x), обработанных препаратом КЭИМ, в миллиграммах на 1 кг (мг/кг) плодов вычисляется по выражению:

$$x = \frac{A \cdot V_1}{V_2 P \cdot 0,84},$$

где A — количество «основания Арнольда», найденное в анализируемом объеме экстракта (мкг),
 V_1 — объем экстракта всей пробы (мл),
 V_2 — объем экстракта, взятого для анализа (мл),
P — вес пробы мандарин (г),

ქ. შარქის სპ. სპ. სსრ
სამედიცინო. სპეციალიზაცია



0,84 — коэффициент, учитывающий степень извлечения «основания Ариольда» н-гексаном из мандариновых плодов.

Предложенный спектрофотометрический метод позволяет получать воспроизводимые результаты с чувствительностью 10 мкг в анализируемой пробе. Вместе с тем метод характеризуется доступностью рекомендованных реактивов, простотой выполнения, возможностью определения оптической плотности не только на спектрофотометре, но и на любом фотоколориметре отечественного производства. Исходя из всего указанного, данный метод рекомендован для практического применения при анализе мандариновых плодов на остаточное содержание в них ингибитора — «основания Ариольда».

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

Поступило 6.11.1978

ი. ბილაშვილი, შ. ბარბაქაძე

ინჰიბიტორის-N,N,N',N'-ტეტრაამთილ-4,4'-დიამინოდიმინილმეთანის
(„არნოლდის ფუძის“) სპექტროფოტომეტრული განსაზღვრის მეთოდი პრაქტიკულ
კაიმი-ით დამუშავებულ მანდარინის ნაყოფებში

რეზიუმე

პრეპარატ კაიმი-ით დამუშავებულ მანდარინის ნაყოფებში ფოტოქიმიური ეანგვის ინჰიბიტორად გამოყენებული „არნოლდის ფუძის“ ნარჩენი რაოდენობის განსაზღვრისათვის შემუშავებულია სპექტროფოტომეტრული მეთოდი.

პრეპარატის გამოწვლილვას ნაყოფებიდან ახდენენ ნ-პექსანით ორჯერადი ექსტრაქციით, რის შემდეგაც ვაკუუმში ოთახის ტემპერატურაზე აცილებენ გამხსნელს და ღებულობენ მშრალ ექსტრაქტს. ანალიზის ჩატარებისათვის ექსტრაქტს ხსნიან განსაზღვრულ რაოდენობა იზოპროპილის სპირტში და აზოტოვანი მქავას დამატებით მარილმქავას არეში, „არნოლდის ფუძე“ გადაყავთ ყვითელი ფერის შესაბამის ნიტროზამინში. 15 წუთის შემდეგ საზღვრავენ საანალიზო ხსნარის ოპტიკურ სიმკვრივეს 1-სანტიმეტრეან კიუვეტში 425 ნმ უბანში და მაგრადუირებელი გრაფიკის საშუალებით გამოთვლიან „არნოლდის ფუძის“ შემცველობას სინჯში. ნაყოფებიდან ექსტრაგირებული ორგანული ნერთების აზოტოვან მქავასთან ურთიერთქმედების შედეგად წარმოქმნილი პროდუქტებით გაპირობებულ შთანქმას 425 ნმ უბანში მხედველობაში ღებულობენ შესაბამისი შესწორების შეტანით.

შემუშავებული მეთოდის მგრძობიარობა ტოლია 10 მკგ „არნოლდის ფუძის“ სინჯში, ფარდობითი ცდომილება აღწევს $\pm 5\%$.

SPECTROPHOTOMETRIC METHOD OF DETERMINATION OF
 RESIDUAL AMOUNT OF THE INHIBITOR N, N, N',
 N'-TETRAMETHYL-1,4'-DIAMINO DIPHENYL METHANE
 („ARNOLD'S BASE“) IN TANGERINES PROCESSED
 BY THE PREPARATION KEIM

Summary

To determine the residual amount of the inhibitor N, N, N', N'-tetramethyl-1,4'-diamino diphenyl methane („Arnold's base“) being a constituent of the preparation KEIM used in the combating pests of citrus plants a spectrophotometric method of the analysis was developed.

The method provides extraction of the preparation from tangerine rind cut in very small pieces by n-hexan and obtaining of the dry extract. Before the analysis the extract is dissolved in isopropyl alcohol and nitrousing „reagent“ is added, the latter is a mixture (1:1) 10% of aqueous solution of sodium nitrite and 1% of hydrochloric acid. The concentration of the formed nitrous amine is determined by measurements of the solution optical density at 425nm and recalculation by the calibrated graph. To take into account absorption caused by products of interaction of organic compounds extracted from tangerines with the „reagent“, a correction for „background“ absorption is introduced. The sensitivity of the method is 10mkg of „Arnold's base“ in the sample. The relative error of the determination is $\pm 5\%$.

საზოგადოებრივი — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Список химических и биологических средств борьбы с вредителями, болезнями растений и сорняками, разрешенных для применения в сельском хозяйстве на 1976—1977 г., М., «Колос», 1976.
2. Меликадзе Л. Д., Эдлашвили И. Л., Кипиანი Р. Я., Гургенидзе З. И., Шония Д. И. Авторское свидетельство № 237315, 1968. Бюлл. откр. и изобр. пром. обр., товарные знаки, № 8, 1969.
3. Меликадзе Л. Д., Эдлашвили И. Л., Гургенидзе З. И. Изв. АН ГССР, серия хим., 4, 245 (1978).
4. Безуглый С. Ф., Луканина В. С. Труды НИИУИФ, вып. 171, Госхимиздат (1961).
5. Положение о порядке прохождения испытаний новых химических средств защиты растений, М., 1975.
6. Коренман И. М. Методы определения органических соединений, М., «Химия», 305, 1975.
7. Штерн Э., Тиммонс К. Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии, М., «Мир», 248, 1974.

УДК 546.78

Л. В. ЛАВРЕЛАШВИЛИ, А. Н. ВАСНЕВ, Н. Е. ДЗОЦЕНИДZE,
 С. У. КРЕЙНГОЛЬД

РЕАКЦИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

Для определения молибдена и вольфрама в минеральных водах в настоящей работе изучена реакция окисления Н-кислоты (1-нафтол-8-амино-3,6-дисульфокислота) перекисью водорода в нейтральной среде. Наиболее чувствительные кинетические методы определения молибдена и вольфрама основаны на реакции окисления перекисью водорода рубеоноводородной кислоты [1] и иодида [2]. Максимальная скорость реакции наблюдается при pH 1—2 и концентрациях восстановителей $n \cdot 10^{-4} M$ и перекиси водорода $n \cdot 10^{-4}$ и $n \cdot 10^{-3} M$. Определению молибдена и вольфрама мешают ионы V(v) и Cu^{2+} при содержании 1—10 мкг/мл [1], а также Fe^{3+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Ti^{4+} , PCl_4^- , F^- [2]. Предел обнаружения молибдена и вольфрама составляет $(1-3) \cdot 10^{-3}$ мкг/мл.

Предлагаемый метод определения молибдена и вольфрама, основанный на реакции окисления Н-кислоты перекисью водорода, отличается тем, что реакция протекает в слабокислой и нейтральной средах при сравнительно высоких концентрациях субстратов и в присутствии аминокислот, маскирующих ионы металлов, что обеспечивает высокую избирательность определения.

Таблица 1

Влияние мешающих ионов на скорость реакции окисления Н-кислоты перекисью водорода

Введенные ионы, М	Кол-во, мкг	$\bar{t}_{90} \cdot 10^3, \text{ мин}^{-1}$		
		в отсутствие Мо и W	Мо+М	W+М
Mo (VI)	1	—	$7,5 \pm 0,5$	—
W (VI)	10	—	—	$2,5 \pm 0,5$
Na ⁺	1000	0,2	7,9	2,9
Ca ²⁺	1000	0,2	8,2	2,6
Mg ²⁺	1000	0,2	8,3	3,1
Ti (IV)	100	0,2	6,3	1,8
Ni ²⁺	100	0,1	7,1	2,8
Cr ³⁺	100	1,0	8,5	2,1
Al ³⁺	100	0,2	7,2	2,5
Cu ²⁺	20	0,2	6,2	2,2
Mn ²⁺	100	0,3	6,2	2,2
V(v)	10	0,3	7,0	2,0
Cr (VI)	5	1,0	7,1	2,7
Fe ³⁺	1	10	17,0	13,0
SO ₄ ²⁻	1000	0,1	7,1	2,8
J ⁻	100	0,2	7,5	2,5

Предел обнаружения молибдена и вольфрама, рассчитанный по 3 σ -критерию, равен соответственно $5 \cdot 10^{-3}$ и $5 \cdot 10^{-2}$ мкг/мл. Диапазон определяемых концентраций молибдена и вольфрама от $5 \cdot 10^{-3}$ — $5 \cdot 10^{-2}$ мкг/мл. Ошибка определения не превышает 15–20%. Уравнение градуировочного графика, полученное в оптимальных условиях проведения реакции при $\alpha=0,95$, $n=3$, имеет вид:

$$\bar{t}g \alpha \cdot 10^3 = (0,50 \pm 0,09) + (53 \pm 7) \cdot X,$$

где $\bar{t}g \alpha$ — изменение оптической плотности раствора за единицу времени, мин^{-1} .

X — количество молибдена, мкг/мл.

Аппаратура и техника эксперимента описаны ранее [3]. Скорость окисления Н-кислоты определяют по формуле:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{\bar{t}g \alpha}{\varepsilon l}$$

где C — концентрация Н-кислоты, М;

l — толщина кюветы, см;

Так как молярный коэффициент поглощения продуктов реакции $\bar{\varepsilon}$ при данной длине волны есть величина постоянная и толщина поглощающего слоя во всех опытах постоянна и равна l см, то скорость реакции

$\frac{dC}{dt}$ пропорциональна $\bar{t}g \alpha$:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{dD}{dt \cdot \varepsilon l} = \frac{\bar{t}g \alpha}{\varepsilon \cdot l}$$

где dD — изменение оптической плотности растворов за время dt .

Зависимость скорости некаталитической и катализируемой ионами Мо и W (VI) реакции от pH раствора приведена на рис. 1. Необходимую величину pH создают добавлением ацетатного буферного раствора. Скорость реакции максимальна при pH 5,5–6,0.

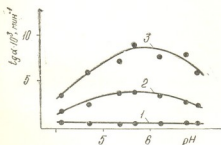


Рис. 1. Зависимость скорости реакции от pH среды: 1—некаталитической, 2— $C_{Mo} = 1 \cdot 10^{-5}$ М, 3— $C_{Mo} = 2 \cdot 10^{-6}$ М, $C_{H_2O_2} = 6 \cdot 10^{-2}$ М, $C_{ЭДТА} = 1 \cdot 10^{-2}$ М, $C_{H-г-ты} = 6 \cdot 10^{-2}$ М, $\lambda = 540$ нм, температура 23°C

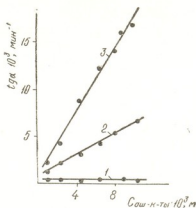


Рис. 2. Зависимость скорости реакции от концентрации Н-кислоты: 1—некаталитической, 2— $C_{W} = 1 \cdot 10^{-5}$ М, 3— $C_{Mo} = 2 \cdot 10^{-6}$ М, $C_{H_2O_2} = 2 \cdot 10^{-2}$ М, $C_{ЭДТА} = 1 \cdot 10^{-2}$ М, pH=5,5

С ростом концентрации Н-кислоты в интервале (2—10)·10⁻³ М скорость каталитической реакции увеличивается линейно (рис. 2). Возможность применения более концентрированных растворов Н-кислот ограничена ее растворимостью.

Таблица 2
Влияние комплексообразователей на скорость реакции

Комплексон	$\bar{t} g a 10^3, \text{ мин}^{-1}$					
	неката- литическая реакция	Fe (III) 100 мкг	Mo (V) 1мкг	Mo(VI) мкг+ Fe(III) 100 мкг	W (VI) 10 мкг	W (VI) 1мкг Fe (III) 100 мкг
Этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА)	1,7	42,2	4,1	33,2	2,0	37,1
Диэтилентриаминпентаметилфосфоновая кислота (ДТПФ)	0,5	0,8	11,0	10,7	4,0	2,7
Нитрилотриметилфосфоновая кислота (НТФ)	0,1	0,3	7,5	7,0	2,5	3,1
Гексаметилендиаминтетраметилфосфоновая кислота (ГМДТФ)	0,1	1,2	8,5	9,2	2,2	3,7
Этилендиаминтетраметилфосфоновая кислота (ЭДТФ)	0,2	0,4	7,0	8,0	2,2	3,0
Этилендиаминдиизопропилфосфоновая кислота (ЭДДИФ)	0,5	50	7,5	50	2,5	50
Диэтилентриаминпентауксусная кислота (ДТПА)	0,6	50	6,8	50	2,1	50
Кальцевая соль оксиэтилендифосфоновой кислоты (КОЭДФ)	6,6	1,2	6,7	6,5	2,0	2,3

Зависимости скорости реакций от концентрации перекиси водорода имеют экстремальный характер (рис. 3). Оптимальные концентрации перекиси водорода для определения молибдена и вольфрама совпадают и равны 1·10⁻² М.

Таким образом, оптимальными условиями определения молибдена и вольфрама предлагаемым методом являются: рН 5,5—6,0; концентрации Н-кислоты и перекиси водорода 1·10⁻² М.

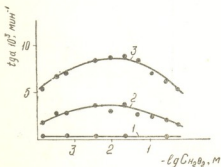


Рис. 3. Зависимость скорости реакции от концентрации перекиси водорода: 1—неката-литической, 2— $C_w = 1 \cdot 10^{-5}$ М, 3— $C_{Mo} = 2 \cdot 10^{-6}$ М, $C_{H-ты} = 6 \cdot 10^{-3}$ М, $C_{ЭДТА} = 1 \cdot 10^{-2}$ М, рН=5,5

Наиболее распространенные примеси в составе минеральных вод— сульфаты, карбонаты, ионы натрия, кальция, магния, железа, алюминия, меди, титана, марганца, никеля, хрома [4]. Поэтому было изучено

влияние этих ионов на реакцию окисления Н-кислоты перекисью водорода с целью разработки методик определения молибдена и вольфрама в водах.

Характеристика избирательности определения молибдена и вольфрама дана в таблице 1. Как видно из таблицы, железо (III) как и Мо (VI) катализирует реакцию окисления Н-кислоты перекисью водорода.

С целью повышения избирательности определения молибдена и вольфрама было изучено влияние ряда комплексообразователей на скорость реакций, катализируемых ионами Fe^{3+} и Мо (VI). При использовании этилендиаминатетрауксусной кислоты в качестве маскирующего реагента, железо в присутствии перекиси водорода образует в слабокислой, нейтральной и щелочной средах каталитически активный биядерный комплекс [5].

При поиске маскирующих веществ мы обратились к фосфорорганическим комплексонам. Это новая группа высокоэффективных комплексообразующих соединений, способных связывать ионы металлов в водных средах. Была изучена серия соединений, в структуру которых включались одновременно фосфоновая, карбоксильная и гидроксильная группировки [6—7]. Результаты исследования влияния фосфорорганических комплексонов на каталитическую и некаталитическую

Таблица 3

Проверка правильности анализа минеральных и речных вод

Вода	Введено Мо(VI), мкг	Найдено Мо(VI), мкг
Боржоми	0,30	0,31
Миргородская	0,30	0,30
Нарзан	0,30	0,31
р. Кванса	0,30	0,33
р. Мухета	0,30	0,32
р. Кура	0,30	0,34

Таблица 4

Результаты анализа минеральных вод после удаления сопутствующих примесей ионным обменом

Вода	Найдено Мо (VI), мкг/л по методике	
	Н-кислота	О-аминофенол
Боржоми	0,13	0,12
Миргородская	0,15	0,15
Нарзан	0,17	0,17

реакцию приведены в таблице 2. Из таблицы 2 видно, что в присутствии нитрилтриметилфосфоновой и этилендиаминатетраметилфосфоновой кислот скорость некаталитической реакции минимальна, ионы железа до 100 мкг маскируются, скорость каталитической реакции существенно не меняется. Таким образом, нитрилтриметилфосфоновая и этилендиаминатетраметилфосфоновые кислоты могут быть успешно применены для маскирования железа при анализе природных вод.

Найденные оптимальные условия реакции окисления Н-кислоты перекисью водорода позволили разработать методику определения молибдена в минеральных и речных водах.

Исследуемую воду 50 мл помещают в платиновую или фторопластовую чашку и упаривают до объема 2—3 мл. В случае выпадения двуокиси кремния добавляют 2 мл концентрированной фтористоводородной кислоты, упаривают раствор до влажных солей на водяной бане, добавляют 2 мл насыщенного раствора борной кислоты, упаривают раствор до влажных солей и растворяют остаток в 3 мл 0,2 н раствора соляной кислоты. Далее в пробирку наливают 1 мл получен-



ного раствора, 1 мл ацетатного буферного раствора (pH 6,0), 0,2 мл 0,1 М раствора нитрилметилфосфоновой кислоты, 0,6 мл дистиллированной воды, 0,2 мл 0,25 М раствора перекиси водорода и 2 мл 0,025 М раствора Н-кислоты. Раствор перемешивают, помещают в кювету с толщиной поглощающего слоя 1 см и записывают изменение оптической плотности раствора во времени при $\lambda=540$ нм (светофильтр № 6 ФЭК-56), на установке, описанной в работе [3].

Содержание молибдена в исследуемой воде определяют по градуировочному графику. Правильность определения содержания молибдена проверяют методом добавок.

Как видно из таблицы 3, для определения молибдена в водах необходимо его концентрирование. Воду объемом 1 л пропускают через катионит КУ-2 в H⁺ форме. Мешающие примеси при этом поглощаются катионитом, а Mo (VI) проходит в фильтрат. Фильтрат упаривают до 5 мл и анализируют по методике, описанной выше. Определение молибдена проводили предложенным методом и по реакции окисления о-аминофенола перекисью водорода [8].

Результаты определения молибдена в минеральных водах приведены в таблице 4.

Методика определения вольфрама аналогична описанной выше.

Таким образом, предложен новый кинетический метод определения молибдена и вольфрама, основанный на реакции окисления Н-кислоты перекисью водорода в слабокислой и нейтральной средах с пределами обнаружения $5 \cdot 10^{-3}$ и $5 \cdot 10^{-2}$ мкг/л соответственно. Мешающее влияние катионов устраняется добавлением маскирующих реагентов аминоалкилфосфоновых кислот.

ВНИИ химических реактивов и
способ чистых химических веществ (г. Москва)
Тбилисский государственный университет

Поступило 29.I.1978

ლ. ლავრელაშვილი, ა. ვასანიძე, ნ. ძოწინიძე, ს. კვიციანი

რეზიუმე
რეზიუმე მოლიბდენისა და ვოლფრამის განსაზღვრისათვის
გუნდის მიერ

რეზიუმე

მიკრორაოდენობა მოლიბდენისა (VI) და ვოლფრამის (VI) განსაზღვრისათვის მოწოდებულია ახალი კინეტიკური მეთოდი, რომელიც დამყარებულია აღნიშნული იონების კატალიზურ მოქმედებაზე pH 5,6—6,0 დროს 1-ამინო-8-ნაფტოლ-3,6-დიჟულფო მეავა (აშ-მეავა) დაჯანგვისას წყალბადის ზეჯანგით. რეაქციის სიჩქარეს ზომავენ ფოტომეტრული მეთოდით 540 ნმ ტალღის სიგრძეზე. მოლიბდენისა და ვოლფრამის აღმოჩენის ზღვარია $5 \cdot 10^{-3}$ და $5 \cdot 10^{-2}$ მკგ/მლ შესაბამისად. განსაზღვრის ზღვარ არ უშლის 100—1000 მკგ რაოდენობით Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Ti⁴⁺, Ni²⁺, Cr³⁺, Al³⁺, Mn²⁺, SO₄²⁻, I⁻. რკინის (III) იონების შენიღბვას ახდენენ ამინოალკილფოსფონიუმის მკავებით, კერძოდ ნიტრილოტრიმეთილფოსფონიუმის (ნტფ) მკავით.

მოლიბდენის განსაზღვრის დროს საანალიზო წყალს 50 მლ რაოდენობით, რომელიც შეიცავს 2 მკგ/ლ Mo(IV), ათავსებენ პლატინის ჯამში, აშრო-



ბენ 2—3 მლ-მდე. სილიციუმის მქავეას გამოყოფის შემთხვევაში უმატებენ კონცენტრირებულ ფტორწყალბადმქავეას, ხსნარს აშრობენ მშრალ ნაშენზე, უმატებენ 2 მლ კონცენტრირებულ ბორმქავეას ნაჯერ ხსნარს, ხელახლა აშრობენ სველ მარილებამდე, ნაშთს ხსნიან 3 მლ 0,2 M მარილმქავეას ხსნარში და ატარებენ ანალიზს. შემდეგ სინჯარაში ათავსებენ 1 მლ საანალიზო ხსნარს, 1 მლ აცეტატურ ბუფერულ ხსნარს, რომლის pH არის 6,0, უმატებენ 0,2 მლ 0,1 M ნტფ ხსნარს, 0,6 მლ დისტილირებულ წყალს, 0,2 მლ 0,25 M წყალბადის ზეანგის ხსნარს და 2 მლ 0,025 M აშ-მქავეას. ხსნარს კარგად ურევენ. ათავსებენ 1 სმ კიუვეტაში, და იწერენ ოპტიკური სიმკვრივის ცვლილებას დროში $\lambda = 540$ ნმ ტალღის სიგრძეზე. მოლიბდენის შემცველობას პოულობენ საკალიბრო მრუდის მიხედვით. 2 მკვ/ლ მოლიბდენის შემცველობის დროს წყალს 1 ლ მოცულობით ატარებენ KV—2-ზე H⁺-ის ფორმაში, ელუატს აშრობენ 5 მლ და ანალიზს ატარებენ ზემოაღწერილი მეთოდის მიხედვით. წყლებში, რომლის ანალიზიც ჩატარდა, Mo(VI) შემცველობა 0,12—0,17 მკვ/ლ შეადგენდა.

L. V. LAVRELASHVILI, A. N. VASNEV, M. E. DZOTSENIDZE, S. U. KREINGOLD

REACTION FOR DETERMINATION OF MOLYBDENUM AND TUNGSTEN IN NATURAL WATERS

Summary

To determine microamounts of molybdenum and tungsten a new kinetic method is proposed. It is based on the catalytic action of these ions in the oxidizing reaction of 1-amino-8-naphthol-3, 6-disulpho acid (H-acid) by hydrogen peroxide. The rate of the reaction is determined by photometry at the wavelength of 540 nm.

The limit of molybdenum and tungsten finding is 5×10^{-3} — 5×10^{-2} $\mu\text{kg/ml}$, respectively. Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Ti⁴⁺, Ni²⁺, Cr³⁺, Al³⁺, Mn²⁺, SO₄²⁻, I⁻ in the amount of 100—1000mg prevent the determination.

To eliminate the preventing effect of iron nitrile — trimethylphosphonic acid (NTPH) is used.

50ml of the studied water are put into a platinum or fluoroplastic vessel and steamed to the volume of 2—3ml. In case of silica sedimentation 2ml of concentrated hydrofluoric acid are added, the solution is steamed to moist salts using a water bath, 2ml of the saturated solution of boracic acid are added, the solution is steamed to moist salts and the residue is dissolved in 3ml of 0.2N hydrochloric acid. Then 1 ml of the obtained solution is poured into a test glass add 1ml of acetate buffer solution pH—6.0. 0.2ml of 0.1M solution of nitrile-trimethylphosphonic acid, 0.6ml of distilled water, 0.2ml of 0.25M of hydrogen peroxide solution and 2ml of H-acid are added. The solution is mixed, placed in a cuvette with the thickness of absorbing layer equal to 1cm and a change of the solution optical density with time is recorded at $\lambda = 540\text{nm}$ using a self-recorder connected with a photocalorimeter.

1. Панталер Р. П. Ж. аналит. химии, 18, 603—609 (1963).
 2. Бабков А. К., Лисецкая Г. С., Царенко Г. Ф. Ж. аналит. химии, 23, 1342—1347 (1968).
 3. Крейнгольд С. У., Васнев А. Н., Серебрякова Г. В. Заводск. лаборатория, 40, 6—8 (1974).
 4. Лурье Ю. Ю. Унифицированные методы анализа вод, «Химия», М., 1971.
 5. Яцимирский К. Б. Успехи химии координационных соединений, «Наукова думка», с. 223—224, 1975.
 6. Дятлова Н. М., Темкина В. Я., Колпакова И. Д. Комплексоны, «Химия», М., 1970.
 7. Кабачник М. И., Медведь Т. Я., Дятлова Н. М., Рудомино М. В. Успехи химии, 23, 1554—1574 (1974).
 8. Крейнгольд С. У., Васнев А. Н. Заводская лаборатория, 44, 265 (1978).
-



УДК 543.535.2

О. В. МАНДЖГАЛАДЗЕ, Н. С. МГЕЛАДЗЕ, К. Г. БАЗИЕРАШВИЛИ

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИОНОВ ЦИРКОНИЯ С 1-(2-ПИРИДИЛАЗО)-2,4-ДИОКСИ-БЕНЗОЛОМ

1-(2-пиридилазо)-2,4-диоксибензол (2-пиридилазо-резорцин, в сокращении 2-ПАР) в аналитической химии циркония известен как фотометрический реагент и металлохромный индикатор [1—3]. Несмотря на то, что данные о протекании реакции, наряду со свойствами окрашенных продуктов, необходимы для составления оптимального рецепта количественного определения того или иного элемента, процесс комплексообразования между ними и продукты реакции недостаточно охарактеризованы.

Опыт показывает, что иногда окрашенные комплексные соединения сосуществуют в определенных условиях в растворе. Так, например, в системе цирконий — ксиленоловый оранжевый [4], как и в системах палладий — 2-ПАР [5] и осмий — 2-ПАР [6], в зависимости от соотношения реагирующих компонентов в одной и той же реакционной среде, образуются несколько разных комплексов, но одинакового состава. Поэтому в данной работе была детально исследована реакция взаимодействия ионов циркония с 2-ПАР.

В литературе указано, что эта реакция протекает при такой кислотности, когда в растворе ионы циркония подвергаются гидролизу [1], т. е. 2-ПАР реагирует с цирконием в тех же пределах pH, что и другие гидроксилсодержащие азосоединения [7]. В частности, в работе [2] указан $\text{pH} \sim 0.1$ ($1-0.1\text{N H}_2\text{SO}_4$), а в работе [3] — $\text{pH} = 2.4-2.6$. В последней приводится методика спектрофотометрического определения циркония, согласно которой определение производится при длине волны 540 нм ($\epsilon_{\text{ж}} = 6750$).

Следует отметить, что 2-ПАР является лучшим аналитическим реагентом для проявления бумажной хроматограммы при разделении ионов циркония и иттрия [8].

Стандартные растворы циркония ($1 \cdot 10^{-2}$ моль/л) и 2-ПАР ($2 \cdot 10^{-3}\text{M}$) готовили путем растворения точных навесок $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2\text{Na} \cdot \text{H}_2\text{O}$ в 2M хлорной кислоте и воде соответственно; рабочие растворы — разбавлением стандартных растворов непосредственно перед экспериментом.

Ацетатно-аммиачные буферные растворы ($\text{pH} = 3-10$) готовили из CH_3COOH (х. ч.) и NH_4OH (х. ч.), а для создания $\text{pH} 1-2$ использовали HClO_4 (х. ч.). Такие буферные смеси не влияют на оптическую плотность исследуемых растворов.

Измерения оптической плотности выполняли на спектрофотометре СФ-4А и на автоматическом регистрирующем аппарате типа «SECORD», а потенциметрические измерения — на «pH 673» со стеклянным электродом.

Измерения проводили при температуре 20–22°C после установления равновесия в растворах (4–6 ч) в стеклянных и кварцевых прямоугольных кюветах с толщиной слоя 1–2 см.

С целью изучения влияния различных факторов на комплексобразование прежде всего исследовали влияние концентрации реагирующих компонентов, времени и температуры. При комнатной температуре максимальное образование пурпурного комплекса достигается при 1,5-кратном избытке 2-ПАР, растворов фиолетового комплекса — в течение 4–6 часов при таком же избытке ионов циркония. При повышении температуры интенсивность окраски растворов комплексов изменяется незначительно. Растворы комплексов устойчивы в течение нескольких суток.

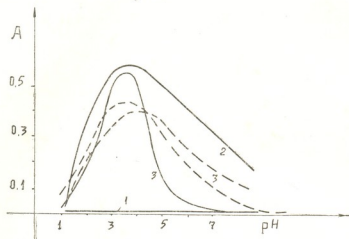


Рис. 1. Зависимость оптической плотности растворов от pH среды. 1—ПАР (555 нм); 2,2'—ПАР+Zr (555 нм); 3,3'—ПАР+Zr (605 нм). $1,6 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л Zr и $3,2 \cdot 10^{-5}$ М ПАР (2,3'); $3,2 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л Zr и $1,6 \cdot 10^{-5}$ М ПАР (2',3'); $l=2$ см

Зависимость оптической плотности растворов от pH была изучена при длине волны 555 и 605 нм. Из рис. 1 видно, что в слабых кислых растворах в зависимости от соотношения компонентов образуются комплексные соединения, окрашенные в различный цвет: при стехиометрическом соотношении компонентов и избытке реагента — в пурпурный, при избытке ионов металла — в фиолетовый. Цвет самого реагента изменяется от желтого (10N HCl) с переходом в зеленовато-желтый (pH 4,8) до красного (pH 12,5).

Спектры поглощения комплексов и самого реагента представлены на рис. 2. При стехиометрическом соотношении компонентов, так же как при избытке реагента, образуется комплекс пурпурного цвета с максимумом поглощения 555 нм (рис. 2, кривые 2,3). При избытке ионов циркония — соединение фиолетового цвета с максимумом поглощения 605 нм (кривая 4).

Растворы комплексов, которые содержат избыток одного из реагирующих компонентов, при различных значениях pH имеют один и тот же максимум светопоглощения: пурпурный комплекс — при 555 нм, фиолетовый — при 605 нм. При этом количество взятых в избытке компонентов не влияет на максимум светопоглощения комплексов.

Спектры светопоглощения вместе с данными о влиянии измене-

ния рН на окрашивание растворов свидетельствуют об образовании в системе двух комплексов циркония.

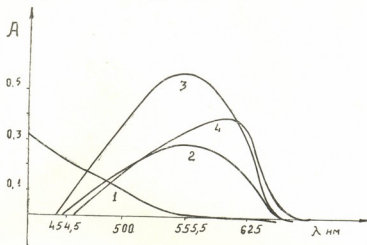


Рис. 2. Спектры светопоглощения ПАР и его комплексов с цирконием (дифференциальные кривые). 1—ПАР; 2, 3, 4—ПАР + $Zr \cdot 1,6 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л Zr (2,3); $3,2 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л (4); $1,6 \cdot 10^{-5}$ М ПАР (2,4); $3,2 \cdot 10^{-5}$ М ПАР (1,3); рН=3,6; $l=1$ см.

Максимум светопоглощения самого реагента при $pH_{opt.}$ 3,5 находится при 390 нм.

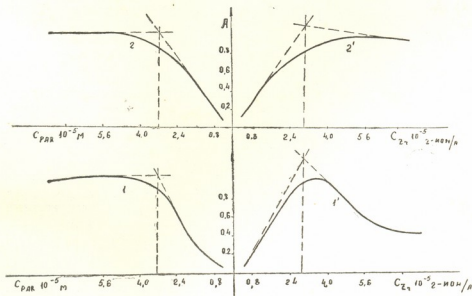


Рис. 3. Состав комплексов. Метод молярных отношений. 1,2— $3,2 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л Zr ; 0,4— $8,0 \cdot 10^{-5}$ М R ; 1,2— $3,2 \cdot 10^{-5}$ М ПАР, 0,4— $8,0 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л Zr ; рН=3,5; $l=2$ см. 1,1—605 нм; 2,2—555 нм.

Состав комплексов был изучен методами изомолярных серий, молярных отношений и прямой линии при длине волны 555 и 605 нм.

Серии методов молярных отношении и прямой линии выполняются в двух вариантах: I — при постоянной концентрации ионов циркония и переменной — 2-ПАР; II — при постоянной концентрации 2-ПАР и переменной — ионов циркония. Результаты, полученные обоими методами, свидетельствуют о соотношении в комплексах цирконий: 2-ПАР=1:1 (как при 555, так и при 605 нм).

Кривые изомолярных серий имеют характерную вогнутую линию, что подтверждает образование более одного комплекса. Их максимумы также соответствуют соотношению 1:1. Такие результаты получаются и в случае высоких концентраций компонентов.

На рис. 3 приведены данные, полученные методом молярных отношений.

В дальнейшем мы ограничились детальным изучением соединения, которое образуется при избытке 2-ПАР, так как оно имеет практическое применение в аналитической химии.

Таким образом, в системе цирконий + 2-ПАР установлено образование двух комплексов одинакового состава (цирконий: 2-ПАР=1:1) в одной и той же реакционной среде ($pH_{\text{opt.}}=3,5$). При эквимолярном соотношении компонентов и избытке реагента (не менее 1,5-кратного) образуется комплекс пурпурного цвета, а при избытке ионов циркония — фиолетовый.

В оптимальных условиях ($pH=3,5$; $\lambda=555$ нм) растворы пурпурного комплекса подчиняются закону Ламберта-Бера в пределах концентрации ионов циркония $0,4-8 \cdot 10^{-5}$ моль/л ($0,37-7,4$ мкг/мл). Молярные коэффициенты поглощения, рассчитанные для этих же условий, равны: $\epsilon_R=160$, $\epsilon_{\text{к}}=13400$, отсюда спектрофотометрическая чувствительность $\epsilon_{\text{к}}/\epsilon_R=83,8$.

Значение pH комплексообразования и соотношение компонентов дает возможность предположить, что строение обоих соединений одинаково, но они образованы различными формами гидроксокомплексов циркония или различной анионной формой реагента, что более вероятно.

Полученные результаты дают основание для практических выводов. Образование комплексов одинакового состава не зависит от концентрации водородных ионов, и при определении циркония необходим не более чем 1,5-кратный избыток реагента для образования пурпурного комплекса ($\lambda=555$ нм) и для того, чтобы в системе практически не существовало фиолетового комплекса (605 нм).

Что касается комплексометрического определения циркония с помощью 2-ПАР как индикатора, то на основании наших опытов окончанием титрования нужно считать переход окраски от пурпурной в желтую, в противном случае результаты будут значительно занижены.

Методика фотометрического определения заключается в следующем: к нейтральному или слабокислому раствору циркония, который содержит до 185 мкг ионов этого металла, прибавляют водный раствор реагента с малым избытком, но не менее 1,5-кратного и 5—10 мл ацетатно-аммиачного буфера ($pH=3,5$). Раствор разбавляют водой до 25 мл и измеряют оптическую плотность при 555 нм в кювете с толщиной рабочего слоя 2 см. Для сравнения в аналогичных условиях готовят раствор 2-ПАР точно такой же концентрации. В чистых растворах солей циркония при фотометрическом определении получаются воспроизводимые результаты, что указывает на возможность успешного применения 2-ПАР, когда необходима высокая чувствительность.

ზ ე ზ ი მ ე

სპექტროფოტომეტრული მეთოდით გამოკვლეულია სისტემა: 2-PAR + Zr; შესწავლილია კომპლექსნაერთთა წარმოქმნის ოპტიმალური პირობები, გამოთვლილია მათი ზოგიერთი სპექტროფოტომეტრული მახასიათებელი, ვაკუუმებულია პრაქტიკული ხასიათის დასკვნები და შემუშავებულია ცირკონიუმის ფოტომეტრული განსაზღვრის მეთოდიკა.

დადგენილია სისტემაში ორი ერთნაირი შედგენილობის (Zr:2-PAR=1:1) კომპლექსის თანაარსებობა: კომპონენტების ექვიმოლური თანაფარდობისა და რეაგენტის მცირე სიჭარბისას — მეწამული კომპლექსის ($pH_{max}=3,5$, $\lambda_{max}=555$ ნმ), ხოლო ცირკონიუმის მცირე სიჭარბისას — იისფერის ($pH_{max}=3,5$, $\lambda_{max}=605$ ნმ).

ცირკონიუმის ფოტომეტრული განსაზღვრისათვის ანალიზურ ფორმას წარმოადგენს მეწამული კომპლექსი, რომელიც ლამბერტ-ბერის კანონს ემორჩილება მეტალის კონცენტრაციის შემდეგ ზღვრებში: 0,37—7,4 მკგ/მლ. აღნიშნული კომპლექსისათვის გამოთვლილი შთანქმის მოლური კოეფიციენტი და სპექტროფოტომეტრული მგრძნობიარობა ოპტიმალურ პირობებში შესაბამისად აღმოჩნდა: $\epsilon_K=13400$, $\epsilon_K/\epsilon_R=83,8$.

O. V. MANJGALADZE, N. S. MGELADZE, K. G. BAZIERASHVILI

SPECTROPHOTOMETRIC STUDIES OF INTERACTION BETWEEN
ZIRCONIUM AND 1-(2-PYRIDILAZO)-2,4-DIOXIBENZENE

Summary

Coloured compounds of zirconium with 1-(2-pyridilazo)-2,4-dioxibenzene (2-pyridilazorezorcin, 2-PAR) were studied.

Depending on the concentration of the components two complexes were formed: purple one when the reagent is in excess and that of the violet colour when zirconium is in excess. The purple complex is formed at room temperature instantly, while the time for reaching equilibrium of the violet complex is 4 to 6 hours. The excess of the components at which the maximum intensity of solution colouration is 1,5-multiple. The optimal value of pH is 3,5. The maximum of light absorption is at 555 and 605 nm respectively.

The ratios of the components in the compounds for the both cases Zr:2-PAR=1:1. The molar absorption coefficients of reagent and purple complex are 160 and 13400 at 555 nm. Solutions of the purple complex in the concentration range 0.37÷7.4 mkg/ml of Zr obey the law of Lambert-Beer. The technique of zirconium photometric determination is suggested.

1. Бусев А. И., Иванов В. М. Ж. аналит. химии, 18, 208 (1963).
 2. Бусев А. И., Иванов В. М., Ж. аналит. химии, 19, 1238 (1964).
 3. Nagarkar S. G., Eshwar M. C. Mikrochim acta, 5, 797, (1974); цит. по РЖхим. 1975, 4Г81.
 4. Манджгаладзе О. В. Труды молодых научных работников Тбилисского университета, 1, 47—57 (1972).
 5. Iotsuganagi Такао, Hoshio Hitoshi, Aomura Kazuo. Anal. Chim. acta 71, 348—354 (1974); цит. по РЖхим. 1975, 278.
 6. Бусев А. И., Иванов В. М., Богданович А. И. Труды комиссии по аналитической химии, изд. «Наука», М., 17, 377—380 (1969).
 7. Органические реагенты в аналитической химии циркония. (Под ред. А. Н. Ермакова), Изд. «Наука», 16, 1970.
 8. Kallistratos G., Pfann, A., Ossauski B. Anal. Chim. acta., 22, 195 (1960).
-



УДК 535.37

В. Е. КАРАСЕВ, В. С. ЧАГУЛОВ, Н. Ф. ЖАЛОНКИНА, Ц. А. ЧУБИНИДЗЕ

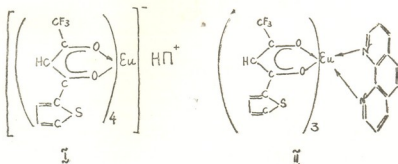
СТРОЕНИЕ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ТЕНОИЛТРИФТОРАЦЕОНАТОВ ЕВРОПИЯ В ПОЛИСТИРОЛЕ

Соединения состава $[Eu(TTA)_4]NP$ и $[Eu(TTA)_3]Phen$, где ТТА — теноилтрифторацетон, Фен — 1,10-фенантролин, П — пиперидин интенсивно люминесцируют в красной области и хорошо растворимы в стироле, что позволяет использовать их в качестве активных добавок в полимерную матрицу [1]. К активированным волокнам предъявляются требования устойчивости в эксплуатации, высокого квантового выхода люминесценции, светопропускания световода и ряд других. Несомненно зависимость физических свойств материала от состава и строения примесных добавок при термической полимеризации стирола.

Представляло интерес проследить за строением и спектральными характеристиками люминесцирующих центров Eu^{+3} в кристаллическом состоянии и в полимерной основе.

Спектры люминесценции хелатных соединений европия снимались на спектрометре ДФС-12, фотоэлектрическая часть которого состоит из ФЭУ-36, усилителя постоянного тока и самописца ЭППВ-60 МЗ. Источник возбуждения — ртутная лампа ДРШ-250 ($\lambda_{возб.} = 366$ нм), питаемая стабилизированным постоянным током. При низкотемпературных съемках образцы опускались в кварцевый сосуд Дьюара с жидким азотом.

Из работы [2] следует, что кристаллы исследуемых соединений построены из мооядерных комплексов. Координационное число центрального атома равно восьми, причем геометрия полиэдра РЗЭ в случае фторированных лигандов, как правило, является додекаэдрической [3]. В первом соединении координационный полиэдр европия образован восемью атомами кислорода четырех групп теноилтрифторацетона (1).



$[Eu(TTA)_4]NP$

$[Eu(TTA)_3]Phen$

Молекула пиперидина выступает в роли внешнесферного катиона. Строение $\text{Eu}(\text{TТА})_3 \text{Фен}$ подобно строению вещества, приведенного в работе [4], где описаны структурные данные $\text{Eu}(\text{AA})_3 \text{Фен}$ (AA — тилацетон). В этом случае два координационных места восьмивершинника заняты атомами азота нейтральной молекулы фенантролина (II).

Как уже отмечалось, исследуемые соединения интенсивно люминесцируют при облучении УФ-лучами уже при 293°K (рис. 1). Однако взаимное наложение полос не позволяет установить число штарковских компонентов в области ${}^5\text{D}_0\text{—}{}^7\text{F}_j$ переходов. Спектр люминесценции $\text{Eu}(\text{TТА})_3 \text{Фен}$ при 77°K в области ${}^5\text{D}_0\text{—}{}^7\text{F}_{0,1,2}$ переходов состоит из одного, трех и пяти штарковских компонентов соответственно. Основная доля излучения приходится на ${}^5\text{D}_0\text{—}{}^7\text{F}_2$ переход. Значения максимумов полос (см^{-1}) приведены в таблице. Там же указана полуширина отдельных линий.

Таблица

Значения максимумов полос (см^{-1}), относительных интенсивностей и полуширин (см^{-1}) спектров люминесценции хелатов европия при 77°K.

переход	$\text{Eu}(\text{TТА})_3 \text{Фен}$			$\text{Eu}(\text{TТА})_4 \text{НП}$		
	кристалл.	порош. в стироле	порош. в полистироле	кристалл.	порош.	порош. в стироле
${}^5\text{D}_0\text{—}{}^7\text{F}_0$	17220 (9) [15]	17227 (20) [20]	17229 (21) [24]	17235 (2) [21]	17237 (?) [?]	17233 (13) [27]
${}^5\text{D}_0\text{—}{}^7\text{F}_1$	16917 (17) [34]	16923 (12) [125]	16935 (12) [104]	16992 (4) [57]	16962 (5) [90]	16920 (8) [72]
	16892 (14) [16]	16873 (10) [125]	16873 (12) [123]	16794 (9) [36]	16864 (9) [100]	16814 (8) [?]
	16751 (8) [25]	16758 (7) [90]	16758 (9) [90]	16784 (9) [36]	16790 (7) [72]	16790 (7) [72]
					16749 (4) [?]	16749 (4) [?]
${}^5\text{D}_0\text{—}{}^7\text{F}_2$	16332 (100) [27]	16312 (90) [?]	16323 (100) [63]	16298 (100) [28]	16243 (97) [27]	16315 (100) [?]
	16294 (44) [35]	16278 (100) [?]	16298 (82) [?]	16279 (58) [18]	16295 (77) [54]	16295 (77) [54]
	16212 (28) [34]	16180 (25) [90]	16183 (31) [90]	16163 (11) [54]	16258 (40) [?]	16258 (40) [?]
	16124 (12) [34]	16141 (7) [?]	16141 (16) [?]	16122 (3) [?]	16208 (27) [108]	16208 (27) [108]
	15954 (3) [47]	15985 (3) [90]	15972 (4) [100]		16149 (13) [?]	16149 (13) [?]

В круглых скобках приведена относительная интенсивность, в квадратных — полуширина.

При сопоставлении спектров $\text{Eu}(\text{TТА})_3 \text{Фен}$, снятых при 293 и 77°K, отмечен факт сдвига полос в красную область на 1—2А и сужение отдельных штарковских компонентов. Результаты спектроскопического исследования $\text{Eu}(\text{TТА})_3 \text{Фен}$, растворенного в стироле, приведены в таблице и на рис. 1. Отмечен факт уширения, частичного наложения, перераспределения интенсивностей отдельных полос спектра, что указывает на существенное взаимодействие комплекса и растворителя. Не исключено при этом, что для определенной концентрации раствора излучающие центры имеют окружение, отличное от исходного. При полимеризации стирола спектр люминесценции $\text{Eu}(\text{TТА})_3 \text{Фен}$ вновь «упрощается» и по распределению интенсивностей полос близок к кристаллическому. Такое поведение обусловлено уменьшением потерь поглощенной энергии на колебания составных частей комплекса. Анализ спектроскопических данных $\text{Eu}(\text{TТА})_3 \text{Фен}$ однозначно указывает на то, что со-

став и строение комплекса сохраняются неизменным при внедрении его в полимерную матрицу. Это подтверждается наличием единичной линии 17224 см^{-1} обусловленной переходом ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, трех линий, отнесенных к переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ и пяти компонентов перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, в которых отмечаются незначительные изменения в положении максимумов и интенсивностей полос.

Помимо трех теноилтрифторацетатов к иону Eu^{+3} координи-

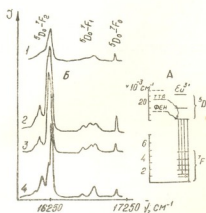


Рис. 1. Схема энергетических уровней (А) и спектры люминесценции $\text{Eu}(\text{ТТА})_3\text{Фен}$ (В): 1. при 293°K , 2. в полистироле (77°K), 3. в стироле (77°K), 4. при 77°K .

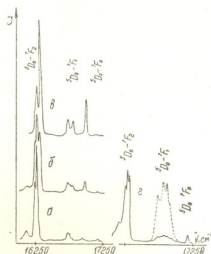


Рис. 2. Спектры люминесценции $\text{Eu}(\text{ТТА})_4\text{НПI}$ при 77°K : а) порошок, б) порошок высушен при 40°C вакуум $0,1 \text{ мм рт. ст.}$, в) порошок высушен при 55°C , вакуум $0,1 \text{ мм рт. ст.}$, г) в стироле

руется атомами азота 1,0-фенантролина. Обладая яркой фосфоресценцией [5], молекула фенантролина значительную долю поглощенной энергии возбуждения через триплетный уровень (рис. 1) передает безизлучательно на 5D уровень Eu^{+3} . Триплет находится в области $18000\text{—}22000 \text{ см}^{-1}$. Этим объясняется высокая эффективность переноса возбуждения от лиганда на 5D_0 уровень иона европия, который лежит всего лишь на $800\text{—}900 \text{ см}^{-1}$ ниже, при этом излучении Eu^{+3} в таких смешанных соединениях с 1,10-фенантролином весьма интенсивно.

Необходимо отметить, что анион (ТТА) также обладает интенсивной синне-зеленой фосфоресценцией и является хорошим донором энергии, а аддукты ряда РЗЭ с ним обладают достаточно высоким выходом люминесценции [6].

Тетракис-теноилтрифторацетатоевропиат пиперидиния также интенсивно люминесцирует. Его низкотемпературный спектр представлен на рис. 2. Характерные черты — интенсивная головная линия ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ перехода и незначительное расщепление (за счет практического вырождения электронных уровней) магнитного дипольного перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7D_1$. При растворении соединения в стироле наблюдается уширение и увеличение числа линий ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,1,2}$ переходов.

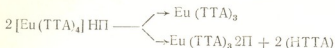
Усложнение спектра люминесценции тетракис-теноилтрифторацетатоевропиата пиперидиния при растворении в стироле обусловлено возникновением двух или более центров свечения иона европия, имеющего различное окружение. Причины такого поведения соединения при растворении может быть несколько и одна из главных, по-видимому, незначительная устойчивости комплекса, который претерпевает частичное разложение уже на солнечном свете. Испытание $[\text{Eu}(\text{ТТА})_4]\text{НП}$

на термостойкость показывает, что уже при 50°C соединение склонно к потере в весе и изменению состава. Из низкотемпературного спектра люминесценции образца, подвергнутого предварительной термической обработке (40°C), следует, что интенсивность полос, относимых к исходному $[Eu(TTA)_4] \cdot nH_2O$, резко падает (рис. 2), появляется ряд новых полос. Дальнейшее нагревание до 50—55°C приводит к уменьшению общего числа полос переходов ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1,2}$.

Один из возможных механизмов термического превращения



Однако не обнаружена однозначность при сопоставлении спектров люминесценции исходного продукта, растворенного в стироле, и образца, предварительно нагретого до 50°C. Так как при растворении в стироле не проводилось нагревание образца, то в этом случае не исключено превращение части тетракис-комплекса по схеме



Учитывая низкую температуру плавления теноилтрифторацетона (42—43°C) и склонность к разложению уже на дневном свете [7], можно предположить, что отщепившаяся группа (TTA) не полностью уносится из реакционной зоны, а в свою очередь распадается на ацетилтиофен и трифторуксусную кислоту. Последняя склонна к вытеснению части (TTA) из сферы Eu^{+3} с образованием смешанных $Eu(TTA)_x(CF_3COO)_y$ примесных продуктов, также растворимых в стироле.

Тетракис-теноилтрифторацетонатоевропий пиперидиния имеет тетрагональный центр люминесценции. Известно [8], что в случае тетрагональной симметрии C_{4v} уровень с j-2 расщепляется на четыре подуровня, а уровень с j-1 на два. Такая картина наблюдается для $[Eu(TTA)_4] \cdot nH_2O$ где дублет 16794—16784 cm^{-1} перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ практически вырождается в одну полосу. Напротив, анализ числа и интенсивностей компонентов переходов ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1,2}$ кристаллического и внедренного в полимерную матрицу $[Eu(TTA)_3] \cdot Phen$ указывает на более низкую симметрию центра свечения не выше C_2 , что согласуется с результатами рентгеноструктурного анализа.

Институт химии ДВНЦ АН СССР, Владивосток.
Институт кибернетики АН ГССР

Поступило 21.I.1978

З. გარბაშვი, ზ. ჩაბულოში, ნ. შალონიანი, ც. ჩუბინიძე

მკვლევარების ფენოილტრიფთორაცეტონატების აღწერა და სპექტრალურ
ლუმინესცენციური თვისებები პოლისტიროლში

რეზიუმე

შესწავლილია ლუმინესცენციის სპექტრები კრისტალური და სტიროლში გახსნილი ევროპიუმის ხელოვნური $Eu(TTA)_3 \cdot Phen$ და $[Eu(TTA)_4] \cdot nH_2O$. სპექტროსკოპიული მონაცემების ანალიზის შედეგად დადგენილია, რომ ხელატი $Eu(TTA)_3 \cdot Phen$ ინარჩუნებს თავის შედგენილობასა და აღწერას პოლიმერულ მატრიცაში მისი ჩანერგვისას. კომპლექსი არ კარგავს თავის ლუმინეს-

ცენტურ თვისებებს პოლიმერის შემდგომი გადამუშავებისას, კერძოდ, მისი ოპტიკური აქტიური ბოქკოვანი შექცევატარების ფორმირებისას.

შესწავლილია იონ-აქტივატორების ლუმინესცენციის ცენტრების წერტილოვანი სიმეტრია.

დადგენილია, რომ $\text{Eu}(\text{TТА})_4\text{HP}$ გახსნისას სტიროლში წარმოიქმნება ევროპიუმის იონის ნათების რამდენიმე ცენტრი, რომლებსაც აქვთ განსხვავებული გარემო.

გამოკვლეულია $\text{Eu}(\text{TТА})_4\text{HP}$ -ს თერმული ქცევა. დადგენილია, რომ მოცემულ ხელატს ახასიათებს უმნიშვნელო თერმული მდგრადობა, რაც აძნელებს სტიროლის პოლიმერიზაციის პროცესს ამ დანამატით.

V. E. KARASEV, V. S. CHAGULOV, N. F. ZHALONKINA, Ts. A. CHUBINIDZE

STRUCTURE AND SPECTRAL-LUMINESCENT PROPERTIES OF EUROPIUM TENOILTRIFLUOROACETONATES IN POLYSTYRENE

Summary

Luminescent spectra of crystalline and dissolved in styrene europium chelates $\text{Eu}(\text{TТА})_3\text{PHEN}$ and $\text{Eu}(\text{TТА})_4\text{NP}$ were studied.

The analysis of the spectroscopic data showed that the composition and structure of the chelate $\text{Eu}(\text{TТА})_3\text{PHEN}$ was conserved at its penetration into the polymer matrix. The complex does not lose its luminescent properties at the further polymer reprocessing — formation of optically active fibre light guides of it.

The point symmetry of the luminescent centres of activator ions has been studied. It is found that when $\text{Eu}(\text{TТА})_4\text{NP}$ is dissolved in styrene some centres of luminescence of europium ion appear, the latter having different environment.

Thermographic studies of $\text{Eu}(\text{TТА})_4\text{NP}$ were carried out. It is established that a given chelate is characterized by a slight thermal stability making styrene polymerization with this admixture more difficult.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Георгадзе Е. З., Капанадзе В. И., Кухарский Р. Н., Чагулов В. С. Сообщения АН ГССР 79, 581 (1975).
2. Порай-Кошиц М. А., Асланов Л. А., Корытный Е. Ф. Кристаллохимия 11, М. (1976).
3. Асланов Л. А., Порай-Кошиц М. А. Ж. Структ. химии 17, 836 (1974).
4. Watson W. H., Williams R. G., Stemple N. R. g. Inorg. Nucl. Chem., 34, 501 (1972).
5. Brinen G. S., Rosebrook D. D., Hirt R. C. J. Phys. chem., 67, 2651 (1963).
6. Dawson W. R., Кгорр G. L., Windson M. W. J Chem. phys., 45, 2410 (1966)
7. Стары И. Экстракция хелатов. «Мир», М., 1966.
8. Гайдук М. И., Золин В. Ф., Гайгерова Л. С. Спектры люминесценции европия. «Наука», М., 1974.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.64.547.1'128

Л. М. ХАНАНАШВИЛИ, Д. Ш. АХОБАДЗЕ, Л. Г. КИПИАНИ

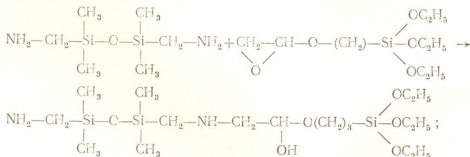
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ α, ω -БИС(АМИНОМЕТИЛ)ДИАЛКИЛСИЛОКСАНОВ С γ -ГЛИЦИДОКСИТРИМЕТИЛЕНТРИЭТОКСИСИЛАНОМ

Интерес к элементоорганическим эпоксили содержащим соединениям вызван тем, что они с успехом применяются для получения полимерных продуктов, отличающихся термостойкостью, хорошими диэлектрическими показателями, адгезией к металлам и др. В отвержденном состоянии они устойчивы при высоких температурах и имеют хорошие термомеханические показатели [1—3]. Введение в полимерную цепь органосилоксановых фрагментов позволяет получать полимеры, характеризующиеся высокими физико-механическими и электрическими свойствами.

Настоящая работа посвящена исследованию взаимодействия 1,3-бис(аминометил)тетраметил-, 1,3-бис(аминометил)тетраэтилдисилоксанов и 1,5-бис(аминометил)гексаметилтрисилоксана с γ -глицидокситриметилентриэтоксисиланом.

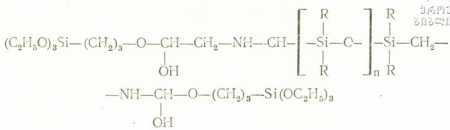
Исследования показали, что реакция α, ω -бис(аминометил)диалкилсилоксанов с γ -глицидокситриметилентриэтоксисиланом протекает при комнатной температуре как в среде растворителя, в атмосфере азота, так и без растворителя и азота.

На первой стадии, при мольном соотношении исходных компонентов 1:1 реакция 1,3-бис(аминометил)тетраметилдисилоксана с γ -глицидокситриметилентриэтоксисиланом протекает с раскрытием эпоксидного кольца по следующей схеме:



Аналогично протекают реакции 1,3-бис(аминометил)тетраэтилдисилоксана и 1,5-бис(аминометил)гексаметилтрисилоксана с γ -глицидокситриметилентриэтоксисиланом.

Если же эти реакции проводить при мольных соотношениях исходных компонентов 1:2, то образуются продукты следующего строения:



где R=CH₃, C₂H₅; n=1 и 2.

За ходом первоначальной стадии реакции следили по уменьшению эпоксидных групп (рис. 1).

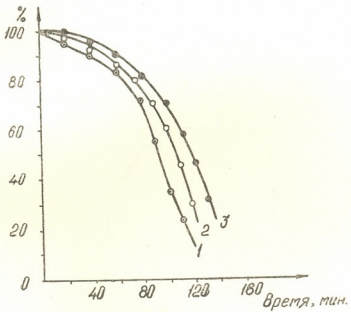


Рис. 1. Зависимость изменения во времени концентрации эпоксидных групп γ -глицидокситриметилэтоксисилана с 1.1. 3-бис(аминометил)тетраметилдисилоксаном. 2.1. 3-бис(аминометил)тетраэтилдисилоксаном. 3.1. 5-бис(аминометил)гексаметилтрисилоксаном

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и трубкой для продувки азота, загружали 5 г 1,3-бис(аминометил)тетраметилдисилоксана и 5,93 г γ -глицидокситриметилэтоксисилана. Реакцию проводили при комнатной температуре в течение 3 часов. Реакционную смесь растворяли в 50 мл кипящего бензола и пересаждали гексаном. Фракционным пересаживанием выделили три фракции: I фр. — 60%, II фр. — 25%, III фр. — 5%. Оказалось, что все фракции имеют один и тот же элементный состав, что свидетельствует об образовании олигомеров, получаемых по вышеуказанной схеме.

Аналогично вышеприведенной методике проводили реакцию 1,3-бис(аминометил)тетраэтилдисилоксана и 1,5-бис(аминометил)гексаметилтрисилоксана с γ -глицидокситриметилэтоксисиланом.

Непосредственно перед употреблением готовили 0,1 N раствор соляной кислоты в ацетоне. Навеску, содержащую эпоксидные группы 0,1--0,2 г, взятую на аналитических весах, помещали в колбу с притертой пробкой и заливали 15 мл раствора соляной кислоты в ацетоне. Выдерживали 2 часа при комнатной температуре. Параллельно ставили контрольный опыт, затем оттитровывали непрореагировавшую соляную кислоту 0,2 N раствором щелочи в присутствии фенолфталеина [4].

Содержание эпоксидных групп рассчитывали по формуле:

$$X = \frac{(V - V_1) \cdot 1,07 \cdot 0,029 \cdot 100}{q}$$

где V — объем 0,1 N раст. HCl, израсходованного на титрование контрольной пробы, /мл/;

V₁ — объем 0,1 N раст. NaOH, израсходованного на титрование рабочей пробы /мл/;

q — навеска исследуемого образца;

1,07 — поправочный коэффициент 0,1 N раствора NaOH.

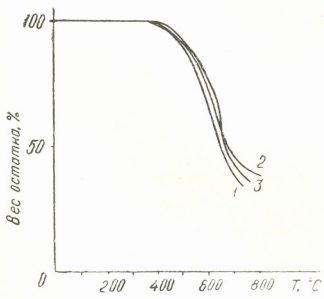


Рис. 2. Термогравиметрические кривые структурированных полимеров на основе γ -глицидокситриметиленэтоксисиланом и 1.1, 3-бис(аминометил)тетраметилдисулкана. 2.1. 3-бис(аминометил)тетразилдисулкана, 3.1. 5-бис(аминометил)гексаметилтрисулкана

Результаты элементного анализа и выход продуктов взаимодействия α , ω -бис(аминометил)диалкилсилоксанов с γ -глицидокситриметиленэтоксисиланом, полученных при 25°C в течение трех часов, приведены в таблице.

При мольном соотношении исходных компонентов 1:1 на первой стадии реакции образуются растворимые в органических растворителях смолообразные продукты, удельная вязкость 1%-го бензольного раст-

вора которых составляет: для продукта I — 0,08, продукта II — 0,095 и продукта III — 0,1.

В случае же мольных соотношений исходных компонентов 1:2 образуются эластичные, прозрачные, растворимые в органических растворителях продукты с удельной вязкостью 1%-го бензольного раствора 0,095 (продукт IV), 0,15 (продукт V), 0,4 (продукт VI).

Таблица 1

Условия синтеза и элементный анализ продуктов взаимодействия α , ω -бис-(аминометил)диалкилсилоксанов с α -глицидокситриметиленэтоксисилоном

Исходные α , ω -бис-(аминометил)- -диалкилсилоксаны	Мольное соотно- исход- компо- нентов	Выход, %	Элементный состав, %			
			Найденно			
			Вычислено			
			C	Si	N	H
I. $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-Si-O-Si-CH}_2\text{-NH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	1:1	90	43,0	19,1	6,8	10,0
			43,2	18,2	6,3	9,9
II. $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \quad \\ \text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-Si-C-Si-CH}_2\text{-NH}_2 \\ \quad \\ \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	1:1	87	50,1	17,2	6,0	10,7
			49,9	19,6	5,4	9,4
III. $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-Si-O-Si-O-Si-CH}_2\text{-NH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	1:1	92	44,1	19,9	6,3	10,0
			43,9	18,6	5,4	9,4
IV. $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-Si-C-Si-CH}_2\text{-NH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	1:2	90,5	48,1	14,5	3,3	10,2
			48,7	14,0	3,8	9,32
V. $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \quad \\ \text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-Si-O-Si-CH}_2\text{-NH}_2 \\ \quad \\ \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	1:2	86,9	48,1	15,8	4,0	10,7
			48,9	15,2	3,8	10,3
VI. $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-Si-O-Si-O-Si-CH}_2\text{-NH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	1:2	88	45,8	17,2	4,0	10,1
			45,3	17,6	3,5	9,3

Синтезированные продукты растворяли в кипящем бензоле, пересаждали гексаном и сушили при температуре 25°C (1 мм) в течение 8 часов. Однако синтезированные продукты при стоянии при комнат-

ной температуре, а также при их пересажении легко структурируются с образованием сетчатого строения. Это, по-видимому, объясняется протеканием в дальнейшем процессов, связанных с внутри- и межмолекулярными взаимодействиями между функциональными группами продуктов.

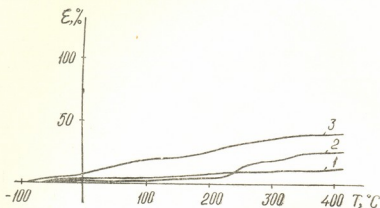


Рис. 3. Термомеханические кривые структурированных полимеров на основе γ -глицидокситриметилэтриэтоксисилана и 1.1. 3-бис(аминометил)тетраметилдисилоксана. 2.1, 3-бис(аминометил)тетраэтилдисилоксана. 3.1, 5-бис(аминометил)гексаметилтрисилоксана

В ИК-спектрах продуктов, синтезированных на первой стадии (I—VI), а также структурированных полимеров отсутствуют полосы поглощения в области $1260\text{--}1240\text{ см}^{-1}$, $1165\text{--}865\text{ см}^{-1}$, характерные для эпоксидного кольца в цепи, и 3030 см^{-1} , характерные для СН-групп эпоксидного кольца. Это свидетельствует о том, что реакции α, ω -бис(аминометил)диалкилсилоксанов с γ -глицидокситриметилэтриэтоксисиланом во всех случаях протекают количественно.

Термогравиметрический анализ структурированных продуктов (IV—VI) показал (рис. 2), что при нагреве со скоростью $4^\circ\text{C}/\text{мин}$ они начинают терять массу при температуре $390\text{--}400^\circ\text{C}$, а при 500°C потеря массы составляет $8\text{--}10\%$. Термомеханические свойства структурированных продуктов (рис. 3) свидетельствуют о сшитой структуре полимеров. Температура стеклования их лежит в области $-90^\circ\text{...}+90^\circ\text{C}$.

Тбилисский государственный университет

Поступило 14.VI.1977

ლ. ხანანაშვილი, დ. აზობაძე, ლ. შიფინი

α, ω -ბის(ამინომეთილ)დიალკილსილოქსანების ურთიერთქმედება γ -გლიციდოქსიტრიმეთილეთერის სილიქსანთან

რეზიუმე

შესწავლილია 1,3-ბის(ამინომეთილ)ტეტრამეთილ-1,3-ბის(ამინომეთილ)ტეტრაეთილდისილოქსანებისა და 1.5-ბის(ამინომეთილ)პექსამეთილტრისილოქსანის

ურთიერთქმედების რეაქცია γ -გლიციდოქსიტრიმეთილენოქსისილილის დადგენილია, რომ რეაქციის შედეგად γ -გლიციდოქსიტრიმეთილენოქსისილიანის ეპოქსიდური რგოლები იხსნება და წარმოიქმნება როგორც მონო-, ასევე დიმიერთების პროდუქტები.

ნაჩვენებია, რომ სინთეზირებული პროდუქტები დაყოვნების შემდეგ, პექსანში გადალექვისას, განიცდიან სტრუქტურირებას და წარმოქმნიან სივრცით პოლიმერს.

სინთეზირებული პროდუქტები შესწავლილია ინფრაწითელი სპექტროსკოპიით და ელემენტური ანალიზით. შესწავლილია სტრუქტურირებული პოლიმერების თერმოგრავეიმეტრიული და თერმომექანიკური თვისებები.

L. M. KHANANASHVILI, D. Sh. AKHOBADZE, L. G. KIPIANI

INTERACTION BETWEEN α , ω -BIS(AMINO-METHYL)DIALKYL- LOXANES AND γ -GLYCIDEOXITRIMETHYLENE TRIETHOXSILANE

Summary

The reaction of 1, 3-bis(amino-methyl)tetramethyl-, 1,3-bis(amino-methyl)tetraethyl disiloxanes and 1,5-bis(amino-methyl)hexamethyl trisiloxane with γ -glycideoxitrimethylene were studied and it was shown that during the reaction the epoxide ring in γ -glycideoxitrimethylene triethoxysilane opened and the products of mono- and di-additions were formed respectively.

It was shown that at reprecipitation of the synthesized products their structurization occurred with formation of insoluble polymers with net-shaped structure.

Thermogravimetric and thermomechanical properties of the obtained polymers were studied.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Пакел А. М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы, Ленинград, 1962.
2. Соболевский М. В., Живач А. И., Сарисвили И. Г., Гринева К. П., Беолю С. И. Пластические массы, № 4, 19—21, 1966.
3. Khan R. H., Koiputa H. *Makromol. Chem.*, 134, 253 (1970).
4. Торосева А. М., Белгородская К. В., Бондаренко В. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолек. соед., Л., изд. Химия, 137, 1972.



УДК 541.128

А. В. ДОЛИДЗЕ, Г. И. БАЛАРДЖИШВИЛИ, Х. И. АРЕШИДЗЕ

ПРЕВРАЩЕНИЯ 1,2-ДИМЕТИЛЦИКЛОПЕНТЕНОВ НА СИНТЕТИЧЕСКИХ ЦЕОЛИТАХ

В продолжение проводимых нами исследований превращений углеводородов ряда циклопентена в присутствии алюмосиликатных катализаторов в настоящей работе изучено поведение 1,2-диметилциклопентенов-1 и -2 на синтетических цеолитах типа А, X, Y, M в натриевой и водородной формах.

Указанные синтетические цеолиты имеют различные молекулярно-ситовые свойства, что позволяет выявить некоторые особенности протекания реакции.

Таблица 1

Состав катализаторов (в вес.%) 1,2-диметилциклопентена -1, полученных в присутствии NaM и HM импульсным методом

°C, Катализатор Соединение	150		200		250		300		350	
	NaM	HM	NaM	HM	NaM	HM	NaM	HM	NaM	HM
1,2-Диметилциклопентен-2	12	12	18	18	20	18	21	18	17	11
Цис-1,2-Диметилциклопентан	0	0	0	0	8	11	17	19	20	23
Транс-1,2-Диметилциклопентан	0	0	0	0	4	5	5	7	4	7
1,3-Диметилциклопентан	0	0	0	0	2	2	2	2	3	2
1-Метилциклогексен-1	0	0	0	0	2	2	6	6	6	9
1-Метилциклогексен-3	0	0	0	0	0	0	3	3	4	4
Метилциклогексан	0	0	0	0	0	0	3	5	4	9
Продукты разрыва С-С связи	0	0	0	0	0	0	1	1	2	9
Исходный										
1,2-Диметилциклопентен-1	88	88	82	82	64	62	43	39	40	26

Влияние формы, а также температурного фактора на каталитические свойства цеолитов можно проследить по данным таблицы 1.

Протекают реакции миграции двойной связи, перераспределения водорода, а также расширения кольца и в малой степени разрыва С—С связей. В первую очередь, следует отметить, что на изучаемых катализаторах при реакции перераспределения водорода преимущественно образуется цис-изомер 1,2-диметилциклопентана. С повышением температуры на цеолитах типа морденита величина соотношения цис: транс возрастает.

На катализаторах, более активных в отношении реакции перераспределения водорода (НХ и НУ), наоборот, транс-изомер получается в больших количествах (см. табл. 2).



Состав катализаторов (в вес. %) 1,2-диметилциклопентена-1, полученных в присутствии синтетических цеолитов при 350° импульсным методом

Соединение	Катализатор								
	NaA	HA	NaX	CaX	HX	NaY	HY	NaM	NM
1,2 - Диметилциклопентен-2	9	27	18	19	10	21	6	17	11
Цис-1,2- Диметилциклопентан	0	0	10	11	8	16	8	20	23
Транс-1,2-Диметилциклопентан	0	0	5	4	20	6	12	4	7
1,3-Диметилциклопентан	0	0	3	2	14	3	20	3	2
1-Метилциклогексен-1	0	0	4	6	1	6	0	6	9
1-Метилциклогексен-3	0	0	0	0	0	2	2	4	4
Метилциклогексан	0	0	4	3	18	2	14	4	9
Продукты разрыва С-С связи	0	0	0	0	26	0	36	2	9
Исходный 1,2 - Диметилциклопентен-1	91	73	56	55	3	44	2	40	26

Аналогичная с превращениями 1,2-диметилциклопентена-1 (1,2-ДМЦП-1) картина наблюдается и в случае 1,2-диметилциклопентена-2 (1,2-ДМЦП-2) (см. табл. 3). Как следует из данных этой таблицы, по-

Таблица 3

Состав катализаторов (в вес. %) 1,2-диметилциклопентена-2, полученных в присутствии NaM NM импульсным методом

Соединение	°С. Катализатор									
	150		200		250		300		350	
	NaM	NM	NaM	NM	NaM	NM	NaM	NM	NaM	NM
1,2-Диметилциклопентен-1	87	86	83	84	72	70	56	40	30	21
Цис-1,2- Диметилциклопентан	0	0	0	0	3	3	6	11	12	14
Транс-1,2-Диметилциклопентан	0	0	0	0	3	3	3	6	6	8
1-3-Диметилциклопентан	0	0	0	0	0	2	3	6	5	7
1-Метилциклогексен -1	0	0	0	0	2	2	4	6	10	6
1-Метилциклогексен -2	0	0	0	0	0	0	2	3	5	4
Метилциклогексан	0	0	0	0	0	1	5	12	15	18
Продукты разрыва С-С связи	0	0	0	0	0	1	2	3	3	7
Исходный 1,2 - Диметилциклопентен-2	13	14	17	16	20	18	19	13	14	12

видимому, превращения идут, главным образом, через 1,2-ДМЦП-1, т. е. превращения можно представить по схеме (1):

Состав катализаторов (в вес. %) 1,2-диметилциклопентана-1, полученных в присутствии синтетических цеолитов при 350° импульсным методом

Соединение	Катализатор								
	NaA	HA	NaX	CaX	HX	NaY	HY	NaM	NM
1,2 - Диметилциклопентан-2	9	27	18	19	10	21	6	17	11
Цис- 1,2 - Диметилциклопентан	0	0	10	11	8	16	8	20	23
Транс- 1,2-Диметилциклопентан	0	0	5	4	20	6	12	4	7
1,3-Диметилциклопентан	0	0	3	2	14	3	20	3	2
1-Метилциклогексен-1	0	0	4	6	1	6	0	6	9
1-Метилциклогексен-3	0	0	0	0	0	2	2	4	4
Метилциклогексан	0	0	4	3	18	2	14	4	9
Продукты разрыва С-С связи	0	0	0	0	26	0	36	2	9
Исходный 1,2 - Диметилциклопентан-1	91	73	56	55	3	44	2	40	26

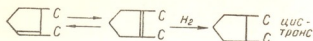
Аналогичная с превращениями 1,2-диметилциклопентана-1 (1,2-ДМЦП-1) картина наблюдается и в случае 1,2-диметилциклопентана-2 (1,2-ДМЦП-2) (см. табл. 3). Как следует из данных этой таблицы, по-

Таблица 3

Состав катализаторов (в вес. %) 1,2-диметилциклопентана-2, полученных в присутствии NaM NM импульсным методом

Соединение	°С. Катализатор									
	150		200		250		300		350	
	NaM	NM	NaM	NM	NaM	NM	NaM	NM	NaM	NM
1,2-Диметилциклопентан-1	87	86	83	84	72	70	56	40	30	24
Цис-1,2- Диметилциклопентан	0	0	0	0	3	3	6	11	12	14
Транс-1,2-Диметилциклопентан	0	0	0	0	3	3	3	6	6	8
1-3-Диметилциклопентан	0	0	0	0	0	2	3	6	5	7
1-Метилциклогексен -1	0	0	0	0	2	2	4	6	10	6
1-Метилциклогексен -3	0	0	0	0	0	0	2	3	5	4
Метилциклогексан	0	0	0	0	0	1	5	12	15	18
Продукты разрыва С-С связи	0	0	0	0	0	1	2	3	3	7
Исходный 1,2 - Диметилциклопентан-2	13	14	17	16	20	18	19	13	14	12

видимому, превращения идут, главным образом, через 1,2-ДМЦП-1, т. е. превращения можно представить по схеме (1):



Это подтверждается и данными таблицы 4.

Кроме указанных основных направлений превращений протекают реакции расширения цикла до шестичленного с получением метилциклогексенов, при гидрировании последних получается метилциклогексан. Доля продуктов реакции расширения кольца достигает максимального значения на ИМ — 22%, в случае 1,2-ДМЦП-1, и 28%, в случае 1,2-ДМЦП-2.

Таблица 4

Состав катализаторов (в вес. %) 1,2-диметилциклопентена-2, полученных в присутствии синтетических цеолитов при 350° импульсным методом

Соединение	Катализатор								
	NaA	HA	NaX	CaX	HX	NaY	HY	NaM	HM
1,2 - Диметилциклопентен-1	16	60	43	35	3	20	2	30	24
Цис-1,2-Диметилциклопентан	0	0	10	12	10	15	14	13	14
Транс-1,2-Диметилциклопентан	0	0	4	3	15	10	16	7	8
1,3 - Диметилциклопентаны	0	0	3	3	16	7	17	5	7
1-Метилциклогексен-1	0	0	7	7	0	6	0	10	6
1-Метилциклогексен-3	0	0	2	4	0	4	0	5	4
Метилциклогексан	0	0	12	14	12	16	14	15	18
Продукты разрыва С-С связи	0	0	0	1	36	8	30	4	7
Исходный									
1,2 - Диметилциклопентен-2	84	40	19	21	8	14	7	14	12

Происходит также перемещение метильной группы с образованием 1,3-диметилциклопентанов. Эта реакция, как и ожидалось, интенсивнее идет на катализаторах, более активных в реакции перераспределения водорода.

Отдельно следует остановиться на реакциях с разрывом С—С связи. Эти реакции, в основном, протекают на более активных катализаторах HY и HX. Образуются несколько веществ: продукты отрыва метильных радикалов и низкомолекулярные олефины. Проведение полной идентификации продуктов разрыва С—С не сочли необходимым, так как изучение этой реакции не является предметом данного исследования.

Чтобы исключить влияние фактора различной десорбции из пор цеолитов цис- и транс-1,2-диметилциклопентанов (вследствие разного объема изомеров) в качестве катализатора использовали морденит, в присутствии которого реакции должны протекать на внешней поверхности катализатора. Поэтому преимущественное образование цис-изомера можно отнести за счет пространственных взаимодействий по-

верхности катализатора и связанного с ним карбоний — иона углеводорода.

Данные, полученные по реакциям миграции двойной связи и перераспределения водорода 1,2-диметилциклопентенов на NaM и HM, представлены в виде кривых на рис. 1 и 2. Из сопоставления этих кривых видно, что, независимо от исходного углеводорода (в одном случае — 1,2-ДМЦП-1, а в другом — 1,2-ДМЦП-2), характер реакции одинаков. Кроме того, можно сделать вывод, что уже при 150—200°, в изучаемых условиях достигается термодинамическое равновесие



Эта реакция протекает очень быстро. Схема (1) основных превращений 1,2-диметилциклопентенов подтверждается и подобием кривых на рис. 1 (а, б).

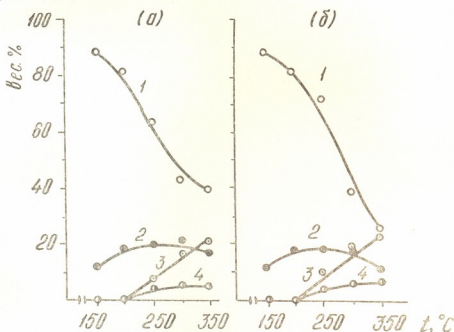


Рис. 1. Состав катализаторов 1,2-ДМЦП-1 (а) и 1,2-ДМЦП-2 (б), полученных в присутствии NaM и HM при 350° импульсным методом.



Из приведенных результатов, по нашему мнению, можно сделать вывод о том, что цис-присоединение водорода на алюмосиликатных катализаторах (в частности, синтетических цеолитах) происходит значительно легче транс-присоединения. В присутствии изученных нами менее активных неметаллических катализаторов и с повышением температуры в большей степени идет цис-присоединение, хотя на

сравнительно активных катализаторах НХ и НУ уже преобладает транс-изомер (при 350°). Здесь же следует упомянуть, что и при низких температурах протекания реакции перераспределения водорода имеет место транс-присоединение. Таким образом, в присутствии алюмосиликатных катализаторов идет присоединение как в цис-, так и в транс-форме, но преимущественным направлением является получение цис-изомера, а на сравнительно активных катализаторах, кроме того, возможно, идет изомеризация цис- в транс-форму, что согласуется с мнением других исследователей [1].

Каталитические превращения проведены импульсным методом [2]. Катализаторы достигали «постоянной активности» после 5—6 импульсов. В расчетах использовались средние значения 6—10 импульсов. Следует отметить, что в присутствии цеолитов типа фожазита часть введенной пробы остается в порах этих катализаторов. Поэтому для Х и У приведены данные, полученные лишь при 350°, так как на этой температуре необратимая адсорбция введенной пробы незначительна. Многоступенчатый синтез исходных углеводородов проводили по методу [1]. Идентификацию полученных катализаторов проводили при помощи, в основном, ГЖХ, а также спектральными методами: ИК, ЯМР и лазерного комбинационного рассеяния. Ранее было проведено подробное ИК-спектроскопическое исследование катализаторов типа У и М, а также адсорбированных на них паров 1,2-диметилциклопентена-1 [3].

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

Поступило 15.VI.1978

ა. დოლიძე, ზ. ბალაჩვიშვილი, ჯ. აბაშიძე

1,2-დიმეთილციკლოპენტენის გარდაქმნები სინთეზურ ცეოლითებზე

რეზიუმე

შესწავლილია 1,2-დიმეთილციკლოპენტენების გარდაქმნები ნატრიუმისა და წყალბადის ფორმის A, X, Y, M ტიპის ცეოლითებზე. მიმდინარეობს ორმაგი ბმის შივრაციის, წყალბადის გადანაწილების, ასევე რგოლის გაფართოებისა და მცირე ხარისხით C—C ბმების გაწყვეტის რეაქციები. აღნიშნულია, რომ შესწავლილ კატალიზატორებზე წყალბადის გადანაწილების რეაქციის დროს უმეტესად მიიღება ცის-1,2-დიმეთილციკლოპენტანი.

მოცემულია 1,2-დიმეთილციკლოპენტენების გარდაქმნების სქემა, რომელიც შეიცავს მათ ურთიერთგარდაქმნას, შემდგომში ცის- და ტრანს-1,2-დიმეთილციკლოპენტანების მიღებას 1,2-დიმეთილციკლოპენტენ-1-ზე გავლით. ამკარაა, რომ 1,2-დიმეთილციკლოპენტენების ურთიერთგარდაქმნის რეაქცია ძალზე სწრაფად მიმდინარეობს. ცეოლითების ფორებიდან იზომერების განსხვავებული დესორბციის ფაქტორის გამორიცხვის მიზნით, შესწავლილია რეაქცია მორდენიტზე 150—350° ინტერვალში. გამოთქმულია მოსაზრება, რომ უმეტესად ცის-1,2-დიმეთილციკლოპენტანის წარმოქმნა გაპირობებულია კატალიზატორის ზედაპირისა და მასთან დაკავშირებული ნახშირწყალბადის კარბონიუმის იონის სივრცობრივი ურთიერთქმედებით. გაკეთებულია დასკვნა იმის შესახებ, რომ შესწავლილ ალუმოსილიკატურ კატალიზატორებზე წყალბადის მიერთება მიმდინარეობს როგორც ცის-, ასევე ტრანს-ფორმაში, მაგრამ უპირატეს მიმართულებას წარმოადგენს ცის-იზომერის მიღება, ხოლო შედარებით აქტიურ კატალიზატორებზე, გარდა ამისა, სავარაუდოა ცის-ფორმის იზომერიზაციის მიმდინარეობა ტრანს-ფორმაში.

CONVERSION OF 1,2-DIMETHYL CYCLOPENTENES ON SYNTHETIC ZEOLITES

Summary

The behaviour of 1,2-dimethyl cyclopentenes on synthetic zeolites of the types A, X, Y, M in sodium and hydrogen forms has been studied. The following reactions proceed: migration of the double bond, hydrogen redistribution, expansion of the ring and to a little degree breaking of C—C bonds. It is noted that using the studied catalysts at the reaction of hydrogen redistribution most cis-isomer of 1,2-dimethyl cyclopentene is formed.

A scheme of 1,2-dimethyl cyclopentenes is given. It is shown that these conversions proceed through 1,2-dimethyl cyclopentene-1. It is concluded that on the studied aluminium silicate catalysts hydrogen addition occurs both in cis- and in trans-forms, but most cis-isomers are obtained and on relatively active catalysts, in addition, isomerization of cis-into trans-form may take place.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Либерман А. Л., Брагин О. В., Гурьянова Г. К., Казанский Б. А. Докл. АН СССР, **148**, 591 (1963).
2. Арешидзе Х. И., Эйдус Я. Т., Лapidус А. Л., Дolidзе А. В. Докл. АН СССР, **198**, 90 (1971).
3. Арешидзе Х. И., Дolidзе А. В., Чарквиани М. К., Балардживили Г. И. Сб. Применение цеолитов в катализе, Изд. СО АН СССР, стр. 61, 1976.



УДК 547.345.

А. И. НОГАИДЕЛИ, Л. И. НАКАИДЗЕ, в. С. ЦХОВРЕБАШВИЛИ

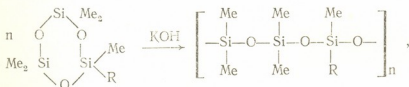
АНИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АРИЛ/ДИАРИЛ/ЭТИЛ- И ВИНИЛОРГАНОЦИКЛОСИЛОКСАНОВ

Высокомолекулярные полиорганосилоксаны линейного строения, главным образом, получают методом каталитической полимеризации органоциклоксилоксанов.

В литературе мало сведений, касающихся реакции полимеризации органоциклоксилоксанов с жирноароматическими заместителями у атома кремния [1, 2].

С целью установления реакционной способности жирноароматических органоциклоксилоксанов в реакции анионной полимеризации, а также для получения силоксановых полимеров с арилзамещенными этильными и винильными радикалами у атома кремния, была осуществлена реакция анионной полимеризации органоциклотрисилоксанов с арилзамещенными этильными и винильными группами у атома кремния.

Полимеризация указанных органоциклотрисилоксанов была проведена в блоке при температуре 60—70°C в присутствии порошкообразного KOH (0,20 от массы исходного цикла). Для сравнения реакционной способности органоциклотрисилоксанов с жирноароматическими радикалами в зависимости от положения фенильных заместителей относительно атому кремния в тех же случаях была проведена реакция анионной полимеризации пентаметилфенил- и пентаметилбензилциклотрисилоксанов:



где: R = —ph (VI), —CH₂ph (I), —C₂H₄ph (II), —CH₂CHph₂ (III), —CHph—CH₂ph (IV), —C(ph)=C₁ph (V)

Полимеризация вышеуказанных органоциклотрисилоксанов в присутствии KOH идет довольно легко и образуются высокомолекулярные соединения с $\eta_{\text{вх}}$ 0,068 до 0,38.

Изменение удельной вязкости от времени полимеризации представлено на рисунке. Как видно из данных рисунка, кривые изменения вязкости от времени носят экстремальный характер. В начале полимеризация протекает с большой скоростью и с быстрым нарастанием удельной вязкости, однако вязкость начинает падать, что, видимо, связано с увеличением конкурирующего процесса деполимеризации.



и в конце реакции достигает постоянной величины вследствие достижения равновесия системы цикл \rightleftharpoons полимер.

Было установлено, что повышение температуры реакционной смеси приводит к структурированию, что, очевидно, связано с процессом отщепления жирноароматических радикалов под действием KOH при повышенной температуре по связи Si—C; оптимальной температурой реакции полимеризации арил/диарил/этил- и винилорганосилоксанов можно считать 60—70°C.

Способность изученных циклов к реакции полимеризации уменьшается в следующем ряду:

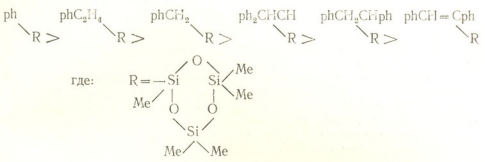
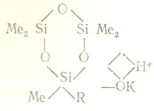


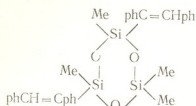
Таблица 1
Физико-химические характеристики и элементный состав синтезированных полимеров

№ соед.	Формула эл. звена	$\eta_{\text{уд}}$	$T_{\text{тек}}$, °C	Найдено, %			Вычислено, %		
				C	H		C	H	
I	$-(\text{SiMe}_2\text{O})_2 \text{SiMeO} \begin{array}{l} \\ \text{CH}_2\text{ph} \end{array}$	0,34	+10	47,61	7,71	28,61	47,27	7,43	28,22
				47,32	7,92	28,65			
II	$-(\text{SiMe}_2\text{O})_2 \text{SiMeO} \begin{array}{l} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{ph} \end{array}$	0,38	+10	50,03	8,00	27,00	47,95	7,74	26,92
				50,21	8,05	27,03			
III	$-(\text{SiMe}_2\text{O})_2 \text{SiMeO} \begin{array}{l} \\ \text{CH}_2\text{CHph}_2 \end{array}$	0,128	+5	59,00	7,75	21,86	58,71	7,26	21,68
				58,81	7,31	21,97			
IV	$-(\text{SiMe}_2\text{O})_2 \text{SiMeO} \begin{array}{l} \\ \text{CH}(\text{ph})\text{CH}_2\text{ph} \end{array}$	0,109	-18	58,61	6,92	22,03	58,71	7,26	21,68
				58,98	6,62	21,08			
V	$-(\text{SiMe}_2\text{O})_2 \text{SiMeO} \begin{array}{l} \\ \text{phC}=\text{CHph} \end{array}$	0,068	-18	58,82	6,92	22,03	59,02	6,78	21,79
				59,31	6,62	21,08			

Легче всех полимеризуется гентаметилфенилциклотрисилоксан, вследствие сравнительно малого объема заместителей у атома кремния, что, видимо, не затрудняет образование активного комплекса:



Наименьшая активность к полимеризации пентаметил-/фенилстрил/циклотрисилоксана — следствие не только большого объема π -системы жесткости заместителя. Надо отметить тот факт, что из-за большого стерического эффекта заместителя не удалось полимеризовать следующий цикл:



Состав и строение синтезированных полимеров подтверждены данными элементного анализа и ИК-спектроскопии.

В ИК-спектрах полученных полимеров наблюдаются полосы поглощения при 700, 1450, 1500, 1600, 3000—3100 cm^{-1} , характерные для C_6H_5 — группы, 1260 cm^{-1} — для $\text{Si}-\text{CH}_3$ связи; 2800—3100 cm^{-1} — для групп CH_2 и CH_3 , 1025—1030 cm^{-1} — для $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ связи.

Данные термомеханического исследования полимеров, а также результаты элементного анализа приведены в таблице.

Тбилисский государственный университет

Поступило 10.VI.1977

ა. ნოღაიდელი, ლ. ნაკაიძე, ვ. ტხოვრეაშვილი

ანილ/დიარილ/ეთილ- და ვინილორგანოციკლოსილოქსანების ანიონური პოლიმერიზაციის რეაქცია

რეზიუმე

შესწავლილია სილიციუმის ატომთან მდგომი ანილ/დიარილ/ალკილ-და ალკენილ ჯგუფების შემცველი სილიციუმორგანული პოლიმერების მიღების შესაძლებლობა.

ციკლოსილოქსანების ანიონური პოლიმერიზაციით მიღებულია პოლიორგანოსილოქსანები, რომლებიც სილიციუმის ატომის მიმართ სხვადასხვა მდგომარეობაში მყოფ ფენილის რადიკალს შეიცავენ.

დადგენილია, რომ ფენილ/დიფენილ/ეთილ- და ვინილბენტამეთილ-ციკლოსილოქსანები ადვილად განიცდიან პოლიმერიზაციას ანიონური კატალიზატორის თანაობისას, ორი ცხიმოვან-არომატული ჯგუფის შემცველი ორგანოციკლოსილოქსანი კი არა.

შესწავლილია მიღებული პოლიმერების თერმომექანიკური თვისებები.

A. I. NOGAIDELI, L. I. NAKAIDZE, V. S. TSKHOVREBASHVILI

THE REACTIONS OF ANIONIC POLYMERISATION OF THE ARYL/DIARYL/-ETHYL- AND VINYL ORGANOCYCLOSILOXANES

Summary

The possibility of obtaining of polyorganosiloxanes with aryl/diaryl/-alkyl- and alkenyl groups at the silicon atom has been indicated.

Polyorganosiloxanes with variously arranged phenyl radicals relatively to the silicon atom have been synthesized by the polymerisation of corresponding cyclosiloxanes.

The polymerisation of phenyl/diphenyl/ethyl- and vinylpentan methylcyclosiloxanes in the presence of anionic catalyst was found to proceed easily.

Two fatty-aromatic groups containing organotrycyclosiloxanes are not polymerizing compounds in such conditions.

The structure of synthesized polymers has been established by the methods of physico-chemical analysis.

The thermomechanical characteristics of obtained polymers has been investigated.

ლიტერატურა -- ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Андрианов К. А. Полимеры с неорганическими главными цепями молекул, изд. АН СССР, М., 1962.
 2. Андрианов К. А. Методы элементоорганической химии. Кремний, изд. «Наука», М., 1968.
-



ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.544

Г. В. ЦИЦИШВИЛИ, О. С. БАНАХ, Т. Г. АНДРОНИКАШВИЛИ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ГАЗОВ НА ЦЕОЛИТАХ ТИПА Y, СОДЕРЖАЩИХ МАКСИМАЛЬНЫЕ КОЛИЧЕСТВА КАТИОНОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ И СЕРЕБРА

Метод газовой хроматографии позволяет [1—3] изучить термодинамические характеристики адсорбированных веществ, предоставляя дополнительные сведения о природе взаимодействий их молекул с поверхностью адсорбентов. В случае цеолитов такие термодинамические функции, как теплота, свободная энергия и энтропия адсорбции существенно зависят от типа цеолита и природы катионов. Этому вопросу посвящено очень мало публикаций [3, 4], причем почти отсутствуют работы, относящиеся к цеолитам типа Y [5]. Данное сообщение преследует цель в какой-то мере восполнить этот пробел.

Значительный интерес представляет рассмотрение термодинамических свойств газов на цеолитах типа Y, содержащих максимальные количества замещенных катионов. В этом случае наиболее полно проявляется влияние природы катиона, так как осуществляется самый тесный контакт этих катионов с адсорбированными молекулами. Методика расчета термодинамических функций приведена в работе [3].

а) **Теплоты адсорбции.** Величины теплот, рассчитанные по хроматографическим данным [6], приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, теплоты адсорбции алканов и O_2 закономерно увеличиваются с утяжелением катионов, вследствие усиления дисперсионных взаимодействий. Похожая закономерность наблюдалась [7, 8] на цеолитах типа X. Теплоты адсорбции азота, наоборот, убывают по мере возрастания порядкового номера щелочного катиона. Зато на образце AgY величина Q для азота максимальная, превышая примерно на 2 ккал/моль свое наибольшее значение, полученное на образце LiY .

Для окиси углерода также наметилась тенденция к уменьшению теплоты Q в ряде $Li > Na > K$. Но на цеолитах RbY и CsY уже наблюдается обратная последовательность за счет усиления дисперсионных взаимодействий молекул CO с крупными катионами и атомами кислорода в каркасе цеолита, хотя вклад энергии дипольных притяжений в общую теплоту адсорбции при этом уменьшается.

На образце AgY , как и следовало ожидать, теплота адсорбции окиси углерода очень высокая (20 ккал/моль). Она свидетельствует о том, что основной вклад в величину Q вносит энергия взаимодействия за счет образования π -комплексов, возникающих между ионами Ag^+ и молекулами CO [5].

Величины теплот адсорбции олефинов в значительной мере зависят как от природы катионов щелочных металлов, так и от величины молекулы. Если теплота Q для C_2H_4 незначительно убывает от LiY к

КУ, то на образце CsY она снова возрастает. На цезиевом цеолите типа X также отмечены [7] несколько повышенные величины $Q_{адс}$ для C_2H_4 и C_3H_6 , которые, однако, значительно ниже (на 3—5 ккал/моль) своих значений на литиевом образце. У олефинов на цеолитах типа

Таблица 1

Теплоты адсорбции (ккал/моль) газов на цеолитах типа Y

Компонент	Обозначение образцов и степень замещения, %					
	86,3	100,0	97,6	82,0	73,0	100,0
	LiY	NaY	KY	RbY	CsY	AgY
O_2	3,2	3,4	3,8	4,3	4,3	4,4
N_2	4,7	4,5	4,4	4,4	4,3	6,8
CH_4	4,1	4,4	4,6	5,0	5,5	6,9
C_2H_6	5,8	6,1	6,8	7,1	7,7	8,9
C_3H_8	7,3	7,7	8,6	9,3	9,4	11,0
n- C_4H_{10}	8,7	9,3	10,3	10,5	11,6	13,0
изо- C_4H_{10}	8,6	9,2	10,2	10,5	11,7	13,1
CO	5,9	5,7	4,9	5,2	5,3	20,0
C_2H_4	8,8	8,7	7,9	8,3	8,7	—
C_3H_6	10,6	10,3	10,2	9,8	11,1	—
C_4H_8 <div style="display: inline-block; vertical-align: middle; margin-left: 10px;"> / изо / / цис / / транс </div>	12,6	12,0	11,7	11,7	13,4	—
	11,6	11,6	11,6	11,7	13,0	—
	12,1	11,9	11,4	11,4	12,7	—
	11,1	11,0	11,6	11,7	13,2	—
$\Delta Q(N_2-O_2)$	1,5	1,1	0,6	0,1	0,0	2,4
$\Delta Q(CO-CH_4)$	1,8	1,3	0,3	0,2	-0,2	13,0
$\Delta Q(C_2H_4-C_2H_6)$	3,0	2,6	1,1	1,2	1,0	—
$\Delta Q(C_3H_6-C_3H_8)$	3,3	2,6	1,6	0,5	1,7	—
$\Delta Q(1-C_4H_8-n-C_4H_{10})$	2,9	2,3	1,3	1,2	1,4	—
$\Delta Q(\text{изо-}C_4H_8-C_4H_{10})$	4,0	2,8	1,5	1,2	1,7	—

Y имеется явное отличие от типа X: при переходе от образца LiY к CsY теплота адсорбции этилена меняется U-образно, причем минимум приходится на KY. По мере увеличения в молекуле углеводородного звена, содержащего простые связи, намечается явная тенденция к росту теплоты адсорбции на образце CsY, где она для бутиленов уже выше, чем на LiY. Такое различие свойств цеолитов типов X и Y можно объяснить меньшей заселенностью катионов в элементарных ячейках цеолитов типа Y. На последних, как и на цеолитах типа A [9] и типа X [7], также достигается прямолинейный рост адсорбции при увеличении числа атомов углерода в молекуле алканов и олефинов (рис.).

Теплоты адсорбции CO на всех изученных нами образцах цеолитов типа Y располагаются значительно ниже прямой линии, полученной для олефинов, и поэтому на рисунке не указаны.

Приведенные в табл. 1 данные о разнице теплот ΔQ адсорбции дают определенное представление о вкладе π -связей в общую теплоту теплоты адсорбции. Как и на цеолитах типа X [8], на нашем образце NaY разница теплот для N_2 и O_2 составляет 1,1 ккал/моль, причем

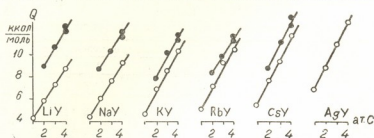


Рис. 1. Зависимость теплот адсорбции (Q) алканов (нижние линии) и олефинов (верхние линии) от числа атомов C в молекуле.

она быстро уменьшается в ряду $Li > Na > K > Rb > Cs$. В такой же последовательности уменьшается величина ΔQ для $CO-CH_4$ на цеолитах обоих типов [7]. Зато для других пар олефин-алкановых смесей, содержащих по 3–4 атома C в молекуле, разница теплот падает в той же последовательности, кроме образца CsY, где она выше, чем на RbY. Это расхождение обуславливается, по-видимому, высокой поляризуемостью катиона Cs^+ , вследствие чего значительно повышается вклад дисперсионных взаимодействий в общую энергию адсорбции.

Таблица 2

Изменения мольной свободной энергии ($-\Delta G$, ккал/моль) на образцах, содержащих максимальные количества замещенных катионов

Компонент	t° колонки, $^\circ C$	Степень замещения (%) и обозначение образцов					
		86,3 LiY	100 NaY	97,6 KY	82 RbY	73 CsY	100 AgY
O_2	40	0,837	0,920	1,012	1,097	1,100	1,092
N_2	40	1,265	1,420	1,408	1,402	1,389	2,280
CH_4	40	1,575	1,740	1,963	2,104	2,286	3,019
CO	40	1,978	2,077	1,897	1,875	1,857	5,649*
C_2H_6	120	2,232	2,455	2,908	2,994	3,185	4,014
C_2H_4	200	2,379	2,686	2,614	2,654	2,771	5,875**
C_3H_8	200	2,588	2,912	3,443	3,506	3,815	4,902
C_3H_6	200	3,660	4,189	4,158	4,278	4,624	—
$n-C_4H_{10}$	200	3,711	4,047	4,671	4,852	5,261	5,342*
изо- C_4H_{10}	200	3,660	4,033	4,654	4,815	5,282	5,471*
C_4H_8 <ul style="list-style-type: none"> — изо — I — цис — транс 	260	4,289	4,739	4,753	4,980	5,420	—
	260	3,960	4,545	4,655	4,789	5,120	—
	260	3,975	4,655	4,685	4,918	5,334	—
	260	3,953	4,401	4,643	4,880	5,257	—

* значения взяты при $300^\circ C$.

** значения взяты для образца 0.17 AgNaY при $300^\circ C$.



б) **Изменение свободной мольной энергии (ΔG).** Переход молекулы из газообразного в адсорбированное состояние сопровождается уменьшением свободной энергии. С утяжелением катионов щелочных металлов наблюдается возрастающее падение (рост абсолютной величины — ΔG) этой энергии для O_2 и всех алканов $C_1—C_4$ (табл. 2).

Такая же картина наблюдается и для всех изомеров бутилена, а частично также для C_3H_6 и C_2H_4 , которым на образце KY, аналогично KX [7], соответствует минимальное значение величины — ΔG . Все это, по-видимому, является следствием превалирования роста дисперсионных составляющих над одновременным падением специфических (дипольных и π -электронных) взаимодействий молекул олефинов с тяжелыми катионами.

в) **Изменение энтропии адсорбции ($-\Delta S$).** При фиксации адсорбированных молекул в полостях цеолитов происходит уменьшение их энтропии, а, значит, ограничение в их движении. Перемещение этих молекул ограничивается тем сильнее, чем больше изменяется величина $-\Delta S$. Для алканов и O_2 изменение энтропии пропорционально утяжелению катионов (табл. 3).

Таблица 3

Изменение энтропии ($-\Delta S$, кал/моль·град) газов

Компонент	t° колонки, $^\circ C$	Степень замещения (%) и обозначение образцов					
		86,3	100	97,6	82	73	100
		LiY	NaY	KY	RbY	CsY	AgY
O_2	40	7,6	8,1	8,9	10,1	10,2	10,5
N_2	40	10,8	10,0	9,7	9,4	9,2	14,2
CH_4	40	8,0	8,0	8,4	9,6	10,2	12,2
CO	40	12,7	11,3	9,7	10,4	10,9	25,1*
C_2H_6	120	9,1	9,4	9,8	10,2	11,5	12,4
C_2H_4	200	13,7	12,5	11,1	11,8	12,2	24,6**
C_3H_8	200	10,0	10,2	10,9	11,7	11,9	12,8
C_3H_6	200	14,5	12,9	12,7	11,6	13,7	—
n- C_4H_{10}	200	10,5	10,9	11,9	11,6	13,4	13,4*
изо- C_4H_{10}	200	10,4	10,7	11,8	11,8	13,5	13,3*
C_4H_8 <div style="display: inline-block; vertical-align: middle; margin-left: 10px;"> / изо / I / цис \ транс </div>	260	15,4	13,7	13,1	12,6	15,0	—
	260	14,3	13,2	12,9	12,8	14,7	—
	260	15,1	13,6	12,5	12,0	13,8	—
	260	13,3	13,4	13,1	12,8	14,8	—

* рассчитано по данным для $300^\circ C$,

** результат получен при $300^\circ C$ для образца, содержащего 16,9% ионов Ag^+ вместо Na^+ .

У молекул азота, как и следует ожидать, изменение энтропии ($-\Delta S$) убывает в порядке увеличения веса катионов. Лишь на цеолите AgY, вследствие специфичности свойств катионов Ag^+ , величина $-\Delta S$ максимальная. На том же образце AgY она примерно в 2 раза превышает изменение энтропии для окиси углерода и этилена, полученное на LiY.



Для олефинов C_3H_6 и бутиленов энтропия заметнее изменяется на цеолитах типа Y, содержащих небольшие катионы (Li^+ , Na^+). Только на образце CsY величина $-\Delta S$ значительно повышена, так как более ограничена свобода перемещений сравнительно крупных молекул олефинов, находящихся в поле действия больших катионов Cs^+ , вероятно, уже также вследствие пространственных затруднений.

Перемещение в полостях цеолитов адсорбированных молекул всех изученных нами газов, включая олефины и алканы, наиболее ограничены на образце AgY .

Таким образом, рассмотренные данные о термодинамических функциях свидетельствуют о том, что, в основном, природа катионов, а также тип цеолита, определяют адсорбционно-хроматографические свойства этих адсорбентов.

Львовский медицинский институт,
Институт физической и органической
химии им. П. Г. Мелякишвили АН ГССР

Поступило 28.XI.1977

ბ.ციციშვილი, ო. ბანახი, თ. ანდრონიკაშვილი

აირთა თერმოდინამიკური ფუნქციები ვერცხლისა და ტუტე მბალთა კათიონების მასივალური მასებისა და Y ტიპის ცეოლითებისა

რეზიუმე

ქრომატოგრაფიული მონაცემების საფუძველზე Y ტიპის ცეოლითებისათვის, რომლებიც მაქსიმალური რაოდენობით შეიცავენ ვერცხლისა და ტუტე მბალთა კათიონებს, მოყვანილია ადსორბციის სიბოძის, მოლური თავისუფალი ენერჯიისა და O_2 , N_2 და CO , აგრეთვე C_1-C_4 ნახშირწყალბადური აირების ადსორბციის ენტროპიის მნიშვნელობები.

ნახვენებია კათიონთა ბუნების გავლენა ალკანებისა და O_2 -ის ადსორბციის სიბოძის ზრდაზე შემდეგი მიმდევრობით:



განხილულია უფრო რთული კანონზომიერება CO და ოლეფინების ადსორბციის სიბოძის ცვლილებაში, რომელსაც მინიმალური მნიშვნელობა აქვს K და Rb კათიონების შემცველ ცეოლითებში. დადასტურებულია აღნიშნული გაზებისათვის π -ბმებით გამოწვეული მნიშვნელოვანი წვლილი ადსორბციის საერთო ენერჯიაში ლითიუმისა და ნატრიუმის ფორმის Y ტიპის ცეოლითებისათვის.

თავისუფალი ენერჯიისა და ადსორბციის ენტროპიის ცვლილების საფუძველზე დასტურდება ადსორბირებული ალკანების მოლეკულების ძვრადობის შეზღუდვა ცეოლითებში ტუტე მბალთა კათიონების რადიუსის ზრდის მიხედვით.

აღნიშნულია, რომ ყველა ადსორბირებული აირის ძვრადობა განსაკუთრებით შეზღუდულია ვერცხლის კათიონების შემცველ ცეოლითებზე.



THERMODYNAMIC FUNCTIONS OF GASES ON TYPE Y ZEOLITES
CONTAINING MAXIMUM QUANTITIES OF CATIONS OF ALKALINE
METALS AND SILVER

Summary

The adsorption heats, changes of the mole free energy and entropy of adsorption were calculated for O_2 , N_2 , CO and hydrocarbons C_1-C_4 on the basis of chromatographic datas, obtained on type Y zeolites containing maximum quantities of substituted cations of alkaline metals and silver. It is logically shown influence of the nature of cations upon the growth of adsorption heat for O_2 and alkanes:



It is examined more complicated phenomenon in the changing of adsorption heats for CO and olefins, which are of little importance for contained samples K- and Rb. Available contribution of π -complexes to total adsorption energy of these gases on Li- and Na-forms of type Y zeolites is confirmed.

By means of datas about changing of free energy and adsorption entropy it is shown limitation of agility for adsorbed alkane molecules within the limits of increasing of alkaline metals cations radiuses in zeolite. It is underlined that the greatest limitation of movement freedom of all adsorbing gases reached on samples, containing silver cations.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Туркельштауб Н. М., Жуховицкий А. А., Поршнева Н. В. Ж. прикл. химии, **34**, 9, 1946 (1961).
2. Khan M. A. Lab. Practice, **11**, 3, 195 (1962).
3. Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г. Ж. физ. химии, **40**, 5, 1128 (1966).
4. Андроникашвили Т. Г., Цицишвили Г. В., Чумбуридзе Т. А. Сообщения АН ГССР, **61**, 3, 597 (1971).
5. Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г., Банах О. С., Стрільчук Л. В. Сообщения АН ГССР, **82**, № 1, 97 (1976).
6. Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г., Банах О. С. Известия АН ГССР, сер. хим. 1, 2, 161 (1975).
7. Андроникашвили Т. Г., Цицишвили Г. В., Сабелашвили Ш. Д., Коридзе З. И. Сб. Адсорбционные, хроматографические и каталитические свойства цеолитов, Тбилиси, Мецниереба, 1972, 158.
8. Сытенко Т. П., Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г. Там же, стр. 144.
9. Киселев А. В., Храпова Е. В., Щербакowa К. Д. Нефтехимия, **1**, 6, 877 (1962).



УДК 543.253

В. Ш. ЦВЕНИАШВИЛИ, М. В. МАЛАШХИЯ, Б. Х. СТРЕЛЕЦ, Г. И. ЕРЕМЕЕВА,
 В. Н. ГАПРИНДАШВИЛИ

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОЛЕЙ 1-МЕТИЛ-2,1,3-БЕНЗТИА- И СЕЛЕНОДИАЗОЛИЕВ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

В настоящей работе объектом исследований служили перхлораты 1-метил-2,1,3-бензтиа-(I) и селенодиазолиев (II). 2,1,3-тиа- и селенодиазолы являются слабыми основаниями. Соли их легко гидролизуются водой [1, 2]. Однако соли 2,1,3-бензтиа- и селенодиазолов гидролитически более стабильны, причем селенодиазольный цикл кватернизуется легче и поэтому образующиеся соответствующие соли более устойчивы, чем соли тиоаналога [3—5]. Проведенные ранее полярографические исследования производных 2,1,3-тиа- и селенодиазолов показали, что в водных растворах в результате протекания многоэлектронного процесса раскрывается гетерокольцо. В апротонной среде удается зафиксировать стадию одноэлектронного переноса с образованием устойчивых анион-радикалов [6, 7].

Полярографическое поведение солей (I) и (II) не зависит от природы аниона, о чем свидетельствует идентичность полярограмм в растворах перхлоратных, хлоридных и метилсульфатных солей. Этот результат указывает на то, что полярографическая активность обусловлена наличием в растворах свободных катионов (I) и (II). Следовательно, связь катионов (I) и (II) с радикалом X ($X = ClO_4^-, Cl^-, CH_3SO_4^-$) носит ионный характер.

Катион (I). На фоне 0,1 М перхлората тетраэтиламмония (ПТЭА) на полярограммах в водной среде наблюдаются две волны (рис. 1). На первой волне заметен небольшой перегиб. Зависимость величины предельных токов обеих волн от концентрации деполаризатора, высоты ртутного столба и температуры указывает на то, что они имеют диффузионное ограничение. В растворе, восстановленном в результате макроэлектролиза в потенциостатическом режиме при потенциале предельного тока суммарной волны,

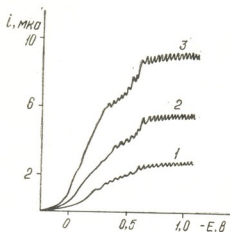


Рис. 1. Полярограммы катиона 1-метил-2,1,3-бензтиадиазолия на фоне 0,1 М водного раствора ПТЭА. Концентрация деполаризатора, М: 1— $2 \cdot 10^{-4}$, 2— $4 \cdot 10^{-4}$, 3— $6 \cdot 10^{-4}$

обнаруживается продукт расщепления гетерокольца — S^{2-} . Вторым продуктом восстановления является 1-метил-о-фенилдиамин. Судя

по продуктам макроэлектролиза, электродный процесс заключается в переносе семи электронов. Число электронов определяли и по сравнению высот волн ранее изученных незаряженных молекул 2,1,3-бензтиадиазола, а также по уравнению Ильковича при использовании в расчетах коэффициента диффузии последних [6].

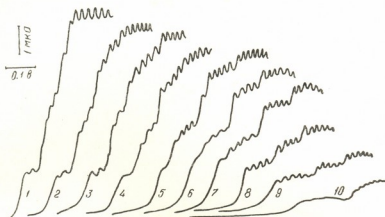


Рис. 2. Полярограммы катиона 1-метил-2,1,3-бензтиадиазоля в буферных средах. Концентрация деполаризатора — $6 \cdot 10^{-4}$ М. pH: 1—0,65, 2—1,24, 3—1,71, 4—2,32, 5—3,29, 6—3,79, 7—4,19, 8—4,76, 9—5,20, 10—5,86.

В буферных средах на полярограммах катиона (1) наблюдается разное число волн (рис. 2). В сильноокислой среде на полярограммах наблюдается адсорбционная предволна. При росте pH предволна исчезает, а основная волна раздваивается и уменьшается по высоте. В области $\text{pH} > 1$ на полярограммах при более отрицательных потенциалах появляется дополнительная волна, высота которой увеличивается с ростом pH. Все волны имеют разную природу. Предельный тон основной волны, уменьшаясь по высоте с ростом pH, приобретает кинетический характер.

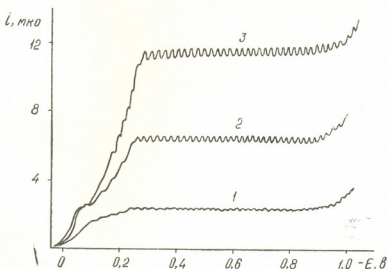


Рис. 3. Полярограммы катиона 1-метил-2,1,3-бензтиадиазоля в буферной среде с pH 0,65. Концентрация деполаризатора — М: 1— $1 \cdot 10^{-4}$, 2— $2,8 \cdot 10^{-4}$, 3— $6 \cdot 10^{-4}$



ეტა და პრე ვიდერჰივანი რაშვორე პრე დანიმ ზნიჩენი pH, მოჰ-
 ნო პრედპოლჰიტი, ჭო ნოვაი ვოლნი ჯავლეთა ვოლნი ვოსტანოვნიჲ
 პროდუქტი ჰიდროლიზი კატიონე (I) დი (II).

В кислых растворах катионов (I) и (II) с $0,65 < pH < 3,29$ при концентрации деполаризатора 10^{-4} М на полярограммах наблюдается только одна диффузионная волна. При более высоких концентрациях деполаризатора появляется новая волна (рис. 3). Высота первой волны при концентрации деполаризатора порядка $2,8 \cdot 10^{-4}$ М достигает предельного значения. Адсорбционная природа первой волны следует и из данных по изучению зависимости мгновенного тока от времени. Как было показано ранее [6], при полярографическом восстановлении незаряженных 2,1,3-бензтиа- и селенодиазолов предволна наблюдается только в подкисленных небуферных растворах 2,1,3-бензселенодиазола. В области потенциалов восстановления 2,1,3-бензтиадиазола адсорбируется сульфид ртути [10]. Катионы (I) и (II) восстанавливаются при гораздо более положительных потенциалах, чем соответствующие 2,1,3-бензтиа- и селенодиазолы и адсорбционную предволну следует приписать адсорбционному ингибированию продуктом реакции.

ინსტიტუტი იეორგანიჩესკიი ხიმიი Поступило 1.III.1978
 დი ელექტროხიმიი ანი ГССР

3. წაძინაშვილი, ა. მალაშვილი, ბ. სტრელიცი, ბ. ერაშვილი, ვ. გაფრინაშვილი

1-მეტილ-2,1,3-ბენზთია- და სელენდიაზოლუბის მარილუბის კოლაროგრაფიული გამოკვლევა

რეზიუმე

გამოკვლეულია 1-მეტილ-2,1,3-ბენზთია- და სელენდიაზოლური კატიონების პოლაროგრაფიული აღდგენა ნეიტრალურ არაბუფერულ და ბუფერულ წყალხსნარებში.

დადგენილია, რომ აღნიშნულ არეებში აღდგენის პროცესში ხდება დეპოლარიზატორთა მოლეკულების ჰეტეროგოლუბის გახლეჩა შესაბამისი პროდუქტების წარმოქმნით. რეაქციის ერთ-ერთ პროდუქტს წარმოადგენს სულფიდ- ან სელენიდ-იონი, რომელნიც აღდგენის პოტენციალთა ინტერვალში შესაბამისად ვერცხლისწყლის სულფიდს ან სელენიდს წარმოქმნის. აღდგენის რეაქციაზე ამ რეაქციის თანდამთხვევის შედეგად ხდება დეპოლარიზატორთა პოლაროგრამების გაორება ბუფერულ არეებში. აღდგენის პროცესი მიმდინარეობს დეპოლარიზატორთა მოლეკულების წინასწარი პროტონიზაციის გარეშე, რაც გამოწვეულია იმით, რომ მოლეკულაში დადებითი მუხტის არსებობა ხელს უშლის პროტონიზაციას აზოტის ატომის თავისუფალი ელექტრონული წყვილის ხარჯზე.

ბუფერულ არეების მეავა უბანში პოლაროგრამებზე შეინიშნება აღსორბციული წინტალეები, რომელნიც გაპირობებული არიან ვერცხლისწყლის სულფიდის ან სელენიდის პოლიმოლეკულური აღსორბციით ვერცხლისწყლის მწვეთავ ელექტროდზე.

დადგენილია ელექტროდული პროცესის მექანიზმი. რეაქციაში მონაწილე ელექტრონების რიცხვი განსაზღვრულია გათვლის მეთოდით ილკოვიჩის განტოლების საფუძველზე და აგრეთვე აღდგენის პროდუქტების იდენტიფიკა-

ციით ჯამური ტალღების კონტროლირებულ პოტენციალზე პრეპარატულ ელექტროლიზის დროს. განსაზღვრულია აღდგენის პოლაროგრაფიული მეთოდები ბუფერული ხსნარების მთელ ინტერვალში.

V. SH. TSVENIASHVILI, M. V. MAIASHKHIYA, B. KH. STRELETS,
G. I. EREMEEVA, V. N. GAPRINDASHVILI

POLAROGRAPHIC STUDIES OF SALTS 1-METHYL-2,1,3-BENZTHIA- AND SELENODIAZOLS IN AQUEOUS MEDIUM

Summary

Polarographic reduction of cations of 1-methyl-2,1,3-benzthia- and selenodiazols in aqueous neutral non buffer and buffer media has been studied.

It was found that in the reduction process in these media splitting of heterorings of the depolarizer occurred with the formation of corresponding products. One of the products of the reaction is sulphide-/selenide/ ion, which in the range of reduction potentials forms mercury sulphide (selenide). Simultaneous reaction of the original compound reduction and reaction of oxidation of the reaction products causes bifurcation of the wave of depolarizer reduction in buffer media. The process of reduction proceeds without previous protonation. It is caused by the fact that the presence of a positive charge in the molecule prevents protonation due to a free electron pair of a nitrogen atom.

In the acid region of buffer solutions adsorption prewaves are observed in polarograms, they are caused by polymolecular adsorption of mercury sulphide or selenide on mercury dropping electrode. The mechanism of the electrode process is established. The number of electrons participating in electrode reaction is determined by means of calculations using Il'kovich equation and also by identification of the products of preparative electrolysis at the controlled potential of the limiting current of summary waves. Polarographic parameters of reduction over the whole range of buffer solutions are determined.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Песин В. Г. Успехи химии, 39, 1950 (1970).
2. Marquardt F. Diss. Abstr., 21, 3272 (1961).
3. Nunn A., Ralph J., J. Chem. Soc., 6769, (1965).
4. Nunn A., Ralph J. J. Chem. Soc., 1568, (1966).
5. Battergay M., Vechot J. Bull. Soc. Chim., 37, 1271 (1923).
6. Цвениაშვილი В. Ш., Жданов С. И., Тодрес З. В. ХГС, 712, (1968).
7. Цвениაშვილი В. Ш., Гаприндашвили В. Н., Цкалобадзе Л. А., Сергеев В. А., ЖОХ, 38, 1888 (1974).
8. Vlcek A. A., Chem. listy, 50, 400 (1956).
9. Гейровский Я., Кута Я. Основы полярографии. М., «Мир», 151, 1965.
10. Киселев Б. А., Жданов С. И. Электрохимия, 1, 159 (1965).
11. Жданов С. И., Киселев Б. А. ДАН СССР, 155, 651 (1964).
12. Трифонов А. Изв. хим. инст. Болг. АН, 4, 21 (1956).



УДК 551.574.1:551.509.6

Т. Г. ГЗИРИШВИЛИ, К. М. ЧОЧИШВИЛИ, Л. Ш. БИБИЛУРИ,
Т. Н. БАЛАХВАНЦЕВА

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЬДООБРАЗУЮЩЕЙ АКТИВНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННОЙ САЖИ

Результаты исследования, проводившегося в течение последнего десятилетия, показали, что гетерогенное льдообразование определяется не только характеристиками кристаллической структуры ядра, но и целым рядом других факторов. В работах [1—4] на первое место выдвигается механизм молекулярного взаимодействия подложки и льда. Попытки проникнуть в механизм гетерогенной нуклеации делаются на основании исследования структуры, энергетики поверхности раздела и адсорбции. Явление гетерогенной нуклеации рассматривается с точки зрения структурного состояния и фазового перехода воды, адсорбированной на поверхности подложки.

В работе [5], авторы приходят к выводу, что центрами адсорбции на поверхности кристалла иодистого серебра служат химические неоднородности типа окислов и что концентрацию кислорода на поверхности следует связать с льдообразующей активностью. (Причем оптимальной для льдообразования будет гидрофобная поверхность с центрами адсорбции, расположенными так, чтобы отсутствовало латеральное взаимодействие между адсорбированными молекулами в первом монослое. По мнению авторов, возникновение и рост ледяных кластеров на поверхности подложки в таких условиях будет энергетически облегчено. В ряде работ было показано, что вещество, модифицированное путем искусственного регулирования концентрации гидрофильных центров на гидрофобной матрице, приобретало свойство высокой льдообразующей активности. Так, например, чтобы повысить льдообразующую активность кремнезема, на поверхности которого при обычных температурах имеется большое количество гидроксильных групп, данное вещество подвергали нагреванию в условиях вакуума [5]. В результате этого с поверхности кремнезема удалялась часть гидроксильных групп, кремнезем становился частично гидрофобным и приобретал льдообразующую активность, близкую к активности AgI . Авторы работы [6] добивались того же, только действуя в обратном направлении. А именно, на идеальной гидрофобной поверхности угля создавали центры адсорбции путем воздействия на нее неорганическими окислителями, частицы угля становились более гидрофильными и резко повышали свою льдообразующую активность.

В данной работе изложены некоторые результаты исследования льдообразующей активности модифицированного ядра сажи. В экспериментах были использованы два способа инициирования образования ледяной фазы.

Первый способ осуществляется при реализации контактного механизма нуклеации — когда частица сажи находится на поверхности капли в результате ее захвата каплей. Методика эксперимента в основном описана в литературе [7]. Величина влажности той среды, в которой



выдерживали ядра диаметром 0,1—5 мк до приведения их в контакт с переохлажденной каплей диаметром ≈ 200 мк, регулировалась тодице, описанной в [8]. Окисление ядер производилось путем воздействия озоном [9]. Результаты экспериментов представлены в таблице 1.

Таблица 1

Влияние относительной влажности среды на льдообразующую активность модифицированного и не модифицированного ядер сажи

Состояние ядра	Относит. влажность ко льду, %	Температура заморзания, °С
не модифицированное ядро	70, 110	$-23,0 \pm 0,4$
модифицированное ядро	70	$-13,0 \pm 0,3$
" — "	110	$-8,0 \pm 0,4$

Как видно из таблицы, инактивность не модифицированной частицы сажи неизменна при увеличении влажности среды, тогда как в результате увлажнения модифицированного ядра существенно повышается его льдообразующая активность.

Второй способ инициирования образования ледяных кристаллов аэрозольными частицами осуществляется, когда частицы окружены влажным воздухом.

С целью исследования зависимости от температуры количества ядер кристаллизации, образовавшихся с 1 г порошка сажи, были проведены эксперименты в холодильной камере с использованием методики [8].

Для всех серий опытов выдерживался такой режим, чтобы среда оказывалась насыщенной относительно воды во всем интервале варьируемой температуры тумана. Воздействие не модифицированным реагентом сажи на переохлажденный туман не вызвало образования кристаллов льда в исследуемом диапазоне минусовых температур среды (самая низкая температура среды составляла -20°C). В то же время окисленные частицы сажи инициировали появление ледяных кристаллов в переохлажденном тумане уже при -6°C с величиной выхода кристаллов, равной около 10^{11} . При понижении температуры до -13°C величина выхода увеличивалась до 10^{12} (см. рис. 1).

Модифицированная частица сажи адсорбирует молекулы воды непосредственно из окружающей газовой среды. Адсорбция происходит на «центрах» поверхности сажи в виде двумерных островков воды, даже если давление пара в окружающей среде еще не велико. С увеличением давления эти участки разрастаются в многослойные трехмерные скопления. В случае недонасыщения относительно льда отсутствует условие разрастания скоплений молекул воды до размеров, на которых могут образоваться критические ледяные зародыши или, по крайней мере, упорядоченные льдоподобные участки, необходимые для проявления ядром льдообразующей активности [10, 11].

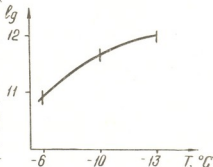


Рис. 1. Зависимость выхода ледяных кристаллов от температуры



Действительно, из результатов эксперимента видно (табл. 14), что когда модифицированное ядро сажи выдерживалось в среде с влажностью, перенасыщенной ко льду, то нуклеация протекала при более высокой температуре (-8°C), чем когда среда была насыщена относительно льда. Если известна величина энергетической характеристики поверхности модифицированной частицы сажи, можно рассчитать критическое значение влажности среды, когда ядро может проявить льдообразующую активность при наиболее высоком значении пороговой температуры кристаллизации [12].

С помощью микрокалориметрических измерений удалось обнаружить, что температура плавления адсорбированной воды на поверхности модифицированного ядра сажи составляет около $-17,0^{\circ}\text{C}$ [13].

Эти результаты подтверждают вывод, что вода в адсорбированном состоянии принимает упорядоченную твердopodobную структуру и является наилучшей подложкой для льдообразования в объеме переохлажденной жидкости [14, 15].

Согласно существующей теории [16], нуклеацию льда можно рассматривать как функцию размера и формы аэрозольной частицы, а также как функцию характеристик межфазной границы раздела, совместно учтенных параметром m . Частицы сажи, используемые в нашем эксперименте, по всей вероятности, характеризуются полидисперсностью и неодинаковой степенью окисления, то есть различным значением параметра m .

Наблюдаемое в эксперименте явление увеличения выхода ледяных кристаллов с понижением температуры следует объяснить с точки зрения приведенной выше теории: чем меньше значения радиуса ядра и параметра m , тем более низкая температура необходима для проявления льдообразующего свойства частицы сажи.

Институт геофизики АН ГССР

Поступило 20.III.1978

თ. ზირიძევილი, კ. ჩოჩიძევილი, ლ. გივილიძე, თ. ბალახანაძე

მოდულიციკაჲული მურის უინულწარმომჲნელი აჲტივობის გამოკვლევჲ

რეზიუმე

განზოგადოებულია მოდიფიცირებული მურის კონტაქტური ნუკლეაციის მექანიზმის გამოკვლევისა და აგრეთვე დაეანგული მურის გადამეტცივებულ ნისლზე ზემოქმედებისას კრისტალიზაციის მოვლენის შედეგები. პირველი მეთოდი ხორციელდება ნუკლეაციის კონტაქტური მექანიზმით, მურის ნაწილაკის მიერ ($d \approx 5\mu$) გადამეტცივებული წვეთის ($d \approx 200\mu$) წატაცებით. ბირთვების დაეანგვა მიმდინარეობს ოზონის საშუალებით.

როგორც ცდებმა აჩვენა, არამოდიფიცირებული ნაწილაკის აქტივობაზე გავლენას არ ახდენს გარემოს სინესტე, მაგრამ მოდიფიცირებული ბირთვის ტენიან გარემოში მოთავსებისას მისი უინულწარმოქმნის აქტივობა სწრაფად იზრდება.

გაქტივების მეორე მეთოდი ხორციელდება ნაწილაკების ტენიან გარემოში მოთავსებით.

კრისტალიზაციის ბირთვების რაოდენობის ტემპერატურაზე დამოკიდებულების შესწავლის მიზნით ჩატარებულია ცდები სამაცივრო კამერაში კატცის მეთოდის გამოყენებით. გარემო გაჭერებული იყო წყლის მიმართ. ამ პი-

რობებში გამოკვლეული არამოდულიცირებული მური არ აჩვენებდა აქტივობას ყველაზე დაბალ ტემპერატურაზეც კი (-20°C), მაშინ, როდესაც დასატესტებული ნაწილაკები გადამეტცივებულ ნისლში იძლეოდა კრისტალებს და გამოსავალი -6°C -ზე შეადგენდა 10^{11} , ხოლო -13°C -ის დროს კი გამოსავალი იზრდებოდა 10^{12} -მდე.

ამ მოვლენის ახსნა შეიძლება შემდეგნაირად: მოდიფიცირებული ნაწილაკი შთანთქმავს წყლის მოლეკულებს უშუალოდ გარემომცველი გარემოდან. აღსორბცია მიმდინარეობს მურის ზედაპირზე იმ დროსაც კი, როცა ორთქლის წნევა გარემომცველ გარემოში ჯერ კიდევ მცირეა. წნევის გადიდებისას პროცესი ინტენსიური ხდება, მაგრამ ვიდრე გარემო გაუჯერებელია ყინულის მიმართ, ყინულწარმოქმნის აქტივობის გამოვლენა არ ხდება.

გამოსავალსა და ტემპერატურას შორის ჩვენს მიერ გამოვლენილი დამოკიდებულება შეიძლება აიხსნას ფლექჩერის თეორიით. რაც უფრო ნაკლებია ბირთვის რადიუსი და m პარამეტრის სიდიდე, მით უფრო დაბალი ტემპერატურაა საჭირო მურის ნაწილაკის ყინულწარმოქმნელი უნარის გამოვლენისათვის.

T. G. GZIRISHVILI, K. M. CHOCHISHVILI, L. SH. BIBILURI,
T. N. BALAKHVANTSEVA

STUDIES OF ICE FORMING ACTIVITY OF MODIFIED SOOT

Summary

Studies of the contact mechanism of nucleation of the modified nucleus of soot show that ice forming activity considerably depends on the value of the humidity of the medium where the nucleus is before it contacts with the supercooled drop. Thus, for instance, when the medium is unsaturated with respect to ice and the relative humidity $E=70\%$, then the threshold temperature of crystallization (T) equals approximately -13°C ; at oversaturation above ice equal to 110% , $T = 8.0^{\circ}\text{C}$.

At the same time oxidized particles of soot initiated the appearance of ice crystals in supercooled fog already at -6°C with the crystal yield equal to approximately 10^{11} . When temperature was lowered down to -13°C the yield was increased to 10^{12} .

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Fucuta N. Proc. of the 8-th conference on nucleation, Gidromet, Moscow (1975).
2. Plummer P. L. M., Hall B. N. Proc. of the 8-th conference on nucleation, Gidromet, Moscow (1975).
3. Bachanova R. A., Kiselev V. I. Proc. of the 8-th conference on nucleation, Gidromet, Moscow (1975).
4. Morachevski V. G., Dubrovin N. A., Popov A. G., Potanin A. N. Proc. of the 8-th conference on nucleation, Gidromet, Moscow (1975).
5. Zettelmoyer G., Tcheurekdian N., Hosler C. ZAMP, 14 (1969).
6. Garten G. A., Head R. B. Nature, 205, n. 4967 (1965).



7. Гзиршвили Т. Г., Рижмадзе М. В., Харчилава Д. Ф., Ба-
лахванцева Т. Н. Сообщения АН СССР, 77, 1 (1975).
 8. Isaka H. Determination theorique et verification experimentale des conditions de formation de la glase dans l'atmosphere, Clermont, L'Universite de Clermont (1969)
 9. Кобозев Н. И. Журнал физической химии, 49, 12 (1975).
 10. Federer В. ZAMP, 19, 637 (1968).
 11. Evans L. F. Nature, 213, 384 (1967).
 12. Gzirishvili T. G., Kartsvadze A. I., Balakhvantseva T. N. 9th International conference on atmospheric aerosols, condensation and ice nuclei, Galway, University College (1977).
 13. Гзиршвили Т. Г., Харчилава Д. Ф. Известия АН СССР, Физика атмосферы и океана, 13, 1 (1977).
 14. Габарашвили Т. Г., Глики Н. В. Известия АН СССР, Физика атмосферы и океана, 3, 5 (1967)
 15. Edwards G. R., Evans L. F. J. Atm. Sci., 28, N 8, 1971.
 16. Fletcher N. H. The physics of rain clouds, Cambridge Univ. Press (1962).
-



УДК 669.26

О. И. МИКАДЗЕ, Н. П. КЕШЕЛАВА

ВЛИЯНИЕ ГАФНИЯ НА ЖАРСТОЙКОСТЬ ХРОМА

Металлы группы IV A, как известно, повышают высокотемпературную прочность хрома, если в последнем содержатся небольшие количества примесей внедрения [1, 2].

В этой связи в данной работе исследовано влияние небольших добавок гафния на кинетику и механизм окисления электролитического хрома марки ЭРХ (суммарное содержание примесей внедрения $\approx 0,02$ вес. %), в интервале температур 1100°C — 1400°C . Испытанию подвергались также сплавы хрома с редкоземельными металлами, полученные методом дуговой плавки с нерасходуемым электродом в атмосфере очищенного аргона. Кинетику изотермического окисления на воздухе изучали путем непрерывного взвешивания на термовесах фирмы «Сетарам». Структура и фазовый состав сплавов, окалины и прилегающих к ней слоев исследовали с помощью металлографического и микрорентгеноспектрального анализов.

Растворимость гафния в твердом хrome составляет менее 0,03 вес. %. Следовательно, из рассмотренных сплавов однофазным остается лишь один, в котором содержание гафния находится на уровне 0,01 вес. %. Структура остальных сплавов двухфазная. Причем избыточные фазы, представляющие собой нитриды и окислы гафния, располагаются в виде прослоек по границам зерен и обуславливают высокую хрупкость сплавов [3, 4]. Карбиды же гафния встречаются в основном в теле зерна в виде мелкодисперсных частиц [4]. Влияние добавок гафния на начальной стадии окисления хрома в интервале температур 1100°C — 1200°C незначительно (см. таблицу). Нейтрализация вредного влияния углерода, которая отмечалась в работе [4], по-видимому, компенсируется усилением азотирования. В структуре окисленных сплавов появляется чрезмерно хрупкий подокисленный слой (рис. 1), состоящий в основном из азотированного хрома, в который внедрены отдельные участки нитридов и окислов гафния.



Рис. 1. Микроструктура сплава $\text{Cr}+0,5\% \text{Hf}$, окисленного при 1200°C ($\times 100$)

В области таких высоких температур как 1300°C — 1400°C жаростойкость хрома, легированного гафнием, существенно ухудшается, при-

чем выше предела растворимости в исследуемом концентрационном интервале она уже практически не зависит от содержания гафния, поступающая на поверхности сплавов окисная пленка остается более или менее защитной в течение одного часа, а после ее истощения формируется новая пленка, поэтому для сплавов системы Cr—Hf выше 1200°C характерны двухступенчатые кинетические кривые (рис. 2).

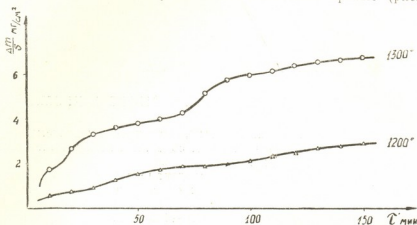


Рис. 2. Кинетика окисления сплава Са+0,5%Нf.

При периодическом окислении сплавов хрома с гафнием было обнаружено уменьшение параметров окисления пропорционально содержанию гафния [4]. По-видимому, присутствие окислов гафния в подокалинной прослойке ослабляет последствия скальвающих термических напряжений, возникающих в процессе охлаждения, поэтому уменьшается количество осыпающейся окалины. Оптические исследования показали, что сформированная при окислении сплавов системы Cr—Hf окалина во время охлаждения растрескивается по ребрам образца, а по граням наблюдаются лишь незначительные локальные отслоения, в то время как окалина с поверхности нелегированного хрома почти целиком отслаивается.

Таблица 1
Увеличение массы образцов за 150 мин испытаний

С п л а в	мг/см ²			
	1100°C	1200°C	1300°C	1400°C
Cr	1,20	2,43	3,44	5,44
Cr+0,01% Hf	1,34	2,75	4,57	6,57
Cr+0,05% Hf	1,43	2,85	6,74	10,80
Cr+0,1% Hf	1,41	2,90	6,86	10,40
Cr+1,0% La	0,41	0,76	1,78	2,66
Cr+0,01% Hf+1,0% La	0,42	0,86	1,85	—
Cr+0,05% Hf+1,0% La	0,32	1,01	2,35	—
Cr+0,1% Hf+1,0% La	0,45	1,18	2,42	—
Cr+0,5% Hf+1,0% La	0,49	1,09	2,19	—

Некоторое повышение скорости окисления хрома при совместном легировании гафнием и РЗМ (см. таблицу и [4]) по сравнению с бинарными сплавами хрома с РЗМ объясняется изменением состава и свойств поверхностной окисной пленки, образующейся в процессе окисления этих сплавов.

Как известно, при высокотемпературном окислении двойных сплавов Cr—La и Cr—Y на поверхности образцов формируется тонкая редкоземельными металлами пленка окиси хрома [5], обладающая высокими защитными свойствами. В окалине же тройных сплавов Cr—Ni—Y присутствие легирующих элементов не обнаруживается. Ускорение диффузионных процессов сквозь окисную пленку, а также ухудшение ее адгезионных свойств, по всей вероятности связано с отсутствием иттрия в окалине.

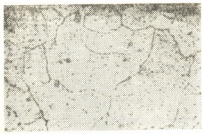


Рис. 3. Микроструктура сплава Cr+0,5% Ni+1,0% La, окисленного при 1200°C (x100).

При совместном легировании хрома гафнием и иттрием, так же как и в структуре двойного сплава хрома с иттрием, подокалинная прослойка не обнаруживается (рис. 3). Взамен нее образуются пограничные выделения гафния и иттрия, которые идентифицируются как самостоятельные окислы и нитриды этих элементов.

Таким образом, использование гафния в качестве легирующего элемента, с позиций жаростойкости хрома и его сплавов с редкоземельными металлами, нецелесообразно, а если такое введение необходимо по другим соображениям, следует ограничиться минимально возможным количеством гафния.

Институт металлургии АН ГССР
им. 50-летия СССР

Поступило 18.V.1978

მ. შიპაძე, ნ. კეზელაშვილი

ჰაფნიუმის გაფლანა ქრომის მხურვალმდებლობაზე

რეზიუმე

შესწავლილია ჰაფნიუმით ლეგირების გავლენა ქრომისა და ქრომ-ლანთანის შენადნობების ჟანგვის საწყისი საფეხურის მიმდინარეობაზე 1100—1400° ტემპერატურულ ინტერვალში.

დადგენილია, რომ 0,1%-მდე ჰაფნიუმის შეყვანა ქრომში პრაქტიკულად არ მოქმედებს მისი ჟანგვის კინეტიკაზე 1100—1200°-ის ფარგლებში, მაშინ, როდესაც უფრო მაღალი ტემპერატურების პირობებში ქრომის მხურვალმდებლობა არსებითად უარესდება.

ქრომ-ლანთან-ჰაფნიუმის სისტემის შენადნობები მხურვალმდებლობით რამდენადმე ჩამორჩებიან ქრომ-ლანთანის სისტემის შესაბამის შენადნობებს, რაც დაკავშირებულია ამ შენადნობების ჟანგვის პროცესში წარმოქმნილი ზედაპირული ფურჩის შედგენილობისა და თვისებების შეცვლასთან.

ამგვარად, ქრომისა და ქრომის ფუძის შენადნობების ჰაფნიუმით ლეგირება მხურვალმდებლობის თვალსაზრისით არ არის მიზანშეწონილი; თუ კი ასეთი ლეგირება აუცილებელია სხვა მოსაზრებით, სასურველია ჰაფნიუმის, როგორც მალეგირებელი ელემენტის, რაოდენობის შეზღუდვა შესაძლო მინიმუმამდე.

EFFECT OF HAFNIUM ON CHROMIUM HEAT RESISTANCE

Summary

The effect of addition of small amounts (0.03—0.5%) of hafnium on kinetics and the mechanism of undoped and doped RSE of chromium has been studied in this work in the temperature range from 1100 to 1400°C.

In the temperature range from 1100 to 1200°C hafnium slightly influences chromium oxidation. Some neutralization of harmful influence of admixed carbon is compensated by nitriding and a fragile subscale layer appears in the structure of oxidized alloys, consisting of nitrated Cr and nitrides. At a higher temperature (1300—1400°C) the heat resistance of Cr-Hf alloys considerably decreases and higher than the solubility limit it practically does not depend on hafnium content. Two step kinetic curves are characteristic of these conditions of oxidation.

When alloys Cr-Hf-La are oxidized an increase of the oxidation rate is observed in comparison with Cr-La binary alloys. It is related to a change of the composition and properties of the surface oxide film. The absence of doping elements in it causes an increase of diffusion processes and deterioration of scale adhesive properties and that strongly affects its protective properties.

It should be considered that from the point of view of heat resistance it is not expedient to use hafnium as a doping element and if its introduction is required due to some other reasons, it is necessary to use it in minimum amounts.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Симс Ч., Хагел В. Жаропрочные сплавы, М., «Металлургия», 1976.
2. Захаров М. В., Захаров А. М. Жаропрочные сплавы, М., «Металлургия», 1972.
3. Ракицкий А. Н., Трефилов В. И. Сб. Металлофизика, вып. 50, «Наукова думка», Киев, 1974.
4. Тавадзе Ф. Н., Микадзе О. И., Ракицкий А. Н., Домуховский В. П., Кешелавა Н. П. Сообщения АН ГССР, т. 83, 2 (1976).
5. Тавадзе Ф. Н., Микадзе О. И. Изв. АН ГССР, сер. химическая, т. 1, 1 (1975).



ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 66.074.395.66.0973

В. Ш. БАХТАДЗЕ, Ц. З. ГИГИЛАШВИЛИ, Ц. Ш. САГАРЕИШВИЛИ,
 Л. П. ГУЛУА

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ГАЗОВ ОТ ЦИАНИСТОГО ВОДОРОДА

Среди вредных выбросов химических предприятий особо токсичным является цианистый водород, содержащийся в выхлопных газах цеха цианоселей в количестве от 0,6 до 30 мг/л. Отходящие газы в объеме 12—18 тысяч $\text{м}^3/\text{ч}$ поступают в атмосферу без предварительной очистки от цианистого водорода.

Одним из методов очистки абсорбционного газа цеха цианоселей от цианистого водорода является поглощение его щелочью, но на практике осуществление такого процесса связано с трудностями.

Известен ряд способов каталитической очистки газовых смесей от цианистого водорода. Используемая в качестве катализатора окись железа на керамическом носителе [1] обеспечивает полную очистку газа от HCN при применении высококалорийного топлива для устойчивого горения смеси. Удаление цианистого водорода из смеси водорода и сероводорода осуществляется катализатором, содержащим окиси никеля, урана и тория, осажденные на γ -окиси алюминия [2]. Данный катализатор отличается дороговизной.

Таблица 1

Результаты опытов очистки абсорбционных газов от цианистого водорода на разных катализаторах

Наименование катализатора	Температура, $^{\circ}\text{C}$	Объемная скорость, ч^{-1}	Время восстановления, час	Средняя концентрация HCN на входе, $\text{мг}/\text{л}$	Срок работы катализатора до проскака цианистого водорода (часы)
Никельхромовый	200	1600	6	2,8	1200
Никельхромалюминиевый (ГО)	200	1600	10	4,2	520

*) Проскоком считается показание индикатора с точностью 0,005 мг/л

Известен также метод разрушения HCN каталитическим горением [3], по которому происходит сжигание цианистого водорода до двуокиси углерода, азота и воды. Способ каталитической очистки газов от цианистого водорода основан на применении хромникелевого катализатора, отработанного в процессе деструктивного гидрирования гомологов метана [4]. Процесс ведется при температуре 250—450 $^{\circ}\text{C}$ и объемной скорости 1200—1400 ч^{-1} . При этом достигается полное уда-

ление цианистого водорода из выбросных газов, но продолжительность работы катализатора невелика (20 часов).

С целью подбора более активного и долгодействующего катализатора для очистки отходящих газов от цианистого водорода нами проводились лабораторные исследования, результаты которых приведены ниже. Опыты по испытанию катализаторов проводились на лабораторной проточной установке (рис. 1).

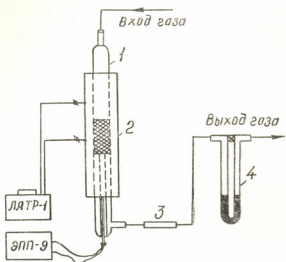


Рис. 1. Схема лабораторной проточной установки: 1 — реактор; 2 — электропечь; 3—индикаторная трубка; 4 — реометр

Катализатор в количестве 20 мл помещался в реактор (1) из кварцевого стекла с диаметром 25 мм. Снаружи реактор обогревался электропечью (2), регулируемой лабораторным автотрансформатором ЛАТР-1. Температура в реакторе контролировалась хромель-алюмелевой термпарой и фиксировалась потенциометром ЭПП-9. Расход газа после реактора измерялся реометром (4).

Содержание HCN в газе до реактора определялось титриметрическим методом [5], а после реактора — индикаторной трубкой (3) до проскока с точностью 0,005 мг/л. Анализы на содержание в газе двуокиси углерода, кислорода, окиси углерода, водорода, метана и азота до и после реактора проводились на аппарате ВТИ-2 и на хроматографе ЛХМ-8МД.

Катализатор предварительно восстанавливали в токе водорода при температуре 250°C в течение 6 часов. На лабораторной установке были испытаны промышленный никельхромовый катализатор, марганцевый шлам из цеха перманганата калия Pd/Al₂O₃ с содержанием Pd — 0,2%, природные цеолиты Чинатурского месторождения, никельхромалюминиевый катализатор (ТО) [6] с содержанием никеля до 28 вес. %.

Наиболее активными из испытанных катализаторов оказались промышленный никельхромовый и никельхромалюминиевый катализаторы, на которых полная очистка абсорбционных газов от цианистого водорода достигается в широком интервале температур от 50 до 450°C. Максимальная продолжительность работы этих катализаторов при разных объемных скоростях газа достигается в интервале температур 190—210°C (рис. 2). Изменение объемной скорости от 1400 до 2000 ч⁻¹ (кривые А, В, С, и а, в, с) незначительно влияет на продолжительность



эффективной работы катализаторов, а увеличение объемной скорости до 3000 ч^{-1} (кривые D и d) приводит к резкому ее сокращению.

По данным таблицы 1 продолжительность работы никельхромового и никельхромалюминиевого катализаторов в оптимальных условиях $t=200^\circ$ и $w=1400-1600 \text{ ч}^{-1}$ составляет 1200 и 500 часов соответственно.

Регенерация отработанных катализаторов проводится в токе водорода при температуре 250°C .

Продолжительность работы остальных катализаторов, образцы которых изучались в лабораторных условиях, не превышает 5 часов. Поэтому их дальнейшее исследование не представляет практического интереса.

В таблице 2 приведены результаты испытания катализатора ТО в процессе очистки абсорбционных газов при температуре 200°C и объемной скорости 1600 ч^{-1} . В очищенном газе отсутствуют цианистый водород, кислород и окись углерода. Содержание водорода уменьшается от 10,5—16 до 1,5—2,7% (объемных). Одновременно наблюдается значительное увеличение содержания двуокиси углерода, метана и аммиака.

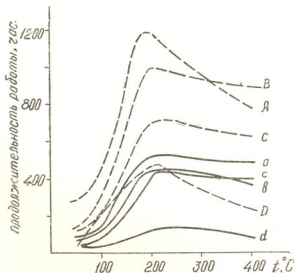


Рис. 2. Зависимость продолжительности работы никель-хромового (А, В, С, D) и никельхромалюминиевого (а, в, с, d) катализаторов от температуры при разных объемных скоростях газа: А, а — 1400 ч^{-1} , В, в — 1600 ч^{-1} , С, с — 2000 ч^{-1} , D, d — 3000 ч^{-1} .

Таблица 2

Испытание никельхромалюминиевого катализатора (ТО) на лабораторной установке в процессе очистки абсорбционного газа от цианистого водорода ($w=1600 \text{ ч}^{-1}$, $T=200^\circ\text{C}$)

Состав газа, об.-%															
На входе в реактор								На выходе из реактора							
HCN мг/л	NH ₃	CO ₂	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	HCN мг/л	NH ₃	CO ₂	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂
0,708	0,118	0,3	0,3	4,2	16	1,2	78	0	0,11	2,7	0	0	1,5	4,7	91,0
3,51	0,118	0,5	1,0	6,0	19,0	1,5	72	0,027	0,033	2,0	0	0	2,7	3,5	91,7
121,4	0,118	0,7	0,7	6,4	14,9	0,35	76,95	0	0,452	9,2	0	0	2,6	4,7	90,0
2,97	0,071	0,5	0,8	5,7	12,5	1,1	75,1	0	0,09	1,7	0	0	2,2	3,8	92,2
1,04	0,097	0,8	0,8	6,1	10,5	0,9	86,0	0	0,11	2,0	0	0	1,6	3,0	92,3

Наиболее вероятным механизмом процесса должно быть гидрирование окиси углерода до метана и частичное окисление до двуокиси углерода. Кроме того, происходит восстановление цианистого водорода до аммиака и метана.

С целью более точного выяснения химизма процесса, протекающего при каталитической очистке многокомпонентной газовой смеси от



ციანიстого водорода, проводились дополнительные опыты на чистых газовых смесях: $Ag + HCN$ и $N_2 + H_2 + HCN$.

Для получения смеси газов с цианистым водородом аргон или азотоводородная смесь пропусклась через дрексель с цианистым водородом, погруженным в кристаллизатор со льдом. Как показали опыты, в инертном газе не происходит сколько-нибудь заметного превращения цианистого водорода, а в смеси с водородом он полностью превращается в аммиак и метан.

Известно [6], что при низких температурах (40—80°C) легко идет реакция образования карбонила никеля — $Ni(CO)_4$. Способность никелевых катализаторов образовывать с CO летучие карбонильные соединения может привести к потере активного компонента. Химические анализы отработанного катализатора показали уменьшение содержания никеля от 20 до 50%.

Согласно результатам проведенных опытов, полная очистка абсорбционных газов от цианистого водорода с образованием метана, аммиака и двуокси углерода достигается при температуре 200°C.

Центральная заводская лаборатория
Руставского химического завода

Поступило 9.4.1979

ბ. ხახბაძე, ც. გიგლაშვილი, ც. საგარეიშვილი, ლ. გულუა

აირთა კატალიზური გაწმენდა ციანწყალბადისაგან

რეზიუმე

ჩატარებულია აირთა ნარევის გაწმენდა ლაბორატორიულ დანადგარზე სამრეწველო ნიკელქრომისა და ნიკელქრომალუმინის კატალიზატორებზე. დადგენილია, რომ ციანწყალბადის სრული გარდაქმნა მიიღწევა ტემპერატურის ფართო ინტერვალში 50°C-დან 450°C-მდე სხვადასხვა მოცულობითი სიჩქარეების 1200—3000 სთ⁻¹ პირობებში. ნაჩვენებია, რომ ოპტიმალური რეჟიმის დროს 190—210°C-ზე და აირთა 1400—1600 სთ⁻¹ მოცულობით სიჩქარისას მუშაობის ხანგრძლივობანი არის ნიკელქრომის კატალიზატორისათვის 1200 სთ ხოლო ნიკელქრომალუმინის კატალიზატორისათვის 500 სთ. დადგენილია, რომ ციანწყალბადის გარდაქმნის პროდუქტებია მეთანი, ამონიაკი და ნახშირორჟანგი. ნაჩვენებია, რომ აღნიშნული კატალიზატორები ექვემდებარებიან რეგენერაციას წყალბადის ნაკადით 250°C ტემპერატურის პირობებში.

V. SH. BAKHTADZE, TS. Z. GIGILASHVILI, TS. SH. SAGAREISHVILI, L. P. GULUA

CATALYTIC PURIFICATION OF GASES FROM CYAN HYDROGEN

Summary

A laboratory flow through unit was used for experiments on purification of gas mixtures from cyan hydrogen with commercial and nickel+chromium+aluminium catalysts. It was found that a complete conversion of cyan hydrogen is reached over a wide range of temperatures from 50° to 450°C and at different gas bulk speed 1200—3000 hour⁻¹.



It was shown that in the optimum regime 190—210°C and the speed 1400—1600 h⁻¹ the duration of the operation for the studied catalysts was 1200 and 500 hours, respectively.

It was established that the products of cyan hydrogen conversion were methane, ammonia and carbon dioxide. It was shown that the above mentioned catalysts were regenerated in the hydrogen flow at temperature of 250°C.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Алексеев А. А., Степ Н. Я., Писаревский М. Х., Менкин Б. М., Алексеева Н. Г. Авт. свид. № 170476 «Бюлл. изобр. и тов. знаков», № 9, 1965.
 2. Патент Великобритании по М. кл ВОІ. № 1406802.
 3. Destruction de HCV par combustion catalytique „Informs chim“. № 125, 135 (Франция) 1973.
 4. Табагари Ц. Ш., Конощенко Г. Т., Ротенберг М. В. Авт. свид. № 439302 «Бюлл. изобр. и тов. знаков», № 30, 1974.
 5. Аналитический контроль производства в азотной промышленности, 13, М., Госхимиздат, 130, 1962.
 6. Обзорная информация. Серия: «Азотная промышленность. Катализаторы азотной промышленности», М., НИИТЭИ, 58, 61, 1974.
-

УДК 669.893

А. Ш. АВАЛИАНИ, Л. Н. ШУЛАЯ, В. Ю. МИНДИН

ПОЛУЧЕНИЕ БАРИЯ ДИСТИЛЛЯЦИЕЙ СПЛАВА Al—Cu—Ba

Практика электровакуумной техники показала перспективность использования бария в качестве геттерного материала [1—3]. Однако трудности получения чистого металлического бария ограничивают эти возможности.

В связи с этим определенный интерес представляет дистилляция бария из сплава Al—Cu—Ba, полученного электролизом расплавов на жидком медно-алюминиевом катоде [4]. Были изучены возможности и условия отгонки бария из сплава.

Схема дистилляционной установки показана на рис. 1. Аппарат представляет собой сосуд цилиндрической формы из нержавеющей стали марки 1 X 18H9T. Снаружи реторты в верхней ее части имеется охлаждаемая водой рубашка, внутри помещается холодильник, вокруг которого прокладывается медная фольга в зоне холодильника.

Было исследовано влияние на процесс дистилляции сплава Al—Cu—Ba основных факторов — продолжительности опыта, температуры процесса и толщины слоя сплава.

Влияние продолжительности дистилляции. Так как в процессе отгонки бария его содержание непрерывно уменьшается, то можно предположить пропорциональность скорости отгонки бария его содержанию в сплаве.

Рис. 1. Схема установки для получения металлического бария: 1 — корпус, 2 — сплав, 3 — терморпара, 4 — конденсатор

Это условие приводит к следующему уравнению:

$$C_{Ba} = C_{Ba}^0 \exp(-K\tau) \quad (1)$$

где C_{Ba} — текущая концентрация бария, C_{Ba}^0 — начальная концентрация бария, K — постоянная.

Если указанная закономерность соответствует действительности, то в координатах $\lg C_{Ba} - \tau$ экспериментальные точки табл. 1 должны удовлетворительно лечь на прямую линию, что и имеет место в действительности (рис. 2). Расчет константы скорости процесса при-



водит к величине $K=0,17 \text{ час}^{-1}$. Полученное значение является сравнительно низким, что обусловлено малой активностью бария в сплаве.

Таблица 1
Зависимость скорости испарения от продолжительности процесса.
Условия опыта: $t=1100^\circ\text{C}$. масса сплава—200 г

Длительность процесса, ч	Скорость испарения, г/см ² ·мин	Чистота бария, масс %	Примес. масс. %	
			Al	K
2	0,0064	98,6	0,26	—
4	0,004	98,06	0,53	0,015
5	0,0034	97,4	0,81	0,027
6	0,0031	97,0	0,91	0,003

Влияние температуры. Определение зависимости скорости отгонки бария из тройного сплава от температуры позволяет не только более четко судить о характере процессов, протекающих при отгонке бария, но имеет существенное значение для практических целей. Полученные результаты сведены в табл. 2.

Таблица 2
Зависимость выхода бария от температуры. Условия опыта: длительность опыта—4 ч, масса сплава—200 г

Температура дистилляции, $^\circ\text{C}$	Скорость испарения, г/см ² ·мин	Выход бария, %	Чистота получ. бария, %	Примеси, масс. %	
				Al	K
1000	0,00136	17,5	97,0	0,33	0,03
1050	0,0023	33,5	97,8	0,37	0,037
1100	0,0040	50,0	97,2	0,51	0,01
1150	0,0052	60,0	96,8	0,86	0,038

Принимая для всех температур закономерным использование уравнения (1) для описания процесса, рассчитываем соответствующие константы скорости процесса испарения (табл. 3).

Таблица 3
Зависимость константы скорости испарения бария от температуры

Температура, $^\circ\text{C}$	1000	1050	1100	1150
Константа скорости, час^{-1}	0,047	0,1	0,17	0,18

В координатах $\lg K-T$ полученные значения удовлетворительно ложатся на прямую линию (рис. 3). Вследствие этого можем рассчитать энергию активации процесса испарения бария из тройного сплава Al—Cu—Ba. Расчет дает следующее значение:

$$E=200 \text{ КДЖ/моль} \approx 48 \text{ ккал/моль.}$$

Влияние толщины слоя сплава. При промышленном осуществлении процесса отгонки бария из тройного сплава наиболее рационально проводить в аппаратах непрерывного действия. Как следует из экспериментальных результатов (табл. 4), скорость испарения бария для

исследованных пределов не зависит от толщины слоя сплава. Наиболее сильное влияние толщины сказывается на содержании алюминия в конденсате. Уменьшение толщины слоя сплава вызывает увеличение концентрации алюминия в конденсате при прочих равных условиях.

Следует отметить, что присутствие алюминия в сплаве не является

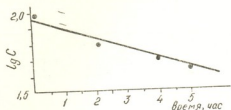


Рис. 2. Зависимость концентрации бария в сплаве от продолжительности опыта

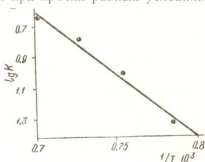


Рис. 3. Зависимость логарифма константы скорости процесса испарения бария из тройного сплава от температуры

помехой для его применения в качестве геттер-материала, т. к. практика электровакуумной техники доказала, что содержание алюминия допустимо даже до 49 масс. %:

Таблица 4

Зависимость скорости испарения бария от толщины слоя испаряемого металла.
Условия опыта: температура—1100°C, время дистилляции—4 часа.

Толщина слоя сплава, мм	Скорость испарения, г/см ² -мин	Чистота бария, масс. %	Примеси, масс. %	
			Al	K
10	0,004	96,1	0,9	0,03
15	0,0038	96,7	0,53	0,04
20	0,004	98,1	0,50	0,015
25	0,004	97,1	0,35	0,035

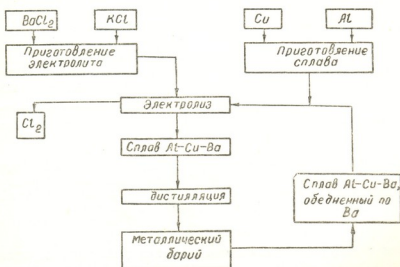


Рис. 4. Технологическая схема получения металлического бария

На основе опытов по отгонке бария из тройного сплава Al—Cu—Ba можно предложить следующую технологическую схему получения таллического бария (рис. 4).

Институт неорганической химии
и электрохимии АН ГССР

Поступило 12.IV.1978

ბ. ავალიანი, ლ. შულაია, ვ. მინდინი

ბარიუმის მიღება Al—Cu—Ba-ის შენადნობის დისტილაციით

რეზიუმე

განხილულია ბარიუმის დისტილაცია Al—Cu—Ba-ის სამმაგი შენადნობიდან, რომელიც მიღებულია ლლობილთა ელექტროლიზით ალუმინ-სპილენძის (2:1) თხევად კათოდზე.

შესწავლილია ძირითადი ფაქტორების—პროცესის ხანგრძლივობის, ტემპერატურისა და შენადნობის სისქის გავლენა ბარიუმის აორთქლების სიჩქარეზე.

დადგენილია, რომ ბარიუმის აორთქლების შედარებით მცირე სიჩქარე განპირობებულია ბარიუმის აქტივობის შემცირებით შენადნობში, მისი სხვა კომპონენტებთან ურთიერთქმედების შედეგად. განსაზღვრულია Al—Cu—Ba-ის შენადნობიდან ბარიუმის აორთქლების აქტივაციის ენერგია (48 კკალ/მოლ).

შემუშავებულია გეტერმასალის ნედლეულად გამოსადეგი 98%-იანი ლითონური ბარიუმის მიღების მეთოდი Al—Cu—Ba-ის შენადნობის დისტილაციით. დისტილაციის ოპტიმალურ ტემპერატურად მიჩნეულია 1100°C, 10⁻²—10⁻³ მმ. ვწ. სვ. ვაიშვიათების პირობებში.

A. SH. AVALIANI, L. N. SHULAYA, V. Yu. MINDIN

BARIUM OBTAINING BY DISTILLATION OF THE ALLOY

Al—Cu—Ba

Summary

Distillation of barium from a triple alloy Al—Cu—Ba, obtained by electrolysis of melts on a liquid copper—aluminium cathode, has been studied.

The effect of the experiment duration, process temperature and the thickness of the melt Al—Cu—Ba on the rate of barium removal from it have been investigated.

It is shown that relatively low rate of barium removal is caused by a decrease of its activity in the alloy due to its interaction with the alloy components. The activation energy of the process of barium evaporation from the triple alloy is determined (It is about 48kcal/mol).



The method was developed for obtaining raw material for metallic barium getter material with the purity of 98% by distillation of copper-aluminum-barium alloys. The optimum temperature of distillation is 1100°C at the residual pressure 10^{-2} — 10^{-3} mm of Hg.

ՀՈՅՈՑԱԾՅՈՒՅԷ — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Основы металлургии. Изд-во литературы по черной и цветной металлургии, М., т. III, 1963, 484.
 2. Morrison I., Zetterstrom R. В. J. App. physica, 26(4), (1955).
 3. Иванов А. А. Электровакуумная технология. Госхимиздат, М.-Л. 1944.
 4. Аваднани А. Ш., Шулая Л. Н. Сообщения АН ГССР, т. 67, № 2, 343, (1972).
-



КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.918

Т. А. ПХЕИДЗЕ, Э. М. ЛЕСЕЛИДЗЕ, Б. Л. ГРИГОЛАВА,
 Э. П. КЕМЕРТЕЛИДЗЕ

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СУШКИ НА СОДЕРЖАНИЕ ТИГОГЕНИНА В ЛИСТЬЯХ YUCCA GLORIOSA L.

Для синтеза стероидных гормональных препаратов предложено новое сырье — стероидный сапонин тигогенин, получаемый из вечнозеленого растения — юкки славной. Тигогенин признан важным сырьем для синтеза почти всех групп стероидных гормонов [1, 2].

Разработана технология получения тигогенина из юкки славной [3] и разрашены вопросы возделывания растения в промышленном масштабе [4—6].

В настоящей работе описаны опыты по подбору оптимальных условий сушки листьев юкки славной.

Для опытов листья собирали с плантаций юкки славной, созданных на Тбилисском и Ширакском опытных полях лекарственных растений Института фармакохимии им. И. Г. Кутателадзе АН ГССР в 1973—75 годах.

Таблица 1

Выход тигогенина (в %) из листьев юкки славной с Тбилисского опытного поля лекарственных растений, высушенных в различных условиях

Дата сбора листьев	Условия сушки						Высохшие на растении (отмирающие)
	На солнце		В тени		При 37°		
	цельные листья	измельченные листья	цельные листья	измельченные листья	цельные листья	измельченные листья	
25.07.73	0,90	0,40	0,90	0,40	1,39	0,70	—
25.07.73	0,75	0,40	0,70	0,45	1,35	0,65	1,60
4.12.74	—	—	1,40	0,50	1,70	0,90	2,00
28.10.74	—	—	1,60	0,85	2,15	1,15	2,00
30.05.75	0,90	0,40	0,95	0,40	2,25	1,60	—
4.09.75	1,65	0,80	1,60	0,90	2,30	1,55	—
10.09.75	1,10	0,55	1,20	0,65	1,35	0,60	1,50

Сушку листьев проводили на солнце, в тени, в термостате при 37°, в помещении (при проветривании), под навесом и под целофаном. Эксперименты ставили на цельные и измельченные листья. Исследовались также высохшие (отмирающие) на растениях листья. Образцы для проведения опытов в разных условиях брали с одного и того же растения.

Анализ проводили следующим образом: 100 г воздушно-сухих измельченных листьев предварительно экстрагировали хлороформом, за-



тем гидролизовали 4 н серной кислотой в присутствии 5% бутадиола на кипящей водяной бане в течение 3-х часов. Реакционную массу охлаждали, фильтровали, остаток промывали водой и нейтрализовали 5% раствором бикарбоната натрия, высушивали, экстрагировали петролейным эфиром, извлечения сгущали; выпавшие при этом кристаллы отфильтровывали под вакуумом, сушили и взвешивали. Выход тигогенина пересчитывали на абсолютно сухой вес сырья. По выходу продукта судили о влиянии условий сушки на содержание тигогенина в сырье [7]. Результаты сведены в табл. 1 и 2.

Таблица 2
Выход тигогенина (в %) из листьев юкки славной с Ширакского опытного поля лекарственных растений, высушенных в различных условиях

№№ растений	Дата сбора листьев	Условия сушки							
		На солнце		Под навесом		В помещении		Под целлофаном	
		цельные	измельченные	цельные	измельченные	цельные	измельченные	цельные	измельченные
		листья		листья		листья		листья	
30	29.07.73	1,10	0,40	1,30	0,35	0,75	0,50	1,00	0,58
34	29.07.73	1,10	0,30	1,50	0,20	1,30	0,58	—	—
39	6.08.73	1,00	0,50	—	—	—	—	—	—

Как видно из таблиц 1 и 2, измельчение свежесобранного сырья во всех случаях отрицательно влияет на содержание тигогенина, почти в два раза снижается его выход. В листьях, высушенных в тени и на солнце, содержание тигогенина примерно одинаково. Но при сушке сырья на солнце хорошо разрушается хлорофилл, что облегчает процесс выделения тигогенина. Во время высушивания листьев при 37° выход тигогенина значительно увеличивается. По-видимому, такая температура создает благоприятные условия для синтеза стероидов после сбора сырья. Обращает на себя внимание высокое содержание тигогенина в отмирающих листьях.

Таким образом, для производства тигогенина листья юкки славной следует сушить в неизмельченном виде на солнце. Высококондиционное сырье можно получить во время сушки при 37°. Однако рентабельность этого способа требует экономического обоснования. Для получения тигогенина могут быть также использованы высохшие на живом растении (отмирающие) листья юкки.

Институт фармакохимии
им. И. Г. Кутателадзе АН ГССР

Гоступило 28.VI.1978

თ. შხიშიძე, ე. ლახვიანი, ბ. ბრიგოლაშვილი, ე. კახიანიძე
ზოგადი კვლევის განყოფილება იუკა გიგანტის ფოთლებში
ტიგოგენინის შემცველობაზე

რეზიუმე

სტეროიდული პორმონალური პრეპარატების სინთეზისათვის მოწოდებულია ახალი ნედლეული საპოგენინი ტიგოგენინი, რომელიც მიღებულია მცენარე *Yucca gloriosa* L. — იუკა დიდების ფოთლებიდან.



ნაჩვენებია მცენარის ფოთლების შრობის სხვადასხვა პირობების ზე-
გავლენა მათში ტიგოგენინის შემცველობაზე.

იუკას ფოთლები შეგროვილი იყო საქ. სსრ მეცნიერებათა აკადემიის
ი. ქუთათელაძის სახ. ფარმაკოქიმიის ინსტიტუტის სამკურნალო მცენარეთა
საცდელ ნაკვეთზე (თბილისი, შირაქი). მთლიანი და დაწვრილმანებული ფოთ-
ლები შრებოდა მზეზე, ჩრდილში, თერმოსტატში. მაღალკონდიციური ნედლე-
ული მიიღება 37° გაშრობისას. კარგ შედეგებს იძლევა ფოთლების მზეზე გაშ-
რობა. დადგენილია, რომ ტიგოგენინის მაღალი შემცველი ნედლეულის მისა-
ღებად საჭიროა მცენარის მთლიანი ფოთლების გაშრობა. დაწვრილმანებული
ფოთლების გაშრობისას, ყველა შემთხვევაში ტიგოგენინის რაოდენობა დაახ-
ლოებით 50%-ით კლებულობს. თვით მცენარეზე შემხმარი ფოთლები ხასიათ-
დებიან ტიგოგენინის დიდი შემცველობით.

T. A. PKHEIDZE, E. M. LESELIDZE, B. L. GRIGOLAVA, E. P. KEMERTELIDZE
INFLUENCE OF THE CONDITIONS OF DRYING ON THE CONTENT
OF TIGOGENIN IN YUCCA GLORIOSA LEAVES

Summary

A new raw material is proposed for the synthesis of steroid hormonal pre-
parations, it is sapogenin tigenenin obtained from yucca gloriosa leaves.

The results of drying leaves under different conditions are given in the
paper and the influence of these conditions on the quantitative content of
tigenousin.

The raw material was collected on the experimental areas of the Insti-
tute of Pharmacochemical in Shiraki and Tbilisi. Drying of whole leaves and
ground ones was conducted in the sun, in shade and in a thermostat at 37°.

The carried out experiments have shown that the content of tigenousin
in leaves dried in the sun and in shade is approximately the same, while
at drying at 37° the yield of tigenousin is considerably increased, since favour-
able conditions for the synthesis of steroids are created. Grinding of raw ma-
terial in all cases of drying negatively influences the content of tigenousin,
its yield becomes almost twice smaller.

It is established that leaves dried on the living plant (dying off leaves)
yucca gloriosa can be used for tigenousin obtaining since they have high con-
tent of tigenousin.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Кемертелидзе Э. П., Пхеидзе Т. А. Химико-фармацевтический журнал, 6, 12, 44—47 (1972).
2. Меньшова Н. И., Сорокина Н. П., Гриненко Г. С., Суворов Н. Н., Гуревич Ю. В., Кемертелидзе Э. П., Пхеидзе Т. А. Химико-фармацевтический журнал, 8, 7, 15—17 (1974).
3. Кемертелидзе Э. П., Пхеидзе Т. А., Карчхадзе М. Г., Бочоришвили Б. С. Сообщения АН ГССР, 66, 3, 605—608 (1972).
4. Джорбенадзе А. М., Штромберг А. Я., Какулия Д. В. Сообщения АН ГССР, 54, 2, 365—368 (1969).
5. Штромберг А. Я., Джорбенадзе А. М. Растительные ресурсы, 6в, 1, 97—103 (1970).
6. Пхеидзе Т. А., Кереселидзе Е. В., Кемертелидзе Э. П. В сб. Биологически активные вещества флоры Грузии, «Мецниереба», Тбилиси, 1976, 35—43.
7. Пхеидзе Т. А., Мадаева О. С. ХПС, 6, 355—357 (1968).



УДК 541.14

А. В. ДОЛИДЗЕ, М. В. КОДАНАШВИЛИ, Х. И. АРЕШИДЗЕ

О ПОЛУЧЕНИИ 1,2-ДИМЕТИЛЦИКЛОБУТЕНА

Изучение превращений циклобутеновых углеводородов интересно вследствие возможности получения ценной информации о свойствах этих сравнительно мало изученных соединений, а также выяснения механизма ряда практически важных процессов, в частности, диспропорционирования олефинов [1—3].

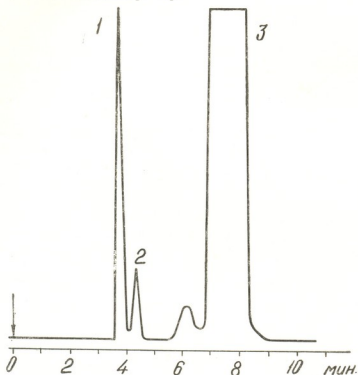


Рис. 1. Примерная хроматограмма реакционной смеси после облучения. 1. 1,2-диметилциклобутен, 2. 2,3-диметилбутадиев-1,3, 3. н октан

Перспективным методом получения циклобутеновых углеводородов является их фотохимический синтез из соответствующих диенов [4]. Для наших дальнейших исследований наиболее интересным объектом представляется 1,2-диметилциклобутен, получению которого посвящено настоящее сообщение.

Препаративное получение 1,2-диметилциклобутена проводили в реакторе из оптического кварца с центральным расположением ртутно-кварцевой лампы ПРК-2, которая интенсивно охлаждалась водой. В реакторе было два отвода — один для обратного холодильника, другой — для отбора проб специальным шприцем. Полезный объем реактора составлял 0,6 литра. В качестве растворителя был использован н-октан, в отличие от предыдущих авторов [5, 6], применивших пентан, эфир и др. В реактор загружали 1—2% раствор 2,3-диметилбутадиена-1,3, чистота которого определялась хроматографически. Исходный диен получали из пинакона бромистоводородной кислотой, а пинакон — из пинаконгидрата по известным методикам [7].

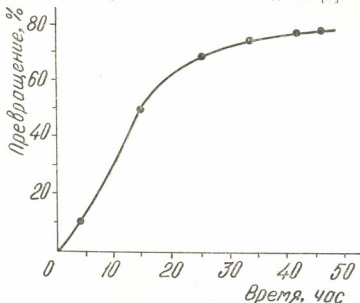


Рис. 2. Зависимость образования 1,2-диметилциклобутена из 2,3-диметилбутадиена-1,3 от продолжительности облучения

Реакцию проводили в атмосфере инертного газа. За ходом реакции следили по данным ГЖХ. Использовались набивные колонки длиной 3 метра, диаметром 3 мм. В качестве неподвижной фазы применялся дибутират триэтиленгликоля на хроматоне N—AW—HMDS. Одна из хроматограмм приведена на рис. 1.

Изучена зависимость образования 1,2-диметилциклобутена от продолжительности облучения диена (см. рис. 2). Данные рис. 2 показывают, что после 40-часового облучения степень превращения диена в 1,2-диметилциклобутен достигала ~ 80%.

Таким образом, при применении более высококипящего растворителя — н-октана достигнуты сравнимые с другими исследованиями результаты. Отделение же целевого продукта от ранее предложенных более низкокипящих растворителей связано с большими потерями, чем при использовании в качестве растворителя предложенного нами н-октана.

1,2-დიმეთილციკლობუთენის მიღება

რეზიუმე

ფოტოქიმიური სინთეზის მეთოდით 2,3-დიმეთილბუთადიენ-1,3-დან მიღებულია 1,2-დიმეთილციკლობუთენი. რეაქციის მსვლელობა მოწმდებოდა აირ-თხევადი ქრომატოგრაფიის მეთოდით. ნაჩვენებია, რომ 40-საათიანი დასხივების შემდეგ დიენის სამიზნო პროდუქტად გარდაქმნის ხარისხი აღწევს 80%. ნაცვლად ადრე მოწოდებულისა, გამხსნელად გამოყენებულია ნ-ოქტანი.

A. V. DOLIDZE, M. V. KODANASHVILI, KH. I. ARESHIDZE

ON OBTAINING OF 1,2-DIMETHYLCYCLOBUTENE

Summary

1,2-dimethylcyclobutene has been obtained from 2,3-dimethylbutadiene using the method of photochemical synthesis. The course of the reaction was followed using GLCh. It is shown that after 40-hour irradiation the degree of diene conversion into the purpose product reaches 80%. A solvent with a high boiling point, n-octane, is proposed instead of previously used solvents.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Mol J. C., Monlijn J. A., Boelhouwer C. J. *Catalysis*, **11**, 87 (1968).
2. Crain D. L. *J. Catalysis*, **13**, 110 (1969).
3. Mol J. C., Visser F. R., Boelhouwer C. J. *Catalysis*, **17**, 114 (1970).
4. Srinivasan R. *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4141 (1962).
5. Saltiel J., Coates R. M., Dauben W. G. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 2475 (1966).
6. Cromley K. J. *Tetrahedron*, **21**, 1001 (1965).
7. Сб. Синтезы органических препаратов, Изд. ИЛ, М, т. 3, 187 (1952).

УДК 661.871.16

Л. И. БАЦАНАДЗЕ, Э. Э. САРДЖВЕЛАДЗЕ, Л. Д. ДОЛИДЗЕ

ВЛИЯНИЕ ИОНОВ КАЛИЯ НА КАЧЕСТВО ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДВУОКИСИ МАРГАНЦА

При приготовлении электролита для производства электролитической двуокиси марганца (ЭДМ) выщелачиванием руды раствором серной кислоты или отработанным электролитом в раствор наряду с другими примесями ионов металлов переходят в ионы калия, наличие которых оказывает влияние на электрохимические свойства ЭДМ-2 [1, 2].

Очистка раствора от примесей калия значительно затруднена, а в зависимости от состава руды и числа корректировок отработанного электролита концентрация этого элемента в электролите будет увеличиваться.

В данной работе исследовано влияние ионов калия на процесс получения двуокиси марганца и на качество продукта. Во всех опытах плотность анодного тока составляла 100 А/м², температура электролита 95–98°. Анодами служили титановые стержни, катодами — графитовые.

С целью установления влияния концентрации ионов калия на показатели процесса и качество осадка, в подкисленный раствор сульфата марганца (MnSO₄ — 110–120 г/л, H₂SO₄ — 20 г/л) перед электролизом добавлялось от 1,5 г/л до 50 г/л сульфата калия.

Таблица 1
 Влияние ионов калия на показатели электролиза и состав осадка

Концентрация K ₂ SO ₄ в электролите, г/л		Напряжение на ванне, В	Выход MnO ₂ по току, %	Состав осадка, %			Модификация
до опыта	после опыта			Mn общ.	MnO ₂	K	
1,5	1,2	2,1	94,0	59,45	89,2	0,20	γ
2,5	2,2	"	92,5	59,0	88,3	0,24	"
3,5	3,0	"	92,0	59,0	87,8	0,31	"
5,0	4,0	"	92,5	58,5	88,5	0,31	"
10,0	8,6	"	91,5	59,0	87,8	0,60	"
15,0	12,0	"	90,2	59,1	86,6	0,63	"
20,0	14,7	"	89,4	58,5	86,3	0,67	"
25,0	19,5	"	89,2	58,3	87,0	0,67	"
50,0	34,6	"	88,4	58,5	85,7	0,74	γ+α прим

Оказалось, что при получении ЭДМ-2 сульфат калия не оказывает существенного влияния в пределах добавляемых концентраций на показатели процесса (напряжение, выход по току) (табл. 1).

Анализы проб растворов до и после опыта (табл. 1) показали, что концентрация сульфата калия в растворе электролита в процессе элект-

тролиза уменьшилась, что отчасти вызвано переходом калия в анодный осадок. После промывки последнего содержание сульфата калия в продукте уменьшается.

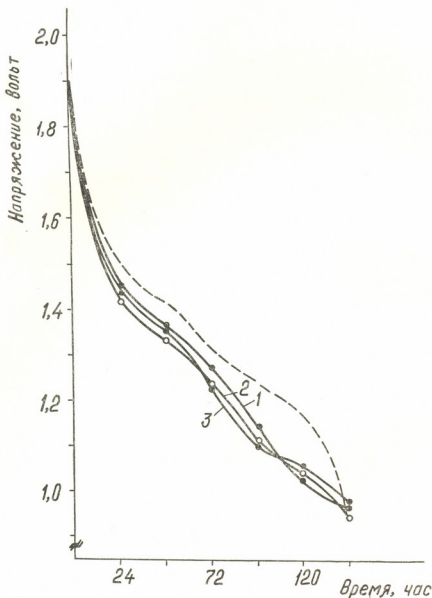


Рис. 1. Кривые разряда элементов 336 на 117 Ом. ---- ЭДМ, полученная из чистого электролита. 1 — ЭДМ, полученная из электролита, содержащего K_2SO_4 — 5 г/л. 2 — ЭДМ, полученная из электролита, содержащего K_2SO_4 — 25 г/л. 3 — ЭДМ, полученная из электролита, содержащего K_2SO_4 — 50 г/л

Как показал рентгенографический анализ, структура двуокиси марганца, полученной из растворов, содержащих сульфат калия в количестве от 1,5 г/л до 25 г/л, представляет собой γ -модификацию, и лишь при концентрации 50 г/л K_2SO_4 появляются примеси α -модификации.

Результаты испытания элементов МЦ-336 при разряде на постоянное внешнее сопротивление 117 Ом приведены на рис. 1.

Как видно из этого рисунка, с увеличением содержания ионов калия в осадке емкость элементов уменьшается, хотя и соответствует требованиям ТУ на ЭДМ-2.

Институт неорганической химии
и электрохимии АН ГССР

Поступило 26.VI.1978

ლ. ბატანაძე, ე. სარჯველაძე, ლ. დოლიძე

კალიუმის იონის გავლენა მანგანუმის ელექტროლიტური ორჟანგის თვისებაზე

რეზიუმე

დადგენილია, რომ კალიუმის იონების თანაობა ელექტროლიტში მანგანუმის ორჟანგის ელექტროლიტური გზით მიღებისას გავლენას ახდენს ნალექის ხარისხზე. როდესაც კალიუმის სულფატის კონცენტრაცია ხსნარში აღწევს 50 გ/ლ, კალიუმის რაოდენობა პროდუქტში შეადგენს 0,74%, რენტგენოგრაფიული ანალიზი გვიჩვენებს, რომ γ - MnO_2 -თან ერთად შეიმჩნევა α - MnO_2 -ის არსებობაც.

პროდუქტის ელექტროქიმიური აქტივობა სტანდარტულ პირობებში მიღებული ელექტროლიტური მანგანუმის ორჟანგის აქტივობასთან შედარებით მცირდება. მიუხედავად ამისა იგი აკმაყოფილებს ტექნიკური პირობებით გათვალისწინებულ მოთხოვნებს.

L. I. BATSANADZE, E. E. SARDZHVELADZE, L. D. DOLIDZE

INFLUENCE OF POTASSIUM IONS ON THE QUALITY OF ELECTROLYTIC MANGANESE DIOXIDE

Summary

It is established that while obtaining electrolytic manganese dioxide potassium ions present in electrolyte affect the amount of the precipitate. With an increase of the concentration of potassium ions in electrolyte, its amount in the precipitate increases. The products obtained from the electrolyte contains 0.74% of potassium. The roentographic analysis shows that in the product obtained under these conditions, in addition to γ - MnO_2 , an admixture α - MnO_2 appears. With an increase of the content of potassium ions the electrochemical activity of the product decreases, though it corresponds to the requirements specified by the technical conditions.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Kosawa A., Vosburg W. S. J. Electrochemical Soc., Japan, **22**, 569 (1954).
2. Kosawa A., Vosburg W. S. J. Electrochemical Soc., v. 105, **2**, 59 (1958).



УДК 662.7, 622.8

И. Г. ИОСАВА, К. К. ДЖАПАРИДЗЕ

ИССЛЕДОВАНИЕ СМОЛ БЕНЗОЛЬНЫХ ЭКСТРАКТОВ КЕРОГЕНОВЫХ ТЕРМОПЛАСТИФИКАТОВ

Исследованию подвергались смолы экстрактов термопластифицированного до температуры максимальной пластификации (420°) керогена-70 — продукта обогащения сланцев Гдовского месторождения Ленинградской области.

Бензольные экстракты керогеновых термопластификатов различной степени пластификации обрабатывались петролевым эфиром (т. к. к. 70°), в результате чего из экстрактов осаждались асфальтены [1, 2]. В растворе петролевого эфира оставались вещества группы масел и смол. Характеристика масел и смол экстрактов после отгонки растворителя и доведения их до постоянного веса дается в таблице 1.

Таблица 1

Характеристика масел и смол экстрактов

Температура термопластификации керогена—70, °С	Общая продолжительность времени пластификации, мин	Бензольный экстракт термопластификата				
		Выход, %	масла и смолы экстрактов			
			выход из экстрактов, %	η_{sp}^{25}	d_{4}^{20}	молекулярная масса
360	45,0	1,31	61,9	1,5368	1,0171	400
380	47,5	3,50	53,6	1,5315	0,9992	366
400	50,0	9,20	45,4	1,5280	0,9911	341
420	52,5	50,60	26,1	1,5313	0,9736	341

Разделение масел и смол осуществлялось методом адсорбционной хроматографии на окиси алюминия [1]. Отношение адсорбента к разделяемому продукту составляет 10:1.

Элюирование масел из хроматографической колонки было проведено петролевым эфиром. Для десорбции смол колонка с адсорбентом промывалась бензолом, ацетоном, хлороформом и этиловым спиртом. Впоследствии эти элюаты смол одного и того же экстракта объединялись и подвергались дальнейшему исследованию.

ИК-спектры смол (см. рис. 1), снятые на приборе UR-20 в области 700—1800 см⁻¹, характеризуются наличием интенсивных полос алифатических структур в виде СН₂ и СН₃ (1470 см⁻¹, 1385 см⁻¹). При 1720 см⁻¹ наблюдается интенсивная полоса С=О группы. В длинноволновой части спектра смол (730—900 см⁻¹) отчетливо видны полосы С—Н замещенных и конденсированных ароматических структур.

В таблице 2 приводятся результаты исследования смол бензольных экстрактов керогеновых термопластификатов.

Из данных таблиц 1 и 2 видно, что выход масел и смол бензольных экстрактов керогеновых термопластификатов с повышением температуры термической обработки керогена до 420° уменьшается. Уменьшаются также молекулярная масса, коэффициент преломления и плотность масел и смол.

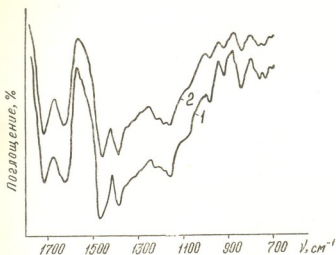


Рис. 1. ИК-спектры смол экстрактов пластификатов, полученных: 1 — при 400°, 2 — при 420°.

Подобным же образом происходит изменение вышеуказанных показателей смол с повышением температуры термической пластификации керогена-70. В частности, выход и молекулярная масса смол уменьшаются. В отличие же от плотности масел и смол экстракта, с повышением температуры термической обработки керогена-70 плотность смол экстрактов термопластификатов увеличивается. Увеличивается в них и процентное содержание углерода.

Характеристика смол

Таблица 2

Темп-ра термической пластификации керогена—70, °С	Выход смол из смеси масел и смол экстракта термопластификата, %	С м о л ы							
		молекулярная масса	d_4^{20}	кислотное число	эфирное число	бромное число по методу Кюппа	Элементный анализ, %		
							С	Н	O+N+S (по разности)
380	63,4	386	0,9854	6,02	128	100	75,51	10,68	13,81
400	59,5	370	0,9881	6,25	107	109	76,83	10,91	12,26
420	58,1	348	0,9939	8,54	141	110	76,97	10,68	12,35

Повышение n_D^{20} для последней строки табл. 1, по-видимому, вызвано высоким значением температуры и резким уменьшением выхода данной фракции, что привело к качественному изменению ее состава.



Это в определенной мере видно и по большому увеличению ¹³C-физического числа (табл. 2) для смол, количество которых заметно превышает количество масел.

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

Поступило 13.II.1979

ი. იოსავა, კ. ჯაფარიძე

კეროგენული თერმოპლასტიფიკაციის ბენზოლური ექსტრაქტების ფისების კვლევა

რეზიუმე

გამოკვლეულია გდოვის საბადოს (ლენინგრადის ოლქი) ფიქალების გამდიდრების პროდუქტის კეროგენ-70-ის თერმოპლასტიფიკაციის ბენზოლური ექსტრაქტების ფისები.

ნაჩვენებია, რომ კეროგენის თერმული დამუშავების ტემპერატურის ზრდით (420°-მდე) მისი პლასტიფიკაციის ექსტრაქტების ფისების გამოსავალი და მოლეკულური მასა მცირდება, ხოლო ფისების სიმკვრივე და მათში ნახშირბადის პროცენტული შემცველობა იზრდება.

I. G. IOSAVA, K. K. JAPARIDZE

STUDIES OF RESINS OF BENZENE EXTRACTS OF KEROGEN THERMOPLASTICIZERS

Summary

Resins of benzene extracts thermoplasticized to the temperature of maximum plasticization (to 420°) of kerogen-70 have been studied. Kerogen-70 is a product of shale concentration, shales are from Gdovski deposit of the Leningrad region.

It is shown that the yield and molecular mass of resins decrease with an increase of temperature at thermal treatment of kerogen, while resin density and the per-cent content of carbon in them are increased.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Рыбак Б. М. Анализ нефти и нефтепродуктов. М., «Гостоптехиздат», 466, 527, 1962.
2. Корчагина Ю. И., Четверикова О. П. Методы исследования рассеянного органического вещества осадочных пород, М., Изд. «Недра», 79, 1976.

0.187
/49

Цена 70 коп



ՀԱՅԿԱՅԵԱՆ
ԳՐԱԴԱՐԱՆ

76.201