

784-ქ
1983

ISSN—0132—607



საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИНСКОЙ ССР
PROCEEDINGS OF THE ACADEMY OF SCIENCES
OF THE GEORGIAN SSR

ქიმიკა

54
784-ქ

სერია
СЕРИЯ
ХИМИЧЕСКАЯ

1983 N1

თბილისი ტომი
· ТБИЛИСИ · ТОМ
TBILISI VOL.

9

ქიმიის სერია СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ტომი 9, № 1
Том

ჟურნალი დაარსდა 1975 წელს
Журнал основан в 1975 году

საქართველოს
აკადემიის
საქონლის

რედაქციის მისამართი:

380060, თბილისი-60, კუტუზოვის ქ. 19, ოთახი 16.

ტელ. 37-93-82

Адрес редакции:

380060, Тбилиси-60, Кутузова, 19, комната 16.

тел. 37-93-82

Корректор К. Кантария

Сдано в набор 14.01.83; подписано к печати 24.03.1983; УЭ 05114; формат
бумаги 70×108¹/₁₆; бумага № 1; высокая печать; усл. печ. л. 7,0; уч.-изд. л. 5,7;
тираж 1050; заказ 116; цена 90 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 კოლეზია

რ. აგლაძე, ა. ავალიანი, თ. ანდრონიკაშვილი (რედაქტორის მოადგილე), ქ. არეშიძე,
ფ. ბროუჩეკი (სწავლული მდივანი), ფ. თავაძე, ნ. ლანდია, ლ. მელიქაძე,
ნ. ფირცხალავა, ე. ქემერტელიძე, კ. ქუთათელაძე, 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. редактора), Х. И. Арешидзе, Ф. И. Броучек (ученый секретарь), К. Г. Джапаридзе (зам. редактора), Э. П. Кемертелидзе, К. С. Кутателадзе, Н. А. Ландия, Л. Д. Меликадзе, Н. И. Пирхалава, Ф. Н. Тавадзе, Г. В. Цицишвили (редактор), П. Д. Цискаришвили.

Ответственный секретарь В. В. Шубладзе

EDITORIAL BOARD

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

Executive Secretary V. V. Shubladze

ჟურნალი გამოდის 3 თვეში ერთხელ
Журнал выходит раз в 3 месяца

შინაპარსი

არამრბანული და ანალიზური ჰიმიი

ოგანეზოვი კ., ხუღელიძე დ. ამოსფერული ტენიანობის გათვალისწინება მყარ სხეულში მცირე შეცულობის წყალბადის ანალიზის დროს

9

ორბანული ჰიმიი

ბენაშვილი ე., ბაიდოშვილი ო. ორთო-, მეტა- და პარა-ქსილოლების კატალიზური იზომერიზაცია კლინობტილოლით შემცველი ტუფის წყალბადურ-დეკატიონირებული ფორმის თანდასწრებით

13

გიგაური რ., უგულავა მ. ბენზოლის ბირთვთან ალკოქსიგუფების შემცველი არილდიალილარსინების სინთეზი და ნუკლეოფილური რეაქციისუნარიანობა

22

მგელაძე ბ., პაპავა გ., ბერიძე ლ., დოხტუარიშვილი ნ., ქუთათელიაძე მ. კარდული ტიპის პოლიეთერების ბაზაზე მიღებული შემავსებლური მასალების კვლევა

27

ფიზიკური ჰიმიი

სიღამონიძე შ., ციციშვილი გ., გვილავა მ., SiO_2/Al_2O_3 სხვადასხვა ფარდობის მქონე ულტრასილის ტიპის ცეოლითებში ტეტრამეთილამონიუმის კატიონების დაშლის შესწავლა იწ-სპექტროსკოპიით

31

ბანახი ო., ლაფერაშვილი ლ., სტრილჩუკი ლ. დაბალი დუღილის ტემპერატურის მქონე გაზების ქრომატოგრაფიული დაყოფა ტუტემიწა მეთალებით მოდიფიცირებულ Y ტიპის ცეოლითებზე

35

ანდრონიკაშვილი თ., ეპრიკაშვილი ლ., უროტაძე ს. C_1-C_4 ნახშირწყალბადების მოდელური ნარევის შედარებითი მახასიათებლები ქრომატოგრაფიული სვეტების ზედაპირულ-ფენოვანი და მოცულობითი შეცვების ვარიანტში

41

დოლიძე ს., ჯიქიძე დ., გოგინაიშვილი თ., დოლიძე ი. ტყვიის ოსცილოპოლაროგრაფიული განსაზღვრა ელექტროლიზურ მანგანუმის ორქანგში

46

რცხილაძე ვ., ცაგარეიშვილი დ., აგლაძე ი. ზოგიერთი არსენიდების წარმოქმნის გიბსის ენერგია მაღალ ტემპერატურებზე

52

ბიქნოლოგია

გაფრინდაშვილი ვ., ვასილევია ბ., ჯაოშვილი ო., გოგორიშვილი რ., ანდლუღაძე შ., ქერქაძე ჯ. პირითული ნამწვის კომპლექსური გადამუშავების შესაძლებლობის გამოკვლევა

59

მინდელი მ., ქელბაქიანი ნ., კაპანაძე მ. მათემატიკური დაგეგმვით მანგანუმის გამოტუტვის პროცესის ოპტიმალური რეჟიმის დადგენა

63

მოკლე წერილები

ფარცაბაშვილი გ. გაზის ნაკადის მიერ სითხის წატაცების გავლენა იზოტოპების გამოყოფი კასკადის საფეხურების რიცხვზე

67

თელია ნ., აქიმოვი ვ., ივანოვი ვ., დოლიძე ლ. ოქროს განსაზღვრა ციანიდურ ხსნარებში ექსტრაქციულ-ატომამსორბციული მეთოდით

70

კოლანაშვილი მ., დოლიძე ა., არეშიძე ქრ., ზალარჯიშვილი გ. მეთილციკლოპენტანისა და მეთილციკლოპექსანის ფანგვიით დეჰიდრირება ბუნებრივ ცეოლითებზე

73

გვერდწითელი მ., გამზიანი გ. ზეოჯახების ცნება ალკანთა ჰომოლოგიურ რიგში

76

შჩერბინა ვ., იაშინი ი., არატსკოვა ა. თხევადი ქრომატოგრაფიის გამოყენება სიღნოფენის, სიღნოკარბისა და აზოფენის დაცალკეებისა და იდენტიფიკაციისათვის.

79I

СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Оганезов К. А., Хулелидзе Д. Е. Учет атмосферной влаги при анализе малых содержаний водорода в твердом теле 7

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Бенашвили Е. М., Баидошвили О. С. Каталитическая изомеризация орто-, мета- и пара-кислотов на водородно-декатонированной форме клиноптилолитсодержащего туфа 11
- Гигаури Р. Д., Угулава М. М. Синтез и нуклеофильная реакционная способность арилдиалкиларсинов, содержащих алкоксигруппы у бензольного кольца 15
- Мгеладзе Б. М., Папаява Г. Ш., Беридзе Л. А., Дохтуришвили Н. С., Кутателадзе М. К. Исследование наполненных материалов на основе полиэфиров кардового типа 24

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Сидамонидзе Ш. И., Цицишвили Г. В., Гвилава М. Н. ИК-спектроскопическое изучение разложения тетраметиламмониевых катионов в структуре цеолитов типа ультрасил с различным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 29
- Банах О. С., Лаперашвили Л. Я., Стрильчук Л. В. Хроматографическое разделение низкокипящих газов на цеолитах типа Y, модифицированных катионами щелочноземельных металлов 33
- Андроникашвили Т. Г., Эприкашвили Л. Г., Уротадзе С. А. Сравнительные характеристики разделения модельной смеси углеводородных газов $\text{C}_1\text{—C}_4$ в вариантах поверхностно-слоистой и объемной запыления хроматографических колонок 37
- Долидзе С. В., Джикидзе Д. В., Гогичаишвили Т. Н., Долидзе И. В. Осциллополярографическое определение свинца в электролитической двуокиси марганца 43
- Рцхладзе В. Г., Цагарейшвили Д. Ш., Агладзе И. И. Энергия Гиббса образования некоторых арсенидов металлов при высоких температурах 48

ТЕХНОЛОГИЯ

- Гаприндашвили В. Н., Васильев Б. Т., Джаошвили О. А., Гогоришвили Р. П., Андгуладзе Ш. Н., Керкадзе Д. В. Исследование возможности комплексной переработки пиритных огарков 53
- Миндели М. П., Келбакиани Н. В., Капанадзе М. Г. Математическое планирование для определения условий максимального извлечения марганца 61

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

- Парцахашвили Г. Л. Влияние захвата жидкости газовым потоком на число ступеней каскада для разделения изотопов 65
- Телия Н. М., Акимов В. К., Иванов В. К., Долидзе Л. Ш. Экстракционное атомно-абсорбционное определение золота в цианидных растворах 69
- Кодаиашвили М. В., Долидзе А. В., Арешидзе Х. И., Баларджишвили Г. И. Окислительное дегидрирование метилциклопентана и метилциклогексана на природных цеолитах 72
- Гвердцители М. И., Гамзiani Г. А. Понятие надсемейств в гомологическом ряду алканов 75
- Шербина О. Н., Яшин Я. И., Аратскова А. А. Применение жидкостной хроматографии для разделения и идентификации сиднофена, сиднокарба и азафена 78

CONTENTS

INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

Oganezov K. A., Khuldidze D. I. The calculation of atmospheric moisture when analysing small contents of hydrogen in a solid body	10
Benashvili E. M., Baidoshvili O. S. Catalytic isomerization of ortho-, metha-, and paracxylenes on hydrogen-decationized form of tuff containing clinoptilolite	12

ORGANIC CHEMISTRY

Gigauri R. D., Ugulava M. M. Synthesis and nucleophilic reactivity of arylalkylarsines containing alkoxydroups at benzene ring	22
Mgeladze B. M., Papava G. Sh., Beridze L. A., Dokhturishvili N. S., Kutateladze M. K. Studies of filled materials on the basis of polyethers of card type	27

PHYSICAL CHEMISTRY

Sidamonidze Sh. I., Tsitsishvili G. V., Gvilava M. N., IR-spectroscopic studies of decomposition of tetramethylammonium cations in the structure of zeolites of the ultrasil type with different aluminium content	31
Banakh O. S., Laperashvili I. Ya., Strilchuk L. V. Chromatographic separation of low-boiling gases on the type Y zeolites modified with cations of alkaline-earth metal.	36
Andronikashvili T. G., Eprikashvili L. G., Urotadze S. L. Comparative characteristics of separation of model mixture of hydrocarbon gases C_1-C_4 in variant of surface-layer and volume filling of chromatographic columns	42
Dolidze S. V., Dzhikidze D. V., Gogichaishvili T. N., Dolidze I. V. Oscillographic determination of lead in manganese dioxide	47
Rtskiladze V. G., Tsagareishvili D. Sh., Agladze I. I. The free energies of arsenides formation at high temperature	52

TECHNOLOGY

Gaprindashvili N. N., Vasiliev B. T., Jaoshvili O. A., Gogorishvili R. P., Andguladze Sh. N., Kerkadze D. V. The investigation of possibility of complex process of pyrite cinder	59
Mindeli M. P., Kelbakiani N. V., Kapanadze M. G. The mathematical planning of the optimal conditions of manganese extraction	64

SHORT COMMUNICATIONS

Partsakhashvili G. L. The influence of liquid capture by gas-flow on the number of cascade steps for the separation of isotops	68
Telia N., Akimov V., Ivanov V., Dolidze L. Gold determination in cyanide solutions by the extraction-atom-absorption method	71
Kodanashvili M. V., Dolidze A. V., Areshidze Kh. I., Balarjishvili G. I. Oxidizing dehydration of methylcyclohexane on natural zeolites	73
Gverdtsiteli M. I., Gamziani G. A., The concept of supergroups in the homologous series of alkanes	77
Scherbina O. N., Yashin Ya. I., Aratskova A. A. The application of liquid khromatography for the separation and the identification of sidnophenum, sidnocarbum and asaphenum	80

Как было показано в работе [2], влиянием холостого опыта на определение водорода до температуры нагрева 1000°C практически можно пренебречь. Выше этой температуры чувствительность ограничена величиной разброса холостого опыта, и эта зависимость в расчете на $0,1$ г анализируемого вещества представлена на рис. 2. На разброс

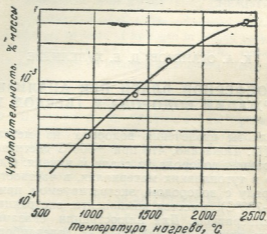


Рис. 2. Кривая холостого опыта

величины холостого опыта, наряду с другими причинами (влияние органических примесей резинового соединения, адсорбции влаги и водорода возгонами после откачки капсулы и т. д.), наиболее сильное

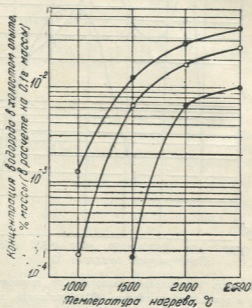


Рис. 3. Зависимость концентрации водорода в холостом опыте при различной влажности окружающей среды (●—30%, ○—60%, ◐—75%)

влияние оказывает атмосферная влага. Для количественного учета последней и повышения чувствительности определения водорода при высоких температурах изучалась зависимость газовыделения от температуры в холостом опыте при различной влажности окружающей

среды (рис. 3). Как видно из рисунка, для заданной температуры, особенно низкой, величина холостого опыта характеризуется существенным разбросом. В силу этого влияние влажности по разному отражается на чувствительность анализа. В температурном интервале, где разброс величины холостого опыта большой, учет влаги окружающей среды повышает чувствительность на порядок, а в области высоких температур, где разброс холостого опыта сравнительно небольшой, на 40-50%.

В качестве примера на рис. 4 приведены кривые экстракции водорода из кристаллического бора. Видно, что в температурной области свыше 2000°C наблюдается выход различных форм водорода, наблюдение которых ранее практически было невозможно.

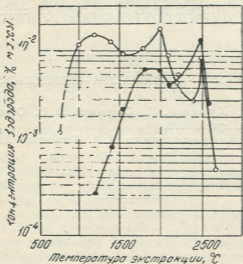


Рис. 4. Зависимость концентрации водорода от температуры нагрева порошка кристаллического бора (○) и того же порошка после спекания (●)

Таким образом, при использовании методики термокинетического анализа водорода в твердом теле учет атмосферной влаги позволяет проводить количественную оценку различных форм водорода в высокотемпературной области газовыделения.

НИИ стабильных изотопов,
г. Тбилиси

Поступило 15.11.1981

კ. ობანეიშვილი, დ. ხუციშვილი

ახმოსფერული ტენიანობის გათვალისწინება მყარ სხეულში მდებარე უცვლელი
წყალბადის ანალიზის დროს

რეზიუმე

მყარ სხეულში წყალბადის განსაზღვრის მგრძობიარობის გაზრდის მიზნით გამოკვლეულია ატმოსფერული ტენის გავლენა თავისუფალი ცდის სიდიდეზე.

ნაჩვენებია, რომ ტენის გავლენის მხედველობაში მიღება საშუალებას იძლევა განისაზღვროს წყალბადის სხვადასხვა ფორმების კონცენტრაცია მაღალტემპერატურაზე არეში გაზების ექსტრაქციის დროს.



THE CALCULATION OF ATMOSPHERIC MOISTURE WHEN
ANALYSING SMALL CONTENTS OF HYDROGEN
IN A SOLID BODY

Summary

For the purpose of sensitivity raising of hydrogen determination in a solid body, the influence of surroundings moisture on the value of the idle experiment was studied. It was shown, that this calculation favours the quantitative determination of different forms of hydrogen concentration of high-temperature gasing-field.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Вассерман А. М., Куни Л. Л., Суrowой Ю. Н. Определение газов в металлах, М., изд. «Наука», 1976.
2. Оганезов К. А., Байрамашвили И. А. Сообщения АН ГССР, 85, 3, 657 (1977).



ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 665.656 : 66.097.3

Е. М. БЕНАШВИЛИ, О. С. БАИДОШВИЛИ

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ОРТО-, МЕТА- И ПАРА-КСИЛОЛОВ НА ВОДОРОДНО-ДЕКАТИОНИРОВАННОЙ ФОРМЕ КЛИНОПТИЛОЛИТСОДЕРЖАЩЕГО ТУФА

В отличие от синтетических цеолитов, каталитические свойства природных цеолитсодержащих туфов мало изучены. Реакция изомеризации алкилароматических углеводородов в присутствии модифицированных кислотой клиноптилолит- и морденитсодержащих туфов исследована в работах [1—4]. В работе [2] показано, что морденитсодержащий туф (Болнис, Груз.ССР) после кислотного модифицирования становится активным изомеризирующим катализатором орто-, мета- и пара-ксилолов.

В настоящей работе представлены результаты исследования изомерных превращений орто-, мета- и пара-ксилолов на водородно-декаатионированной форме клиноптилолитсодержащего туфа из месторождения Хекордула ГССР (ДкКлХ).

ДкКлХ была приготовлена методом однократной обработки природного КлХ соляной кислотой (10—15%) в течение 3—4 часов при комнатной температуре при весовом соотношении твердой и жидкой фаз 1:10, с последующей отмывкой от ионов хлора, сушки в термостате до 100—110° и прокаливании при 500—550°.

Химический состав средней пробы обработанного вышеуказанным способом ДкКлХ (в масс.%), следующий: SiO₂—80,8; Al₂O₃—12,0; Fe₂O₃—1,2; CaO—2,4; MgO—1,2; Na₂O—1,4; K₂O—1,0.

Изомеризация ксилолов в присутствии вышеуказанного катализатора проводилась в проточной установке при атмосферном давлении и в отсутствие водорода, при 500—600° и объемной скорости 0,4—0,8 час⁻¹. Соотношение сырья к катализатору 1:3 и 2:3 [5]. Продукты изомеризации анализировали методом газо-жидкостной хроматографии на хроматографе ЛХМ-8МД в условиях, описанных в работе [4]. Результаты эксперимента представлены в таблице.

Изомеризация м-ксилола на ДкКлХ протекает более селективно (81—91%), чем на водородно-декаатионированной форме морденита [2] при почти одинаковой конверсии и выходе продуктов изомеризации. В превращении орто-ксилола водородно-декаатионированная форма морденита проявляет значительно более высокую каталитическую активность, чем ДкКлХ. Конверсия в области исследованных температур изменяется в пределах 48,8—78,4%, тогда как на ДкКлХ—значительно ниже (32,6—42,8%). В случае изомеризации пара-ксилола получены сравнимые результаты как по общей конверсии, так и по селективности.

Если сравнить данные эксперимента, полученные при изомеризации мета-ксилола на редкоземельных катионных формах синтетического цеолита типа Y [6], с данными, полученными в присутствии ДкКлХ, можно заключить, что на синтетических цеолитах CeNaY, PrNaY, TbNaY и ErNaY реакция изомеризации мета-ксилола протекает неселективно, с образованием больших количеств побочных продуктов диспропорционирования метильных групп—триметилбензолов, толуола и бензола. Уже при 300° и объемной скорости 0,6 час⁻¹ селек-

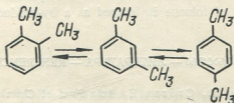
Изомеризация кислот на модифицированном клинцитилитсодержащем туфе.
 Объемная скорость — 0,6 ч⁻¹, соотношение сырья: катализатор—1:3

Температура, °C	Выход жидкого катализата, масс. %	Состав катализата, масс. %				Конверсия, масс. %	Выход продуктов изомеризации на исходный кислот, масс. %	Селективность, масс. %
		толуол	пара-кислота	мета-кислота	орто-кислота			
Изомеризация мета-кислота								
500	97,6	0,8	18,4	66,7	14,1	—	—	—
530	97,5	2,0	19,1	64,6	14,3	34,9	31,7	90,9
550	97,3	2,3	19,7	61,2	16,8	37,0	32,6	88,0
600	97,0	5,7	19,7	57,4	17,2	40,5	35,5	87,7
						44,3	35,8	80,8
Изомеризация пара-кислота								
500	97,6	4,0	50,9	37,9	7,2	—	—	—
550	97,3	5,0	40,0	43,2	11,8	50,3	44,0	67,5
600	96,8	6,9	35,8	43,7	13,6	61,1	53,5	57,6
						65,3	58,5	85,0
Изомеризация орто-кислота								
500	97,5	0,6	6,1	24,2	69,1	—	—	—
550	97,1	2,6	6,4	27,4	63,6	32,6	20,5	90,6
600	96,7	4,3	6,7	29,8	59,2	38,2	32,8	85,9
						42,8	35,3	82,5
Изомеризация смеси кислот*								
550	96,7	3,9	20,4	52,7	23,0	—	—	—
600	93,9	5,9	20,7	50,0	23,4	—	—	—

* Состав исходной смеси: пара-кислота — 10,5%; мета-кислота — 61,6%; орто-кислота 27,9%.

ტივნიანობა იზომერიზაციის მ-ქსილოლაზე არაა დასრულებული, ანუ მისი რაოდენობა მხოლოდ 47—50% აღწევს, ხოლო დანარჩენი ნაწილი ადგილობრივად იზომერულიზირებულია პ-ქსილოლად.

იზომერულიზაციის რეაქციის ტემპი მ-ქსილოლის შემთხვევაში მკვეთრად იზრდება ტემპერატურის მატებასთან ერთად. მაგალითად, 350°C-ზე მისი კონვერსია მხოლოდ 43% აღწევს, ხოლო 500°C-ზე იგი უკვე 91% აღწევს.



იზომერულიზაციის რეაქცია ხდება მ-ქსილოლისგან პ-ქსილოლად, ხოლო მეტა-ქსილოლისგან პ-ქსილოლად. ამ რეაქციის დროს მ-ქსილოლისგან პ-ქსილოლად იზომერულიზაციის პროდუქტის რაოდენობა მკვეთრად იზრდება ტემპერატურის მატებასთან ერთად.

ინსტიტუტი ფიზიკური და ორგანიკური
ქიმია იმ. პ. გ. მელიქიშვილი ან. გ. ს. ს.

დღის თარიღი 18.04.1982

ე. ბენაშვილი, ო. ბაიდოშვილი

ორთო-, მეტა- და პარა-ქსილოლების კატალიზური იზომერულიზაცია
კლინოპტილოლით შეიცვალა ტუფის წყალბაზური-დეკატონირებული ფორმის
თანდასწრებით

რეზიუმე

შესწავლილია ქსილოლების იზომერულიზაციის რეაქცია 10—15% მარილმჟავითი შოდიფიცირებულ კლინოპტილოლით შეიცვალა ტუფის (ხეკორძულა, საქართ. სსრ) თანდასწრებით ატმოსფერულ წნევის პირობებში გამდინარე ტიპის აპარატში, 500—600°C-ზე სხვადასხვა მოცულობითი სიჩქარის დროს. ნაჩვენებია, რომ ორთო-, მეტა- და პარა-ქსილოლების იზომერულიზაცია მიმდინარეობს მაღალი სელექტიურობით (81—91%). დადგენილია, რომ ამ დროს შეთილის ჯგუფების გადანაწილების რეაქცია ტრიმეთილბენზოლების წარმოქმნით არ მიმდინარეობს.

E. M. BENASHVILI, O. S. BAIDOSHVILI

CATALYTIC ISOMERIZATION OF ORTHO-, METHA- AND PARAXYLENES ON HYDROGEN-DECATONIZED FORM OF TUFF CONTAINING CLINOPTILOLITE

Summary

The reaction of isomerization of ortho-, metha- and para-xylene in the presence of hydrogen-decationized form of tuff containing clinoptilolite from the deposit Khokordzula in the Georgian SSR has been studied. This latter form is obtained by treatment of the natural clinoptilolite with 10—15% hydrochloric acid. Isomerization is carried out in a flow-type device at atmospheric pressure over the temperature range from 500 to 600°C with

the use of different bulk rates. It is shown that the reaction of isomerization of xylenes proceeds with high selectivity (81—91%) with the total yield of isomerization products in the amount of 30—56% with respect to the original xylenes at the conversion of 33—65%. The reaction of redistribution of methyl groups with the formation of trimethylbenzenes does not occur. A negligible amount of toluene is formed as a by-product of dealkylation.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Papp J., Miklósy E., Czárán E. Acta Phys. et Chem. Szeged, 24, № 1, 2, (1978).
2. Бенашвили Е. М., Бандошвили О. С. Сообщения АН ГССР, 101, 2 (1981).
3. Бенашвили Е. М., Бандошвили О. С. Сообщения АН ГССР, 104, 3 (1981).
4. Бенашвили Е. М., Бандошвили О. С. Сообщения АН ГССР, 108, 1 (1982).
5. Бенашвили Е. М., Бандошвили О. С. Положительное решение о выдаче авторского свидетельства по заявке № 2757424/04 от 9/II—1980 г.
6. Бенашвили Е. М., Бандошвили О. С. Сообщения АН ГССР, 94, 3, (1979).



УДК 547.242

Р. Д. ГИГАУРИ, М. М. УГУЛАВА

СИНТЕЗ И НУКЛЕОФИЛЬНАЯ РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АРИЛДИАЛКИЛРСИНОВ, СОДЕРЖАЩИХ АЛКОКСИГРУППЫ У БЕНЗОЛЬНОГО КОЛЬЦА

Несмотря на то, что третичные арсины со смешанными радикалами изучаются давно [1], интерес к ним не ослабевает и в настоящее время, т. к., благодаря развитию техники синтеза и анализа веществ, возможность получения новых полифункциональных триалкил(арил) арсинов практически не исчерпана. Известно и то [2], что замена функциональных групп в производных арсина другими атомами или группами часто диаметрально изменяет физиологическую активность исследуемых веществ, и этим путем становится возможным синтезировать соединения с заданными свойствами. Например, большинство мышьякосодержащих соединений, столь широко применяемых в разных отраслях народного хозяйства, обладают рядом функциональных группировок и соответственно комплексом ценных свойств [3, 4].

С другой стороны, наиболее характерная особенность третичных арсинов заключается в их способности использовать неподеленную пару электронов мышьяка для образования связей с другими атомами. Так, они являются отличными нуклеофильными реагентами при взаимодействии с льюисовскими кислотами [5]. Нуклеофильная активность этих соединений обусловлена, во-первых, относительно низким потенциалом ионизации атома мышьяка [6] и, во-вторых, низкой энергией отталкивания между нуклеофилом и электрононасыщенным центром. Связь при этом образуется с помощью неподеленных $4s^2$ электронов, в результате чего атом мышьяка переходит в состояние sp^3 гибридизации и получается соединение с более высокой степенью координации. Так, третичные арсины, как симметричные, так и смешанные, легко присоединяют электрофильные реагенты, — галоидные алкилы и арилы [5], галогензамещенные спирты [7], кетоны [8] и др. Как показали многочисленные исследования [9, 10], эти реакции преимущественно протекают по S_N -механизму. Скорость кватернизации зависит как от природы заместителей в арсине [11], так и от радикала галоидного алкила [12]. При этом установлено [5], что склонность галогенпроизводных к присоединению к третичным арсинам возрастает в следующем ряду: $RJ > RB\Gamma > RCl$.

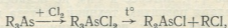
На нуклеофильную реакционную способность третичных арсинов, как выясняется, влияет электроотрицательность заместителя у атома мышьяка, а также пространственное затруднение. При замене алкильных групп алкоксигруппами только эфиры диалкил- [13] и фенилалкиларсинистых кислот [14] вступают во взаимодействие с галоидными алкилами с образованием арсоновых солей, не содержащих алкоксигруппы в катионе [15, 16]. В [17, 18] было установлено, что электронодонорные группы, например, алкоксигруппы в фенильном ядре увеличивают реакционную способность: скорость реакции три(о-анизил)-арсина с бромистым бензилом в хлороформе в сто раз больше, чем трифениларсина. Что касается взаимодействия арилдиалкиларсинов, содержащих алкоксигруппы у бензольного кольца, с галоидными алки-

лами и галогензамещенными кислотами, то оно до настоящего времени не исследовано.

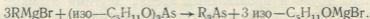
Интерес к изучению указанных арсинов, прежде всего обуславливается тем, что они содержат два потенциально нуклеофильного и, следовательно, реакционного центра: неподеленные электроны атомов мышьяка и кислорода. Очевидно, что их продукты превращений интересны и с целью исследования, и как перспективные биологически активные вещества.

Целью настоящей работы является синтез о-метоксифенил- и п-этоксифенилдиалкиларсинов, исследование возможности их гидролиза и алкилирования иодистым метилом и α -иодуксусной кислотой. Располагая многочисленными фактическими данными, мы сочли целесообразным обсудить вопрос о том, какие специфические факторы обуславливают нуклеофильную реакционную способность исследуемых соединений.

Исходные вещества для получения арилдиалкиларсинов — диалкилхлорарсины получали термическим разложением соответствующих дихлоридов триалкиларсинов [5]:

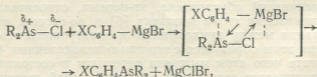


а симметричные третичные арсины — по методике [19]:



Оказалось, что целевые продукты получаются с довольно хорошим выходом взаимодействием реактива Гриньяра с диалкилхлорарсинами.

В соответствии с данными литературы [20], механизм образования арилдиалкиларсинов можно представить следующим образом: основная реакция может быть рассмотрена как электрофильное замещение, которое начинается с атаки положительно поляризованного мышьяка с карбанионом, в результате этого образуется промежуточный комплекс, который впоследствии подвергается расщеплению:



где $X = o-CH_3O$ и $p-C_2H_5O$.

Таблица 1

O-Метоксифенилдиалкиларсины
O-CH₃O₆H₄AsR₂

R	Выход, %	Т. кип., °C (P, мм рт. ст.)	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MR _D		Найдено As, %	Формула	Вычислено As, %
					Найдено	Вычислено			
C ₃ H ₇	65,0	125—127(1,5)	1,1534	1,5532	74,09	73,25	27,55	C ₁₃ H ₂₁ AsO	27,98
изо-C ₃ H ₇	61,7	120—122(2)	1,1601	1,5552	74,17	74,27	27,32	C ₁₃ H ₂₁ AsO	27,98
C ₄ H ₉	66,3	148—150(1,5)	1,1155	1,5410	83,37	83,34	25,25	C ₁₅ H ₂₅ AsO	25,33
изо-C ₄ H ₉	50,0	137—140(1)	1,1065	1,5365	83,60	83,39	25,50	C ₁₅ H ₂₅ AsO	25,33
C ₅ H ₁₁	54,4	151—153(1)	1,0853	1,5330	92,95	91,79	22,76	C ₁₇ H ₂₉ AsO	23,15
изо-C ₅ H ₁₁	52,0	165—167(1,5)	1,0819	1,5332	92,64	91,68	22,61	C ₁₇ H ₂₉ AsO	23,15
C ₇ H ₁₅	37,7	191—194(2)	1,0079	1,5530	111,33	110,39	19,69	C ₂₁ H ₃₇ AsO	19,74

Реакцию проводили в среде диэтилового эфира. Выходы и некоторые физико-химические константы синтезированных о-метоксифенилдиалкиларсинов приведены в табл. 1, а п-этоксифенилдиалкиларсинов — в табл. 2.

Синтезированные соединения представляют собой бесцветные или слегка желтоватые жидкости с резким запахом, характерным для арсинов. Они хорошо растворяются в эфире, тетрагидрофуране, бензоле и других апротонных растворителях, но не растворимы в воде. В отличие от других арилдидалкиларсинов исследуемые вещества довольно хорошо растворяются также в безводном этиловом спирте, что, вероятно, обусловлено наличием в них алкоксигруппы. Их строение и состав подтверждались ИК-спектрами. Так, в спектрах *p*-этоксифенилдидалкиларсинов наблюдаются полосы поглощения в области 535 и 575 см⁻¹, обусловленные валентными колебаниями As—C_{аром.} и As—C_{алиф.}

Таблица 2

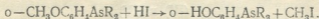
p-этоксифенилдидалкиларсины
 $n-C_2H_5OC_6H_4AsR_2$

R	Выход, %	Т. кип., °C (Р, мм рт. ст.)	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MR _D		Найдено As, %	Формула	Вычислено As, %
					Найдено	Вычислено			
C ₆ H ₅	59,8	165—168(2—3)	1,0990	1,5337	87,67	87,11	23,53	C ₁₆ H ₁₇ AsO	24,19
изо—C ₆ H ₉	45,2	163—165 (2,5)	1,0910	1,5320	87,45	87,18	23,36	C ₁₆ H ₁₇ AsO	24,19
C ₆ H ₁₁	29,4	191—193 (3)	1,0632	1,5268	97,65	96,44	21,69	C ₁₈ H ₂₁ AsO	22,19
изо—C ₆ H ₁₁	35,7	179—181 (2)	1,0602	1,5242	96,33	96,33	21,93	C ₁₈ H ₂₁ AsO	22,19

связей соответственно, а также поглощения, характерные для ароматического ядра. Интенсивная полоса поглощения при 820 см⁻¹ указывает на наличие *p*-дизамещенного бензола [21]. В спектрах обнаруживаются также интенсивные полосы поглощения в областях 1250 и 1040 см⁻¹, которые обусловлены валентными колебаниями C—O—C групп.

В отличие от *p*-этоксифенилдидалкиларсинов, в ИК-спектрах *o*-метоксифенилдидалкиларсинов полоса поглощения при 535 см⁻¹, обусловленная колебанием As—C_{аром.} связи, не наблюдается. Этот факт, по-видимому, обусловлен тем, что *o*-метоксильные группы расположены в непосредственной близости к данной связи и экранируют ее As—C_{алиф.} связи, проявляются в области 570, а валентные колебания C—O—1245 см⁻¹.

Как известно [22], связь As—C является прочной и не расщепляется при взаимодействии мышьякорганических соединений с кислотами и щелочами. Известно и то [21], что вследствие низкой реакционной способности связи кислород—ароматическое кольцо алкиларильные эфиры подвергаются расщеплению по связи кислород—алкил, в результате чего образуется фенол и алкилгалогенид. При этом, разрыв связи происходит в довольно жестких условиях, — при нагревании с концентрированными кислотами (обычно HI). Поскольку получение оксифенилдидалкиларсинов металлорганическим синтезом связано со многими трудностями, а магнийорганическим они вообще не получают, с целью получения указанных соединений в настоящей работе мы изучили взаимодействие *o*-метилксифенилдидалкиларсинов с иодоводородной кислотой:



Для реакции брали концентрированную иодоводородную кислоту (d=1,70). После нескольких химических манипуляций выделили однородную смесь кристаллических веществ коричневого цвета. К сожалению, все попытки разделения смеси перекристаллизацией или пересаживанием на составные части оказались безуспешными. Однако с помощью химического анализа на мышьяк (III) и ИК-спектров мы смогли идентифицировать некоторые продукты превращений. Так, в

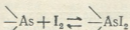
спектре продукта взаимодействия о-метоксифенилдибутиларсина с иодоводородной кислотой наблюдаются три широкие полосы в области 2300—2650 см⁻¹, что соответствует группе $\left[\begin{array}{c} \text{>As—OH} \\ \text{+} \end{array} \right]$ [23].

Кроме того, можно выделить три полосы с максимумами примерно 1400, 1100 и 700 см⁻¹. Характер этих полос не оставляет сомнения в их принадлежности группам ОН, участвующим в чрезвычайно сильных водородных связях [24]. Следует подчеркнуть, что в спектре исчезает полоса поглощения в области 570 см⁻¹, обусловленная связью $\text{>As—C}_{\text{алиф.}}$.

Вместо нее появляется слабая полоса при 610—615 см⁻¹, что указывает на наличие окисленной формы и, следовательно, кватернизацию атома мышьяка [25]. Такой вывод подтверждается и химическим анализом: исследуемое вещество не титруется раствором иода в этиловом спирте по методике [26].

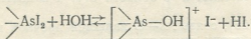
Принимая во внимание вышеизложенное, можно заключить, что при взаимодействии о-метоксифенилдиалкиларсинов (I) с концентрированной иодоводородной кислотой происходит расщепление связи —О—С≡, в результате чего получают о-оксифенилдиалкиларсины о-ОНС₆H₄AsR₂ (II). Так как анализируемое вещество не содержит трехвалентный мышьяк, приходим к выводу, что впоследствии происходит окисление соединения (II) с образованием [о-ОНС₆H₄(R₂)AsOH]J (III). Очевидно, не исключено и окисление исходного вещества с выделением [о-СН₃ОС₆H₄(R₂)AsOH]J (IV). Образование этих соединений можно объяснить совокупностью следующих последовательных реакций:

— в первую очередь исходные вещества окисляются иодом [27], который в большом количестве находится даже в свежеперегнанной иодоводородной кислоте:



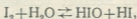
(I) и (II)

— полученные таким путем диодиды подвергаются гидролизу [5]:

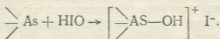


(III) и (IV)

С другой стороны, как известно [28], в водном растворе иод образует иодноватистую и иодоводородную кислоты:

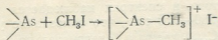


а иодноватистая кислота является хорошим окислителем:



(III) и (IV)

По нашему мнению, эти два объяснения равноценны. Далее, поскольку на первой стадии расщепления о-метоксифенилдиалкиларсинов получается иодистый метил, а этот последний является хорошим электрофилом при взаимодействии с органическими производными трехвалентного мышьяка [5], естественно, создается возможность получения и иодидов триалкилариларсония по следующей общей схеме:



(V) и (VI)

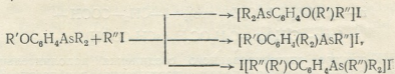


Следует отметить, что ИК-спектры исследуемых смесей не противоречат такому выводу.

Таким образом, методом ИК-спектрального анализа нами доказано, что при обработке о-метоксифенилдиалкиларсинов концентрированной иодоводородной кислотой образуются смеси иодистых окси(о-оксифенил)диалкил-(III), окси(о-метоксифенил)диалкил-(IV), метил(о-оксифенил)-диалкил-(V) и метил(о-метоксифенил)диалкиларсинов (VI).

Как известно [29], в реакциях S_N2 в качестве атакуемого атома может выступить не только атом углерода, но и атомы азота, кислорода, мышьяка и других элементов. Так, что любой донор электронной пары является нуклеофилом, когда он атакует сравнительно электронодефицитный центр. Именно вследствие этого, например, простые эфиры при низкой температуре образуют кристаллические оксониевые соли с кислотами [21]. Что касается третичных арсинов, как уже было сказано выше, они легко алкилируются электрофильными реагентами с выделением четвертичных солей арсония [5].

Учитывая это, можно было предположить, что при взаимодействии синтезированных третичных арсинов с электрофильными реагентами реакция пойдет по одному из следующих трех направлений (или будут протекать все три процесса параллельно):

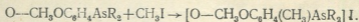


где $\text{R}' = \text{o}-\text{CH}_3\text{O}$ и $\text{p}-\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, а $\text{R}'' = \text{CH}_3$ и $-\text{CH}_2-\text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{matrix}$.

Опыты проводили как в диэтиловом эфире (при взаимодействии с α -иодуксусной кислотой), так и без растворителя. Для реакции, как правило, исходные подпродукты брали в 2—2,5 раза больше (в молярном соотношении), чем соответствующий арсин. Как оказалось, исследуемые вещества взаимодействуют с иодистым метилом спонтанно: реакция сильно экзотермическая и без растворителя заканчивается за 2—5 мин. Поэтому желательно реакции вести в условиях охлаждения водой или ледяной водой. Что касается взаимодействия с α -иодуксусной кислотой, эта реакция протекает более медленно и заканчивается за 10—15 дней после смешения реагирующих веществ. При этом выяснилось, что лишь при взаимодействии иодистого метила с о-метоксифенилдиалкиларсинами и α -уксусной кислоты с п-этоксифенилдиэтиларсином получают продукты присоединения в кристаллическом виде. Во всех остальных случаях получают маслообразные вещества желтого цвета, которые в отличие от других солей арсония [30] не переосаждаются из спиртового раствора эфиром, а также не перекристаллизуются из обычных органических растворителей. Однако следует отметить, что элементный анализ маслообразных веществ после тщательной промывки бензолом и эфиром указывает на образование продуктов присоединения, хотя выделение их в химически чистом виде оказалось невозможным.

В ИК-спектрах продуктов взаимодействия о-метоксифенилдиалкиларсинов с иодистым метилом наблюдаются почти все полосы поглощения, характерные для исходных арсинов, однако интенсивность сильно

уменьшается. Кроме того, в спектрах наблюдается расщепление полосы поглощения при 560—570 см⁻¹, что однозначно указывает на образование новой As—C_{алиф.} связи и, следовательно, солей арсония (а не оксония):



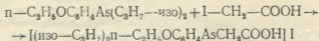
Синтезированные иодиды метил(о-метоксифенил)диалкиларсония, выходы и некоторые свойства которых приведены в табл. 3, представляют собой кристаллические вещества слегка желтоватого цвета, нерастворимые в диэтиловом эфире, бензоле и в большинстве апротонных растворителей, сравнительно хорошо растворимые в спирте, тетрагидрофуране, ацетоне, мало — в воде.

Таблица 3

Иодистый метил (о-метоксифенил) диалкиларсоний
[O—CH₂OC₆H₄(CH₃)AsR₂] I

R	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено As, %	Формула	Вычислено As, %
C ₃ H ₇	94,8	124—126	17,98	C ₁₄ H ₂₄ AsIO	18,29
изо—C ₃ H ₇	94,0	105—106	18,39	C ₁₄ H ₂₄ AsIO	18,29
изо—C ₄ H ₉	97,6	101—102	17,25	C ₁₆ H ₂₈ AsIO	17,12

Анализ показал, что соответствующий иодид арсония получается и при взаимодействии α-нодуксусной кислоты с п-этоксифенилдиизопротиларсином:



В ИК-спектре синтезированного соединения дополнительно наблюдается очень широкая полоса поглощения в области 3600—3500 см⁻¹, обусловленная валентным колебанием неассоциированных -ОН групп карбоновой кислоты [31]. В отличие от иодидов метил(о-метоксифенил)диалкиларсония, которые являются устойчивыми веществами, продукт взаимодействия α-нодуксусной кислоты с п-этоксифенилдиизопротиларсином на воздухе постепенно расплывается (через две недели).

Суммируя вышесказанное, можно заключить, что в исследуемых соединениях несвязывающие электроны менее прочно удерживаются мышьяком, чем атомом кислорода. Кроме того, как известно [29], чем больше электроотрицательность атакующего атома, тем легче ему выбрать тот атом углерода, который он должен атаковать. С другой стороны, влияние размера атома на нуклеофильность отчасти связано с поляризуемостью атома, выступающего в качестве нуклеофила. Так, чем больше поляризуемость атома, тем легче деформируется внешнее электронное облако и создается возможность — реагировать на положительный заряд, локализованный на атакуемом атоме углерода. Хотя электроотрицательность атома кислорода (3,5 по Полингу) больше, чем электроотрицательность мышьяка (2,0), но в образованных солях арсония при взаимодействии синтезированных арсинов с иодистыми алкилами, по-видимому, большую роль играет атомный радиус атома мышьяка и, следовательно, способность его внешнего электронного облака претерпевать деформацию.

Используемые в работе галоидные алкилы и арилы перед употреблением высушивали безводным хлористым кальцием и перегоняли. Учитывая, что органические производные мышьяка (III) токсичны и при этом легко окисляются на воздухе, работы по синтезу и выделению целевых продуктов проводили в атмосфере сухого газа (азот, углекислый газ).



о-метоксифенилди-н-пропиларсин. К реактиву Гриньяра из 4,8 г магния и 38,0 г о-броманизола в абсолютном эфире при постоянном перемешивании и охлаждении добавляли эфирный раствор 29,0 г дипропилхлорарсина. Реакционную смесь кипятили 2,5 ч и разлагали разбавленной (1:5) соляной кислотой. Эфирный слой отделяли, водный — трижды экстрагировали эфиром. Объединенные эфирные вытяжки нейтрализовали насыщенным раствором бикарбоната натрия и высушивали над хлористым кальцием. После отгонки растворителя остаток фракционировали в токе углекислого газа. Выделено 25,7 г (65,0%) о-метоксифенилдипропиларсина с т. кип. 125—127°C (1,5 мм рт. ст.), n_D^{20} 1,5532, d_4^{20} 1,1534. Найдено, %: As 27,55. $C_{13}H_{21}AsO$. Вычислено, %: As 27,98. Взаимодействием соответствующего арилмагния с диалкилхлорарсинами по аналогичной методике получены остальные ариaldiалкиларсины, приведенные в таблицах 1 и 2.

Взаимодействие о-метоксифенилдибутилларсина с иодоводородной кислотой. К 29,6 г о-метоксифенилдибутилларсина при охлаждении и перемешивании медленно добавляли 50,0 г 53%-ной иодоводородной кислоты (реакция экзотермическая), после чего смесь кипятили 2 ч. Исчезающий при постепенном прибавлении кислоты темно-коричневый цвет при кипячении вновь появляется и остается неизменным. После отгонки воды и длительной (4 дня) сушки в вакуум-эксикаторе над пятиокисью фосфора и парафином большая часть оставшейся массы выкристаллизовалась в виде однородной массы (смеси) коричневого цвета. Осадок отфильтровывали, промывали на фильтре сначала соответствующей кислотой, а затем абсолютным этиловым спиртом. Получили 23,5 г вещества с темп. разлож. 128—141°C.

Иодистый о-метоксифенилметилди-н-пропиларсоний. К 2,0 г о-метоксифенилдипропиларсина в атмосфере углекислого газа прибавляли 1,5 г иодистого метила при охлаждении ледяной водой. Через 5 мин. выделялось кристаллическое вещество желтоватого цвета, которое на другой день отфильтровывали, промывали спиртом и эфиром и высушивали до постоянного веса в вакуум-эксикаторе над пятиокисью фосфора и парафином. Получили 2,89 г (94,8) иодида о-метоксифенилметилдипропиларсония с т. пл. 124—126°C. Найдено, %: As 17,98. $C_{14}H_{24}AsJO$. Вычислено, %: As 18,29.

Этим же путем получены и другие иодиды о-метоксифенилметилдиалкиларсониев (табл. 3).

Иодид этиловая (кислота)-п-этоксифенилдиизопропиларсоний. К насыщенному эфирному раствору 38,0 г α -иодуксусной кислоты прибавляли 28,0 г п-этоксифенилдиизопропиларсина и выдерживали при комнатной температуре 15 суток (на второй день раствор начинал желтеть). Выделялось кристаллическое вещество желтого цвета, которое после промывки эфиром высушивали в эксикаторе в вышеописанных условиях. Получили 27,6 г (59,0%) иодида этиловая (кислота) — п-этоксифенилдиизопропиларсония с т. пл. 118—120°C. Найдено, %: As 15,30; 15,77. $C_{16}H_{26}AsJO_3$. Вычислено, %: As 16,02.

ИК-спектры исследуемых образцов снимали на спектрометре UR-20 в области 400—3600 cm^{-1} в виде тонкого слоя, или в виде эмульсии в вазелиновом масле между пластинками из КВг.



რეზიუმე

სიმეტრიულ მეორად ქლორარსინებზე გრინიარის რეაქტივის მოქმედებით დიეთილეთერის არეში სინთეზირებულია α -მეტოქსი და პ-ეტოქსიფენილდიალკილარსინები. მოწოდებულია ხსენებული რეაქციის საალბათო მექანიზმი. შესწავლილია სინთეზირებული არსინების დაშლის შესაძლებლობა კონცენტრირებული იოდწყალბადმეყავას გამოყენებით. ინფრა-წითელი სპექტროსკოპიის მონაცემებით დადგენილია, რომ ამ დროს, გარდა ეთერული C—O—C ბმების ვახლეჩისა, მიმდინარეობს აგრეთვე დაქანგვის რეაქციაც შესაბამისი ოქსი-და ძეთილარსონიუმოდიდების წარმოქმნით; ახსნილია მათი მიღების შესაძლებლობა. შესწავლილია საკვლევი მესამედი არსინების მოქმედება იოდმეთილსა და α -იოდმარმეყავაზე. ნაჩვენებია, რომ α -მეტოქსიფენილდიალკილარსინებისა და იოდმეთილის ურთიერთქმედების პროდუქტს შესაბამისი არსონიუმის მარილები წარმოადგენს.

α -იოდმარმეყავას და არსინების ურთიერთქმედების პროდუქტებიდან ინდივიდუალურ მდგომარეობაში მიღებულია მხოლოდ ეთილ(მეყავა)-პ-ეტოქსიფენილდიიზობროპილარსონიუმის იოდიდი.

R. D. GIGURI, M. M. UGULAVA

SYNTHESIS AND NUCLEOPHILIC REACTIVITY OF
 ARYLDIALKYLARSINES CONTAINING ALKOXYGROUPS AT
 BENZENE RING

Summary

O-methoxy- and n-ethoxyphenyldialkylarsines have been synthesized by interaction between Grignard reagent and dialkylchlorarsines. It was established by spectral analysis that an arsenic quaternization took place when treating O-methoxyphenyldialkylarsines by concentrated hydroiodic acid. The interaction of synthesized arsines with methyl iodide and α -iodoacetic acid was investigated.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Cahours A. Ann. Chem., 122, 219 (1862).
2. Гигаури Р. Д., Гургенидзе Н. И., Чернокальский Б. Д., Бикеев Ш. С. ЖОХ, 50, 922 (1980).
3. Nagasawa M., Nagamizu K. Япон. пат. 4400 (1961); С- А., 55, 23941 (1961).
4. Чернокальский Б. Д., Гаврилов В. И., Хуснутдинова Ф. М. Гаврилова Г. Р., Гуревич Е. С., Фрост Е. И., Щербакова Л. И. Авт. свид. 405925 (1971); Булл. изобр., № 45 (1973).
5. Фрейдлина Р. Х. Синтетические методы в области металлорганических соединений мышьяка, Изд. АН СССР, М.—Л., 7, 79, 157, 140 (1945).
6. Сыркин Я. К. Усп. хим., 31, 397 (1962).
7. Michaelis A. Ann. Chem., 321, 160 (1902).



8. Камай Г., ЖОХ, 5, 1402 (1934).
 9. Henderson W. A., Backer S. A. J. Am. Chem. Soc., 82, 5794 (1960).
 10. Matsui T., Tokura N. Bull. Chem. Soc., Japan, 43, 1751 (1970).
 11. Roberts E., Turner E. E., Bury F. W. J. Chem. Soc., 1440 (1926).
 12. Davies G. J. Chem. Soc., 1599, (1934).
 13. Камай Г., Чернокальский Б. Д., ЖОХ, 30, 1536 (1960).
 14. Старшов И. М., Камай Г. ЖОХ, 24, 2044 (1954).
 15. Абалонин Б. Е., Чернокальский Б. Д., Шагидуллин Р. Р., Исо-
симова С. В., Камай Г. ЖОХ, 40, 2645 (1970).
 16. Чернокальский Б. Д., Абалонин Б. Е., Шагидуллин Р. Р., Исо-
симова С. В., Камай Г. ЖОХ, 40, 2645 (1970).
 17. Davis W. C., Lewis W. P. J. Chem. Soc., 1599 (1934).
 18. Fountaine J. E., McEwen M. E., Phosphorus, 1, 57, (1971).
 19. Камай Г. Х., Гигаури Р. Д., Чернокальский Б. Д., Угулава М. М.
ЖОХ, 41, 1506 (1971).
 20. Садеков И. Д., Максименко А. А., Ладатко А. А. ЖОХ, 47, 2229
(1977).
 21. Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия, М., изд. «Мир», 772, 540, 541
(1970).
 22. Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров. М., изд. «Наука»,
167 (1966).
 23. Cullen W. R., Deason G. V., Green J. H. S. Canad. J. Chem. 44, 717 (1966).
 24. Шагидуллин Р. Р., Ламанова И. А. Изв. АН СССР, сер. хим., 6, 1238
(1969).
 25. Гигаури Р. Д., Годердзишвили Л. И., Чернокальский Б. Д.,
Инджия М. А., Сабин-Гусс И. А., Шатакишвили Т. Н. Сообщ.
АН ГССР, 99, 605 (1980).
 26. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганиче-
ских соединений, М.—Л., изд. «Химия», 889 (1966).
 27. Steincopi W., Mieg W. Ber., 53, 1014 (1920).
 28. Полинг Л. Общая химия, М., изд. «Мир», 224 (1964).
 29. Терней А. Современная органическая химия, М., изд. «Мир», т. I, 177 (1981).
 30. Гигаури Р. Д., Инджия М. А., Чернокальский Б. Д., Чачава
Г. Н. ЖОХ, 48, 809 (1978).
 31. Органикум. Практикум по органической химии, I, М., Изд. «Мир», 130 (1979).
-



УДК 678.674 621.893

В. М. МГЕЛАДЗЕ, Г. Ш. ПАПАВА, Л. А. БЕРИДЗЕ, Н. С. ДОХТУРИШВИЛИ,
 М. К. КУТАЕЛАДЗЕ

ИССЛЕДОВАНИЕ НАПОЛНЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРОВ КАРДОВОГО ТИПА

Среди полимерных материалов в настоящее время особое значение приобретают поликонденсационные полимеры — полигетероарилены, привлекающие внимание комплексом ценных свойств; они обладают хорошими физико-механическими и электрическими свойствами, легко растворяются, обладают высокой тепло- и термостойкостью.

Таблица 1
 Физико-механические свойства полимеров и антифрикционных самосмазывающихся пластмасс, полученных на их основе

Физико-механические свойства связующих полимеров			
	а	б	в
η_{sp}^{25} 0,5 г/дл р-ва полимера в ТХЭ	1,32	0,96	0,65
Температура размягчения, °С в капилляре	300—320	285—315	360—365
по термомеханической кривой	260	245	—
Температура уменьшения в массе, °С			
на 10%	460	440	330
на 50%	500	500	350
Твердость по Бринеллю, МПа	2 30	1,70	1,80
Предел прочности при сжатии, МПа	94	83	—
Удельная ударная вязкость, Н.см/см ²	60	130	—
Модуль упругости, МПа	31,00	21,00	—
Прочность на разрыв, МПа	84	75	75
Относительное удлинение при разрыве, %	150	180	18
Вынужденная эластичность, МПа	63	83	—
Физико-механические свойства АСП на основе полимеров			
Коэффициент трения	0,18—0,23	0,23—0,28	0,25—0,3
Интенсивность линейного износа*	2,5·10 ⁻⁹	2,6·10 ⁻⁹	2,8·10 ⁻⁹
Твердость по Бринеллю, кг/мм ²	28—30	28—30	28—30

* Безразмерное отношение высоты сработанного слоя к пути трения при треще-
 вом трении; условия испытания: средняя скорость 2 м/с, нагрузка ~ 0,2 МПа

Однако переработка таких полимеров в изделия в ряде случаев сопряжена с известными трудностями, что связано с тем, что температура их переработки (в частности, температуры размягчения) очень близко к области их термического распада. В связи с этим представляют интерес синтезированные нами [1, 2] ароматические простые полиэфиры на основе бисфенолов с кардовыми группировками норборнанового типа и дигалогенсоединений, содержащих сульфо- или карбонильную группы. Они обладают большим интервалом между температурами размягчения и термической деструкции.

Интерес представляло исследование наполненных материалов — АСП (антифрикционных самосмазывающихся пластмасс), полученных на основе вышеуказанных полимеров. Ранее [3] на примере антифрикционных самосмазывающихся пластмасс на основе полиарилатов была изучена взаимосвязь между химическим строением полимерного связующего и трениемными свойствами самосмазывающихся пластмасс на его основе. Было установлено, что увеличение жесткости полимерной цепи связующего положительно сказывается на трениемных свойствах полимерных материалов.

При изучении влияния полярных группировок, содержащихся в основной цепи макромолекулы полимера, на термо-фрикционные свойства самосмазывающихся пластмасс, полученных на их основе, нами в качестве связующего были выбраны синтезированные нами ароматические простые полиэфиры на основе а) 4,4'-гексагидро, 4,7-метилениндан-5-илиден/дифенола и 4,4'-дифтордифенилсульфона, б) того же бисфенола и 4,4'-дифторбензофенона. Для сравнения был взят полиарилат на основе того же бисфенола и терефталевой кислоты.

В таблице 1 приведены физико-механические свойства вышеуказанных полимеров и АСП на их основе.

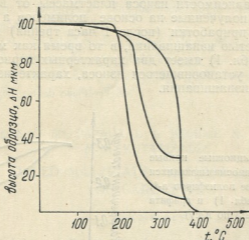


Рис. 1. Кривые растекания, определенные на плоскостном пластометре ПП-1, для полиэфигов а-1, б-II и в-III (из табл. 1)

Для определения оптимальной области переработки исследуемых полимеров были охарактеризованы их текучести на плоскостном пластометре ПП—1 [4]. Кривые растекания приведены на рис. 1. Интервал температур переработки определялся как область начала развития значительных деформаций до полного растекания таблетки.

На рис. 2 приведены термогравиметрические кривые исследуемых полимеров, снятые на воздухе методом динамического термогравиметрического анализа. Температура начала уменьшения в массе ароматических простых полиэфигов выше, чем их температура размягчения, в отличие от сложного полиэфира (полиарилата) на основе того же бисфенола и терефталевой кислоты.

Как видно из рисунков 1 и 2, ароматические простые полиэфиры имеют большой интервал между температурами растекания и термической деструкции, в отличие от полиарилата, температура начала уменьшения в массе которого ниже, чем его температура размягчения. Это свойство простых полиэфиров особенно ценно в процессе их переработки в изделия.

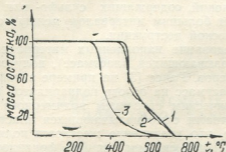


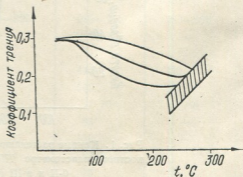
Рис. 2. Термогравиметрические кривые полиэфиров а-1, б-2 и в-3 (из табл. 1), определенные методом динамического термогравиметрического анализа, на воздухе, при скорости подъема температуры 4,5°/мин на дериватографе системы Ф. Паулик, Я. Паулик, Л. Эрдей

Представляло интерес исследование наполненных ароматических простых полиэфиров с полициклическими заместителями кардового типа. В качестве наполнителя нами был выбран графит, относящийся к группе твердых смазок и отличающийся высокой термостойкостью.

Основными параметрами, характеризующими антифрикционные свойства самосмазывающихся пластмасс, являются износостойкость и зависимость коэффициента трения от температуры (термофрикционная кривая).

Изучение зависимости износа пластмассы от времени показало, что материалы, полученные на основе полимеров а и б (табл. 1), не имеют периода приработки (после 1 часа трения) и отличаются постоянной скоростью изнашивания, в то время как материал на основе полимера 3 (табл. 1) имеет два характерных периода: период приработки и период установившегося износа, характеризующийся постоянной скоростью изнашивания.

Рис. 3. Термофрикционные кривые антифрикционных самосмазывающихся пластмасс на основе полиэфиров а-1, б-II и в-III (из табл. 1) и графита (соотношение 2:3 по весу)



На рис. 3 приведены термофрикционные кривые АСП на основе полимеров и графита. Как видно из рисунка, величина коэффициента трения материалов на основе полимеров, содержащих полярные группировки, во всем диапазоне температур имеет высокое значение, что, по-видимому, обусловлено возрастанием межцепного взаимодействия полимерного связующего, приводящего к возрастанию сопротивления при трении.

Следует отметить, что в случае материала, полученного на основе серосодержащего полимера, величина коэффициента трения имеет

несколько низкое значение. Это, по-видимому, можно объяснить менее упорядоченной физической структурой серусодержащего ароматического простого полиэфира по сравнению с карбонилсодержащими методами, что приводит к снижению сопротивления при трении.

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

Поступило 15.02.1982

ბ. მგელაძე, გ. პაპავა, ლ. ბერიძე, ნ. დოხტურიშვილი, მ. კუთათელაძე

კარდული ტიპის პოლიეთერების ბაზაზე მიღებული შევსვის მასალების კვლევა

რეზიუმე

შესწავლილია შევსვის მასალები 4,4'- $(\beta$ -ჰექსაჰიდრო, 4,7-მეთილენინდან-5-ილიდენ)დიფენოლის და ა) 4,4'-დიფტორდიფენილსულფონის, ბ) 4,4'-დიფტორბენზოფენონის საფუძველზე მიღებული არომატული მარტივი პოლიეთერების ბაზაზე. შევსვის მასალად აღებულია გრაფიტი (3:2 წონით).

განსაზღვრულია ზემოხსენებული პოლიეთერებისა და მათ საფუძველზე მიღებული ანტიფრიქციული თვითდამზედავი პლასტმასების ფიზიკურ-მექანიკური თვისებები. მარტივ არომატული პოლიეთერებს დიდი ინტერვალი აქვთ თერმული დესტრუქციისა და დენადობის ტემპერატურებს შორის (იმავე ბისფენოლის საფუძველზე მიღებულ პოლიაროილათისაგან განსხვავებით), რასაც განსაკუთრებული მნიშვნელობა ენიჭება მათი ნაკეთობად გადამუშავების პროცესის გაადვილებისათვის.

შესწავლილია შევსვის მასალების თერმოფრიქციული თვისებები. ნაჩვენებია, რომ პოლარული ჯგუფების შემცველი პოლიმერების საფუძველზე მიღებული მასალების ხახუნის კოეფიციენტი ტემპერატურის მთელ დიაპაზონში მაღალ მნიშვნელობას ინარჩუნებს.

B. M. MGELADZE, G. SH. PAPAUA, L. A. BERIDZE, N. S. DOKHTURISHVILI,
M. K. KUTATELADZE

STUDIES OF FILLED MATERIALS ON THE BASIS OF POLYETHERS OF CARD TYPE

Summary

Filled materials on the basis of aromatic polyethers 4,4'-(hexahydro 4,7-methylene indan-5-iliden) diphenol and a) 4,4'-difluorodiphenylsulfon, b) 4,4'-difluorobenzophenon have been studied. Graphite (3:2 by weight) is taken as a filler.

We have determined physico-mechanical properties of the above polyethers and of antifriction selfbinding plastics formed on their basis. Aromatic polyethers have a large interval between temperatures of flow and thermal destruction (unlike polyarylate of the same bisphenol), it is especially important at their processing for production of different articles.

Thermofriction properties of filled materials have been studied. It is shown that the value of the coefficient of friction for the materials on the basis of polymers containing polar groups is high over the whole temperature range.



067035900
20220909340

1. Беридзе Л. А., Коршак В. В., Виноградова С. В., Кутателадзе М. К., Папава Г. Ш., Цискаришвили П. Д. Авт. свид. СССР, № 503859, 1974, Бюлл. № 7, 1976.
2. Беридзе Л. А., Кутателадзе М. К., Папава Г. Ш., Цискаришвили П. Д. Сообщения АН ГССР, 83, 2, 369, (1976).
3. Коршак В. В., Папава Г. Ш., Мгеладзе Б. М., Грибова И. А., Чумаевская А. Н., Майсурадзе Н. А. Сообщения АН ГССР, 70, 3, 629 (1973).
4. Лиознов Б. С., Краснов А. П. Сб. статей журнала «Заводская лаборатория», М., изд. «Металлургия», 96, 1971.



[The following text is extremely faint and largely illegible, appearing to be bleed-through from the reverse side of the page. It contains technical details and possibly a title related to the study of filled materials.]



ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 549.67.542 962:548.75

Ш. И. СИДАМОНИДЗЕ, Г. В. ЦИЦИШВИЛИ, М. Н. ГВИЛАВА

ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ РАЗЛОЖЕНИЯ ТЕТРАМЕТИЛАММОНИЕВЫХ КАТИОНОВ В СТРУКТУРЕ ЦЕОЛИТОВ ТИПА УЛЬТРАСИЛ С РАЗЛИЧНЫМ СООТНОШЕНИЕМ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Сверхвысококремнеземные (СВК) цеолиты и, в частности, цеолиты типа ультрасил, устойчивы к различным видам обработки и проявляют высокую адсорбционную и каталитическую активность в различных процессах превращения углеводородов. Их высокую селективность и каталитическую активность так же, как, например, для высококремнеземных цеолитов типа OFF, Ω , морденита, L, и др., наряду с другими факторами приписывают кислотности, возникающей при декатионировании.

С целью изучения процессов разложения тетраметиламмониевых катионов (TMA^+) и образования декатионированных форм СВК цеолитов типа ультрасил нами изучены образцы, синтезированные в ГрозНИИ, содержащие различное количество алюминия ($M = \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ составляет 71, 110, 214). Ниже изложены результаты исследования формирования частично декатионированных форм цеолитов типа ультрасил, полученных разложением их TMA -форм (кроме органических катионов в структуре ультрасилов содержится и малое количество катионов Na^+).

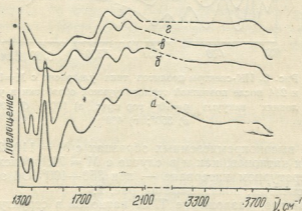


Рис. 1. ИК-спектры цеолита ультрасил с $M=71$ после поэтапной термовакуумной обработки в условиях $p=10^{-4}$ тор при: а) 100° ; б) 200° ; в) 350° ; г) 400°

В ИК-спектре исходной формы цеолитов типа ультрасил с $M = 71$ наблюдаются следующие полосы поглощения: 1360, 1380, 1460, 1640, 1880, 1980 и широкая полоса поглощения в области $3300-3600 \text{ см}^{-1}$. Нагревание образца в вакууме при 100° приводит к удалению полосы поглощения 1360 см^{-1} и к незначительному уменьшению интенсивности

полос поглощения 1640 и 3300—3600 см⁻¹. Ступенчатое нагревание образца при 200 и 300° не меняет характер ИК-спектров. Сохранение полос поглощения С—Н связей, при этих температурах свидетельствует о том, что в данных условиях не протекает термоллиз ТМА-формы ультра-трисила. Изменения в ИК-спектрах до температуры 300° обусловлены удалением молекулярно адсорбированной воды, большая часть которой удаляется при 100°. Дальнейшее нагревание образца не меняет полос поглощения в области 1640, 1880 и 1980 см⁻¹, что вместе с данными литературы [1, 2] дает основание отнести их к обертонам каркасных колебаний. Эти полосы не меняются на протяжении различных видов обработки цеолитов (вакуумирование, нагревание при 100—700°).

Разложение ТМА катионов в структуре ультрасила с $M=71$, как видно из рис. 1, интенсивно начинается при 350° и полностью завершается при 400°. Об этом свидетельствуют полосы поглощения в области С—Н связей при 1380 и 1460 см⁻¹. При 400° ТМА катионы полностью разложены, без изменений остаются лишь полосы обертонов каркасных колебаний. Как видно, разложение органических катионов в структуре ультрасила ($M=71$) происходит в узком температурном интервале при 350—400°. Известно, что для цеолитов других типов, OFF, например, наблюдалось разложение ТМА в два этапа [3]. Вначале претерпевают разрушение катионы, расположенные в больших каналах, а затем в гмелинитовых ячейках. В цеолите типа ультрасил, кроме того, катионы ТМА разлагаются при более высокой температуре, что свидетельствует о более сильном внутрикристаллическом поле СВК цеолитов по сравнению с ВК цеолитами.

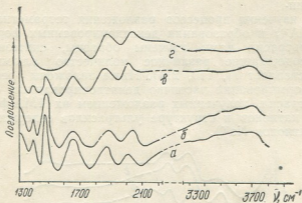


Рис. 2. ИК-спектры цеолитов типа ультрасил с $M=110$ и 214 после поэтапной термовакуумной обработки в условиях вакуума $p=10^{-4}$ тор при: а) 100°; б) 300°; в) 350°; г) 400°

В более высококремнеземных образцах с $M=110, 214$ разложение органических катионов, как и в случае с $M=71$, происходит в том же узком температурном интервале — при 350—400°. Об этом свидетельствуют ИК-спектры, показанные на рис. 2.

Как известно, разложение ТМА катионов в структуре ВК цеолитов сопровождается возникновением различных структурных гидроксильных групп, а в случае Ω цеолита — метоксильнованием каркаса [4]. В данном случае в ИК-спектрах цеолитов ультрасил не удалось зафиксировать структурные гидроксильные группы из-за их малой концентрации, что связано с составом СВК цеолитов — малым содержанием адюминия и, соответственно, катионов.

Наличие достаточно интенсивных полос поглощения ТМА⁺ в исходном образце ультрасил и практическое отсутствие полос поглощения структурных гидроксильных групп, образующихся при разложении ТМА⁺ в качестве компенсирующего протона, позволяет предпо-

ложить, что основная часть ТМА катионов в решетке цеолитов типа ультрасил не является компенсирующей отрицательный заряд. Об этом свидетельствует химический анализ большинства СВК цеолитов, где количество R_2O (R —ТМА, ТПА или ТЭА) намного превосходит Al_2O_3 . По-видимому, большинство органических катионов в структуре СВК цеолитов и, в частности, ультрасила, является структурно-образующим компонентом, необходимым при синтезе СВК цеолитов. В пользу этого предположения свидетельствует и узкий температурный интервал разложения ТМА катионов в структуре ультрасил с различным соотношением SiO_2/Al_2O_3 и одинаковое значение температуры разложения TMA^+ для всех образцов, что свидетельствует о том, что органические катионы независимы от атомов алюминия. Таким образом, большая часть органических катионов в структуре цеолитов типа ультрасил является структурно-образующим агентом, а меньшая часть может выступать в роли компенсаторов отрицательного заряда решетки.

Тбилисский государственный университет

Поступило 25.02.1982

შ. სიდამონიძე, ზ. ციციშვილი, მ. გვილავა

SiO_2/Al_2O_3 სხვადასხვა შარღობის მქონე ულტრასილის ტიპის ცეოლითვაზი ბაზრამეთილამონიუმის კატიონების დაშლის შესწავლა ირ-სპექტროსკოპიით

რეზიუმე

შესწავლილია სილიციუმის ზემალალი შემცველობის ალუმინის განსხვავებული რაოდენობის შემცველი (SiO_2/Al_2O_3 -M-71, 110, 214) ულტრასილის ტიპის ცეოლითები. 100—700° ტემპერატურის ინტერვალში ნიმუშების გახურებისას ირ-სპექტრების საშუალებით ნაჩვენებია, რომ სხვადასხვა რაოდენობის ალუმინის შემცველი ცეოლითებისათვის ტმ კატიონების დაშლა მიმდინარეობს მოკლე ტემპერატურულ ინტერვალში (350—400°). ირ-სპექტრების შესწავლის საფუძველზე დადგინდა, რომ ულტრასილის სტრუქტურაში ტმ კატიონების ძირითადი ნაწილი მესრის უარყოფით მუხტს არ აკომპენსირებს. მისი კომპენსირება ხდება ძირითადად Na^+ , პროტონებისა და ტმ კატიონების მცირე ნაწილის საშუალებით.

SH. I. SIDAMONIDZE, G. V. TSITSISHVILI, M. N. GVILAVA,

IR-SPECTROSCOPIC STUDIES OF DECOMPOSITION OF TETRAMETHYLAMMONIUM CATIONS IN THE STRUCTURE OF ZEOLITES OF THE ULTRASIL TYPE WITH DIFFERENT ALUMINIUM CONTENT

Summary

The paper gives the results of the studies of superhighsiliceous (SHS) zeolites of the ultrasil type with the different ratio SiO_2/Al_2O_3 (M=71, 110, 214) using the method of IR-spectroscopy. It is found that as a result of thermovacuum treatment of specimens at $p=10^{-4}$ tor and the temperature 100—700° tetramethylammonium (TMA) cations in the structure of the zeolites of the ultrasil type with different content of aluminium decompose

in a narrow temperature interval at 350—400°. On the basis of IR spectra presented in the paper an assumption is made, that most TMA cations in the ultrasil structure are structure forming and only a small part plays the role of the negative charge compensators of the of studied zeolites lattice.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Hataba K., Ono Y., Ushiki Y. J. Phys. Chem., 117, 1979, 37—42.
2. Рабо Дж., Химия цеолитов и катализ на цеолитах, изд. «Мир», М., т. 1, 1980.
3. Цицишвили Г. В., Якерсон В. И., Сидамонидзе Ш. И., Иашвили И. И., Лафер Л. И., ДАН СССР, т. 25, 2, 414, (1980).
4. Tsitsishvili G. V., Jakerson V. I., Sidamonidze Sh. I., I. I. Iashvili, L. I. Lafer. Proceed. of the Fifth International Conf. on Zeolites, Hayden—London—Phyladelphia—Rheine, 349, 1980.



УДК 543.544

О. С. БАНАХ, Л. Я. ЛАПЕРАШВИЛИ, Л. В. СТРИЛЬЧУК

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ НИЗКОКИПЯЩИХ ГАЗОВ НА ЦЕОЛИТАХ ТИПА Y, МОДИФИЦИРОВАННЫХ КАТИОНАМИ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

На сорбционно-хроматографические свойства цеолитных адсорбентов влияет ряд факторов, в том числе тип цеолита, природа обменных катионов, степень замещения исходных ионов и характер распределения катионов по участкам кристаллической решетки [1—3].

В настоящей работе представлены результаты о влиянии природы катионов щелочноземельных металлов при их высоком содержании в кристаллической решетке цеолитов типа Y на характер разделения низкокипящих газов. Путем ионного обмена из порошкообразного цеолита NaY П-1298 производства ГОБ-ВНИИИП были получены образцы с максимальным содержанием катионов кальция, стронция и бария, которые подвергались изучению методом газоадсорбционной хроматографии с помощью хроматографа «Цвет» (модель 4—67). Методика эксперимента описана в работе [4].

Таблица 1

Удерживаемые объемы газов на образцах с высоким содержанием обменных катионов

Компонент	Температура колонки, К	Степень замещения Na ⁺ на обменные катионы, %			
		100 Na	86 Ca	92 Sr	94 Ba
Xe	373	16,3	20,4	27,0	66,6
	293	99,8	186,2	267,1	758,6
Kr	353	6,9	—	9,4	18,2
	313	13,3	13,2	16,6	35,4
Ar	333	3,7	4,3	5,6	6,5
	313	4,5	6,1	6,7	9,1
CH ₄	373	5,9	7,9	10,3	16,4
	313	18,4	40,6	49,1	104,7
CO	353	11,0	31,5	44,8	39,8
	313	29,5	134,9	193,5	146,9
N ₂	333	6,0	12,8	15,9	16,4
	313	8,3	26,0	27,9	30,4
O ₂	333	3,7	4,5	4,7	9,1
	273	9,7	13,2	15,8	24,0

В таблице 1 даны величины удерживаемых объемов V_v, которые рассчитаны на единицу объема дегидратированного цеолита. По сравнению с исходной формой цеолита типа NaY наблюдается увеличение удерживаемых объемов при увеличении атомной массы катиона. Особенно это заметно для бариевой формы (так для ксенона при 293 К значение V_v возросло в сравнении с исходной формой. более чем в 3. Серия химическая, т. 9, № 1

семь раз). Увеличение удерживаемых объемов для инертных и других газов обуславливается усилением дисперсионных и поляризационных взаимодействий.

На характер хроматографического разделения бинарных смесей влияет как природа катиона, так и температура хроматографической

Таблица 2

Коэффициенты селективности K_c разделения бинарных смесей газов на цеолитах

Бинарная смесь	Температура колонки, К	Обозначение цеолитных образцов			
		Na Y	Ca Y	Sr Y	Ba Y
Kr—Xe	353	0,555	—	0,589	0,697
	293	0,680	—	0,747	0,846
Ar—Xe	313	0,849	0,882	0,902	0,912
	293	0,876	0,911	0,936	0,950
Ar—Kr	273	0,460	0,477	0,525	0,589
CO—Xe	333	0,366	-0,074	-0,108	0,430
CH ₄ —Xe	373	0,468	0,440	0,447	0,605
	293	0,561	0,412	0,491	0,584
O ₂ —N ₂	313	0,218	0,593	0,622	0,500
	293	0,377	0,703	0,680	0,566
CH ₄ —CO	353	0,150	0,419	0,483	0,222
	293	0,298	0,606	0,686	0,239

колонки. На цеолитах CaY, SrY и BaY смеси Kr—Xe, Ar—Xe, Ar—Kr, CH₄—Xe хорошо разделяются в указанной последовательности.

Таблица 3

Величины $\bar{\Delta}$, λ , $L_{k=1}$, $t_{k=1}$ для смеси низкокипящих газов на цеолитах

Определяемые параметры	Температура колонки, К	Обозначение образцов			
		NaY	CaY	SrY	BaY
$\bar{\Delta}$	293	0,032	0,024	0,022	0,034
	313	0,025	0,023	0,039	0,055
λ , сек ⁻²	293	1,95·10 ⁻³	1,04·10 ⁻³	3,68·10 ⁻³	1,25·10 ⁻²
	313	1,38·10 ⁻³	1,06·10 ⁻³	1,02·10 ⁻²	5,7·10 ⁻²
$L_{k=1}$, м	293	16	19,4	3,8	0,8
	313	36	29,2	2,2	3,6
$t_{k=1}$	293	11 мин 20 сек	18 мин 20 сек	12 мин 8 сек	8 мин 13 сек
	313	11 мин	15 мин 8 сек	6 мин	8 мин 27 сек

элюирования. Смеси CH₄—CO, O₂—N₂ хорошо разделяемы на образцах CaY и SrY, и разделение заметно ухудшается на бариевой форме цеолита. Так коэффициент селективности разделения K_c возрастает с понижением температуры и увеличением радиуса катиона (табл. 2).



Компонент смеси, записанный первым в таблице, элюируется раньше из хроматографической колонки, а знак минус свидетельствует об обратном направлении указанной последовательности на обратную.

Представляет интерес разделение бинарной смеси $\text{CO}-\text{Xe}$ на указанных образцах. Так на образцах CaY и SrY смесь $\text{CO}-\text{Xe}$ элюируется в обратной последовательности выхода компонентов. Катионы кальция и стронция характеризуются повышенным сродством к соединениям, обладающим π -связями, дипольными и квадрупольными моментами, и поэтому сильнее удерживают молекулы монооксида углерода, чем ксенона, который раньше элюируется из колонки. Сравнительно крупные катионы бария как бы выдвинуты в сторону большой полости цеолита, что способствует увеличению энергии дисперсионного и поляризационного взаимодействия катионов Ba^{2+} с крупными молекулами ксенона. Молекулы Xe удерживаются сильнее, чем монооксида углерода и поэтому на образце BaY монооксид углерода элюируется раньше, чем ксенон.

Для оценки равномерности разделения многокомпонентной смеси низкокипящих газов (Ar , Kr , Xe , O_2 , N_2 и CH_4) был использован критерий равномерности \bar{D} [5]. В таблице 3, кроме значения критерия равномерности \bar{D} приведены коэффициенты быстройдействия (λ), дающие возможность судить о качестве и скорости хроматографического разделения многокомпонентной смеси, а также данные о длине колонки (L_{k-1}), необходимой для полного разделения наихудшим образом разделяемой пары компонентов и соответствующую продолжительность анализа (t_{k-1}) для данной смеси в указанных условиях эксперимента.

Данные, приведенные в таблице 3, показывают, что смесь низкокипящих газов может быть полностью разделена на более коротких колонках (2,2—3,6 м) и за меньший период времени (6—8 мин) при условии, если колонки будут заполнены цеолитами типа Y, модифицированными катионами тяжелых металлов-стронция и бария (степень замещения составляет 92 и 94% соответственно).

Таким образом, результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что природа катионов щелочноземельных металлов оказывает определяющее влияние на удерживание и разделение низкокипящих газов.

Институт физической и органической химии им. П. Г. Меликишвили АН ГССР
 Луцкий филиал Львовского ордена Ленина политехнического института им. Ленинского комсомола

Поступило 12.10.1981

ო. ბანახი, ლ. ლაფიკაშვილი, ლ. სტრილჩუკი

დაბალი დუღილის ტემპერატურის მონე გაჯევის ქრომატოგრაფული დაყოფა
 ტემპიწა მახალაბით მორფიცირებაულ Y ტიპის ცეოლითაჯა

რეზიუმე

იონმიმოცვლითი მეთოდით საწყისი ნატრიუმის ფორმის Y ტიპის ცეოლითიდან მიღებულია ტუტემიწა მეტალების შემცველი ცეოლითები კატიონების მაღალი შემცველობის (ნატრიუმის ჩანაცვლების ხარისხი შეადგენს: $\text{Ca}-86\%$, $\text{Sr}-92\%$ და $\text{Ba}-94\%$).

დადგენილია, რომ დაბალი დუღილის ტემპერატურის მქონე გაჯევის შეკავებითი მოცულობების მნიშვნელობები, თანაბრადმოქმედების და სწრაფ-მოქმედების კოეფიციენტები იზრდება იონმიმოცვლითი კატიონის რადიუსის ზრდასთან ერთად.

CHROMATOGRAPHIC SEPARATION OF LOW-BOILING GASES ON
THE TYPE Y ZEOLITES MODIFIED WITH CATIONS OF
ALKALINE-EARTH METALS

Summary

Specimens with a high content of cations of alkaline-earth metals (the degree of sodium substitution is: Ca—86%, Sr—92% and Ba—94%) have been obtained by the method of ion exchange from the starting sodium form of the type Y zeolite.

It is found that the values of retention volumes, criteria of uniformity and coefficients of fast action for low boiling gases increase with increasing radius of the exchange cation.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Андроникашвили Т. Г., Цицишвили Г. В., Сабелашвили Ш. Д. Сообщения АН ГССР, 56, 1, 113 (1969).
2. Андроникашвили Т. Г., Атурия Н. М., Цицишвили Г. В., Сабелашвили Ш. Д. Адсорбционные, хроматографические и каталитические свойства цеолитов, Тбилиси, изд. Мецниереба, 133, 1972.
3. Андроникашвили Т. Г., Банах О. С., Цицишвили Г. В. Известия АН ГССР, сер. хим., 1, 2, 161, (1975).
4. Стрильчук Л. В., Банах О. С., Андроникашвили Т. Г. Известия АН ГССР, сер. хим., 7, 1, 45 (1981).
5. Вигдергауз М. С. Расчеты в газовой хроматографии, М., изд. Химия, 31 (1978).



УДК 541.183:66.093.6

Т. Г. АНДРОНИКАШВИЛИ, Л. Г. ЭПРИКАШВИЛИ, С. Л. УРОТАДЗЕ

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАЗДЕЛЕНИЯ МОДЕЛЬНОЙ СМЕСИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ C_1 — C_4 В ВАРИАНТАХ ПОВЕРХНОСТНО-СЛОЙНОГО И ОБЪЕМНОГО ЗАПОЛНЕНИЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ КОЛОНОК

Практическая ценность молекулярных сит явилась причиной многочисленных поисков оптимальных вариантов их использования в газохроматографическом анализе. Следует отметить, что в литературе в большинстве работ, посвященных исследованию и изучению свойств цеолитов, цеолиты использовались как объемные сорбенты и сравнительно мало работ посвящено использованию цеолитов в варианте поверхностно-слоистых сорбентов.

Применение поверхностно-слоистых сорбентов позволяет значительно уменьшить время анализа без потери эффективности, при использовании активного сорбента с максимально желаемыми хроматографическими характеристиками.

Методом газовой хроматографии были изучены адсорбционно-разделительные свойства Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ — катиномодифицированных форм цеолита типа X, нанесенных на стандартный твердый носитель Хроматон-N-AW-DMCS.

Катиномодифицированные формы цеолита готовились по известной методике [1, 2]. Ниже приведен химический состав образцов исследованных цеолитов:

1. $0,96Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2,23SiO_2 \cdot 3,08H_2O$
2. $0,52Li_2O \cdot 0,37Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2,26SiO_2 \cdot 3,04H_2O$
3. $0,68K_2O \cdot 0,18Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2,28SiO_2 \cdot 2,80H_2O$
4. $0,50Cs_2O \cdot 0,42Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2,23SiO_2 \cdot 2,73H_2O$

Методика приготовления и классификация поверхностно-слоистых сорбентов приведены в работах [3 — 5].

Полученные поверхностно-слоистые сорбенты были изучены газохроматографическим методом и сравнены с соответствующими объемными сорбентами. Исследования проводились на хроматографе марки ЛХМ 8МД, мод. 5. Скорость газа-носителя 50 мл/мин, длина колонки 1 м, внутренний диаметр 3 мм, зернение сорбента 0,43 — 0,6 мм. В качестве газа-носителя использовался гелий. Модельной смесью служила смесь углеводородных газов C_1 — C_4 , O_2 , N_2 , CO . Детектор работал по принципу измерения теплопроводности.

В газовой хроматографии основными характеристиками сорбентов являются объем удерживания, величина высоты, эквивалентной теоретической тарелке (ВЭТТ), и критерий разделения.

Были изучены и сравнены основные газохроматографические характеристики поверхностно-слоистых сорбентов с характеристиками объемных сорбентов. Сравнение сорбентов проводилось при одинаковой длине колонок одного диаметра. При применении поверхностно-слоистых сорбентов количество активного адсорбента на единицу объ-

ема колонки значительно меньше, чем для обычных объемных сорбентов. Соответственно величина удерживания для колонок с поверхностно-слойными сорбентами меньше, чем для колонок с объемными сорбентами. Уменьшение времени удерживания дает возможность понизить температуру анализа в том случае, если пробы недостаточно термостабильны или подвержены каталитическим превращениям. В таблице 1 даны приведенные объемы удерживания отдельных компонентов на исследованных образцах.

Таблица 1

Приведенные объемы удерживания отдельных компонентов

$$(V'_R)$$

Компонент	Температура колонки 20° С							
	LiX п. с. с.	LiX об.	NaX п. с. с.	NaX об.	KX п. с. с.	KX об.	CsX п. с. с.	CsX об.
N ₂	0,83	3,32	6,7	24,9	3,3	10,0	0,83	5,83
CO	1,66	7,47	33,2	128,65	11,67	30,83	3,33	22,49
CH ₄	2,81	15,8	13,28	50,63	12,5	40,0	5,83	50,01
C ₂ H ₆	28,22	102,56	285,5	924,62	269,2	886,67	131,67	—

Компонент	Температура колонки 140°С							
	LiX п. с. с.	LiX об.	NaX п. с. с.	NaX об.	KX п. с. с.	KX об.	CsX п. с. с.	CsX об.
C ₂ H ₆	3,32	11,62	9,96	34,86	9,17	9,17	8,33	64,2
C ₂ H ₄	9,96	58,10	63,08	182,60	16,67	120,83	14,2	120,0
C ₃ H ₈	16,60	70,55	71,38	217,46	47,5	356,67	53,3	497,51
C ₃ H ₆	79,76	400,91	555,3	1453,3	99,17	951,67	112,5	1144,20
nC ₄ H ₁₀	64,7	360,22	373,5	1133,81	175,83	1845,83	304,21	3135,01

Для сравнения работы колонок с различными типами сорбентов в работе [6] была предложена характеристика N/t_R — эффективное число тарелок в единицу времени. Эта характеристика позволяет исключить временной фактор при сравнении поверхностно-слойных сорбентов с объемными при одинаковой длине колонок (таблица 2).

Таблица 2

Значения величин N/t_R для отдельных компонентов

Т-ра колонки, °С	20		180				
	CO	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	C ₄ H ₁₀
Сs X _{об.}	13,17	8,78	14,50	5,64	2,10	1,25	0,40
CsX+Xp. N	14,30	22,23	16,68	19,45	4,80	1,52	1,16
N/t_R п. с. с.	1,1	2,5	1,2	3,4	2,3	1,2	2,9
N/t_R об. с.							

Данные таблицы 2 показывают, что колонка с поверхностно-слойным сорбентом имеет эффективность на единицу времени выше, чем с объемным сорбентом.

Количественно разделительная способность сорбентов характеризуется коэффициентом разделения [7], который является одной из основных характеристик целесообразности использования различных сорбентов в газовой хроматографии.

Сравнение коэффициентов разделения отдельных пар компонентов на
поверхностно-слизном сорбенте и объемном сорбенте
($t_2 = 160^\circ\text{C}$)

Сорбенты	Разделяемые компоненты											
	$\text{C}_2\text{H}_4 - \text{C}_2\text{H}_6$			$\text{C}_2\text{H}_6 - \text{C}_2\text{H}_8$			$\text{C}_2\text{H}_8 - \text{C}_2\text{H}_{10}$			$\text{C}_2\text{H}_{10} - \text{C}_2\text{H}_{12}$		
	K_1	K_1/t_R	$\frac{K_1/t_R \text{ п. с. с.}}{K_1/t_R \text{ об.}}$	K_1	K_1/t_R	$\frac{K_1/t_R \text{ п. с. с.}}{K_1/t_R \text{ об.}}$	K_1	K_1/t_R	$\frac{K_1/t_R \text{ п. с. с.}}{K_1/t_R \text{ об.}}$	K_1	K_1/t_R	$\frac{K_1/t_R \text{ п. с. с.}}{K_1/t_R \text{ об.}}$
$\frac{\text{КХ} + \text{Хр.Н}}{\text{КХ об.}}$	$\frac{0,97}{2,90}$	$\frac{0,042}{0,0403}$	1,1	$\frac{3,27}{4,56}$	$\frac{0,07}{0,029}$	2,4	$\frac{2,98}{4,50}$	$\frac{0,034}{0,012}$	2,8	$\frac{2,43}{3,10}$	$\frac{0,015}{0,004}$	3,8
$\frac{\text{Сз} + \text{Хр.Н}}{\text{Сз об.}}$	$\frac{0,91}{2,72}$	$\frac{0,061}{0,029}$	2,2	$\frac{3,45}{5,20}$	$\frac{0,11}{0,024}$	4,6	$\frac{2,20}{5,60}$	$\frac{0,036}{0,009}$	4,0	$\frac{2,80}{5,90}$	$\frac{0,019}{0,004}$	4,8

При сравнении колонок с поверхностно-слойными и объемными сорбентами при условии одинаковых длин колонок трудно сравнительно оценить хроматографическое разделение, т. к. коэффициенты разделения для объемных сорбентов будут выше, но и больше время анализа (рис. 1). В работе [8] было предложено использовать удельную характеристику K_1/t_R — отношение коэффициента разделения к среднему

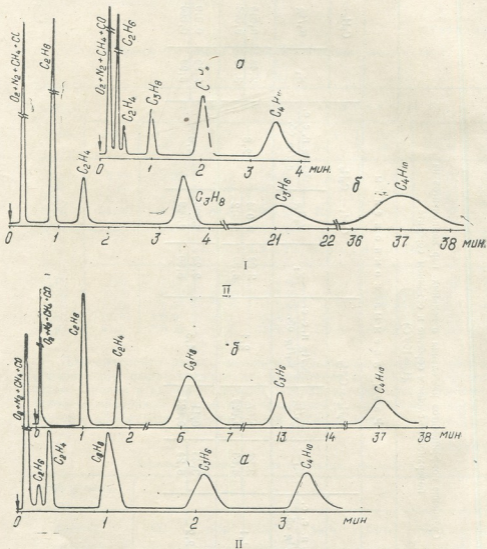


Рис. 1. Хроматограммы разделения смеси C_1 — C_4 углеводородных газов (t колонки— $160^\circ C$, температура активации $300^\circ C$) I. цеолит КХ; II. цеолит Cs X: а) поверхностно-слойный сорбент, б) объемный сорбент

времени выхода компонента для двух близлежащих пиков. Этот параметр характеризует разделительную способность колонок с учетом времени анализа. Разделительная способность колонки с поверхностно-слойным сорбентом с учетом времени анализа получается в среднем в 2—4 раза выше по сравнению с объемным (табл. 3).

В таблице 4 приведены коэффициенты асимметрии отдельных компонентов на исследованных образцах.

Из таблицы видно, что при работе с поверхностно-слойными сорбентами хроматографические пики более симметричны, т. к. в данном случае процессы сорбции и десорбции происходят лишь в тонком слое

активного сорбента. Учитывая, что показателем установления адсорбционного равновесия является симметричность пиков, можно полагать,

Кoeffициенты асимметричности сорбатов γ на различных образцах

Компо- нент	Температура колонки 40°C							
	LiX об.	LiX п. с. с.	NaX об.	NaX п. с. с.	KX об.	KX п. с. с.	CsX об.	CsX п. с. с.
1	2	3	4	5	6	7	8	9
O ₂	1,0	—	1,22	1,053	1,17	—	1,07	—
N ₂	1,25	—	1,73	1,25	1,20	—	1,12	—
CH ₄	1,20	—	1,20	1,034	1,24	1,083	1,12	1,03
CO	1,79	1,22	1,50	1,143	1,50	1,25	1,19	1,05
C ₂ H ₆	1,25	1,14	1,33	1,02	1,10	1,08	1,143	1,03

Температура колонки 140°C								
C ₂ H ₆	1,15	1,11	1,05	1,01	1,02	1,0	1,17	1,07
C ₃ H ₈	1,60	1,40	1,33	1,07	1,25	1,2	1,22	1,02
C ₃ H ₆	1,33	1,25	1,25	1,05	1,37	1,25	1,54	1,12
C ₃ H ₄	1,37	1,33	1,30	1,13	1,05	1,04	1,32	1,14
C ₄ H ₁₀	1,25	1,22	1,20	1,125	1,58	1,22	1,158	1,14

что теплоты адсорбции, рассчитанные по данным, полученным на поверхность-слоиных сорбентах, будут более близки к истинным значениям.

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

Поступило 07.12.1981г

თ. ანდრონიკაშვილი, ლ. მარიკაშვილი, ს. შრობაძე

C₁—C₄ ნახშირწყალბადის მოდელური ნარევის შედარებითი მახასიათებლები ქრომატოგრაფიული სეპარაციის ზედაპირულ-ფენოვანი და მოცულობითი შედეგების პარამეტრები

რეზიუმე

გაზური ქრომატოგრაფიის მეთოდით შესწავლილია სტანდარტულ მყარ საჩიულზე ქრომატონ N-AW-DMCS-ზე დაფენილი Li⁺, Na⁺, K⁺, Cs⁺—კატიონების შემცველი ტიპის ცეოლითის ადსორბციულ-დაყოფითი თვისებები და შედარებულია შესაბამის მოცულობით სორბენტებთან.

ნაჩვენებია, რომ ზედაპირულ-ფენოვანი სორბენტების მქონე სვეტი ხასიათდება უკეთესი ეფექტურობით. ასეთი სვეტის გამოყოფი უნარიანობა ანალიზის დროის მიხედვით აგრეთვე 2—4-ჯერ უფრო მაღალია.

სხვადასხვა კომპონენტისათვის გათვლილი ადსორბციის სიძობები, როგორც მოცულობითი, ისე ზედაპირულ-ფენოვანი სორბენტებისათვის კარგ შესაბამისობაშია ერთმანეთთან.

COMPARATIVE CHARACTERISTICS OF SEPARATION OF MODEL
MIXTURE OF HYDROCARBON GASES C_1-C_4 IN VARIANT OF
SURFACE-LAYER AND VOLUME FILLING OF CHROMATOGRAPHIC
COLUMNS

Summary

Adsorption—separative properties of Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ -cation-containing forms of X-type zeolite, applied on standard solid carrier Chromaton N—AW—DMCS have been investigated by gas—chromatography method and compared with the corresponding volume sorbents.

It has been shown, that the column with surface-layer sorbent has higher effectivity in time unit, than that with volume sorbent; separation ability of such column is also 2—4 times higher at an average with an account of analysis time.

Adsorption heats, calculated for separate components on the surface-layer sorbents as well as on the volume sorbents are in satisfying correspondence.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г., Лаперашвили Л. Я., Геджадзе И. А. Сообщ. АН ГССР, 27, 405, (1961); 28, 280, (1962).
2. Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г., Сабелашвили Ш. Д. и др. Авторское свид. № 48200, 1968.
3. Березкин В. Г., Никитина Н. С. Успехи химии, т. XI, вып. 5, 927 (1971).
4. Березкин В. Г., Никитина Н. С. ЖФХ, 42, 2942 (1968).
5. Андроникашвили Т. Г., Эприкашвили Л. Г. Сообщ. АН ГССР, 100, 1, 109 (1980).
6. Desty D. H., Goldup A., Swanton W. T. Gas Chromatography, 1961, Gansing, N. Brenner, Akad. Press. N. Y. 105, 1962.
7. Жуховицкий А. А., Туркельтауб Н. М. Газовая хроматография, Госполтехиздат, М., 1962.
8. Никитина Н. С. Кандидатская диссертация. Институт нефтехимического синтеза АН СССР, Москва, 1970.

УДК 541.135:543.253

С. В. ДОЛИДЗЕ, Д. В. ДЖИКИДЗЕ, Т. Н. ГОГИЧАИШВИЛИ,
И. В. ДОЛИДЗЕ

ОСЦИЛЛОПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА В ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДВУОКИСИ МАРГАНЦА

В последнее время в производстве электролитической двуокиси марганца широко применяются свинцовые аноды, что ведет к повышению содержания этого металла в готовом продукте. Содержание свинца в двуокиси марганца в марганцево-цинковых элементах по стандарту не должно превышать 0,25%. Поэтому разработка новых методов определения свинца является актуальной.

Целью данного исследования является разработка осциллополярографического метода определения свинца в двуокиси марганца с использованием как твердого, так и капельного ртутного электродов.

Применение твердых электродов в осциллополярографии обладает рядом преимуществ: твердые электроды дают неподвижные полярограммы, быстрая поляризация для твердых электродов носит пиковый характер, при быстрой поляризации на поверхности электрода выделяются малые количества деполяризатора, которые не могут привести к глубоким изменениям, имеющим место при медленной поляризации [1]. Нами была изучена возможность применения кадмиевых, свинцовых, графитовых электродов. Было показано, что эти электроды с успехом могут быть применены для осциллополярографического определения свинца в растворах, содержащих марганец.

Исследования проводились на усовершенствованном осциллополярографе ПО-5122 (модель А³) с использованием пилообразных и треугольных импульсов поляризации [2], в трехэлектродной ячейке, при комнатной температуре. Электродом сравнения служил насыщенный каломельный электрод, а вспомогательным — платиновая пластинка с поверхностью — 5 см². Рабочим электродом служила торцовая часть цилиндра диаметром 3 мм, прессованного в тефлоновую втулку. В случае капельного ртутного электрода m 0,002 г/с, h_{Hg} — 70 см, τ — 0,6 с.

Растворы готовились из перекристаллизованных солей и соляной кислоты марки «х. ч.». Деаэрация ячейки производилась гелием. Рабочий электрод из твердого металла после механической очистки промылся этиловым спиртом, затем бидистиллятором и вводился в полярографическую ячейку с раствором фона (INNaCl). Электроду сообщался начальный потенциал ($\Phi_{нач}$), выдерживался 3—5 мин и задавалась пилообразная развертка с амплитудой 0,7—1,0 в. Ячейку предварительно продували гелием в течение 30 минут для освобождения системы от кислорода воздуха. Затем в ячейку добавлялись растворы хлорида свинца, и снималась полярограмма (рис. 1). Как видно из рисунка, на осциллополярограмме наблюдается четко выраженный пик-максимум. С целью разработки несложной методики определения свинца нами был проведен ряд экспериментов и получены следующие результаты:

1. Осциллополярограммы твердых электродов, полученные в дегазированном растворе и в растворе без предварительной дегазации, в указанном интервале потенциалов имеют идентичный характер.
2. Снижение pH раствора добавлением соляной кислоты до 3-4 не влияет на форму кривой;
3. Определение в растворах свинца осциллополярографическим методом в присутствии марганца можно проводить с использованием микроэлектродов из кадмия, свинца и графита, а также капельного ртутного электрода. При этом результаты почти идентичны.

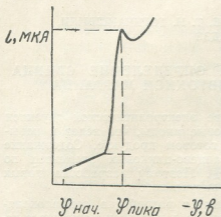


Рис. 1. Осциллополярограмма твердых микроэлектродов в растворе In NaCl-PbCl_2

Условия полярографирования для отдельных электродов представлены в таблице 1. Графитовый электрод является наиболее удобным, так как позволяет работать с треугольным импульсом развертки или в режиме «накопления» и тем самым заметно расширяет интервал определяемой концентрации [3, 4].

Таблица 1
Условия осциллополярографирования для отдельных электродов

Материал электродов	ϕ нач., в	ϕ пика, в
Cd	-1,0	-1,35
Pb	-0,8	-1,32
Графит	0	-0,52

Кривая, полученная наложением треугольного импульса развертки для графитового электрода, представлена на рис. 2.

Калибровочную кривую снимали следующим образом: в ячейку полярографирования заливался раствор фона с различным содержанием хлорида или нитрата свинца, снималась осциллополярограмма наложением на электрод пилообразного импульса и строился график зависимости высоты пика от концентрации свинца (рис. 3).

В интервале концентраций от $1,2 \cdot 10^{-4}$ м до $2,4 \cdot 10^{-3}$ наблюдается линейная зависимость высоты пика от концентрации свинца. При более низких концентрациях вместо максимума на осциллополярограмме появляется перегиб, и отсчет высоты пика затрудняется. Определение более низких концентраций достигалось термостатированием ячейки при температуре 70°C . В этом случае на кривой вместо перегиба появляется пик, и отсчет высоты облегчается.

Для определения содержания свинца в электролитической двуокиси марганца 5 г окисла растворялись в 25 мл 10% соляной кисло-

ты при температуре 70°C, pH раствора доводился до 3—4 добавлением едкого натра, затем анализируемый раствор разбавлялся раствором фона и полярографировался. По высоте пика на калибровочной кривой определялось содержание свинца в электролитической двуокиси марганца.

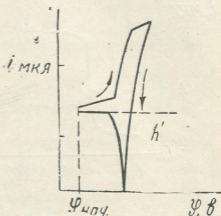


Рис. 2. Осциллополярграмма графитового электрода, полученная наложением треугольного импульса

Разработанная методика проверена на искусственных смесях двуокиси марганца с различным содержанием свинца (табл. 2).

Таблица 2
Результаты определения свинца в двуокиси марганца в искусственных смесях

Образец	Вес исследуемого образца, г	Кол-во добавленного свинца, г	Кол-во определяемого свинца, г	Погрешность, %	
				абсолютная	средняя
1	5	0,01	0,0095	5	3,5
2	5	0,01	0,012	2	3,5
3	5	0,005	0,0045	10	7
4	5	0,005	0,0048	4	7
5	5	0,0025	0,0024	4	12
6	5	0,0025	0,009	20	12

Как было уже отмечено, при необходимости точность определения можно увеличить в режиме «накопления» с применением графитовых микроэлектродов.

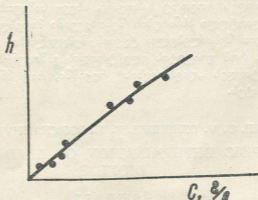


Рис. 3. Калибровочная кривая, полученная в растворе фона с различным содержанием свинца

Раствор для полярографирования на ртутном электроде готовился аналогичным образом. Разница заключалась в том, что для подавления максимумов в раствор перед анализом добавлялся 0,5% водный раствор желатина и система продувалась инертным газом (аргоном или

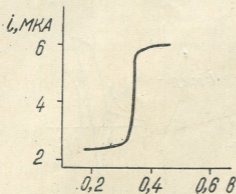


Рис. 4. Осциллополярограмма ртутного капельного электрода в растворе $MnCl_2 + PbCl_2$

гелием). Кривая, полученная при этом, представлена на рис. 4. При снятии калибровочной кривой в качестве раствора фона в последнем случае может служить хлорид марганца, который образуется при растворении MnO_2 в соляной кислоте.

Институт неорганической химии и электрохимии АН ГССР

Поступило 15.11.1981

ს. დოლიძე, დ. ჯიჰიძე, თ. გოგიჩაიშვილი, ი. დოლიძე

გაყვიის ოსცილოპოლაროგრაფიული განსაზღვრა
ელექტროლიზურ მანგანუმის ორბანგვი

რეზიუმე

შემუშავებულია ტყვიის ოსცილოპოლაროგრაფიული განსაზღვრის მეთოდი ვერცხლისწყლის მწვეთავე ელექტროდისა და მყარი (Pb; Cd; C.) მიკროელექტროდების გამოყენებით, რაც მნიშვნელოვნად აადვილებს ტყვიის განსაზღვრის შესაძლებლობას ელექტროლიზური მანგანუმის ორბანგვის წარმოებაში ტყვიის ანოდების გამოყენების შემთხვევაში.

საანალიზო სინჯის მარილმჟავაში გახსნით მიღებული ხსნარის ანალიზი შეიძლება ჩატარდეს როგორც ზაზოვანი, ასევე სამკუთხა იმპულსების გამოყენებით. სტანდარტული ხსნარების შემთხვევაში მიღებულ მრუდზე პიკის სიმაღლის მიხედვით შესაძლებელია ტყვიის შემცველობის განსაზღვრა.

ნაჩვენებია, რომ გრაფიტის ელექტროდის გამოყენება საშუალებას იძლევა ანალიზი ჩატარდეს „დაგროვების“ რეჟიმში, რაც მნიშვნელოვნად ზრდის ანალიზის სიზუსტეს.

S. V. DOLIDZE, D. V. DZHIKIDZE, T. N. GOGICHAISHVILI, I. V. DOLIDZE

OSCILLOGRAPHIC DETERMINATION OF LEAD IN MANGANESE DIOXIDE

Summary

A method of direct oscillographic determination of lead with dropping mercury, lead, cadmium graphite electrodes is suggested, appreciably

simplifying the technique of lead determination in production of manganese dioxide with the use of lead anodes.

A solution that can be analyzed using both linear and triangular pulses is prepared by dissolving manganese dioxide in hydrochloric acid. A calibrated curve is obtained for standard solutions. It is used to determine zinc content in a sample.

It is shown that in case of a graphite electrode the analysis can be carried out in the regime of «accumulation» considerably improving the accuracy of the analysis.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Шаповал В. И. Сб. Теория и практика полярографического анализа, Кишинев, 191 (1962).
 2. Долидзе С. В., Курцикидзе Г. З., Джапаридзе Л. Н. Сообщения АН ГССР, 84, I, 117 (1976).
 3. Стромберг С. В., Захаров М. С., Городовых В. Е. Сб. Теория и практика полярографического анализа, Кишинев, 316 (1962).
 4. Ванчурова Н. Г., Железнов А. В. ЖАХ, XXXV, 6, 1165 (1980).
-



УДК 536.7 : 661.643

В. Г. РЦХИЛАДЗЕ, Д. Ш. ЦАГАРЕИШВИЛИ, И. И. АГЛАДЗЕ

**ЭНЕРГИЯ ГИББСА ОБРАЗОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ АРСЕНИДОВ
МЕТАЛЛОВ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

Работа является продолжением цикла исследований [1—3], посвященного определению расчетным путем значений термодинамических свойств арсенидов. В ней представлены результаты изучения температурной зависимости свободной энергии Гиббса образования ΔG арсенидов металлов из простых веществ при высоких температурах. При этом использовано трехчленное уравнение $\Delta G = f(T)$ следующего вида [4]

$$\Delta G = A + BT \lg T + CT, \quad (1)$$

где A , B и C — постоянные величины в рассматриваемом температурном интервале.

Значения постоянных A , B и C исследуемых реакций в заданном температурном интервале рассчитывались по формулам, предложенным в [4]. Величины используемых при составлении уравнения (1) термодинамических функций стандартных энтропий и уравнений температурной зависимости их теплоемкостей рассматриваемых арсенидов брались из [1, 3, 5], а стандартные энтальпии их образования — из [5—10].

В таблице приведены значения рассчитанных коэффициентов A , B и C и соответствующие температурные интервалы. На рисунке представлена диаграмма зависимости γ -атомной величины свободной энергии реакций образования арсенидов из простых веществ $\Delta G = f(T)$ от температуры, которая построена по данным таблицы.

Величина сродства редкоземельных металлов с мышьяком, как видно, значительно больше, чем у других металлов. У тяжелых цветных металлов величина сродства с мышьяком меньше, чем у легких металлов.

Из диаграммы также видно, что наиболее неустойчивым соединением является арсенид меди, однако при высоких температурах арсенид кадмия становится менее устойчивым, чем арсенид меди.

Полученные в работе уравнения $\Delta G = f(T)$ могут быть использованы при термодинамическом анализе химических реакций, протекающих с участием арсенидов металлов.

Уравнение $\Delta G = A + BT \lg T + CT$ некоторых арсенидов металлов

Реакции	$\Delta G = A + BT \lg T + CT$, $\frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$			Температурный интервал, К
	A	B	C	
$3\text{Cu}_{\text{TB}} + \text{As}_{\text{TB}} = \text{Cu}_3\text{As}_{\text{TB}}$	- 2501	2,201	- 4,43	298 — 895
$3\text{Cu}_{\text{TB}} + \frac{1}{4} \text{As}_{4\text{r}} = \text{Cu}_3\text{As}_{\text{TB}}$	- 31449	- 1,899	40,016	895 — 1103
$\text{Zn}_{\text{TB}} + 2\text{As}_{\text{TB}} = \text{ZnAs}_{2\text{TB}}$	- 17004	3,749	- 4,085	298 — 692,7
$\text{Zn}_{\text{ж}} + 2\text{As}_{\text{TB}} = \text{ZnAs}_{2\text{TB}}$	- 18043	6,276	- 9,771	692,7 — 895
$\text{Zn}_{\text{ж}} + \frac{1}{2} \text{As}_{4\text{r}} = \text{ZnAs}_{2\text{TB}}$	- 49544	- 4,522	57,302	895 — 1044
$2\text{Co}_{\text{TB}} + \text{As}_{\text{TB}} = \text{Co}_2\text{As}_{\text{TB}}$	- 13515	4,922	- 11,907	298 — 700
$2\text{Co}_{\text{ж}} + \text{As}_{\text{TB}} = \text{Co}_2\text{As}_{\text{TB}}$	- 12603	8,451	- 23,256	700 — 895
$2\text{Co}_{\text{ж}} + \frac{1}{4} \text{As}_{4\text{r}} = \text{Co}_2\text{As}_{\text{TB}}$	- 39203	- 10,143	1,471	895 — 1223
$\text{Ni}_{\text{TB}}^{\alpha} + \text{As}_{\text{TB}} = \text{NiAs}_{\text{TB}}$	- 12388	4,343	- 10,898	298 — 633
$\text{Ni}_{\text{TB}}^{\beta} + \text{As}_{\text{TB}} = \text{NiAs}_{\text{TB}}$	- 12518	4,145	- 10,138	633 — 895
$\text{Ni}_{\text{TB}}^{\beta} + \frac{1}{4} \text{As}_{4\text{r}} = \text{NiAs}_{\text{TB}}$	- 41752	- 0,76	37,004	895 — 1241
$\text{Cd}_{\text{TB}} + 2\text{As}_{\text{TB}} = \text{CdAs}_{2\text{TB}}$	- 4622	2,877	- 1,887	298 — 594
$\text{Cd}_{\text{ж}} + 2\text{As}_{\text{TB}} = \text{CdAs}_{2\text{TB}}$	- 5778	4,052	- 3,199	594 — 894
$3\text{Mg}_{\text{TB}} + 2\text{As}_{\text{TB}} = \text{Mg}_3\text{As}_{2\text{TB}}$	- 99858	5,652	- 14,999	298 — 895
$3\text{Mg}_{\text{TB}} + \frac{1}{2} \text{As}_{4\text{r}} = \text{Mg}_3\text{As}_{2\text{TB}}$	- 129552	0,081	34,622	895 — 923
$3\text{Mg}_{\text{ж}} + \frac{1}{2} \text{As}_{4\text{r}} = \text{Mg}_3\text{As}_{2\text{TB}}$	- 132009	- 0,665	39,495	923 — 1073
$\text{Al}_{\text{TB}} + \text{As}_{\text{TB}} = \text{AlAs}_{\text{TB}}$	- 27457	2,336	- 6,16	298 — 895
$\text{Al}_{\text{TB}} + \frac{1}{4} \text{As}_{4\text{r}} = \text{AlAs}_{\text{TB}}$	- 56265	- 1,32	36,82	895 — 932
$\text{Al}_{\text{ж}} + \frac{1}{4} \text{As}_{4\text{r}} = \text{AlAs}_{\text{TB}}$	- 60462	- 4,967	52,153	932 — 1873
$\text{Sc}_{\text{TB}} + \text{As}_{\text{TB}} = \text{ScAs}_{\text{TB}}$	- 63205	1,499	- 2,283	298 — 895
$\text{Sc}_{\text{TB}} + \frac{1}{4} \text{As}_{4\text{r}} = \text{ScAs}_{\text{TB}}$	- 92869	- 4,384	48,23	895 — 1673
$\text{Sc}_{\text{ж}} + \frac{1}{4} \text{As}_{4\text{r}} = \text{ScAs}_{\text{TB}}$	- 97211	- 5,14	53,258	1673 — 2000
$\text{Ga}_{\text{TB}} + \text{As}_{\text{TB}} = \text{GaAs}_{\text{TB}}$	- 17433	2,1	- 3,261	298 — 303
$\text{Ga}_{\text{ж}} + \text{As}_{\text{TB}} = \text{GaAs}_{\text{TB}}$	- 18772	2,196	0,919	303 — 895
$\text{Ga}_{\text{ж}} + \frac{1}{4} \text{As}_{4\text{r}} = \text{GaAs}_{\text{TB}}$	- 48947	- 5,076	56,1	895 — 1511
$\text{In}_{\text{TB}} + \text{As}_{\text{TB}} = \text{InAs}_{\text{TB}}$	- 13465	2,552	- 3,32	298 — 429,3
$\text{In}_{\text{ж}} + \text{As}_{\text{TB}} = \text{InAs}_{\text{TB}}$	- 14250	2,618	1,664	429,3 — 895
$\text{In}_{\text{ж}} + \frac{1}{4} \text{As}_{4\text{r}} = \text{InAs}_{\text{TB}}$	- 44110	- 3,948	51,081	895 — 1215
$\text{Ti}_{\text{TB}} + \text{As}_{\text{TB}} = \text{TiAs}_{\text{TB}}$	- 35415	2,742	- 6,125	298 — 895
$\text{Ti}_{\text{TB}} + \frac{1}{4} \text{As}_{4\text{r}} = \text{TiAs}_{\text{TB}}$	- 64188	- 0,854	36,637	895 — 1050
$\text{Re}_{\text{TB}} + 2\text{As}_{\text{TB}} = \text{ReAs}_{2\text{TB}}$	- 4597	1,457	- 3,245	298 — 895
$\text{Re}_{\text{TB}} + \frac{1}{2} \text{As}_{4\text{r}} = \text{ReAs}_{2\text{TB}}$	- 35764	- 8,39	60,64	895 — 973

Реакции	$\Delta G = B + BT \lg T + CT$, $\frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$			Температурный интервал, К
	A	B	C	
$\text{Os}_{\text{TB}} + 2\text{As}_{\text{TB}} = \text{OsAs}_{2\text{TB}}$	- 18113	1,38	- 3,260	298 — 895
$\text{Os}_{\text{TB}} + \frac{1}{2} \text{As}_{4r} = \text{OsAs}_{2\text{TB}}$	- 49489	- 9,007	62,46	895 — 1073
$\text{La}_{\text{TB}} + \text{As}_{\text{TB}} = \text{LaAs}_{\text{TB}}$	- 71141	0,544	0,785	298 — 895
$\text{La}_{\text{TB}} + \frac{1}{4} \text{As}_{4r} = \text{LaAs}_{\text{TB}}$	- 100938	- 5,875	53,03	895 — 1193
$\text{La}_{\text{ж}} + \frac{1}{4} \text{As}_{4r} = \text{LaAs}_{\text{TB}}$	- 106361	- 10,69	72,384	1193 — 2000
$\text{Ce}_{\text{TB}}^{\alpha} + \text{As}_{\text{TB}} = \text{CeAs}_{\text{TB}}$	- 66838	1,801	- 2,568	298 — 895
$\text{Ce}_{\text{TB}}^{\alpha} + \frac{1}{4} \text{As}_{4r} = \text{CeAs}_{\text{TB}}$	- 96675	- 4,449	49,22	895 — 1027
$\text{Ce}_{\text{TB}}^{\beta} + \frac{1}{4} \text{As}_{4r} = \text{CeAs}_{\text{TB}}$	- 97860	- 6,4	46,25	1027 — 1077
$\text{Ce}_{\text{ж}} + \frac{1}{4} \text{As}_{4r} = \text{CeAs}_{\text{TB}}$	- 103059	- 12,114	78,404	1077 — 2000
$\text{Pr}_{\text{TB}}^{\alpha} + \text{As}_{\text{TB}} = \text{PrAs}_{\text{TB}}$	- 71718	- 0,865	5,876	298 — 895
$\text{Pr}_{\text{TB}}^{\alpha} + \frac{1}{4} \text{As}_{4r} = \text{PrAs}_{\text{TB}}$	- 101306	- 6,748	56,30	895 — 1073
$\text{Pr}_{\text{TB}}^{\beta} + \frac{1}{4} \text{As}_{4r} = \text{PrAs}_{\text{TB}}$	- 103196	- 10,146	68,36	1071 — 1208
$\text{Pr}_{\text{ж}} + \frac{1}{4} \text{As}_{4r} = \text{PrAs}_{\text{TB}}$	- 109385	- 16,129	91,922	1208 — 2000
$\text{Nd}_{\text{TB}}^{\alpha} + \text{As}_{\text{TB}} = \text{NdAs}_{\text{TB}}$	- 70528	2,529	- 4,305	298 — 895
$\text{Nd}_{\text{TB}}^{\alpha} + \frac{1}{4} \text{As}_{4r} = \text{NdAs}_{\text{TB}}$	- 99334	- 1,14	38,709	895 — 1141
$\text{Nd}_{\text{TB}}^{\beta} + \frac{1}{4} \text{As}_{4r} = \text{NdAs}_{\text{TB}}$	- 104326	- 10,496	71,683	1141 — 1297
$\text{Nd}_{\text{ж}} + \frac{1}{4} \text{As}_{4r} = \text{NdAs}_{\text{TB}}$	- 110474	- 15,807	92,963	1297 — 2000
$\text{Gd}_{\text{TB}} + \text{As}_{\text{TB}} = \text{GdAs}_{\text{TB}}$	- 72629	0,034	3,003	298 — 895
$\text{Gd}_{\text{TB}} + \frac{1}{4} \text{As}_{4r} = \text{GdAs}_{\text{TB}}$	- 103563	- 9,139	64,641	895 — 1600
$\text{Gd}_{\text{ж}} + \frac{1}{4} \text{As}_{4r} = \text{GdAs}_{\text{TB}}$	- 115553	- 20,658	109,044	1600 — 2700
$\text{Tb}_{\text{TB}} + \text{As}_{\text{TB}} = \text{TbAs}_{\text{TB}}$	- 73420	- 1,436	7,62	298 — 895
$\text{Tb}_{\text{TB}} + \frac{1}{4} \text{As}_{4r} = \text{TbAs}_{\text{TB}}$	- 104616	- 11,162	71,185	895 — 1700
$\text{Tb}_{\text{ж}} + \frac{1}{4} \text{As}_{4r} = \text{TbAs}_{\text{TB}}$	- 114017	- 18,936	101,823	1700 — 2000
$\text{Dy}_{\text{TB}} + \text{As}_{\text{TB}} = \text{DyAs}_{\text{TB}}$	- 76569	- 1,769	8,719	298 — 895
$\text{Dy}_{\text{TB}} + \frac{1}{4} \text{As}_{4r} = \text{DyAs}_{\text{TB}}$	- 102239	- 1,338	36,128	895 — 1773
$\text{Dy}_{\text{ж}} + \frac{1}{4} \text{As}_{4r} = \text{DyAs}_{\text{TB}}$	- 117892	- 20,034	105,693	1773 — 2000
$\text{Ho}_{\text{TB}} + \text{As}_{\text{TB}} = \text{HoAs}_{\text{TB}}$	- 70769	- 1,777	8,719	298 — 895
$\text{Ho}_{\text{TB}} + \frac{1}{4} \text{As}_{4r} = \text{HoAs}_{\text{TB}}$	- 96437	- 1,34	36,11	895 — 1773
$\text{Ho}_{\text{ж}} + \frac{1}{4} \text{As}_{4r} = \text{HoAs}_{\text{TB}}$	- 112069	- 20,034	105,657	1773 — 2000

Реакции	$\Delta G = A + BT \lg T + CT$, $\frac{\text{ккал}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$			Температурный интервал, К
	A	B	C	
$Tm_{TB} + As_{TB} = TmAs_{TB}$	- 71293	- 1,939	9,139	298 — 895
$Tm_{TB} + \frac{1}{4} As_{4r} = TmAs_{TB}$	-103156	-13,132	77,78	895 — 1900
$Tm_{ж} + \frac{1}{4} As_{4r} = TmAs_{TB}$	-113047	-20,387	106,77	1900 — 2000
$Ib^{\alpha}_{TB} + As_{TB} = IbAs_{TB}$	- 60141	- 1,029	5,558	298 — 895
$Ib^{\alpha}_{TB} + \frac{1}{4} As_{4r} = IbAs_{TB}$	- 89735	- 6,944	56,084	895 — 1071
$Ib^{\beta}_{TB} + \frac{1}{4} As_{4r} = IbAs_{TB}$	- 90065	- 7,029	56,65	1071 — 1097
$Ib_{ж} + \frac{1}{4} As_{4r} = IbAs_{TB}$	- 93012	- 8,588	64,072	1097 — 1273
$Lu_{TB} + As_{TB} = LuAs_{TB}$	- 73320	0,658	0,093	298 — 895
$Lu_{TB} + \frac{1}{4} As_{4r} = LuAs_{TB}$	-103881	- 7,282	57,676	895 — 2000

Институт металлургии
им. 50-летия СССР АН ГССР

Поступило 20.03.1982

ბ. რცხილაძე, დ. ცაგარეიშვილი, ი. აგლაძე

ზოგიერთი არსენიდების წარმოქმნის გიბსის ენერჯია მაღალ ტემპერატურაზე რეზიუმე

შესწავლილია არსენიდების წარმოქმნის გიბსის თავისუფალი ენერჯიის ტემპერატურაზე დამოკიდებულება. მიღებული შედეგებით ავებულია $\Delta G=f(T)$ დამოკიდებულების დიაგრამა.

მიღებული $\Delta G=f(T)$ განტოლებები გამოიყენება არსენიდების მონაწილეობით მიმდინარე ქიმიური რეაქციების თერმოდინამიკური ანალიზისათვის.

V. G. RTSKILADZE, D. SH. TSAGAREISHVILI, I. I. AGLADZE
THE FREE ENERGIES OF ARSENIDES FORMATION AT HIGH TEMPERATURES

Summary

The temperature dependence of free energies of arsenides formation have been studied. $\Delta G=f[T]$ dependence diagram was plotted.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Рцхილაძე В. Г., Цаგარეიშვილი Д. Ш., Агладзе И. И., Рцхილაძე Д. Ш. Сообщения АН ГССР, 102, 3, (1981).
2. Рцхილაძე В. Г., Цаგარეიშვილი Д. Ш., Агладзе И. И., Рцхილაძე Д. Ш. Сообщения АН ГССР, 103, 1 (1981).
3. Рцхილაძე В. Г., Цаგარეიშვილი Д. Ш., Агладзе И. И. Сообщения АН ГССР, 107, 1 (1982).
4. Абашидзе Т. Д., Цаგარეიშვილი Д. Ш. Известия АН ГССР, сер. хим., 8, 1, (1982).
5. Kelley K. K Contributions to the data on theoretical metallurgy, Bureau of Mines, Bulletin, 584, 1960.
6. Термические константы веществ, под ред. В. П. Глушко, вып. 5, М., 1971.
7. Термические константы веществ, под ред. В. П. Глушко, вып. 6, М., 1972.
8. Термические константы веществ, под ред. В. П. Глушко, вып. 7, М., 1974.
9. Термические константы веществ, под ред. В. П. Глушко, вып. 8, М., 1978.
10. Термические константы веществ, под ред. В. П. Глушко, вып. 9, М., 1979.



ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 661.872:66.022

В. Н. ГАПРИНДАШВИЛИ, Б. Т. ВАСИЛЬЕВ, О. А. ДЖАОШВИЛИ
Р. П. ГОГОРИШВИЛИ, Ш. Н. АНДГУЛАДЗЕ, Д. В. КЕРКАДЗЕ

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ПИРИТНЫХ ОГАРКОВ

Современные объемы производства серной кислоты вызвали накопление значительного количества отходов производства пиритных огарков, количество которых в стране исчисляется несколькими миллионами тонн. Несмотря на то, что пиритные огарки содержат значительное количество полезных компонентов (железа — 46—55%, S — 0,5 — 1,5%, меди — 0,22 — 0,61%, цинка — 0,7 — 0,8%; мышьяка — 0,11 — 0,30%, свинца — 0,10 — 0,2%, серебра — 20 — 35 г/т и золота — 1,5 — 5 г/т), применение их весьма ограничено.

Однако по условиям черной металлургии пиритные огарки могут применяться в доменном производстве в форме окатышей с содержанием железа не менее 60%, серы — 0,04% и свинца, меди, цинка, мышьяка (каждого) не более 0,05%.

В связи с этим, использованию пиритных огарков в черной металлургии должна предшествовать их предварительная переработка с извлечением сопутствующих металлов, недопустимых в производстве чугуна, но представляющих собой определенную ценность. Отечественные пиритные огарки в отличие от зарубежных (железа более 60%) характеризуются относительно низким содержанием железа (46 — 56%) и высоким по мышьяку (0,1 — 0,3%), поэтому известные способы переработки пиритных огарков, в частности, низко- и высокотемпературная хлоридвозгонка [1 — 4], магнетизирующий обжиг с последующей магнитной сепарацией [5 — 7] и сульфатизирующий обжиг [8, 9], пригодные для зарубежных пиритных огарков, непригодны для рациональной переработки отечественных огарков.

С учетом большого народнохозяйственного значения освоения пиритных огарков, призвано целесообразным доработать и усовершенствовать известные и создать новые технологические схемы для комплексной утилизации отечественных пиритных огарков.

В настоящей работе приводятся результаты исследований по переработке пиритных огарков серноокислотным методом с учетом получения железного материала, пригодного для черной металлургии, извлечения сопутствующих цветных металлов и концентрирования благородных металлов в конечные отходы.

Для достижения указанной цели переработку пиритных огарков проводили по технологической схеме, приведенной на рис. 1.

Исследования проведены на пиритных огарках Череповецкого химического завода. Полный химический состав пробы приведен в табл. 1.

Технологическому испытанию подвергалась проба № 2. ситовый анализ этой пробы (табл. 2) указывает, что огарки мелкодисперсны с максимальным выходом 85% фракции + 160 — 50 мк.

Для исследования процесса первичного выщелачивания огарка был применен экстремальный метод математического планирования [10]. Реализован полный факторный эксперимент типа 2⁴ (табл. 4, 5).

Результаты химического анализа различных фракций огарка (табл. 3) свидетельствует, что ведущие компоненты равномерно распределяются по фракциям.

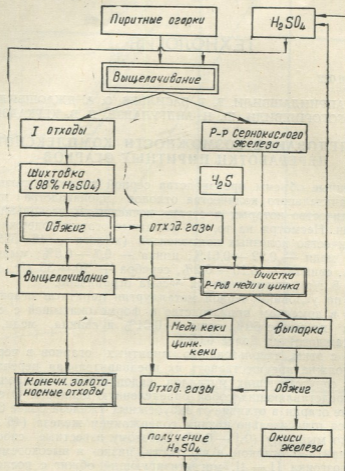


Рис. 1. Схема переработки пиритных огарков

Математическая зависимость между степенью выщелачивания железа и исследуемыми переменными факторами имеет следующий вид:

$$y_{(Fe)} = 20,1 + 9,1 x_1 + 0,24 x_2 + 6,5 x_3 + 1,70 x_4$$

Таблица 1

Химический состав пиритных огарков

С о д е р ж а н и е , %											
Пробы	Fe	Cu	Zn	Pb	As	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CuO	MgO	Au, г/т	Ag, г/т
№ 1	54,88	0,41	0,75	—	0,11	9,15	0,31	3,5	0,87	1,55	20,8
№ 2	55,68	0,22	0,75	0,1	0,13	8,64	0,61	3,0	0,90	1,50	20,4

После проверки коэффициентов уравнения на F-отношение реализованы эксперименты по крутому восхождению с целью оптимизации процесса результаты приведены в табл. 6.

Экспериментальная проверка шести точек крутого восхождения показала, что наилучший выход железа, а также меди и цинка достигается на шестом шаге, т. е. при рецепте: $\xi_1 = 50\%$, $\xi_2 = 1:3,5$, $\xi_3 = 100^\circ\text{C}$, $\xi_4 = 114$ мин.

Таблица 2

Состав	+2500 μ	+1600 μ	+1000 μ	+400 μ	+315 μ	+200 μ	+160 μ	+100 μ	+63 μ	+50 μ	-50 μ
Г	0,9	0,8	0,8	2,0	1,5	5,00	150	582	150	42	28
%	0,09	0,08	0,08	0,2	0,15	0,5	17,0	58,2	15,0	4,2	2,8

По данным реализованных экспериментов расход 50% серной кислоты в пересчете на 98%-ную составляет 1540 в. ч. на 1000 в. ч. огарка.

Таблица 3

Пробы	Фракции, μ	Fe, %	Cu, %	Zn, %	As, %	Au, г/т	Ag, г/т
№ 1	+2500+1600	54,40	0,40	0,62	0,130	1,5	19,0
№ 2	+1000+63	54,32	0,44	0,93	0,075	1,7	18,7
№ 3	+50+50	54,50	0,39	1,13	0,067	1,5	20,5

ка. При этом железистые отходы, выход которых в подобранных условиях составляет 50%, в которых содержание золота, по сравнению с исходным, почти в 2 раза увеличилось и составляет 3,5 — 4,0 г/т.

Таблица 4

Факторы	Уровни факторов		
	+1	0	-1
ξ_1 — концентрация H_2SO_4 , %	40	50	60
ξ_2 — Т : Ж	1 : 3	1 : 3,5	1 : 4
ξ_3 — температура выщелач., °C	60	70	80
ξ_4 — продолжит. выщелач., мин.	60	90	120

Из реализованных экспериментов видно, что в процессе сернокислотного выщелачивания огарка степень извлечения железа не превышает 70%. При этом неполностью извлекаются также присутствующие в огарке сопутствующие металлы.

С целью максимального вскрытия пиритных огарков на втором этапе переработки отходы первичного выщелачивания прокаливаются в интервале температур 300 — 650°C с концентрированной серной кислотой с последующим выщелачиванием обожженной массы 50% раствором серной кислоты. На этом этапе исследований преследуется цель максимально перевести железо и сопутствующие цветные металлы в раствор и, таким образом, высвободить «связанные» с другими компонентами огарка золото и серебро.

Результаты, приведенные в табл. 7, указывают, что лучшие показатели по вскрытию огарка (общее извлечение железа — 97 — 98%,

Матрица плавления и результаты опытов по выщелачиванию оларит

№	Конц. H_2SO_4 , %	T : Ж	Темпер. процесса, °C	Время, мин	Остаток твердой массы, г	H_2SO_4 практ. / H_2SO_4 стех.	Степень извлечения, %		
	%	%	%	%			Fe	Zn	Cu
1	+	+	+	+	63,0		37,3	67	63,8
2	+	+	+	-	84,0	2,50	40,0	60	56,1
3	+	+	-	+	83,0		26,4	71	73,1
4	+	+	-	-	89,0		15,0	68	65,8
5	+	-	+	+	73,0		36,4	72	75,6
6	+	-	+	-	64,0	1,87	40,0	69	73,1
7	+	-	+	+	54,5		24,5	56	53,6
8	+	-	-	-	86,0		14,0	93	85,4
9	-	+	+	+	82,0		16,5	87	73,1
10	-	+	+	-	93,8		13,1	87	78,0
11	-	+	-	+	92,5	1,44	8,2	81	73,1
12	-	+	-	-	88,0		6,0	77	60,9
13	-	-	+	+	82,9		16,5	87	78,0
14	-	-	+	-	81,9	1,10	12,8	87	85,4
15	-	-	-	+	88,3		8,5	81	85,4
16	-	-	-	-	89,5		6,0	77	73,1
17	50	1 : 3,5	70,0	90,0	93,5	1,70	14,5	87	85,4
18	50	1 : 3,5	70,0	90,0	93,5		14,5	80	85,4
19	50	1 : 3,5	70,0	90,0	85,0		15,6	81	85,4

Расчет и движение вдоль линии кругого восхождения

	τ_1	τ_2	τ_3	τ_4	Остаток твердой массы, г	Степень извлечения Fe, %	Степень извлечения Si, %	Степень извлечения Zn, %	
Коэффициенты b_i	0	0,24	6,5	1,7					
Интервал варьирования p_i	0	0,5	10	30					
$b_i p_i$	0	0,12	65	51					
Шаг	0	0,01	5	3,92					
Округление	0	0,01	5	4					
Условия	0	1:3,5	70	90					
1	Опыт	50	1:3,5	75	94	71,0	53,4	80,3	79,2
2	-	50	1:3,5	80	98	68,0	58,4	85,3	82,3
3	-	50	1:3,5	85	102	68,2	60,2	87,2	85,6
4	-	50	1:3,5	90	106	60,4	61,1	92,4	90,4
5	-	50	1:3,5	95	110	51,2	64,2	92,5	93,3
6	-	50	1:3,5	100	114	49,9	69,5	93,3	94,4

меди и цинка (каждый) — 95 — 98%) достигается при прокаливании шихты в интервале температур 500 — 600°C. При этом шихта должна находиться в реакторе в полном покое, не допускается перемешивание и продувка воздухом.

Содержание золота и серебра в конечных отходах с выходом 15 — 20% составляет 6—9,8 г/т и 37—50 г/т соответственно.

Таблица 7

Влияние температуры и продолжительности процесса прокаливания на степень извлечения основных компонентов. Выщелачивание обожженной массы 50% H_2SO_4 при температуре 90—95°C, продолжительность выщелачивания—30 мин, количество навески—50 г

	Температура обжига, °С	Продолжительность прокаливания, мин	Потеря веса образца, г	Состав конечных отходов, %					Степень извлечения железа, %	Общая степень извл. железа, %	Степень извлечения меди, %	Степень извлечения цинка, %
				Fe	Cu	Zn	Au, г/т	Ag, г/т				
1	400	40	18,7	7,70	0,02	0,006	5,1	58	89,5	95,2	99,7	94,8
2	400	80	19,2	7,84	0,018	0,006	5,6	60	90,1	95,7	99,8	95,1
3	450	40	22,1	7,00	0,014	0,02	4,9	34	90,0	95,1	98,2	94,5
4	450	80	22,0	7,56	0,013	0,021	5,6	54	92,1	97,2	88,0	94,4
5	500	40	26,1	7,28	0,016	0,016	6,9	50	93,3	96,8	88,0	95,2
6	500	80	28,3	6,78	0,015	0,019	5,6	50	93,0	97,4	88,0	96,0
7	550	40	35,1	8,12	0,015	0,064	9,6	40	94,0	97,8	92,2	90,4
8	550	80	35,2	10,08	0,017	0,025	9,6	30	93,3	97,3	90,0	96,3
9	600	40	35,2	8,96	0,015	0,028	9,8	36	95,0	97,6	92,2	95,9
10	600	80	35,4	7,85	0,02	0,075	9,7	37	96,0	98,0	93,3	90,0
11	650	40	28,1	18,76	0,01	0,030	6,6	42	83,0	92,3	95,2	96,3
12	650	80	21,3	15,68	0,01	0,030	4,9	41	82,0	94,3	95,7	96,6

Расчеты показывают, что золото почти полностью сосредотачивается в отходах, что касается серебра, проследить его поведение в процессе не удалось. Очевидно, часть серебра растворяется в горячих концентрированных растворах серной кислоты в присутствии кислорода (воздуха) [11]. На это указывает присутствие серебра в сернокислотных растворах железа.

Сернокислотные растворы железа, полученные на этом этапе переработки, объединяются с раствором первичного выщелачивания огарка (рабочий раствор), из которых далее выделяется сульфат окиси железа и оборотная серная кислота. Эти растворы (уд. в. 1,19) содержат железа — 35,5 г/л (соотношение $Fe^{2+}/Fe^{3+} = 0,05$) и 58 г/л серной кислоты, обрабатывается сероводородом с целью удаления меди и цинка. Далее, очищенные от меди растворы, упариваются на ротационном испарителе ИР-10 при температуре 85—92°C с остаточным давлением в испарителе 0,1—0,3 атм. Выпарка и разделение твердого от жидкого осуществляется при сокращении объема исходного раствора на 80%. Остаточная жидкая фаза с уд. весом 1,20 содержит 326 г/л серной кислоты с примесью железа в пределах растворимого в нем сульфата железа направляется на первый этап выщелачивания огарка. Этим намного сокращается расход серной кислоты в процессе переработки пиритных огарков. Полученный сульфат окиси железа, содержащий примеси меди — 0,008%, цинка — 0,58% и 6,5% серной кислоты, перед обжигом с целью получения окиси железа (Fe_2O_3), не содержащей цинка, растворяется в воде и повторно обрабатывается

сероводородом для очистки от цинка. При этом мышьяк, присутствующий в растворе, соосаждается совместно с цинком [12]. Очищенный таким образом раствор снова выпаривается с выделением сульфата железа (III). Последний далее обжигается при температуре $> 700^{\circ}\text{C}$ для получения окиси железа.

Полученная окись железа по химическому составу (Fe 62 — 67%, Cu, Zn, Pb, As (каждого) менее (0,05) отвечает требованиям черной металлургии.

Выделившиеся окислы серы по предложенной технологии (на этапе прокаливания огарка с серной кислотой и при обжиге сульфата железа) предусматривается использовать для производства серной кислоты, которая заворачивается в цикл процесса.

Институт неорганической химии
и электрохимии АН ГССР

Поступило 15.09.1981

მ. გავრინდაშვილი, ბ. ვასილავი, ო. ჯაოშვილი, რ. გოგორიშვილი,
შ. ანდღულაძე, ჯ. კერკაძე

პირიტული ნაწივის კომპლექსური გადამუშავების შესაძლებლობის გამოკვლევა

რეზიუმე

შესწავლილია პირიტის ნაწივის ორსაფეხურიანი გადამუშავების შესაძლებლობა, პირველ საფეხურზე ნაწივის გამოტუტვა მიმდინარეობს 50%-იანი გოგირდმევათი. თხ:მყ=3:1, ფარდობის დროს პროცესის ტემპერატურა არის $90-95^{\circ}\text{C}$ ფარგლებში, ხანგრძლივობა 60—90 წთ.

წამყვანი ელემენტების ამოღების ხარისხი შეადგენს: Fe 68—70%, Cu 93—95%, Zn 93—96%;

მეორე საფეხურზე ხდება პირველადი გამოტუტვის ნარჩენების 98%-იან გოგირდმევაისთან შეცობა $400-600^{\circ}\text{C}$ ტემპერატურის ფარგლებში. შეცობისა და გამომწვარი მასის 50%-იანი გოგირდმევათი გამოტუტვის შედეგად რკინის ამოღება აღწევს 96—97%-ს, ხოლო სპილენძისა და თუთიისა კი 94—96%-ს.

V. N. GAPRINDASHVILI, B. T. VASILIEV, O. A. JAOSHVILI, R. P. GOGORISHVILI,
SH. N. ANDGULADZE, D. V. KERKADZE

THE INVESTIGATION OF POSSIBILITY OF COMPLEX PROCESS OF PYRITE CINDER

Summary

The process of lixiviation of pyrite cinder is studied. It is aimed at the use of the products of pyrite cinder as a raw material for metallurgical industry and condition of lixiviation tails relatively to gold.

The process of doublestaged leaching of pyrite cinder containing Fe 46—55%, Au 1,5—2 g/t, Ag—15—40 g/t is offered.

On the first stage the lixiviation of pyrite cinder with 90% sulfuric acid is carried out, L:S=3:1.

The temperature of the process is 90—95°C, the duration of the process—60—90 min. The degree of extraction of the main components in the first stage is: Fe 68—70%, Cu 93—95%, Zn 93—96%.

While on the second stage after kilning of the tailings of the primary leaching with concentrated sulfuric acid (98%) at 400—600°C, and the following lixiviation of the kilning mass with 50% H₂SO₄,—the summary extraction of iron, copper and zinc reaches 96—98%. In the tailings of the secondary lixiviation, the output of which makes 15—20% of the initial mass, gold is concentrated in the quantity of 7—10 g/t.

The partial solubility of silver in solutions of sulfuric acids in the presence of oxygen, confirmed by the presence of silver ions in the lixiviation filtrates of sinder, make it impossible to judge the behavior of the last in the leaching process.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Резник И. Д., Забережный, Смола В. И. Цветные металлы. 4, (1969).
2. Гаприндашвили В. Н., Дудучава Р. М., Зедгенидзе И. Г. Сообщ. АН ГССР, 3, 2, 333, (1971).
3. Kowa Seiko. Sulphur, 83, 1969.
4. Полная утилизация железного колчедана по процессу Монтекатини. Доклад для СССР РКНТ, 1965 (перевод № 201, НИУИФ).
5. Патент США 1.386.815, 1968.
6. Гаприндашвили В. Н., Дудучава Р. М. Сообщ. АН ГССР, 48, 3, 655, (1967).
7. Англ. патент 1 186 836, 1970.
8. Проспект фирмы: Duisburger Kupferhütte, West. Germany, 1957.
9. Терновская А. Н., Коренберг Я. Г. и др. Авт. с. В-3218, 1968.
10. Налимов В. В., Чернова Н. А. Статистические методы планирования экспериментов, «Наука», М., 1965.
11. Смирнов С. С. Зона окисления сульфидных месторождений, изд. АН СССР, М., 198, 1951.
12. Андгуладзе Ш. Н., Гаприндашвили В. Н., Дзевницкий В. Е. Сообщ. АН ГССР, 93, 2, 369, (1979).



УДК 622.775 + 519,2

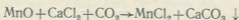
М. П. МИНДЕЛИ, Н. В. ҚЕЛБАКИАНИ, М. Г. ҚАПАНАДЗЕ

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ПЛАНИРОВАНИЕ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УСЛОВИЙ МАКСИМАЛЬНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ МАРГАНЦА

В связи с постоянным сокращением запасов месторождений, богатых марганцем, большое значение приобретает вопрос разработки оптимальной технологии для использования низкосортных марганцевых материалов.

В предложенной работе приводятся результаты применения математического планирования для определения условий максимального извлечения марганца при переработке восстановленных до закиси марганца низкосортных марганцевых руд автоклавным выщелачиванием растворами хлорида кальция под давлением углекислого газа.

Учитывая, что реакция закиси марганца с хлоридом кальция обратима, для ее ведения с выделением хлорида марганца в реакционную среду добавляли углекислый газ. При этом процесс протекал при температуре 160—170°C по реакции [1, 2].



Степень выщелачивания марганца из продуктов восстановительного обжига зависит от многочисленных факторов: соотношения CaCl_2 : Мп, концентрации хлорида кальция, температуры выщелачивания, давления углекислого газа и времени выщелачивания.

Изучение автоклавного выщелачивания марганца хлоридом кальция, обеспечивающего максимальный выход хлорида марганца, является при большом числе факторов задачей сложной, практически трудно разрешимой обычными методами исследования.

Поставленная задача является оптимальной, которую можно успешно решать статистическими методами планирования и оптимизации экстремальных экспериментов [3, 4].

На основе ранее проведенных исследований были выбраны основные уровни факторов: $\xi_1 = 5$ моль, $\xi_2 = 35\%$, $\xi_3 = 150^\circ\text{C}$, $\xi_4 = 7,5$ ат. и $\xi_5 = 60$ мин, где ξ_1 , ξ_2 , ξ_3 , ξ_4 , ξ_5 — натуральные величины соответственно стехиометрического соотношения CaCl_2 : Мп, концентрации раствора хлорида кальция, температуры, давления и времени ведения процесса.

После кодирования натуральных величин факторов с помощью формулы:

$$x_i = \frac{\xi_i^* - \xi_i}{\lambda_i},$$

где ξ_i^* — основной уровень, ξ_i — верхний или нижний уровень факторов и λ_i — соответствующий шаг варьирования, был составлен план первого порядка типа $N = 2^{k-1}$ (k — количество факторов, N — количество экспериментов). Реализовали полуреплику от полного факторного эксперимента с помощью формул

$$b_0 = \frac{\sum_{j=1}^N y_j}{N}; \quad b_1 = \frac{\sum_{j=1}^N x_{1j} y_j}{N}; \quad b_{ij} = \frac{\sum_{j=1}^N x_{ij} x_{kj} y_j}{N}$$



на основе результатов реализации (табл. 1) были вычислены коэффициенты регрессии.

Таблица 1
Условия планирования и план факторного эксперимента типа 2^k

Обозначение факторов		ξ_1	ξ_2	ξ_3	ξ_4	ξ_5	Y_E	Y_p
Единица измерения		моль	%	°C	ат	мин	%	%
Основной уровень		5	35	150	7,5	60		
Шаг варьирования		1	5	30	2,5	30		
Верхний уровень, +1		6	4	180	10	90		
Нижний уровень, -1		4	3	120	5	30		
Факторы эксперимента	1	+	+	+	+	+	81,03	71,74
	2	+	+	+	-	-	42,20	49,70
	3	+	+	-	+	-	63,50	68,12
	4	+	+	-	-	+	62,70	60,80
	5	+	-	+	+	-	53,80	51,70
	6	+	-	+	-	+	39,70	44,38
	7	+	-	-	+	-	67,10	62,80
	8	+	-	-	-	-	40,00	40,76
	9	-	+	+	+	-	48,10	51,98
	10	-	+	+	-	+	46,70	44,66
	11	-	+	-	+	-	60,00	63,08
	12	-	+	-	-	-	46,90	41,04
	13	-	-	+	+	+	41,50	46,66
	14	-	-	+	-	-	32,40	24,62
	15	-	-	-	+	-	44,10	43,04
	16	-	-	-	-	+	31,10	35,62
Сумма							800,83	800,80
Коэффициент b_1		6,2	6,34	-1,87	7,34	3,68		
$b_1 \lambda_1$		6,2	31,7	-5,61	18,35	11,1		
λ_1		1,12	5,74	-19,15	3,32	19,9		
Новый осн.в. уровень		6,0	40	180	10	90	81,03	71,74
Движение по градиенту	1	7,12	45,74	169,8	13,32	110	76,0	77,05
	2	8,24	51,48	159,7	16,64	125	100	104,0

Ошибка в определении коэффициентов регрессии составляет

$$\sigma_{(b_0)}^2 = \frac{\sigma_E^2}{N} = \frac{0,18}{16} = 0,011.$$



Ошибка эксперимента была вычислена по результатам трех экспериментов. Проверка с помощью критерия Стьюдента показала значимость всех линейных коэффициентов, т. е. $|b_k| > t\sqrt{\sigma_b^2}$.

Исходя из вышесказанного, регрессивное уравнение имеет следующий вид:

$$y = 50,05 + 6,20x_1 + 6,34x_2 - 1,87x_3 + 7,34x_4 + 3,68x_5.$$

Так как максимальный выход хлорида марганца при реализации плана составил 81%, было принято решение найти направление крутого восхождения с целью достижения точки факторного пространства с выходом хлорида марганца более чем 81%. Для этого полученное уравнение проверили на адекватность с помощью критерия Фишера по формуле

$$F = \frac{\sigma_{ab}^2}{\sigma_E^2} = \frac{\sum_{j=1}^N (y_j - y_{pj})^2}{\frac{N-n}{\sigma_E^2}} = \frac{35,04}{0,18} = 198,4$$

Оказалось, что $F < F_1$, т. е. уравнение адекватно, и можно двигаться по направлению градиента. Газовым параметром выбрали ξ_5 , для которого произведение $b_5 x_5 = 110,0$.

Результаты экспериментов, реализованных в расчетных точках линий крутого восхождения, приведены в графе y_E , а соответствующие математические ожидания — в графе y_P (табл. 1).

В результате реализации трех шагов крутого восхождения были определены оптимальные условия ведения процесса. Они были достигнуты на втором шагу. При этом выход марганца составлял ~ 100%.

Таким образом, применение метода математического планирования для обогащения бедных марганцевых руд раствором хлорида кальция, позволяло установить следующий оптимальный режим: соотношение $CaCl_2 : Mn = 8,3 : 1$; концентрация хлорида кальция — 51,5%, температура — 160°C, давление — 16,0 атм и продолжительность процесса — 125 мин.

Институт неорганической химии и электрохимии
АН ГССР

Поступило 06.01.1982.

მ. მინდელი, ნ. კელბაქიანი, მ. კახანაძე

მათემატიკური დაკავშირებით მანგანუმის გამოტუტვის პროცესის ოპტიმალური რეჟიმის დადგენა

რეზიუმე

ღარიბი მანგანუმის მადნებიდან მანგანუმის გამოტუტვის საკითხი ერთობ რთული ამოცანაა, ვინაიდან გამოტუტვის პროცესზე ერთდროულად მოქმედებს მრავალი ფაქტორი. ეს ამოცანა შეიძლება გადაწყდეს, თუ გამოვიყენებთ თანამედროვე მათემატიკური სტატისტიკის მეთოდებს.

ამ მეთოდების გამოყენებით მოხერხდა მანგანუმის ღარიბი მადნებიდან ქლორკალციუმით გამოტუტვის შედეგად მანგანუმის თითქმის მთლიანად (~ 100%) გადაყვანა ხსნარში.

THE MATHEMATICAL PLANNING OF THE OPTIMAL CONDITIONS
OF MANGANEZE EXTRACTION

Summary

In the paper an interaction of concentrated solution of calcium chloride with complex heterogeneous system of manganese ores has been studied.

With the purpose to show the main factors effecting the process of manganese extraction from the preliminary reduced manganese ores by calcium chloride solution the method of the mathematical modelling of experiments has been used.

The following optimal conditions have been established for the process: ratio CaCl_2 : Mn = 8,3:1; the calcium chloride concentration—51%; the temperature 160°C; pressure—16,6 atm; the lixiviation duration—125 min. At this time the degree of manganese extraction is equal ~100%.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Шамовский Л. М. В кн.: Исследования по прикладной химии, М., изд. АН СССР, 39, 1955.
2. Джапаридзе П. Н., Шаоршадзе М. П. В кн.: Тезисы докл. II Всесоюзного совещания по металлургии марганца, Тбилиси, изд. «Мецნიერება», 72, 1977.
3. Руководящие технические материалы. Выпуск 2, НИИТЭВИИ, М., 1964.
4. Наумов В. В., Чернова Н. А. Статистические методы планирования экспериментов, М., изд. «Наука», 340, 1965.



КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 621.039.3

Г. Л. ПАРЦАХАШВИЛИ

ВЛИЯНИЕ ЗАХВАТА ЖИДКОСТИ ГАЗОВЫМ ПОТОКОМ НА ЧИСЛО СТУПЕНЕЙ КАСКАДА ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ

Вопрос о влиянии захвата жидкости газовым потоком на среднюю движущую силу был рассмотрен в работе [1], где указывается, что в результате перемешивания снижается эффективность массообмена, однако количественная оценка влияния уноса и формулы для расчета числа ступеней секции (колонн) для разделения изотопов при присутствии уноса в литературе отсутствуют.

При использовании прямоточных элементов (например, элементы на основе газлифтного процесса) для разделения изотопов, сложность разделительного элемента зависит также от допустимой величины уноса жидкости газовым потоком.

В связи с этим возникает необходимость исследования зависимости количества ступеней разделительного каскада от величины относительного захвата жидкой фазы газообразной.

В настоящей работе рассматривается вывод системы дифференциальных уравнений, которые описывают процесс разделения многокомпонентных смесей с учетом захвата одной фазы другой, с последующим решением полученной системы применительно к бинарной смеси в стационарном режиме работы каскада, а также дается количественная оценка влияния величин относительного захвата на число ступеней каскада.

Схема некоторых разделительных элементов рассматриваемого каскада приведена на рис. 1. Через L , G и p обозначены величины потоков жидкой, газовой фазы и потока отбора соответственно; ΔL — поток жидкой фазы, уносимой газом; E — задержка в устройстве обращения фаз; $x_{i,k}$ и $y_{i,k}$ обозначают концентрации жидкой и газовой фазы i -го компонента разделяемой смеси в отходящих потоках от k -ой ступени.

По определению ступени концентрация $y_{i,k}$ через $x_{i,k}$ выражается следующим образом

$$y_{i,k} = \frac{x_{i,k}}{\sum_{j=1}^n \alpha_{i,j} x_{i,j}}, \quad (1)$$

где n — число компонентов смеси, а $\alpha_{i,j}$ — коэффициент разделения i -го компонента относительно j -го. Баланс потоков и компонентов по сечению между k -ой и $k+1$ -ой ступенями будет иметь следующий вид:

$$L - G - \Delta L - p = 0 \quad (2)$$

$$Lx_{i,k+1} - Gy_{i,k} - \Delta Lx_{i,k} - px_{i,p} = \sum_{m=1}^k \omega_m \frac{\partial x_{i,m}}{\partial t} + E \frac{dx_{i,E}}{dt},$$

где ω_k и E — задержка на k -ой ступени каскада и в устройстве обращения фаз; $x_{i,E}$ — концентрация i -го компонента смеси в устройстве обращения фаз.

Уравнения (1) и (2) описывают разделительные процессы в произвольном режиме работы каскада в случае разделения многокомпонентных смесей при учете захвата жидкости газовым потоком.

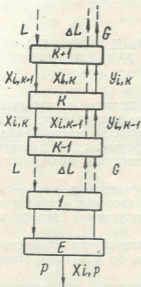


Рис. 1. Схема каскада

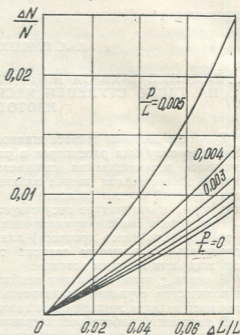


Рис. 2. Зависимость $\Delta N/N$ от $\Delta L/L$ при различных значениях P/L

Исследование влияния захвата на величину числа ступеней секции каскада было проведено для стационарного режима работы каскада в случае разделения бинарных изотопных смесей. В этих условиях уравнения (1) и (2) принимают следующий вид:

$$\frac{G}{L} = 1 - \frac{\Delta L}{L} - \frac{P}{L}$$

$$x_{k+1} = \frac{G}{L} y_k + \frac{\Delta L}{L} x_k + \frac{P}{L} x_p \quad (3)$$

$$y_k = \frac{x_k}{x_k + \alpha(1 - x_k)}$$

(x_k , y_k и x_p — концентрации обогащаемого компонента в жидкости и газе k -ой ступени и в потоке отбора).

Полученная система уравнений (3) дает возможность проводить расчеты произвольных параметров разделительного каскада в стационарном режиме его работы в случае разделения бинарных смесей. При малых значениях коэффициента обогащения ($\epsilon = \alpha - 1 \ll 1$) уравнение (3) можно переписать в дифференциальном виде:

$$\frac{dx}{ds} = \left(1 - \frac{\Delta L}{L} - \frac{P}{L}\right) \frac{x}{x + \alpha(1 - x)} - \left(1 - \frac{\Delta L}{L}\right) x + \frac{P}{L} x_p \quad (4)$$

Решение уравнения (4) для числа ступеней секции — N дает формулу

$$N = \frac{a+b y_1}{y_2-y_1} \ln \frac{x_k-y_1}{x_n-y_1} + \frac{a+b y_2}{y_1-y_2} \ln \frac{x_k-y_2}{x_n-y_2}, \quad (5)$$

$$\text{где } a = \frac{ab}{1-\alpha}; \quad b = \frac{1}{\frac{\Delta L}{L} - 1}$$

$$y_1 = \frac{-c - \sqrt{c^2 - 4d}}{2}; \quad y_2 = \frac{-c + \sqrt{c^2 - 4d}}{2}$$

(при допустимых значениях p/L и $\Delta L/L$, $c^2 - 4d > 0$)

$$c = b \frac{p}{L} \left(\frac{1}{\alpha-1} + x_p \right) - 1; \quad d = b \frac{p}{L} \cdot \frac{\alpha x_p}{1-\alpha};$$

x_n и x_k — концентрации обогащаемого изотопа в начале и в конце секции.

На основе формулы (5) были рассчитаны зависимости относительного увеличения числа ступеней — $\Delta N/N$, от величины захвата — $\Delta L/L$ для различных значений относительно отбора — p/L , при $x_n = 18,6\%$ и $x_k = 95\%$. Результаты расчетов приведены на рис. 2. (Результаты расчета при $\Delta L/L = 0$ совпадают со значениями, получаемыми при расчете по формулам, известным из литературы [2, 3]).

Как видно из рисунка 2, в безотборном режиме работы $\frac{\Delta L}{L}$ и $\frac{\Delta N}{N}$ имеют одинаковые значения, а при увеличении относительного отбора влияние захвата увеличивается (при $p/L = 0,005$, которое составляет 85% от максимального значения $\frac{p}{L}$, для 5%-го уноса $\frac{\Delta N}{N} =$ дает 13%).

Таким образом, с увеличением относительного отбора возрастает влияние захвата на эффективность работы секции и при расчете разделительных установок необходимо учитывать изменение числа ступеней, связанное с присутствием захвата одной фазы другой.

Полученные формулы позволяют проводить расчеты параметров установок для разделения смесей изотопов с учетом захвата одной фазы другой.

НИИ стабильных изотопов,
г. Тбилиси

Поступило 13.01.1981

პ. შარვაშიანი

გაზის ნაკადის მიერ სითხის წაბრების გავლენა იზოტოპების გამყოფი ქსელების

საფუნოების რიცხვზე

რეზიუმე

მოწოდებულია იზოტოპების დაცალკეების პროცესის აღმწერი დიფერენციალური განტოლება გაზის ნაკადის მიერ სითხის წაბრების გავლენის მიხედვით, მოცემულია მიღებული განტოლების ამოხსნა ბინარული ნარევის გამყოფი ქსელების სტაციონალურ რეჟიმში მუშაობისათვის; შეფასებულია წაბრებით გამოწვეული საფუნოების რიცხვის ცვლილება.



THE INFLUENCE OF LIQUID CAPTURE BY GAS-FLOW ON THE NUMBER OF CASCADE STEPS FOR THE SEPARATION OF ISOTOPS

Summary

The conclusion of differential equation of isotops separation process with regard for the capture of one phase by another was considered in this work.

The solution of the got differential equation for the binary mixture in the stationary regime of cascade work was considered as well as the quantitative estimation of relative capture influence on the relative change of step-number.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Касаткин А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии, М., изд. «Химия», 1973.
2. Розен А. М. Теория разделения изотопов в колоннах, М., Атомиздат, 1960.
3. Cohen K. Theory of Isotope Separation, New-York, 1951.



УДК 546.59:543.425

Н. М. ТЕЛИЯ, В. К. АКИМОВ, В. К. ИВАНОВ, Л. Ш. ДОЛИДЗЕ

ЭКСТРАКЦИОННОЕ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА В ЦИАНИДНЫХ РАСТВОРАХ

В технологических процессах выделения золота из природного сырья широко используют цианидные растворы [1].

Необходимой стадией подготовки цианидных растворов к анализу является разрушение цианидного комплекса и переводение золота всех степеней окисления в трехвалентное ($AuCl_4^-$) [2].

В настоящей работе показана возможность определения золота сразу же после растворения объекта без отделения сопутствующих ионов и без разрушения цианидного комплекса.

Ранее [3] нами была изучена экстракция золота из цианидных растворов производными пиразолона. Установлено, что золото количественно экстрагируется дихлорэтаном и бутиловым спиртом в виде ионно-ассоциативного комплекса с пропилдиантипирилметаном (ПДАМ) $[C_{26}H_{30}N_4O_2 \cdot H][Au(CN)_2]$.

Экстракты цианидного комплекса не окрашены и фотометрическое определение золота затруднительно. Наиболее удобным методом определения золота в цианидных экстрактах, как нами было установлено, является атомно-абсорбционный.

В качестве разбавителя дихлорэтанного экстракта были изучены также изо-амиловый, н-бутиловый спирт, толуол и метилизобутилкетон. Наилучшими разбавителями являются изо-амиловый спирт и метилизобутилкетон. Разбавление дихлорэтанного экстракта золота равным количеством изоамилового спирта увеличивает чувствительность определения по сравнению с водным раствором в 2 раза (рис. 1).

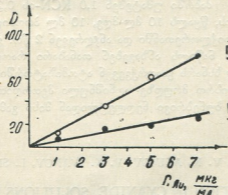


Рис. 1. Атомное поглощение линии золота: I. Водный раствор золота, II. Разбавленный равным объемом изоамилового спирта дихлорэтановый экстракт

Стандартный раствор золота готовили растворением 20 мг золота в 100 мл 0,2%-ном KCN при пропускании кислорода. Растворы нужной концентрации готовили разбавлением стандартного раствора водой.

Построение градуировочных графиков. В делительные воронки емкостью 50 мл вводили рабочий раствор 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5; 5,0 мл, содержащий 2,20 или 40 мкг/мл Au, добавляли 1,0 мл 0,2%-ного раствора KCN, 1,0 мл раствора ПДАМ в дихлорэтане и встряхивали в течение 2 минут. Аликвотную часть экстракта 1—2 мл разбавляли равным количеством изоамилового спирта. Измерение проводили на атомно-абсорбционном спектрометре модели 305 В фирмы «Перкин Элмер» (США), длина волны 242,8 нм, пламя — ацетилен-воздух. По полученным данным строили калибровочные графики.

Выполнение определения. В исследуемом растворе, объемом до 5 мл, содержанием 1—200 мкг золота, выполнение анализа вели так, как указано при построении градуировочного графика.

Содержание золота находили по градуировочному графику. При статистической обработке результатов получено ($n = 10$; $p = 0,95$; $x = 5,05$; $S = 0,083$; $S_r = 0,016$).

Определению 20 мкг золота не мешают: 20 мг Zn^{2+} , Mg^{2+} ; 2 мг Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Cr^{3+} ; 0,1 мг Ti^{3+} . Мешают: 2 мг Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} ; 0,2 мг Ag^{+} .

Вышеуказанный метод можно применять для определения 1—200 мкг/5 мл золота в цианидных растворах, полученных после выделения золота из природного сырья.

Геологический институт им. А. Джанелидзе АН ГССР,
Тбилисский государственный университет

Поступило 09.11.1981

ბ. თელია, ვ. აკიმოვი, ვ. ივანოვი, ლ. დოლიძე

ოქროს განსაზღვრა ციანიდურ ხსნარებში ექსტრაქციულ-
ატომაბსორბციული მეთოდით

რეზიუმე

დამუშავებულია ციანიდურ ხსნარებში ოქროს განსაზღვრის მეთოდი, ციანიდური ხსნარების წინასწარი დაშლის გარეშე.

განსაზღვრის მეთოდი მდგომარეობს შემდეგში: 1—200 მკგ ოქროს შემცველ ხსნარს გამოყოფ ძაბრში უმატებენ 1,0 KCN-ის 0,2% ხსნარს, 1,0 მლ H_2SO_4 -ის 0,1% ხსნარს, წყალს 10 მლ-მდე, 10 მლ პროპილდიანტიპირილ მეთანის 0,1 M ხსნარს დიქლორეთანში და ანჯღრევენ 2 წთ. განმავლობაში. ექსტრაქტის ალიქვოტურ ნაწილს ანზავებენ თანაბარი რაოდენობა იზოამიდის სპირტით და მიღებულ ხსნარს გააფრქვევენ ატომიზატორში. ოქროს რაოდენობას პოულობენ საკალიბრო მრუდზე. აღნიშნული მეთოდით შეიძლება განსაზღვრული იქნას ოქრო ბუნებრივი ნედლეულდან მისი გამოყოფის შემდეგ.

N. M. TELIA, V. K. AKIMOV, V. K. IVANOV, L. SH. DOLIDZE

GOLD DETERMINATION IN CYANIDE SOLUTIONS BY THE EXTRACTION-ATOM-ABSORPTION METHOD

Summary

The authors of the article have worked out the method of gold determination in cyanide solutions without preliminary destruction of cyanide complex.

The method consists in the following: a solution, containing 1—200 mgk of gold is placed in the separating funnel and 1,0 ml. of 0,2 % KCN solution, 1,0 ml. of 0.1 % H₂SO₄, about 10 ml. of propyldiantipirilmethane, 0,1 molar solution in dichlorethane are added to it and being mixed during 2 minutes.

The aliquot part of the extraction is diluted by identical quantity of isoamyl alcohol and the received solution is dispersed in the atomizer.

The content of gold was fixed by calibration curve. Using this method it is possible to determine gold after its separation from the row material.

Литература — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Бусев А. И., Иванов В. М. Аналитическая химия золота, М., изд. «Наука», 1973.
2. Бусев А. И., Юрженко Н. И., Иванов В. М. Заводская лаборатория, 3, 268 (1973).
3. Рудзит Т. П., Акимов В. К., Телия Н. М. Известия АН Латв. ССР, сер. химическая, 1, 81 (1978).

УДК 547.592

М. В. КОДАНАШВИЛИ, А. В. ДОЛИДZE, Х. И. АРЕШИДZE
 Г. И. БАЛАРДЖИШВИЛИ

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ МЕТИЛЦИКЛОПЕНТАНА И МЕТИЛЦИКЛОГЕКСАНА НА ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТАХ

На щелочных катионных формах цеолитов окислительное дегидрирование метилциклопентана (МЦП) идет с высокой селективностью [1] с образованием лишь небольших количеств продуктов побочных реакций. Например, при 450°, объемной скорости 1 ч⁻¹ и соотношение углеводород: O₂ = 1 : 1,2, выход метилциклопентенов достигает 5—10%, а селективность — 66—73%. С целью повышения выхода циклоолефинов и селективности в качестве катализаторов были использованы природные цеолиты-клиноптилолит и морденит, а также их модифицированные формы с введенными ионами Fe³⁺. Кроме того, повышение объемной скорости до 2 ч⁻¹ и соотношения углеводород: O₂ = 1 : 2, должно было позволить снизить долю побочных реакций (табл. 1).

Таблица 1

Окислительное дегидрирование метилциклопентана
 (450°C; МЦП: O₂—1 : 2; объемная скорость 2 ч⁻¹)

Катализаторы	Состав катализата, %			Прод. полн. окисления, %	Селективность по метилциклопентенам, %
	метилциклопентены	метилциклопентадиен	разрыв C—C		
Клиноптилолит (Кл)	15,7	0,4	0	3,2	81,3
Кл Fe ³⁺	19,9	0	0	3,9	83,6
Морденит (М)	16,4	0	0	3,4	82,8
MFe ³⁺	20,2	0	3,5	3,8	73,4

В изученных условиях (табл. 1) выход метилциклопентенов достигает 15,7—20,2%, а селективность — 73,4—83,6%. Следует отметить, что в присутствии природных цеолитов в смеси циклоолефинов присутствуют почти равные количества 1-метил- и 2-метилциклопентенов, но на модифицированных формах преобладает последний изомер, по-видимому, вследствие протекания реакции изомеризации-миграции двойной связи.

Щелочные катионные формы синтетических цеолитов X и Y ранее были использованы также в реакции окислительного дегидрирования метилциклогексана (МЦГ) [2]. В этом случае, при 450°, объемной скорости 1 ч⁻¹ и соотношении углеводород: O₂ = 1 : 1,3 выход метилциклогексенов колеблется в пределах 3,5—12,4% при сравнительно низкой селективности по метилциклогексенам. Повышение выхода циклоолефинов и селективности процесса можно достигнуть применением природных цеолитов и их модифицированных форм, а также подбором оптимальных условий проведения реакции.

Следует отметить, что при более низкой температуре — 400° на KлFe^{3+} выход метилциклогексенов равен — 14,9%, а селективность — 76,3%, тогда как на MFe^{3+} выход 14,7%, а селективность — 80,3%. С повышением температуры до 550° уменьшается доля метилциклогексенов и увеличивается образование метилциклогексадиена и толуола.

Таблица 2

Окислительное дегидрирование метилциклогексана
(450°C; $\text{MЦГ} : \text{O}_2 = 1 : 2$, объемная скорость 2 ч⁻¹)

Катализаторы	Состав катализата, %				Прод. полн. окисления, %	Селективность по метилциклогексенам, %
	метилциклогексены	метилциклогексадиен	толуол	разрыв C—C		
Клиноптилолит (Кл)	13,2	0	10,1	0	3,0	50,2
Кл Fe^{3+}	14,7	0	12,0	0	4,7	46,8
Морденит (М)	15,2	0	6,2	0	2,8	62,8
MFe^{3+}	15,9	0	6,9	0	4,5	59,1

Таким образом, природные цеолиты и их модифицированные формы с ионами железа (III) в изученных условиях повышают выход циклоолефинов и селективность реакций окислительного дегидрирования метилциклопентана и метилциклогексана.

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

Поступило 16.02.1982

მ. კოდანაშვილი, ა. დოლიძე, ვ. არეშიძე, გ. ბალარჯიშვილი

მეთილციკლოპენტანისა და მეთილციკლოგექსანის მანვითი დეჰიდრირება ბუნებრივ ცეოლითებზე

რეზიუმე

შესწავლილია მეთილციკლოპენტანისა და მეთილციკლოგექსანის თანგვითი დეჰიდრირების რეაქცია ბუნებრივ ცეოლითებზე და მათ რკინის იონებით მოდიფიცირებულ ფორმებზე ოპტიმალური პირობების შერჩევით: მოცულობითი სიჩქარე — 2 საათ⁻¹ და თანაფარდობა — ნახშირწყალბადი: $\text{O}_2 = 1:2$ მიღწეულია მეთილციკლოპენტენების გამოსავალი 20%, საშუალო სელექციურობით 80%, ხოლო მეთილციკლოგექსანების გამოსავალი 15%, სელექციურობით არა ნაკლებ 75%-სა.

ბუნებრივი ცეოლითებისა და მათი რკინის იონებით მოდიფიცირებული ფორმების გამოყენებით, შედარებით არსებულთან, მნიშვნელოვნად უმჯობესდება სამიზნო პროდუქტების გამოსავალი და პროცესის სელექციურობა.

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

OXIDIZING DEHYDRATION OF METHYLCYCLOPENTANE AND METHYLCYCLOHEXANE ON NATURAL ZEOLITES

Summary

The reaction of oxidizing dehydration of methylcyclopentane and methylcyclohexane on natural zeolites and on their modified forms (with iron (III) ions) has been studied.

Under the optimum conditions (bulk rate $2h^{-1}$ and the ratio hydrocarbon: $O_2 = 1:2$) the yield of methylcyclopentanes is $\sim 20\%$, the selectivity is in the average 90% and the yield of methylcyclohexanes $\sim 15\%$ with the selectivity not less than 75% .

The use of natural zeolites and of their modified forms (with iron (III) ions) causes a considerable increase in the yield of required products and the selectivity of the process in comparison with the available data.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Тагиев А. Б., Зульфугаров З. Г., Миначев Х. М. Кинетика и катализ, 22, 260 (1981).
2. Тагиев Д. Б. Нефтехимия, 21, 3, 357 (1981).



УДК 541.621

М. И. ГВЕРДЦТЕЛИ, Г. А. ГАМЗИАНИ

ПОНЯТИЕ НАДСЕМЕЙСТВ В ГОМОЛОГИЧЕСКОМ РЯДУ АЛКАНОВ

Нахождение чисел структурных изомеров и их определенная классификация в гомологических рядах разных классов органических соединений является интересной задачей теоретической органической химии [1, 2]. Нами разработана классификация изомеров в гомологическом ряду алканов [3] на основании количества первичных — А, вторичных — В, третичных — С и четвертичных — D углеродных атомов в алкане. В рамках этой классификации любой алкан — C_nH_{2n+2} , в общем случае, можно записать в виде $A_aB_bC_cD_d$, где $a + b + c + d = n$. Определенное таким образом множество изомеров для данного n называется **семейством**.

Таблица 1
 Количество изомеров, семейств и надсемейств для $C_3H_8 - C_{10}H_{22}$

C_nH_{2n+2}	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5H_{12}	C_6H_{14}	C_7H_{16}	C_8H_{18}	C_9H_{20}	$C_{10}H_{22}$
Изомеры	1	2	3	5	9	18	35	75
Семейства	1	2	3	4	5	7	8	10
Надсемейства	1	2	3	4	4	6	5	6

В таблице 1 приведены числа изомеров и семейств от пропана до декана. Хотя число семейств с ростом n значительно отстает от числа изомеров ($C_{100}H_{202}$ имеет 850 семейств, а число теоретически подсчитанных изомеров больше $5 \cdot 10^{39}$), семейства все же являются неограниченным множеством.

Оказалось, что семейства можно объединить в более емкие множества — **надсемейства**. При этом комбинация А, В, С и D дает всего 7 надсемейств: АВ, АС, АД, АВС, АВD, АСD и АВСD (CH_4 и C_2H_6 не рассматриваются). Таким образом, в отличие от числа изомеров и семейств, число надсемейств ограничено — их может быть не больше семи. Рассмотрим каждое надсемейство по отдельности:

1. Надсемейство АВ можно записать как: A_2B_{n-2} , где $n = 2 + x$, а $x \geq 1$. Таким образом, n принимает значения $n = 3, 4, 5, 6 \dots$ (Заметим, что надсемейство АВ содержит одно семейство и один изомер — нормальный алкан).

2. Надсемейство АС можно записать как: $A_2(AC)_{(n-2)/2}$, где $n = 2 + 2x$, а $x \geq 1$. Таким образом, n принимает значения $n = 4, 6, 8 \dots$. Как видно, надсемейство АС имеет алканы с четным n .

3. Надсемейство АД можно записать как: $A_2(A_2D)_{(n-2)/3}$, где $n = 2 + 3x$, а $x \geq 1$. Таким образом, n принимает значения $n = 5, 8, 11, 14 \dots$. Таким образом, АС и АД надсемейства одновременно присутствуют, когда $(n-2)/3$ четное число.

4. Надсемейство ACD можно записать как: $A_2(AC)_x(A_2D)_y$, где $p=2+2x+3y$, а $x \geq 1$ и $y \geq 1$. С учетом всех возможных комбинаций x и y , p принимает значения $p=7, 9, 10, 11, 12, 13...$ Таким образом, надсемейство ACD появляется в гептаны, исчезает в октаны, а начиная с нонана, фигурирует в любом алкане.

5. Надсемейство ABD можно записать как: $A_2B_x(A_2D)_y$, где $p=2+x+3y$, а $x \geq 1$ и $y \geq 1$. С учетом всех возможных комбинаций x и y , p принимает значения $p=6, 7, 8, 9...$ Таким образом, надсемейство ABD, начиная с гексана, фигурирует в любом алкане.

6. Надсемейство ABC можно записать как: $A_2B_x(AC)_y$, где $p=2+x+2y$, а $x \geq 1$ и $y \geq 1$. С учетом всех возможных комбинаций x и y , $p=5, 6, 7, 8...$ Таким образом, надсемейство ABC, начиная с пентана фигурирует в любом алкане.

7. Надсемейство ABCD можно записать как: $A_2B_x(AC)_y(A_2D)_z$, где $p=2+x+2y+3z$, а $x \geq 1$, $y \geq 1$ и $z \geq 1$. С учетом всех возможных комбинаций x , y и z , p принимает значения $p=8, 9, 10, 11...$ Таким образом, надсемейство ABCD, начиная с октана, фигурирует в любом алкане.

Таблица 2

Перечисление надсемейств для $C_3H_8 - C_{15}H_{32}$

П	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
AB	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
AC	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-
AD	-	-	+	-	-	+	-	-	+	-	-	+	-
ACD	-	-	-	-	+	-	+	+	+	+	+	+	+
ABD	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
ABC	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
ABCD	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+

В таблице 2 приведены надсемейства от пропана до пентадекана. «+» обозначает, что алкан содержит данное надсемейство.

Таким образом, начиная с C_6H_{14} , минимальное количество надсемейств равно 5, так как для некоторых гомологов могут исчезнуть надсемейства AC и AD, или же оба вместе.

Представители гомологического ряда алканов, содержащие все семь надсемейств, подчиняются формуле: $p = 6k + 2$, где $k \geq 2$.

Тбилисский государственный университет

Поступило 15.04.1982

ბ. ზვინაძეთილი, ბ. ბაზიანი

ზეოქანების ცნება ალკანთა კომპლექსურ რიგში

რეზიუმე

შემუშავებულია იზომერების ზეოქანებად კლასიფიკაცია ალკანთა კომპლექსურ რიგში. ამ კლასიფიკაციას საფუძვლად უდევს მოლეკულაში პირველადი, მეორადი, მესამეული და მეოთხეული ნახშირბად-ატომების რიცხვი. შესაძლებელია სულ შვიდი ზეოქანის არსებობა.

THE CONCEPT OF SUPERGROUPS IN THE HOMOLOGOUS
SERIES OF ALKANES



Summary

The classification of isomers in homologous series of alkanes was worked out on the basis of primary, secondary, tertiary and quaternary carbon atoms content. Only seven supergroups can exist in the limits of this classification.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Chemical Applications of Graph. Theory. Ed. A. T. Balaban, London etc., Academic Press, 1976.
2. Яровой С. С. Методы расчета физико-химических свойств углеводородов, М., изд. Химия, 1978.
3. გამზიანი გ., გვერდსიტელი მ. საქ. სსრ მეცნ. აკად. შოაშბე, ტ. 104, 613 (1981).



УДК 615.22.074:543.544

О. Н. ЩЕРБИНА, Я. И. ЯШИН, А. А. АРАТСКОВА

ПРИМЕНЕНИЕ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ И ИДЕНТИФИКАЦИИ СИДНОФЕНА, СИДНОКАРБА И АЗАФЕНА

Объектами судебно-химического исследования часто бывают различные фармацевтические препараты, являющиеся малолетучими органическими веществами. В настоящее время большое внимание исследователей, занимающихся вопросами анализа органических веществ, привлекает метод жидкостной хроматографии, позволяющий анализировать различные органические труднолетучие соединения.

Целью данной работы явилось исследование сиднофена, сиднокарба и азафена методом жидкостной хроматографии, подбор условий анализа, элюентов, сорбентов, температуры колонки, а также идентификация изучаемых препаратов.

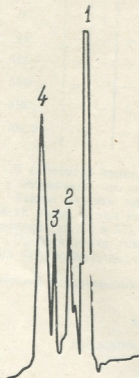


Рис. Хроматограмма разделения смеси сиднофен-сиднокарб-азафен. 1—растворитель, 2—сиднофен, 3—сиднокарб, 4—азафен

Сиднофен, сиднокарб и азафен широко применяются в медицине как психотропные препараты, действующие на центральную нервную систему [1—4]. Эти препараты проявляют также токсическое действие [5—8]. По данным литературы [9] отравления лекарственными сред-

ствами (в том числе антидепрессивными) занимают пятое место среди других отравлений. Для обнаружения изучаемых соединений применялся метод хроматографии в тонком слое сорбента [10, 11], и другие реакции [11, 12], УФ-спектрофотометрия [13].

Однако следует отметить, что используемая совокупность методов анализа не удовлетворяет потребности судебно-химических лабораторий. С целью более полного анализа психотропных препаратов нами разработана методика анализа сиднофена, сиднокарба и азафена с использованием метода жидкостной хроматографии.

В результате проведенных исследований нами выбраны следующие условия хроматографического разделения и обнаружения сиднофена, сиднокарба и азафена на хроматографе «Цвет-304»: колонка $10 \times 0,4$ см, заполненная силикагелем С-3 с привитыми алкильными группами C_{16} . В качестве элюента был использован 30%-ный изопропиловый спирт в воде и 0,5% аммиака. Температура термостата колонок 50° , давление 40 атм, скорость элюирования 1 мл/мин. Разделение контролировали с помощью детектора поглощения в ультрафиолетовой области спектра (при длине волны 254 нм).

Таблица 1
Параметры удерживания сиднофена, сиднокарба и азафена

Препарат	Время удерживания, t_R	Коэффициент емкости, K_1	Коэффициент селективности, α	Эффективность, N
Сиднофен	2'2''	1,3		3300 т. т./м
Сиднокарб	3'25''	2,9	2,2	2700 т. т./м
Азафен	5'11''	4,9	1,7	2900 т. т./м

Анализируемые вещества растворяли в хлороформе и 2 мкл смеси этих веществ (содержащей по 1—2 мкг каждого препарата) вводили в хроматограф.

Хроматограмма разделения сиднофена, сиднокарба и азафена приведена на рисунке 1.

Идентификацию изучаемых веществ производили по относительному времени удерживания. Основные параметры удерживания приведены в таблице.

Разработанный метод позволяет быстро и надежно анализировать лекарственные вещества при низкой температуре и невысоком давлении.

Львовский медицинский институт

Поступило 15.02.1982

მ. შჩირობინა, ი. იაზინი, ა. არაბსკოვა

თხეავალი პრომაბოგრაფიის გამოყენება სიდნოფენის, სიდნოკარბისა და აზაფენის დაცალკეებისა და იდენტიფიკაციისათვის

შემუშავებულია სიდნოფენის, სიდნოკარბისა და აზაფენის დაცალკეების პრობლემა მოლეკულურ-თხევადი ქრომატოგრაფიის მეთოდით (ფაზური ვარიანტი). დაცალკეებისათვის გამოყენებულია სილიკაგელი С-3, მითითებული ალკილური ჯაჭვებით C_{16} . განსაზღვრულია შესწავლილი ნაერთების შეკავების პარამეტრები.



THE APPLICATION OF LIQUID CHROMATOGRAPHY FOR THE SEPARATION AND THE IDENTIFICATION OF SIDNOPHENUM, SIDNOCARBUM AND ASAPHENUM.

Summary

The conditions of sidnophenum, sidnocarbum, asaphenum separation (in an indirect single version) by means of a liquid molecular chromatography have been worked out.

Silicagel C—3 with the inoculated chains of C_{16} has been used for their separation. The parameters of holding the obtained substance were defined

ЛІТЕРАТУРА — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Альтшулер Р. А., Волжина О. Н., Лейбельман Ф. Я., Марковский М. Д., Слюсаренко И. С., Ящунский В. Г. Химико-фармацевтический журнал, 5, 4, 59 (1971).
2. Альтшулер Р. А., Машковский М. Д., Рощина Л. Ф. Фармакология и токсикология, 1, 18 (1973).
3. Либерман С. С., Шарова С. А. Фармакология и токсикология, 1, 29 (1975).
4. Машковский М. Д. Лекарственные средства, ч. I, М., изд. «Медицина», 100, 1978.
5. Альтшулер Р. А., Машковский М. Д., Рощина Л. Ф. Фармакология и токсикология, 4, 406 (1972).
6. Клейн М., Собор А. Невропатология и психиатрия, 2, 275 (1975).
7. Кутчак С. Н., Шарова С. А., Егорова Е. Ф. Фармакология и токсикология, 3, 291 (1971).
8. Машковский М. Д., Полежаева А. И. Фармакология и токсикология, 6, 656 (1969).
9. Рубцов А. Ф. Судебно-медицинская экспертиза, 3, 31 (1980).
10. Багреева М. Р. Химико-фармацевтический журнал, 5, 6, 59 (1971).
11. Максютин Н. П., Каган Ф. Е., Митченко Ф. А., Кириченко Л. А., Ковет Т. А. Методы идентификации фармацевтических препаратов, Киев, изд. «Здоровье», 71, 1978.
12. Луцько П. П., Набоков В. А., Постригань І. Г., Печерський П. П. Фармацевтический журнал, 1, 29, (1980).
13. Буряк В. П., Туркевич Н. М. Фармация, 3, 41 (1976).



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Цитируемая литература приводится в следующем порядке:

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

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

Ссылки на неопубликованные работы (кроме диссертаций) не допускаются.

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

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

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

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

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

Редакция бесплатно выдает авторам 12 отдельных отписок статьи.

6 37/86

Цена 90 коп.



Индекс 06.075.00
76205
212-1171733