

784-d
1985



ISSN-0132-6074

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

CHEMICAL SERIE

ქიმიკა

სერია
СЕРИЯ

ХИМИЧЕСКАЯ

1985 N 2

თბილისი - თომ
ТБИЛИСИ - ТОМ
TBILISI VOL.

11



საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИНСКОЙ ССР

ქიმიის სერია СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ტომი 11, № 2
Том

ჟურნალი დაარსდა 1975 წელს
Журнал основан в 1975 году

გამომცემლობა „მეცნიერება“ თბილისი 1985
ИЗДАТЕЛЬСТВО «МЕЦНИЕРЕБА» ТБИЛИСИ

Известия АН ГССР
© Серия химическая, 1985

რედაქციის მისამართი:

380060, თბილისი-60, კუტუზოვის ქ. 19, ოთახი 18
ტელ. 37-86-78

Адрес редакции:

380060, Тбилиси-60, Кутузова, 19, комната 18
тел. 37-86-78

Корректор К. Кантария

Сдано в набор 08.04.85; подписано к печати 06.06.1985; УЭ 07901; формат
бумаги 70×108^{1/16}; бумага № 1; высокая печать; усл. печ. л. 7,0; уч.-изд. л. 5,7;
тираж 1100; заказ 1020; 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 კოლეგია

რ. აგლაძე, ა. ავალიანი, თ. ანდრონიკაშვილი (რედაქტორის მოადგილე), ფ. ბროუჩეკი (სწავლული მდივანი), ფ. თავაძე, ლ. მელიქაძე, ნ. ფირცხალავა, ე. ქემერტელიძე, 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), Ф. И. Броучек (ученый секретарь), К. Г. Джапаридзе (зам. редактора), Э. П. Кемертелидзе, Л. Д. Меликадзе, Н. И. Пирцхалава, 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), F. I. Brouchek (Scientific Secretary), K. G. Japaridze (Associate Editor), E. P. Kemertelidze, 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

შინაარსი

ორბანული და ანალიზური ძივია

ანდრონიკაშვილი თ., პრავდინი ვ., პეტრიაკოვი პ. ცხიშვიანი გეგე- ბის შეკავებითი მოცულობის და გაზ-ქრომატოგრაფიული პიკების ასიმეტრიუ- ლობის დამოკიდებულება ნიმუშის რაოდენობაზე	98
ებრიაკაშვილი ლ., უროტაძე ს. C ₅ -C ₉ ნახშირწყალბადების ნარევის გაზ-ქრო- მატოგრაფიული დაყოფა მყარ სარჩულზე დაფენილ ტუტე და ტუტემიწა მეტა- ლებით მოდიფიცირებულ X-ტიპის ცეოლითებზე	101
ოსტროუშკოვი ე., კულუშბეგაშვილი ვ. ქინაღინის გეგვა, როგორც რეა- ვენტი ინდიუმის განსაზღვრისა და მისი დარიშხანას, სტიბიუმისა და ალასაგან დაცილებსათვის	107

ორბანული ძივია

ჩიკვაიძე ი., მუმლაძე ე., სამსონია შ., სუვოროვი ნ. ელექტროფი- ლური ჩანაცვლება 2'-ეთოქსიკარბონილ-2,5'-ბის-1H-ინდოლის რიგში	111
სირაგვა ი., კილაძე თ., ჭირაქაძე გ., ჩეგოდავევა ო., მირონოვი ი., კანტორი ე., რახმანკულოვი დ. თუთიის ჰალოგენიდების როლი ციკ- ლური აცეტალების ჰიდროსილილირებაში	119
კახნიაშვილი ა., ფარჯიალი დ., ჯიბლაძე ლ. ფენოლისა და გეაიკოლის ალკილირება მეთილპროპილენილკარბინოლით ფოსფორმეკვას თანაობისას	122

ფიზიკური ძივია

ციციშვილი გ., რამიშვილი ც., ჩარკვიანი მ. სინთეზური. ოფრეტის სხვადასხვა ფორმების კატალიზური აქტიურობა პროპილენის გარდაქმნის რეაქ- ციაში	126
ქურიძე ლ., კობახიძე ე., გეგელაშვილი ე., აბაშიძე ს., შიშნია- შვილი გ. ასანგელის სუსპენზიის ელექტრონულ-მიკროსკოპული და ელექ- ტროგრაფიული გამოკვლევა	130

ბიქნოლოგია

გაფრინდაშვილი ვ., გოგინაძე ლ., ჯანიშანოვი თ. ქალკობირიტის კონცენტრატისა და ალციუმის შემცველი ნედლეულის ურთიერთქმედების გამო- კვლევა	136
ეკიზაშვილი გ., დარციმელია ლ., სამოილოვიჩი ა., ფიგოვსკი ო. დისპერსულ-შემავსებლიანი ეპოქსიდური კომპოზიციების დაციითი თვისებები	140

მოკლე წერილები

ბერეჟიანი მ., თავართქილაძე ი., ერისთავი მ. ობტიმალური ტემპერა- ტურული რეჟიმის მოდელირება შექცევადი ქიმიური რეაქციებისათვის	145
კუმბურძე თ. სპ. სსრ თმოგვის საბადოს ბუნებრივი მორდენიტის ქრომატოგრა- ფიული თვისებების გამოკვლევა	147
პეტრიაკოვი დ. კალიუმპერმანგანატის პულის დაწდობა	151
დოლიძე ა., კოდანაშვილი მ. ციკლოფენების კატალიზური სინთეზი ნაფ- ტენური ნახშირწყალბადების შემცველი ნავთობის ფრაქციიდან	154
იმნაძე რ., მზარეთულიშვილი ნ., ლაღიძე ნ. თუთიის კარბონატის წარ- მოქმნის რეაქციის შესწავლა	158

СОДЕРЖАНИЕ

К 40-летию Великой Победы. Химики Грузии — защитники Родины 87

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Андроникашвили Т. Г., Правдин В. Г., Петряков П. М. Зависимость объемов удерживания и асимметрии газохроматографических пиков жирных кислот от величины пробы	92
Эприкашвили Л. Г., Уротадзе С. Л. Газохроматографическое разделение смеси C_5 — C_9 углеводородов на цеолитах типа X, модифицированных катионами щелочных и щелочноземельных металлов, нанесенных на твердый носитель.	99
Остроумов Э. А., Кулумбегашвили В. А. Хинальдиновая кислота как реагент для определения индия и его отделения от мышьяка, сурьмы и олова	103

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Чиквандзе И. Ш., Мумладзе Э. А., Самсония Ш. А., Суворов Н. Н. Электрофильное замещение в ряду 2'-этоксикарбонил-2,5'-бис-1Н-индола	109
Сираева И. Н., Киладзе Т. К., Чиракадзе Г. Г., Чегодаева О. Ф., Миронов И. В., Каитор Е. А., Рахманкулов Д. Л. Роль галогенидов цинка в гидросилировании циклических ацеталей	113
Кахнашвили А. И., Парджикия Д. С., Джибладзе Л. И. Алкилирование фенола и гваякола метилпропилвинилкарбинолом в присутствии фосфорной кислоты	120

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Цицишвили Г. В., Рамшвили Ц. М., Чарквиани М. К. Каталитическая активность различных форм синтетического оффретита в реакции превращения пропилена	124
Куридзе Л. В., Кобахидзе Е. И., Гегелашвили Э. С., Абашидзе С. Г., Шишинашвили М. Е. Электронномикроскопическое и электронографическое исследование суспензии аскангеля	127

ТЕХНОЛОГИЯ

Гаприндашвили В. Н., Гогичадзе Л. Д., Джаниманов Т. В. Исследование взаимодействия халькопиритного концентрата с кальцийсодержащим сырьем	132
Экизашвили Г. Ш., Дарцимелия Л. В., Самойлович А. Г., Фиговский О. Л. Защитные свойства эпоксидных композиций с дисперсными наполнителями	137

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Бережиани М. Г., Таварткиладзе Я. Н., Эристави М. К. Моделирование оптимального температурного режима для обратимых химических реакций	142
Чумбуридзе Т. А. Исследование хроматографических свойств природного морденита Тмогского месторождения ГССР	146
Петриашвили Л. Д. Отстаивание перманганатной пульпы	149
Долидзе А. В., Коданашвили М. В. Каталитический синтез циклоолефинов из фракции нефти, содержащей нафтеновые углеводороды	153
Имнадзе Р. А., Мзареулишвили Н. В., Лагидзе Н. И. Изучение реакции образования карбоната цинка	155
К сведению авторов	159

CONTENTS



INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

Andronikashvili T. G., Pravdin V. G., Petriakov P. M. The dependence of the retention volumes and the asymmetry of fatty acid gas-chromatographic peaks on the sample amount	98
Eprikashvili L. G., Urotadze S. L. Gas-chromatographic separation of mixture of C ₇ -C ₉ hydrocarbons of the X-type zeolites modified by cations of alkali and alkali-metals laid on the solid support	102
Ostroumov E. A., Kulumbegashvili V. A. Quinaldinic acid—a reagent for the determination of indium and separation of it from arsenic, antimony and tin	108

ORGANIC CHEMISTRY

Chikvaidze I. Sh., Mumladze E. A., Samsonia Sh. A., Suvorov N. N. Electrophilic substitution in the series of 2'-ethoxycarbonyl-2,5'-bis-1H-indole	112
Siraeva I. N., Kiladze T. K., Chirakadze G. G., Chegodaeva O. F., Mironov I. V., Kantor E. A., Rakhmankulov D. L. Significance of zinc halogenides in hydrosilylation of cyclic acetals	119
Kakhniashvili A. I., Parjikia D. S., Jibladze L. I. Alkilation of phenol and quaiacol by methylpropylvinylcarbinol in the presence of phosphoric acid	122

PHYSICAL CHEMISTRY

Tsitsishvili G. V., Ramishvili Ts. M., Charkviani M. K. Catalytic activity of different forms of synthetic offretites in propylene conversion	126
Kuridze L. V., Kobakhidze E. I., Gheghehelashvili E. S., Abashidze S. G., Shishniashvili M. E. Electron-microscopic and electrographic studies of askangel suspension	130

TECHNOLOGY

Gaprindashvili V. N., Gogichadze L. D., Dzhanimanov T. V. Studies of interaction between chalcopyrite concentrate and calcium containing raw material	136
Ekizashvili G. Sh., Dartsimelia L. V., Samoilovich A. G., Figovskiy O. L. Protective properties of epoxy compositions with dispersed fillers	141

SHORT COMMUNICATIONS

Eerezhiani M. G., Tavartkiladze Ya. N., Eristavi M. K. Modelling of optimal temperature regime for the reversible chemical reactions	145
Chumburidze T. A. Studies of chromatographic properties of natural mordentite from Tmogvi deposit	148
Petriashvili L. D. Studies of permanganate pulp settling after electrolysis	151
Dolidze A. V., Kodanashvili M. V. Catalytic synthesis of cycloolefins from oil fraction containing naphthene hydrocarbons	154
Imnadze R. A., Mzareulishvili N. V., Lagidze N. I. The study of zinc carbonate formation reaction	158

К 40-летию Великой Победы

ХИМИКИ ГРУЗИИ — ЗАЩИТНИКИ РОДИНЫ

40 лет назад, в знаменательное и радостное утро 9 мая 1945 года, мир узнал о великой исторической победе Советского народа и его вооруженных сил над ненавистным врагом — нацистской Германией и ее союзниками. Эта война явилась титаническим противостоянием нашего Социалистического государства с наиболее реакционным ударным отрядом империализма. Наша победа освободила народы Европы от фашистского рабства, спасла мировую цивилизацию.

История не знала более жестокой и кровопролитной войны, унесшей 20 миллионов жизней советских людей. Враг был смертельно опасен вдвойне: он был вооружен самым современным оружием того времени и отравлен бредовыми, человеконенавистническими идеями. Он не щадил никого — ни детей, ни стариков, ни женщин, не стеснялся в выборе средств для поголовного уничтожения людей. Однако весьма примечательно, что фашисты не осмелились применить такое варварское средство массового поражения живой силы, как химическое оружие. Это, несомненно, следует приписать высокому уровню довоенной химической науки и химической промышленности в СССР и тому серьезному вниманию, которое уделялось со дня создания Красной Армии вопросам противохимической обороны, подготовке командных кадров специалистов-химиков и оснащению личного состава всех родов войск соответствующими средствами защиты и материального обеспечения.

С первых же дней Великой Отечественной войны в ряды защитников Родины встали и химики нашей республики — ученые, профессорско-преподавательский состав высших учебных заведений, учителя, инженерно-технический персонал, аспиранты и студенты. Все они самоотверженно сражались на разных фронтах Великой Отечественной войны.

Особо следует отметить подвиги студентов химического факультета Тбилисского государственного университета В. В. Чиковани и Д. В. Джабидзе, которым за храбрость и отвагу, неоднократно проявленные в жестоких схватках с врагом, было присвоено высокое звание Героев Советского Союза.

В. В. Чиковани добровольцем ушел на фронт. Защищал блокадный Ленинград. Отважно сражался на II Украинском фронте. Пал смертью храбрых в марте 1944 г. Зачислен в список Героев воинской части.

Д. В. Джабидзе (1917—1982) был летчиком. Храбро сражался он на Ленинградском, Сталинградском, Кавказском, II Украинском, I и II Белорусском фронтах. Командовал эскадрилей истребителей. На его личном счету 24 сбитых вражеских самолета. Имел 5 тяжелых ранений. Герой Советского Союза Д. В. Джабидзе был доцентом ТГУ.

Многие из химиков нашей республики — участников Великой Отечественной войны, вернувшись к мирному труду, стали известными учеными, организаторами химико-технологической науки и высшего образования.

И. М. Гвердцители (1908—1979) чл.-корр. АН ГССР, доктор химических наук (1951), профессор, проректор ТГУ (1953—56), зав. ка-

ბგ. ბბ. 3. ბბ. ბბ. 3. ბბ. ბბ. 3. ბბ. ბბ. 3.

федрой органической химии ТГУ, известный ученый в области непредельных органических соединений, элементоорганических мономеров и полимерных соединений, в 1941—44 гг. был начальником химической лаборатории Новороссийской военной базы.

Н. Г. Бекаури — доктор химических наук (1962), профессор, заведующий кафедрой технологии органических веществ ГПИ им. В. И. Ленина, специалист в области химии нефти и полимеров. Участник обороны Ленинграда, воевал на Западном фронте.

В. Н. Гаприндашвили — доктор технических наук (1975), профессор, руководитель лаборатории Института неорганической химии и электрохимии (ИНХЭЛ) АН ГССР. Его научные работы посвящены вопросам исследования и переработки серпентинитов, сурьмяных и полиметаллических руд. Был в действующей армии с 1942 г. на Сталинградском, Воронежском, I, II и III Украинских фронтах. Участвовал в боях за освобождение Румынии, Венгрии и Чехословакии.

Н. И. Пирцхалава — доктор химических наук (1967), профессор, зав. кафедрой общей и неорганической химии ТГУ, председатель Грузинского республиканского правления ВХО им. Д. И. Менделеева. Работает в области физико-химии растворов и комплексных соединений, является автором ряда учебников. С первых же дней войны был в рядах защитников Родины, участник обороны Кавказа.

П. Д. Цискаришвили — доктор химических наук (1970), профессор, руководитель лаборатории высокомолекулярных соединений Института физической и органической химии (ИФОХ) им. П. Г. Меликишвили АН ГССР, автор важных исследований по пластификации грузинских углей и высокомолекулярным соединениям. В 1941—43 гг. был начальником лаборатории горючих материалов Закавказского военного округа.

В. Т. Чагунава (1910—1972) — доктор технических наук (1968), профессор, декан химико-технологического факультета ГПИ им. В. И. Ленина (1965—72), руководитель лаборатории синтеза и катализа ИНХЭЛ АН ГССР. Автор монографий по применению марганцевых контактов; результаты этих исследований были внедрены в промышленность (ПО «Азот» г. Рустави). Воевал на Северо-Кавказском фронте.

Г. Ш. Микеладзе (1911—1972) — профессор ГПИ им. В. И. Ленина (1968), руководитель лаборатории термохимии Института металлургии им. 50-летия СССР АН ГССР, председатель ГКНТ ГССР (1968—72). Видный специалист в области электрометаллургии. Автор конструкций закрытых ферросплавных печей. Был участником обороны Ленинграда.

Я. Г. Бучукури — профессор (1982), заведующий кафедрой технологии неорганических веществ ГПИ им. В. И. Ленина (1968—82). Автор ряда учебников. Сражался на Крымском, I Украинском фронтах и в Германии. Активный участник партизанского движения.

А. Ш. Авалиани — руководитель лаборатории электролиза расплавов, директор ИНХЭЛ АН ГССР (1972—81). Специалист в области высокотемпературной электрохимии. Автор книг и учебников по электрометаллургии ионных расплавов и истории науки и техники. В 1941—44 гг. был в составе действующей армии, защищал Москву, воевал на Западном, Брянском и II Белорусском фронтах. Будучи офицером-минером, обезвредил сотни невзорвавшихся авиабомб, артиллерийских и противотанковых мин.

И. Г. Берикашвили — руководитель лаборатории аналитической химии ИНХЭЛ АН ГССР. Его исследования по получению перманганата калия электролизом ферромарганца в щелочных растворах сыграли решающую роль в деле промышленного внедрения этого метода (ПО «Азот»). В боях за оборону Москвы был ранен и эвакуирован из окружения.

П. Н. Джапаридзе — руководитель лаборатории коксохимии ИХХЭЛ АН ГССР. Автор монографий по химии и технологии кокса. Участвовал в обороне Ленинграда.

С. Н. Папуашвили — зав. лабораторией физико-химических исследований Института стройматериалов. Сражался на Северо-Кавказском, Керченском и Украинском фронтах.

Х. Г. Пурцеладзе — руководитель лаборатории обогащения бедных руд и технологий минеральных удобрений ИХХЭЛ АН ГССР. Автор метода азотнокислотной переработки бедных марганцевых руд и шламов. Участник боев за Керчь и Северный Кавказ.

П. И. Гагнидзе — заведующий кафедрой общей и неорганической химии по вечернему и заочному обучению (1963—77), доцент, зам. зав. кафедры общей и неорганической химии ГПИ им. В. И. Ленина. Был начальником химической службы. Участвовал в обороне Москвы.

Г. М. Гонадзе — доцент кафедры высокомолекулярных соединений ТГУ. Сражался на Крымском и Северо-Кавказском фронтах.

Ш. К. Гоциридзе — декан факультета и доцент Сухумского субтропического института. Состоял в мотомехчастях.

С. И. Джикия (1911—1965) — ст. научный сотрудник ИХХЭЛ АН ГССР. Сражался на Северо-Кавказском фронте.

Л. А. Дракин — старший научный сотрудник лаборатории коксохимии ИХХЭЛ АН ГССР. Сражался на Воронежском фронте.

А. М. Самсония (1906—1955) — доцент кафедры аналитической химии ТГУ. С первого же дня войны ушел на фронт; воевал на Крымском, II Украинском и I Белорусском фронтах.

А. А. Тивадзе — доцент кафедры общей и неорганической химии ГПИ им. В. И. Ленина. Добровольцем ушел на фронт, сражался на I и IV Украинских фронтах, участвовал в освобождении Польши, Чехословакии, воевал в Германии.

П. В. Хараидзе — доцент кафедры общей и неорганической химии ГПИ им. В. И. Ленина. Сражался на Северо-Кавказском фронте.

Ш. С. Шарашенидзе (1906—1968) доцент кафедры физической химии и декан химического факультета ТГУ (1948—55). Воевал на Крымском фронте.

Т. Р. Гамсахурдия (1910—1970) — зав. (1958—63) и доцент кафедры технологий силикатов ГПИ им. В. И. Ленина. Сражался на I и II Украинском фронтах, участвовал в освобождении Чехословакии, Венгрии и Австрии.

А. Э. Кахадзе — заведующий (1973—83) и доцент кафедры физической и коллоидной химии, декан факультета химической технологии ГПИ им. В. И. Ленина. Был ранен в первые же дни войны.

После победы над врагом воины-химики вернулись к мирному созидательному труду; многим из них было доверено руководство важными промышленными объектами.

И. С. Зоделава (1912—1960) — директор Тбилисского пуццоланового и Руставского цементного заводов. Сражался на Северо-Кавказском и Крымском фронтах.

К. И. Чхаидзе (1912—1981) — главный инженер Тбилисского пуццоланового завода, старший инженер Мин. стройматериалов ГССР. Сражался на Северо-Кавказском и Керченском фронтах.

А. А. Сагареншвили — директор РАТЗ (1959—64). Зам. директора Руставского завода химического волокна. Сражался на Финском, Западном, I Украинском и Белорусском фронтах и в Германии.

М. В. Накаидзе — директор кирпичного завода № 3 Минместпрома ГССР (1947—62). Сражался на Северо-Кавказском и Крымском фронтах.

Г. С. Урушадзе — главный инженер Батумского кофеинового и Тбилисского фармакохимического заводов, директор Тбилисского жи-

рового комбината (1950—70). Сражался на Северо-Кавказском фронте.

М. К. Чантурия (1911—1983) — директор Тбилисского завода пластмасс (1948—65). Состоял в частях противовоздушной обороны.

А. Г. Шатиришвили — главный инженер РАТЗ и Руставского завода химического волокна. Начальник Грузинского отделения ВО Оргхим.

П. В. Маргвелашвили — главный инженер Кутаисского литопонного завода (1967—82). Участник боев на Северо-Кавказском фронте.

С. М. Габричидзе — нач. цеха сероочистки и конверсии РАТЗ. Сражался на Украинских фронтах.

Л. Д. Мухранили — ведущий инженер НПО «Исари». Сражался на Северо-Кавказском и IV Украинском фронтах.

Ш. Г. Осепашивили (1913—1980) — начальник ОТК Боржомского стекольного завода. Участник боев на Северо-Кавказском и Крымских фронтах.

Л. С. Гацерелия — (1911—1975) начальник аппретурного цеха камвольно-суконного комбината. Сражался на Крымском фронте.

Б. А. Месхи (1911—1971) — директор Каспского цементного завода (1947—52). Сражался на Северо-Кавказском фронте.

Ф. К. Урушадзе (1913—1983) — начальник цеха Тбилисской шелкоткацкой фабрики. Сражался на Северо-Кавказском и Крымском фронтах.

Г. П. Хомерики — заведующий сектором Тбилисского научно-исследовательского института стройматериалов; директор Дзиркульского кирпичного завода (1948—52), заместитель министра и министр стройматериалов ГССР. Сражался на Северо-Кавказском фронте.

В то время, когда многие химики непосредственно воевали на полях сражений, в тылу работа их была посвящена патриотическому призыву «Все для фронта, все для победы!». В планы научно-исследовательских учреждений и высших учебных заведений была включена оборонная тематика. Не прекращая научной деятельности по фундаментальным направлениям, ученые-химики вносили свой вклад в дело разгрома врага.

Все институты химического профиля и высшие учебные заведения выполняли спецзадания по изготовлению хлорида хрома — окислителя противотанковых воспламеняющихся смесей, которые расфасовывались для отправки на фронт. Исследовались высокотемпературные зажигательные составы и эффективные окислители. Изготавливались прилипающие противотанковые гранаты. Было налажено производство по очистке загрязненной серной кислоты для аккумуляторов. Был разработан метод электрохимического получения гопкалита из местного сырья и исследовались возможности его применения в качестве адсорбента в противогасах (Р. И. Агладзе, М. Я. Гдзелишвили).

Исследовалась возможность получения красителя цвета «хаки» для окраски тканей (Ю. С. Залькинд, С. И. Нацвлишвили). Была налажена работа нефтеперегонной установки в Норио. Готовились для госпиталей лекарственные препараты (стрептоцид — В. И. Кокочашвили), дефицитные химические реактивы (П. В. Гогоришвили, М. В. Каркарашвили) и др.

На нужды фронта успешно работал профессорско-преподавательский состав химических факультетов ТГУ и ГПИ им. В. И. Ленина: Я. П. Мосешвили, Н. С. Цицишвили, М. С. Бекая, В. И. Кокочашвили, А. И. Ногаидели, Г. П. Сагарадзе, Н. А. Ландия, П. И. Кокочашвили, В. М. Какабадзе, Р. Н. Николадзе, В. Д. Гиошвили, О. П. Мчедлишвили-Петросян, Л. А. Цулукидзе, Т. А. Иванова, О. К. Курдеванидзе, С. И. Качухашвили, Т. В. Дарчиашвили, Е. К. Салуквадзе, Л. И. Василевская, Е. Е. Авалиани и др.

Несмотря на трудности военных лет, химики республики из личных сбережений вносили в фонд обороны, для постройки эскадрильи самолетов «Советская Грузия», десятки тысяч рублей. Собирались книги и бытовые предметы для госпиталей, для раненных читались лекции и т. д.

Особо нужно отметить роль грузинских химиков в деле получения стратегически важного материала — чистого марганца. Вскоре после начала Великой Отечественной войны, по заданию Советского правительства на Зестафонский ферросплавный завод из Московского химико-технологического института им. Д. И. Менделеева был направлен доцент (ныне академик АН ГССР) Р. И. Агладзе со специальным заданием — организовать производство высокочистого металлического марганца по разработанному им методу — электролизом водных растворов сульфата марганца и аммония.

Несмотря на тяжелые условия военного времени, Р. И. Агладзе в кратчайшие сроки умело был решен ряд научных, технических и организационных вопросов и в результате слаженной работы коллектива завода (начальник цеха Г. Я. Сиоридзе, начальник смены Э. М. Унгиадзе) вскоре первая партия высокочистого марганца была отправлена потребителю для выплавки специальных сплавов.

За эту работу Р. И. Агладзе и Г. Я. Сиоридзе была присуждена Государственная премия СССР. Денежное вознаграждение было перечислено в фонд обороны, за что они получили благодарность от Председателя Государственного комитета обороны И. В. Сталина.

В 1944 г. за обеспечение военной промышленности необходимым для новых марок сталей металлом Р. И. Агладзе был награжден орденом Ленина.

Нами приведены сведения лишь о некоторых участниках Великой Отечественной войны. Список тех, кто в течение грозных 1418 дней и ночей ковал нашу Великую победу, конечно, можно продолжить.

Многие советские химики отдали жизнь за свободу и независимость Родины. Среди них были и представители нашей республики. Смертью храбрых пали ассистент ТГУ Я. М. Бугианишвили, ассистенты ГПИ им. В. И. Ленина А. М. Шаламберидзе и Г. И. Галдава, аспирант МХТИ им. Менделеева Ш. С. Саралидзе, химик-технолог Д. К. Цулукидзе, на подступах к Ростову бросившийся с гранатами под вражеский танк, и другие герои. Вечная им слава!

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.544

Т. Г. АНДРОНИКАШВИЛИ, В. Г. ПРАВДИН, П. М. ПЕТРЯКОВ

ЗАВИСИМОСТЬ ОБЪЕМОВ УДЕРЖИВАНИЯ И АСИММЕТРИИ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ПИКОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ОТ ВЕЛИЧИНЫ ПРОБЫ

В газовой хроматографии основной характеристикой анализируемого вещества является объем удерживания, который, согласно [1], определяется выражением:

$$V_R = K_L^O \cdot V_L, \quad (1)$$

где K_L^O — константа распределения анализируемого вещества в системе газ-жидкость; V_L — объём неподвижной фазы.

Если растворимость анализируемого вещества в НФ подчиняется закону Генри, то зависимость объема удерживания от количества НФ должна быть линейной и не зависеть от величины пробы. Установлено [2, 3], что на объем удерживания влияют адсорбционные явления на межфазных границах газ — жидкость и жидкость — твердое тело. Предложено выражать объем удерживания в виде двух двучленных уравнений:

$$V_R = K_L^O \cdot V_L + K_{Т-Ж} \cdot A_{Т-Ж}, \quad (2)$$

$$V_R = K_L^O \cdot V_L + K_{Г-Ж} \cdot A_{Г-Ж}, \quad (3)$$

где $K_{Т-Ж}$ и $K_{Г-Ж}$ — коэффициенты распределения анализируемого вещества в системе твердое тело — жидкость и газ — жидкость, A — поверхность межфазных границ.

В последующем предложено [4, 5] выражать объем удерживания в виде трехчленных уравнений:

$$V_R = K_L^O \cdot V_L + K_{Г-Ж} \cdot A_{Г-Ж} + K_{Т-Ж} \cdot A_{Т-Ж} \cdot \Phi(V_L), \quad (4)$$

$$V_R = K_L^O \cdot V_L + K_{Г-Ж} \cdot A_{Г-Ж} + K_L^O \cdot K_{Т-Ж} \cdot A_{Т-Ж}, \quad (5)$$

где $\Phi(V_L)$ — функция, зависящая от толщины пленки НФ на ТН. Предложено также [6] выражать объём удерживания в виде 4-х членного уравнения

$$V_R = K_L^O \cdot V_L + K_{Г-Ж} \cdot A_{Г-Ж} + K_{Т-Ж} \cdot A_{Т-Ж} + K_T \cdot A_T, \quad (6)$$

где $K_T \cdot A_T$ — вклад ТН, не покрытого НФ, в общий объём удерживания.

Введем, согласно [7], вместо объёмного коэффициента распределения (K_L^O) — массовый (K_m), который равен

$$K_m = g_{i1} / g_{i2}, \quad (7)$$

где g_{i1} и g_{i2} — масса вещества в первой и второй фазах.

В установившемся состоянии равновесия, как предполагается в газовой хроматографии (ГХ), в каждой из межфазных границ будет находиться определенное количество растворенного или адсорбированного вещества (табл. 1).

Объём фазы	Обозначение	Масса
1. Объём адсорбционного слоя твердого носителя, не покрытого неподвижной фазой	V_T	g_1
2. Объём адсорбционного слоя межфазной границы твердое тело—жидкость	$V_{T-ж}$	g_2
3. Объём неподвижной фазы	V_L	g_3
4. Объём адсорбционного слоя границы газ—жидкость	$V_{Г-ж}$	g_4
5. Объём газовой фазы	V_G	g_5

Для данной системы

$$K_m = (g_1 + g_2 + g_3 + g_4) / g_5. \quad (8)$$

Так как в каждой из рассматриваемой фаз концентрации анализируемого вещества равны:

$$C_T = g_1 / V_T, \quad (9)$$

$$C_{T-ж} = g_2 / V_{T-ж}, \quad (10)$$

$$C_L = g_3 / V_L, \quad (11)$$

$$C_{Г-ж} = g_4 / V_{Г-ж}, \quad (12)$$

то подставляя выражения (9)—(12) в уравнение (8), получим

$$K_m = (C_T \cdot V_T + C_{T-ж} \cdot V_{T-ж} + C_L \cdot V_L + C_{Г-ж} \cdot V_{Г-ж}) / C_G \cdot V_G. \quad (13)$$

поскольку:

$$C_T / C_G = K_T^O, \quad (14)$$

$$C_{T-ж} / C_G = K_{T-ж}^O. \quad (15)$$

$$C_L / C_G = K_L^O, \quad (16)$$

$$C_{Г-ж} / C_G = K_{Г-ж}^O, \quad (17)$$

$$а \quad K_m = K_{общ} \cdot \frac{V_T + V_{T-ж} + V_L + V_{Г-ж}}{V_G}. \quad (18)$$

то, после подстановки выражений (14)—(18) в уравнение (13), имеем

$$K_{общ} \cdot V_{общ} = K_L^O \cdot V_L + K_{Г-ж}^O \cdot V_{Г-ж} + K_{T-ж}^O \cdot V_{T-ж} + K_T^O \cdot V_T. \quad (19)$$

При $V = \lambda \cdot A$ уравнение (19) примет вид

$$V_R = K_L^O \cdot V_L + \lambda_1 \cdot K_{Г-ж}^O \cdot A_{Г-ж} + \lambda_2 \cdot K_{T-ж}^O \cdot A_{T-ж} + \lambda_3 \cdot K_T^O \cdot A_T. \quad (20)$$

или в терминах по данным [2,6]:

$$V_R = K_L^O \cdot V_L + K_{Г-ж} \cdot A_{Г-ж} + K_{T-ж} \cdot A_{T-ж} + K_T \cdot A_T, \quad (21)$$

где λ_1 , λ_2 и λ_3 — толщина адсорбционного слоя межфазных границ газ—жидкость, твердое тело—жидкость и твердого носителя;

$K_{Г-Ж}^O$, $K_{Т-Ж}^O$ и K_T^O — константы распределения; A — поверхность раздела фаз.

Как следует из вышеприведенных преобразований, уравнения по определению объема удерживания, представленные в виде суммы отдельных вкладов, даны из их аддитивности.

При ГХ анализе жирных кислот на полиэфирных и кислых неподвижных фазах также наблюдается изменение объемов удерживания кислот (рис. 1).

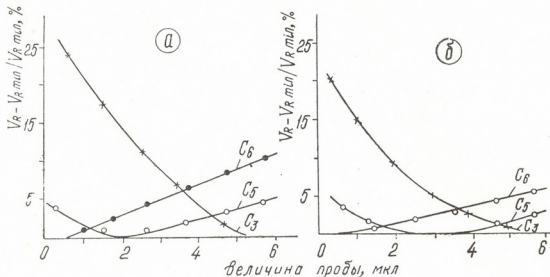


Рис. 1. Зависимость относительного изменения объема удерживания пропионовой, валериановой и капроновой кислот от величины пробы и температуры анализа. Сорбент — 20% масс. ПЭГадипината на ИНЗ-1200. а — температура анализа — 130°, б — температура анализа — 160°

Как видно из рис. 1, в графиках зависимости относительного изменения объема удерживания жирных кислот от величины пробы имеется минимум, который сдвигается при уменьшении температуры в сторону малых проб по объему. Наряду с изменением объемов удерживания изменяется и форма ГХ-пиков жирных кислот (рис. 2). Для низкомолекулярных кислот асимметричность ГХ-пиков положительна, для высокомолекулярных — отрицательна. Причем, изменение объемов удерживания и асимметричности ГХ-пиков жирных кислот в зависимости от типа НФ наблюдается в большей степени для менее полярных НФ.

Данное явление может быть обусловлено как влиянием межфазной границы твердое тело—жидкость (связь жирных кислот с ней может превышать энергию связи ТН с НФ), так и НФ, за счет ассоциации жирных кислот [8].

С целью качественной и количественной оценки влияния ТН и НФ на объемы удерживания и асимметричность ГХ-пиков жирных кислот были определены изотермы адсорбции валериановой и капроновой кислот (рис. 3а) и изотермы распределения капроновой кислоты на полиэфирных НФ и бегеновой кислоте (рис. 3б).

Сопоставление полученных результатов показывает, что при одной и той же концентрации жирной кислоты в газовой фазе, например, равной $0,8 \cdot 10^{-2}$ мг/мл, концентрация кислоты на ТН составляет 0,80 мг/г, а в неподвижной фазе, например, для полиэтиленгликоль-

адипината, составляет 2,3 мг/м, а для бегеновой кислоты 5,6 мг/г. При 20%-ном содержании НФ на ТН по массе количество адсорбированной и растворенной кислоты будет одного порядка. Если исходить из адди-

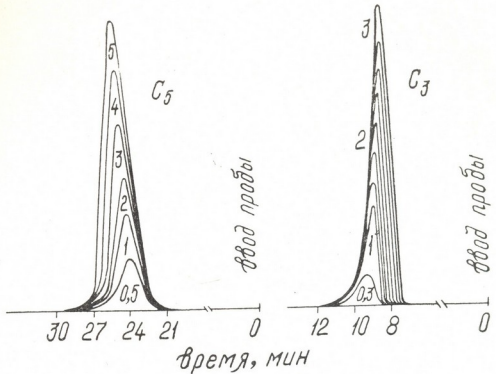


Рис. 2. Совмещенные хроматограммы анализа пропионовой и валериановой кислот при различных объемах пробы, в мкл. Сорбент—20% масс. ПЭГадипината на Полихrome-1, $T_k=130^\circ$

тивности вкладов межфазных границ, то вклады НФ и ТН в общий объем удерживания также должны быть одного порядка. При этом изменение объемов удерживания и асимметричности ГХ-пиков жирных кислот вполне можно было бы объяснить нелинейностью изотермы

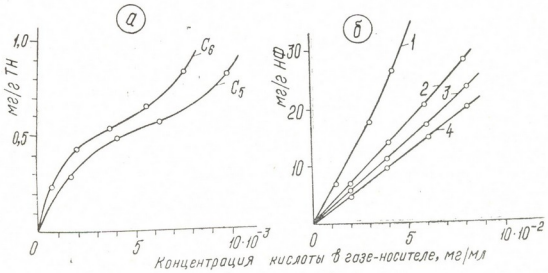


Рис. 3. Изотермы адсорбции валериановой и капроновой кислот (а) и изотермы растворения капроновой кислоты (б). ТН-ИНЗ-1200. 1—бегеновая кислота, 2—ПЭГсебацинат, 3—ПЭГадипинат, 4—ПЭГянтарат

адсорбции и наличием на ней точки перегиба. В то же время отсутствие минимума в зависимости относительного отклонения объема удерживания капроновой кислоты от величины пробы (рис. 1), а также отсутствие его на фторопластовом носителе (рис. 2) не дают однознач-

ного ответа о преобладающем влиянии ТН на формирование объемов удерживания.

Для количественной оценки вклада межфазной границы твердое тело—жидкость и газ—жидкость была определена зависимость объема удерживания от количества НФ, предложенная в [2]. Экспериментальные результаты по определению этой зависимости, при объеме вводимой пробы 0,5—1,0 мкл, представлены на рис. 4.

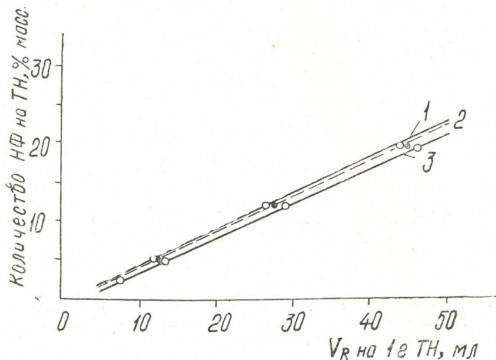


Рис. 4. Зависимость удельного объема удерживания валериановой кислоты от количества НФ и типа ТН. НФ — ПЭГадипинат, 1 — Динохром - Н, 2 — ИНЗ - 1200, 3 — Сферохром — 2

Как следует из рис. 4, зависимость объема удерживания валериановой кислоты от массы НФ в пределах от 2,5% до 20% масс. соответствует уравнению прямой. Полученные результаты свидетельствуют о том, что определяющим фактором изменения объемов удерживания жирных кислот от количества вводимой пробы является неподвижная фаза.

В то же время расчет распределения капроновой кислоты в неподвижной фазе по изотермам растворения показывает, что этот вывод неокончательный. Так, например, для полиэтиленгликольадипинате с молекулярной массой 1300, содержащего 17 функциональных групп, даже при концентрации кислоты в полиэфире, равной 30 мг/г, число функциональных взаимодействий кислоты с НФ составляет 1 : 50. Поэтому вклад фактора ассоциации в изменение объемов удерживания жирных кислот, по-видимому, будет иметь место лишь в том случае, если энергия водородной связи кислот между собой больше их энергии связи с функциональными группами полиэфира.

Количественная оценка энергии водородной связи жирных кислот нами измерена путем сравнения мольных теплот растворения жирных кислот по гомологическому ряду на НФ, различающихся между собой длиной углеводородного радикала. Экспериментальные данные по определению теплот растворения представлены в таблице 2.

Как следует из данных таблицы 2, вклад карбоксильной группы в мольную теплоту растворения жирных кислот, вычисленный из аддитивности вклада метиленовой группы, на всех исследованных НФ составляет 33,5 — 35,6 кДж/моль (8,0—8,5 ккал/моль) и близок к энергии

Избыточные теплоты растворения жирных кислот
 Сорбент — 20% масс.НФ на Динохроме — Н. Объем пробы — 0,5 мкл

Неподвижная фаза	— ΔH , кДж/моль			
	Число атомов углерода в молекуле			
	C_3	C_5	C_6	C_7
Бегеновая кислота	49,11	52,67	56,61	60,92
ПЭГсебацнат	45,68	49,91	53,80	58,28
ПЭГадипинат	44,88	48,06	51,29	54,60
ПЭГянтарат	39,77	43,16	46,05	48,98

водородной связи, оцениваемой в 16,75—50,0 кДж/моль (4—12 ккал/моль) [8].

Таким образом, термодинамическое рассмотрение поведения жирных кислот показывает, что энергия водородной связи этих кислот как между собой, так и с полиэфирными НФ, одного порядка и не даст однозначного ответа на вопрос, чем же определяется зависимость объемов удерживания жирных кислот от количества вводимой пробы.

На основании проведенных исследований нами сделан вывод, что наблюдаемые при ГХ анализе жирных кислот на полиэфирных и кислотных НФ изменения их объемов удерживания и асимметрии ГХ-пиков обусловлены непостоянством коэффициента распределения на начальном участке ГХ колонки. При этом положительные и отрицательные отклонения поведения жирных кислот в системе газ—жидкость от закона Рауля определяются увеличением или уменьшением энергии связи ассоциата кислоты с НФ по сравнению с энергией связи с ней мономера кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работу проводили на лабораторном хроматографе марки «Цвет-4» с детектором по теплопроводности. Определение изотерм адсорбции и избыточных теплот растворения жирных кислот проводили по известным методикам [9]. Определение изотерм растворения проводили по аналогии определения изотерм адсорбции. Точность определения избыточных теплот растворения жирных кислот по гомологическому ряду составляла 0,1 ккал, по типу НФ—0,5—1,0 ккал. Перед анализом твердые носители Динохром —Н и Сферохром—2 подвергались прокаливанию при температуре 250°, ИНЗ—1200 — кипячению с HCl в течение 4—5 часов. Полиэфиры — производства ЧССР, бегеновая кислота — производства ФРГ. Анализы кислот проводили на колонке из нержавеющей стали с размерами 1,0 м × 4,0 мм.

Сокращения: ГХ — газовая хроматография, газохроматографический; ТН — твердый носитель; НФ — неподвижная фаза; ПЭГ — полиэтиленгликоль; C_3 — пропионовая кислота; C_4 — масляная кислота; C_5 — валериановая кислота; C_6 — капроновая кислота; C_7 — энантовая кислота; Т — температура колонки; ГН — газ-носитель; Г — газ; ж — жидкость; Т — твердое тело.

Институт физической и органической химии
 им. П. Г. Мелкишвили АН ГССР
 Всесоюзный научно-исследовательский и
 проектный институт поверхностно-активных
 веществ, Волго-Донской филиал

Поступило 30.03.1983



ცხიმოვანი მჟავების შუამავებითი მოცულობის და გაზ-ქრომატოგრაფიული პიკების ასიმეტრიულობის დამოკიდებულება ნიმუშის რაოდენობაზე

რ ე ზ ი უ მ ე

გამოკვლეულია კონცენტრაციული ფაქტორი ცხიმოვანი მჟავების გაზ-ქრომატოგრაფიულ ანალიზში პოლიეთეროვან და მჟავურ უძრავ ფაზებზე.

ადსორბციის და ხსნადობის იზოთერმების ათვლის და აგრეთვე ჭარბი მოლური ხსნადობის სიბოზს განსაზღვრის საფუძველზე გამოტანილია დასკვნა, რომ შეკავებითი მოცულობის და მჟავების ქრომატოგრაფიული ზონების ასიმეტრიულობა გაპირობებულია ქრომატოგრაფიული სვეტის საწყის უბანში განაწილების კოეფიციენტის ცვლადი მნიშვნელობით. ამასთანავე, ცხიმოვანი მჟავების დადებითი და უარყოფითი გადახრები რაულის კანონისაგან განისაზღვრება ასოციატების ბმის ენერჯის შემცირებით ან გადიდებით უძრავ ფაზასთან.

T. G. ANDRONIKASHVILI,* V. G. PRAVDIN, P. M. PETRIAKOV

THE DEPENDENCE OF THE RETENTION VOLUMES AND THE ASYMMETRY OF FATTY ACID GAS-CHROMATOGRAPHIC PEAKS ON THE SAMPLE AMOUNT

Summary

On the base of the measurements of adsorption and dissolution isotherms and also determination of excessive molar dissolution heat it was concluded that the changes of the retention volumes and the asymmetry of fatty acid gas-chromatographic peaks are stipulated by the inconstancy of the distribution factor on the initial column section. In this case, the positive and negative deviation of fatty acids from Raoult law are determined by decrease or increase of acid associate bonding energy with the stationary phase relatively to the monomer associate binding energy with it.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Martin A. I. P., Syngge R. L. M. *Biochem. J.*, 1941, 25, 1358.
2. Martin R. L. *Anal. Chem.*, 1961, 33, 3, 347.
3. Martin R. L. *Anal. Chem.*, 1963, 35, 1, 116.
4. Бельский В. Г., Витенберг А. Г., Туркова Л. Д., Чернышков Н. Н. *Изв. АН СССР, серия хим.*, 1967, № 2, 269.
5. Березкин В. Г., Пахомов В. П., Татаринский В. С., Фатеева В. М. *Докл. АН СССР, серия хим.*, 1968, 180, № 5, 1135.
6. Riedo F., Kovats E. *J. of Chromatography*, 1979, 186, 1, 47.
7. Ettre L. S. *Open Tubular Columns. The Perkin — Elmer Corporation. Norwalk, Conn* 06856, GCD — 35, 1973, 56.
8. Пинментел Дж., Мак-Клеелан. *Водородная связь*, М., изд. «Мир», 1964, 463.
9. Вяхирев Д. А., Шушунова А. Ф. *Руководство по газовой хроматографии*, М., изд. «Высшая школа», 1975, 302.



УДК 543.27.7

Л. Г. ЭПРИКАШВИЛИ, С. Л. УРОТАДЗЕ

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСИ C₅—C₉ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ЦЕОЛИТАХ ТИПА X, МОДИФИЦИРОВАННЫХ КАТИОНАМИ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ, НАНЕСЕННЫХ НА ТВЕРДЫЙ НОСИТЕЛЬ

Цеолиты нашли широкое применение для анализа смесей постоянных газов и алифатических углеводородов с низким молекулярным весом. Разделение смесей более тяжелых углеводородов C₅—C₉ на цеолитах при объемном заполнении колонки затруднено ввиду сильной адсорбции компонентов, а при высоких температурах анализа — каталитическими превращениями. Углеводороды C₅—C₉ — основные компоненты, которые получают при перегонке нефти, являются наиболее дешевыми органическими растворителями в химической промышленности и их определение имеет важное значение в промышленности.

Разделение C₅—C₉ углеводородов в данной работе было проведено на поверхностно-слоистых сорбентах: катионмодифицированных формах цеолита типа X, нанесенных на стандартный твердый носитель хроматон N—AW [1, 2].

Исследования проводились на хроматографе марки ЛХМ, 8МД, мод. 5. Длина колонки 0,5 м, внутренний диаметр 3·10⁻³ м, зернение сорбента 0,25—0,315 10⁻³ м. Скорость газа-носителя 50—100 мл/мин. Детектор пламенно-ионизационный. Разделение углеводородов проводилось при постоянной температуре анализа t_к = 250°, без программирования.

В таблице 1 приведены времена удерживания отдельных компонентов на исследованных поверхностно-слоистых сорбентах.

Т а б л и ц а 1

Времена удерживания C₅—C₉ углеводородов на исследованных сорбентах, t_к (сек)

Компонент	Сорбенты							
	LiX	NaX	KX	CsX	MgX	CaX	SrX	BaX
пентан	20	90	110	115	17	34	145	61
гексан	62	255	359	364	50	95	450	229
гептан	169	629	960	1015	101	266	660	625
октан	501	1565	кат. р.	3010	237	655	—	—
нонан	1490	—	—	—	—	—	—	—
пентен — 2	67	320	212	140	—	кат. разл.	кат. разл.	350
гексен — 1	185	820	674	478	—	кат. разл.	—	1140
метил—ц-пентан	54	—	—	—	—	—	—	—
ц-гексан	54	240	310	364	30	61	375	110
ц-гексен	147	840	600	546	—	55	кат. разл.	—
бензол	420	660	3000	3132	194	—	—	—
толуол	2320	—	—	4620	—	—	—	—

Разделение на сорбентах, содержащих катионы щелочных металлов, на колонке длиной 0,5 м проводилось при расходе газа-носителя (N_2) — 50 мл/мин, а на сорбентах, содержащих катионы щелочноземельных металлов, на колонке той же длины при расходе N_2 — 100 мл/мин. Времена удерживания для предельных и ароматических углеводородов увеличиваются в ряду $LiX < NaX < KX < CsX$, а непредельных углеводородов — уменьшаются в ряду $NaX > KX > CsX$. На Li-форме время удерживания непредельных углеводородов несколько занижено по сравнению с Na-формой. Удерживание на адсорбентах, содержащих катионы щелочноземельных металлов, значительно возрастает. Углеводороды C_8 и выше, а также с двойной связью, при $t_k = 250^\circ$ или прочно адсорбируются и обугливаются на сорбенте, меняя его окраску, или претерпевают каталитические превращения, элюируясь множественными пиками (рис. 1).

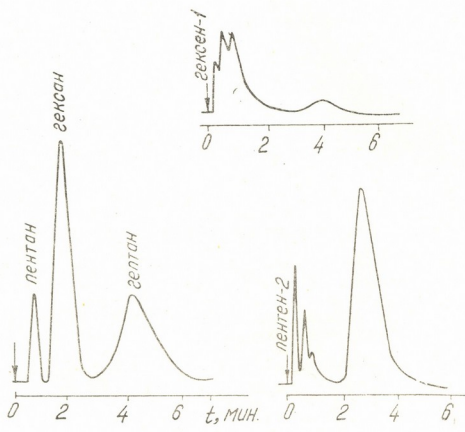


Рис. 1. Хроматограммы элюирования пентена-2 и гексена-1 на образце CaX (п. с. с. $t_k=250^\circ$), а также смеси: н-пентан—н-гексан—н-гептан

Количественно полнота разделения смеси двух компонентов определяется критерием разделения [3], который учитывает действие на полноту разделения как эффективности колонки, так и селективности.

В таблице 2 приведены коэффициенты разделения отдельных пар компонентов на исследованных образцах.

Как видно из табличных данных, коэффициенты разделения предельных углеводородов возрастают в ряду $LiX < NaX < KX < CsX$, а непредельных углеводородов, наоборот — падают. Так, подбирая ак-



Коэффициенты разделения (K_p) пар компонентов на исследованных сорбентах

Сорбенты Компонент	LiX	NaX	KX	CsX	MgX	CaX	SrX	BaX
пентан-гексан	1,45	1,93	2,40	2,59	0,94	1,10	1,78	1,70
гексан-гептан	1,68	2,00	2,40	3,36	1,61	1,63	2,30	1,80
гептан-октан	2,82	—	—	3,76	—	1,70	—	—
пентан-пентен-2	0,59	1,73	1,14	1,78	—	—	—	3,31
гексан—гексен-1	1,71	1,69	1,73	0,42	—	—	—	2,85
п-гексан-гексен	0,93	2,90	2,58	1,14	—	—	—	—
гексен-бензол	1,88	2,40	2,86	—	—	—	—	—
бензол-толуол	2,92	—	—	0,48	—	—	—	—
пентен-2	1,76	1,703	1,60	0,64	—	—	—	1,90
гексен-1								

тивный сорбент с желаемыми хроматографическими свойствами, можно с хорошей степенью разделения проводить на поверхностно-слоистых сорбентах анализ как O_2-N_2-CO , C_1-C_4 углеводородных газов [2], так и более тяжелых углеводородов за сравнительно короткий промежуток времени, меняя лишь температурный режим анализа, что играет немаловажную роль в экспрессных методах анализа.

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

Поступило 03.02.1983

ლ. მარიკაშვილი, ს. შროტაძე

C_5-C_9 ნახშირწყალბადების ნარევის გაზ-ქრომატოგრაფიული დაყოფა
მეორე ხარისხის დაფენილ ტუბა და ტუბინფა მატალიაზე მოდიფიცირებულ
X-ტიპის ცეოლითაზე

რეზიუმე

გაზ-ქრომატოგრაფიული მეთოდით შესწავლილია C_5-C_9 ნახშირწყალბადების დაყოფითი უნარიანობა ტუტე და ტუტე-მიწათა მეტალებით მოდიფიცირებულ X-ტიპის ცეოლითაზე ზედაპირულ-ფენოვან ვარიანტში.

დადგენილია, რომ ნაჯერი ნახშირწყალბადების დაყოფის კოეფიციენტები იზრდება შემდეგი თანმიმდევრობით $LiX < NaX < KX < CsX$, ხოლო უჯერი ნახშირწყალბადებისათვის პირიქით — მცირდება.

ნახევრები, რომ მხოლოდ ქრომატოგრაფიული სვეტის ტემპერატურული რეჟიმის შეცვლით ზედაპირულ-ფენოვან სორბენტებზე შეიძლება მოახდინოთ როგორც O_2-N_2-CO , C_1-C_4 ნახშირწყალბადური გაზების, ასევე უფრო მძიმე ნახშირწყალბადების ანალიზი შედარებით მცირე დროში.

GAS-CHROMATOGRAPHIC SEPARATION OF MIXTURE OF C₅-C₉ HYDROCARBONS ON THE X-TYPE ZEOLITES, MODIFIED BY CATIONS OF ALKALI AND ALKALI-EARTH METALS LAID ON THE SOLID SUPPORT

Summary

A selective ability of X-type zeolites, modified by cations of alkali and alkali-earth metals in a variant of surface layer sorbents was studied by gas-chromatographic method on the example of mixture of C₅-C₉ hydrocarbons.

It was found, that the coefficients of separation of saturated hydrocarbons increase in the line LiX < NaX < KX < CaX, and that of unsaturated hydrocarbons decrease.

It is shown, that the analysis of O₂-N₂-CO, C₁-C₄ hydrocarbon gases can be carried out on the surface layer sorbents with a fine degree of separation for a short period of time. More heavy hydrocarbons can be analysed the same way, changing only the temperature conditions of analysis.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Березкин В. Г., Никитина Н. С. Успехи химии, 1971, XI, вып. 5. 927.
 2. Андроникашвили Т. Г., Эприкашвили Л. Г., Уротадзе С. Л. Изв. АН ГССР, сер. химическая, 1983, 9, № 1, 37.
 3. Вигдергауз М. С. Расчеты в газовой хроматографии, М., изд. «Химия», 1978, 23.
-

УДК 543.21

Э. А. ОСТРОУМОВ, В. А. КУЛУМБЕГАШВИЛИ

ХИНАЛЬДИНОВАЯ КИСЛОТА КАК РЕАГЕНТ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИНДИЯ И ЕГО ОТДЕЛЕНИЯ ОТ МЫШЬЯКА, СУРЬМЫ И ОЛОВА

Осаждение индия хинальдиновой кислотой было предложено в [1], авторы показали, что индий можно количественно осадить в виде соединения состава $\text{In}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_2\text{OH}$, являющегося весовой формой. Указанные авторы пытались таким путем отделить индий от цинка, но положительных результатов не получили ввиду близости условий осаждения хинальдинатов цинка и индия. Нами была установлена возможность отделения цинка от галлия и индия связыванием последних в лимоннокислые комплексы. Отделение цинка от галлия можно также осуществить связывая галлий в виннокислый комплекс, однако отделить таким образом цинк от индия нельзя, так как виннокислый комплекс индия разрушается хинальдиновой кислотой с осаждением индия [2]. Мы решили исследовать и установить оптимальные условия количественного осаждения индия хинальдиновой кислотой в присутствии виннокислого натрия для того, чтобы изучить возможность отделения индия от металлов, виннокислые комплексы которых при этом не разрушаются.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для опытов были приготовлены растворы: InCl_3 — растворением точной навески химически чистого металла в соляной кислоте, из расчета ~ 1 мг/мл In_2O_3 . Раствор мышьяка готовили из As_2O_3 ; сурьмы — из сурьмяновиннокислого калия $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$, олова (IV) — из металла; концентрация этих растворов была ~ 10 мг/мл в расчете на As_2O_3 , Sb_2O_5 и SnO_2 . Все реагенты были химически чистыми. Реагент для осаждения — 2%-ный раствор хинальдиновокислого натрия приготавливали следующим образом: 10 г хинальдиновой кислоты $\text{C}_9\text{H}_6\text{NCOOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, очищенной перекристаллизацией из воды (т. п. безводной 165°), помещали в коническую колбу с пришлифованной пробкой, емкостью 750—800 мл, имеющую отметку объема 500 мл, прибавляли ~ 100 мл воды и хорошо перемешивали. К полученной суспензии прибавляли понемногу при постоянном перемешивании раствор 1,91 г NaOH в 50 мл воды. Через некоторое время, после растворения кислоты, прибавляли воду до общего объема ~ 460—480 мл и перемешивали. Раствор должен иметь слабокислую реакцию (рН 5,6—6,0), в противном случае кислотность регулируют прибавлением, в зависимости от необходимости, хинальдиновой кислоты или NaOH . Затем раствор доводят водой до объема 500 мл, хорошо перемешивают, дают отстояться и фильтруют через фильтр «синяя лента». Раствор устойчив, его хранят в склянке темного стекла со стеклянной пробкой.

Для изучения осаждения индия в зависимости от величины рН были поставлены следующие опыты. В растворах ~ 100 мл, содержа-

ბიბ. სსრ მეცნიერებათა
აკადემიის მაცნე

18.05.81

щих 10,8 мг In_2O_3 , 1 г NH_4Cl и 2 г виннокислого натрия, устанавливая требуемую величину pH, регулируя ее при помощи разбавленных растворов HCl или NH_4OH . Растворы нагревали на водяной бане примерно до 80° и проводили осаждение индия прибавлением по каплям при помешивании 10 мл 2%-ного раствора хинальдиновокислого натрия, то есть в заведомом избытке. После осаждения осадки отфильтровывали, промывали горячей водой, помещали в фарфоровые тигли, подсушивали, озоляли и прокаливали до In_2O_3 . В фильтрах для контроля вновь определяли величину pH. В опытах, где осаждение индия было полным, в фильтрах для контроля проверяли его содержание фотометрически с бриллиантовым зеленым [3] после упаривания и разрушения органических веществ серной и азотной кислотами. В большинстве опытов индий в фильтрах обнаружен не был, только в отдельных случаях его содержание не превышало $\leq 0,02$ мг. Результаты опытов приведены на рис. 1. Кривая выражает зависимость количества осаждающегося индия от величины pH раствора. Осаждение индия начиналось при pH 2,2 и он осаждался количественно в пределах pH 4,6—7,0. При более высокой величине pH происходит гидролиз хинальдината индия с образованием виннокислого комплекса индия, и осаждение становится незначительным.

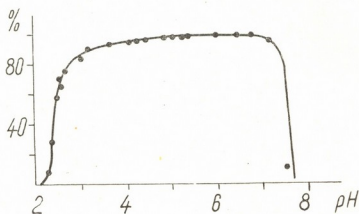


Рис. 1. Зависимость количества осаждающегося индия от величины pH раствора

Затем проверили возможность осаждения различных количеств индия, взвешивая его в виде основного хинальдината индия. Согласно приводимой формулы $\text{In}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCOO})_2\text{OH}$ [1], авторы применяют для пересчета на индий теоретический коэффициент — 0,2410 (на In_2O_3 — 0,29154) и рекомендуют осаждение для количества индия от 1 до 11 мг. Опыты были поставлены при pH 5,5 — 6,5, как описано выше. При количествах In_2O_3 свыше 10 мг применяли 15 мл раствора реагента. Основной хинальдинат индия отфильтровывали на стеклянном фильтрующем тигле, промывали горячей водой (60 — 70°), высушивали при 125° и взвешивали. При количествах In_2O_3 до 10 мг были получены вполне удовлетворительные результаты, но при количестве 27,0 мг результаты получились заниженными. При проверке фильтратов индий обнаружен не был. Можно было предположить, что осадок неоднороден и по своему составу не вполне отвечает приведенной формуле и при пересчете с теоретическим коэффициентом приводит к ошибке. Для проверки взвешенные осадки основного хинальдината индия растворяли в горячей разбавленной азотной кислоте, раствор упаривали во взвешенном фарфоровом тигле досуха и остаток прокаливали до In_2O_3 . Результаты опытов приведены в табл. 1.



Определение индия осажждением в виде основного хинальдината и прокаливанием его до окиси

Взято In_2O_3 , мг	Найдено In_2O_3 взвешиванием хинальдината, мг	Ошибка, мг In_2O_3	Найдено In_2O_3 прокаливанием осадка, мг	Ошибка, мг In_2O_3
1,1	1,1	0,0	1,1	0,0
1,1	1,1	0,0	1,1	0,0
5,4	5,3	-0,1	5,4	0,0
5,4	5,4	0,0	5,4	0,0
10,8	10,7	-0,1	10,9	+0,1
10,8	10,8	0,0	10,8	0,0
27,0	26,6	-0,4	27,1	+0,1
27,0	26,5	-0,5	27,1	+0,1
27,0	26,7	-0,3	27,0	0,0
27,0	26,6	-0,4	27,0	0,0

Как видно из приведенных данных, взвешивание осадка в виде основного хинальдината индия и применение теоретического коэффициента пересчета дают хорошие результаты при количествах In_2O_3 до 10 мг, вполне совпадающие с величинами, получаемыми прокаливанием осадка до In_2O_3 . При более высоких количествах индия результаты, получаемые пересчетом взвешенного хинальдината, занижены, тогда как при прокаливании хинальдината до окиси, получаются хорошие результаты. Это указывает на то, что осадок основного хинальдината индия не точно соответствует формуле и не является однородным. Промывание осадка водой с прибавлением реагента, увеличение количества реагента при осаждении (до 30 мл), отстаивание осадка перед фильтрованием на 12 ч не изменило характера получаемых результатов. Можно было предположить что в начале осаждения при прибавлении первых капель реагента, когда в растворе еще нет его избытка, выделяющееся соединение имеет несколько другой состав. Для проверки этого предположения нами был приготовлен препарат основного хинальдината индия следующим путем: нейтрализованный раствор виннокислого натрия; содержащий стандартный раствор индия, вливали в стакан с 30 мл реагента с хлористым аммонием и разогревали до $\sim 70^\circ$. Таким образом, каждая капля раствора индия встречала с первого момента осаждения большой избыток реагента. После охлаждения осадок отфильтровывали, промывали и высушивали. Осадки, полученные при обычном осаждении, и осадки, полученные методом вливания, были проанализированы. Получены следующие результаты (среднее из трех определений, в %):

Осаждение с прибавлением реагента: С — 49,60; Н — 2,87; N — 5,87; In — 24,50. Осаждение вливанием в избыток реагента: С — 50,33; Н — 2,70; N — 5,91; In — 24,14. Рассчитано для $\text{In}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCOO})_2\text{OH}$: С — 50,45; Н — 2,75; N 5,88; In — 24,11%. Из приведенных результатов видно, что осадки, получаемые прибавлением реагента к раствору индия, по сравнению с осадками, получаемыми вливанием индия в раствор реагента имеют пониженное содержание углерода, азота и повышенное содержание индия. Осадки, полученные методом вливания, по своему составу соответствуют основному хинальдинату индия $\text{In}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCOO})_2\text{OH}$. Возможно, что при осаждении индия первые капли реагента (пока еще нет его избытка) приводят к частичному образованию соединения с одной молекулой лиганда и с двумя гидроксидными, которое в дальнейшем не переходит полностью в основной хи-

нальдинат указанного состава. Очевидно, это обстоятельство является причиной значительных ошибок при определении индия в количествах более 10 мг.

Представляло интерес изучить возможность отделения индия от других металлов, в частности от мышьяка, сурьмы и олова. Опыты были поставлены в следующих условиях. К стандартным растворам индия прибавляли точно отмеренные объемы титрованных растворов солей указанных элементов, прибавляли хлористый аммоний и виннокислый натрий и после нейтрализации проводили осаждение индия, как это указано ниже в ходе определения. Для определения степени загрязнения индия указанными элементами в полученных осадках определяли мышьяк, сурьму и олово. Мышьяк определяли по Гутцайту после растворения осадка в разбавленной серной кислоте [4]. Для определения сурьмы осадки растворяли в серной кислоте и отделяли сурьму экстракцией хлороформным раствором. N—бензоилфенилгидроксиламина [5], после удаления хлороформа выпариванием и разрушения органических веществ с серной и азотной кислотами, сурьму определяли фотометрически с бриллиантовым зеленым [6]. Олово определяли после растворения в разбавленной азотной кислоте фотометрически с люмогаллином [7]. Результаты опытов приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Отделение индия от мышьяка, сурьмы и олова

Взято, мг		Найдено в осадке хи-нальдината индия, мг	Взято, мг		Найдено в осадке хи-нальдината индия, мг
In ₂ O ₃	As ₂ O ₃	As ₂ O ₃	In ₂ O ₃	Sb ₂ O ₃	Sb ₂ O ₃
1,1	50,0	< 0,001	10,8	10,0	0,005
1,1	50,0	< 0,001	10,8	10,0	0,005
5,4	25,0	< 0,002	27,8	5,0	0,008
5,4	25,0	< 0,002	27,0	5,0	0,007
10,8	10,0	< 0,002			
10,8	10,0	< 0,002		SnO ₂	SnO ₂
27,0	5,0	≤ 0,002	1,1	50,0	0,002
27,0	5,0	≤ 0,002	1,1	50,0	0,003
			5,4	25,0	0,002
	Sb ₂ O ₃	Sb ₂ O ₃	5,4	25,0	0,002
1,1	50,0	0,008	10,8	10,0	0,002
1,1	50,0	0,005	10,8	10,0	0,003
5,4	25,0	0,005	27,0	5,0	0,004
5,4	25,0	0,007	27,0	5,0	0,006

Как видно из приведенных результатов, отделение индия от мышьяка, сурьмы и олова проходит достаточно удовлетворительно.

Ход определения. К солянокислому раствору, содержащему не более ~ 30 мг индия, а также мышьяк, сурьму и олово, имеющему объем ~ 50 мл, прибавляют 1 г виннокислого натрия (в случае присутствия более 50 мг сурьмы рекомендуется 2 г), 1 г хлористого аммония. Прибавляют 3 капли 0,1%-ного этанольного раствора бром-крезол-грюна в качестве индикатора и осторожно нейтрализуют 10%-ным, а



под конец нейтрализации — 2 N аммиаком до перехода окраски в тем-но-голубую и сверх того прибавляют еще 2 капли. Объем жидкости доводят до ~ 100 мл, и раствор нагревают примерно до 80° (но не выше). Индий осаждают, прибавляя постепенно реагент при интенсивном перемешивании. При количествах индия в расчете на окись до 10 мг — достаточно 10 мл реагента, при меньшем содержании индия количество реагента не уменьшают; при количествах ~ 30 мг применяют 15 мл реагента. Осадок появляется обычно по прибавлении первых ~ 3 мл реагента, однако при содержании индия порядка 1—2 мг осадок начинает выпадать только после прибавления всего количества реагента при тщательном перемешивании. Величина pH при этом устанавливается 5,4 — 5,6. Жидкости дают охладиться, оставляя ее на 2—3 часа при частом помешивании. Если количество индия, считая на окись, порядка 10 мг, то осадок отфильтровывают на стеклянном фильтрующем тигле (4 или 5), промывают горячей водой (60 — 70°), высушивают при 125° и взвешивают. Коэффициент пересчета на индий — 0,2410; на In_2O_3 — 0,29154. Ввиду того, что осадок по своему составу не совсем точно отвечает формуле $In(C_9H_6NCOO)_2OH$, при количествах In_2O_3 более 10—12 мг ошибка становится уже заметной. В таком случае осадок отфильтровывают на фильтре «снятая лента», промывают, помещают во взвешенный фарфоровый тигель и осторожно озоляют фильтр. Когда фильтр обуглится, его осторожно смачивают 1—2 каплями азотной кислоты (1:1), подсушивают и после выгорания углерода прокаливают при 700—750° и взвешивают In_2O_3 .

Метод был проверен при анализе образцов индиево-сурьмяного и индиево-оловянного сплавов, где был определен индий. Индиево-сурьмяный сплав (содержание индия 49,57%) — найдено 49,53; 49,55. Индиево-оловянный сплав (содержание индия 49,36%) — найдено 49,33; 49,35.

Тбилисский государственный университет

Институт океанологии
им. П. П. Ширшова АН СССР
(Москва)

Поступило 20.04.1983

ე. ოსტროუმოვი, ვ. კულუმბაგაშვილი

ქინალდინის მჟავა, როგორც რეაგენტი ინდიუმის განსაზღვრისა და მისი ღარიზხანას, სტიზიუმისა და კალასაგან დაცილებისათვის

რ ე ზ ი მ ე

შესწავლილია ინდიუმის დალექვის პირობები ფუძე ქინალდინატის სახით ღვინისმჟავა ნატრიუმის თანაობისას.

დადგენილია ინდიუმის როდენობრივი დალექვის ოპტიმალური პირობები. ინდიუმის სრული დალექვა ხდება pH 4,6 + 7,0 ზღვრებში. დადგენილია, რომ წარმოქმნილი ნაერთის ფორმულა ზუსტად არ შეესაბამება ლიტერატურაში მითითებულს $In(C_9H_6NCOO)_2OH$. ნალექი, რომლის შედგენილობაც ზუსტად პასუხობს აღნიშნულ ქიმიურ ფორმულას, შესაძლებელია მივიღოთ მხოლოდ სპეციალური პირობების დაცვით. ნაჩვენებია, რომ მიღებული ნალექების ასაწონ ფორმად გამოყენება შესაძლებელია მხოლოდ ისეთ შემთხვევაში, როდესაც In_2O_3 -ის როდენობა საანალიზოდ ხსნარებში არ აღემატება 10 მკ ინდიუმის მეტი როდენობის განსაზღვრისათვის აუცილებელია ნალექ-

ბის გარდაქმნა გახურებით In_2O_3 -მდე. შემუშავებულია ინდიუმის განსაზღვრის მეთოდი. სა და მისი დარიშხანას, სტიბიუმისა და კალასაგან დაცილების მეთოდი.

ახალი მეთოდი შემოწმებულია ინდიუმ-სტიბიუმიანი და ინდიუმ-კალიანი სტანდარტულ შენადნობების ანალიზის შემთხვევაში.

E. A. OSTROUMOV, V. A. KULUMBEGASHVILI

QUINALDINIC ACID — A REAGENT FOR THE DETERMINATION OF INDIUM AND SEPARATION OF IT FROM ARSENIC, ANTIMONY AND TIN

Summary

Precipitation of indium as a basic quinaldinate had been studied at different pH in sodium tartrate solution. At pH 4,6—7,0 indium can be precipitated quantitatively. It was established that the composition of basic indium quinaldinate was not in exact correspondence with formula $\text{In}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCOO})_2\text{OH}$ pointed out in the literature. The formula composition can be produced only under special conditions. It was shown that the precipitates can be used as a weighing form unless In_2O_3 is not more than 10 mg, otherwise an transformation by tempering to In_2O_3 is necessary. A method of separation of indium from arsenic, antimony and tin has been worked out. The method had been tested by analyses of In-Sb and In-Sn alloys.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Popa G., Negoiu D., Baiulescu Gh. Anal. Univer. „C. I. Parhon“ Sci. stint. natur., 1960, 9, № 26, 85.
2. Остроумов Э. А., Кулумбегашвили В. А. Ж. аналит. химии, 1976, 31, № 7, 1338.
3. Liteanu C., Cordos E. Bul. Inst. Politehn. Din. Iasi, 1961, 7(11), № 3—4, 127.
4. Марченко З. Фотометрическое определение элементов, 1971, М., изд. «Мир», с. 265.
5. Раковский Э. Е., Петрухин О. М. Ж. аналит. химии 1964, 18, № 4, 539.
6. Солдатова Л. А., Килина З. Г., Катаева Г. А. Ж. аналит. химии, 1964, 19, № 10, 1267.
7. Марченко П. В., Оболончик Н. В. Труды Комиссии по аналитич. химии АН СССР, 1968, 16, 41.

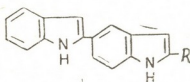
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.759.1.07 : 543.422.540.14.5

И. Ш. ЧИКВАИДZE, Э. А. МУМЛАДZE, Ш. А. САМСОНИЯ, Н. Н. СУВОРОВ

ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В РЯДУ
 2'-ЭТОКСИКАРБОНИЛ-2,5'-БИС-1Н-ИНДОЛА

Ранее нами сообщалось [1] о синтезе новой бисиндольной системы несимметричного строения, имеющей два пиррольных кольца с незамещенными β-положениями, — 2,5'-бис-1Н-индоле (I) и его производном II.

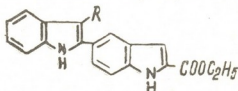


I R=H; II R=COOC₂H₅

В настоящей работе нами изучены реакции электрофильного замещения для 2'-этоксикарбонил-2,5'-бис-1Н-индола (II). Осуществлены реакции формилирования по Вильсмайеру-Хааку, диметиламинометилирования — по Манниху и азосочетания. Представлялось интересным выяснить в качественном аспекте влияние акцепторной группы COOC₂H₅ на ход этих реакций.

Известно, что в случае индола реакции Вильсмайера, Манниха и азосочетания протекают с образованием продуктов замещения в положении 3, а в случае синтезированных ранее нами бисиндолов — в положениях 3,3' [2—4].

При проведении этих реакций для 2'-этоксикарбонил-2,5'-бис-1Н-индола в аналогичных с индолом условиях образуются соответствующие продукты монозамещения III—VII. Продукты дизамещения не образуются даже при повышении температуры до 80—90°.



III R=CHO; IV R=CH₂-N(CH₃)₂; V R=N=N- VI R=N=N- VII R=N=N-

Строение соединений III—VII подтверждено данными ПМР-, ИК- и УФ-спектров.

В ИК-спектрах соединений III, V—VII по сравнению со спектром соединения II дополнительно появляются полосы поглощения, характерные для альдегидной и азогрупп при 1640 и 1470 см⁻¹ соответственно.

В ПМР-спектрах соединений III—VII имеются сигналы всех про-



тонов соединения II за исключением сигнала 3—H, а также появляются сигналы протонов групп CHO (соед. III), N—CH (соед. IV) и фенильного кольца (соед. V—VII) с характерными величинами химических сдвигов и мультиплетностью.

Во всех этих спектрах имеется уширенный сигнал протона 3—H в области 7,15—7,30 м. д.

Из фенилазопроизводных V—VII, только 2'-этоксикарбонил-3-нитрофенилазо-2,5'-бис-1H-индол (VI) имеет малоинтенсивный максимум поглощения при 481 нм.

Контроль за ходом реакций и чистотой соединений, а также определение значений R_f проводили на пластинках с закрепленным слоем силикагеля «Silufol» W-254. В качестве сорбентов применяли силикагель с размером частиц 100—250 мк. УФ-спектры сняты на спектрофотометре «Specord» в этаноле. ИК-спектры — на приборе UR-20 в вазелиновом масле.

Масс-спектры сняты на приборе МХ—1303 методом прямого ввода образца в ионный источник при энергии ионизирующих электронов 50 эВ. Спектры ПМР записаны на спектрометре высокого разрешения «Varian» CFT-20 (80 МГц). Химические сдвиги измерены относительно ТМС, как внутреннего стандарта с точностью 0,01 м. д., КССВ — с точностью 0,1 Гц.

2'-Этоксикарбонил-3-формил-2,5'-бис-1H-индол (III). К приготовленному по методике [5] комплексу Вильсмайера из 2,62 г (36 ммоль) диметилформамида и 1,38 г (9,0 ммоль) хлорокиси фосфора по каплям прибавляют 0,3 г (1 ммоль) 2'-этоксикарбонил-2,5'-бис-1H-индола (II) в 3 мл диметилформамида, поддерживая температуру ниже 0°. Затем нагревают до 40° в течение 2 ч. Охлаждают, прибавляют 100 г льда и подщелачивают до pH 10. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой до pH 7, сушат. Выход 0,31 г. Очищают на колонке смесью бензол-эфир, 2 : 1. Фракцию с R_f 0,45 (бензол-эфир, 2 : 1) упаривают и получают 0,073 г (22%), т. пл. 244—246°. ИК-спектр: 3330 (NH), 1700 (CO), 1640 cm^{-1} (CHO). УФ-спектр, λ_{max} (lgE): 228 (4,32), 263 (4,67), 303 нм (4,38). Спектр ПМР: 11,9 (1'—H, c); 12,0 (1—H, c); 7,24 (3'—H, c); 7,62 (4'—H, c); 8,10 (4—H, c); 7,2—7,6 (5—H, 6—H, 7—H, 6'—H, 7'—H, m); 9,97 (CHO, c); 4,36 (CH_2 — CH_3 , k); 1,36 м. д. (CH_3 — CH_2 , t). $I_{\text{CH}_3=\text{CH}_2}$ = 6,9 Гц. Найдено, %: C 72,3; H 4,4; N 8,7. M^+ 332. $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: C 72,3; H 4,8; N 8,4. M 332.

2'-Этоксикарбонил-3-диметиламинометил-2,5'-бис-1H-индол (IV). К раствору 0,3 г (1 ммоль) соединения II в 5 мл абсолютного диметилформамида прибавляют 0,46 г (5 ммоль) $[\text{CH}_3=\overset{\oplus}{\text{N}}(\text{CH}_3)_2]\text{Cl}^-$ и перемешивают при 0° 2 ч. Переливают в 0,05 л холодной воды и подщелачивают до pH 10. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой до нейтральной реакции и сушат. Выход 0,35 г (98%), R_f 0,8 (изопропиловый спирт—аммиак, 5 : 1), т. пл. 159—161°. ИК-спектр: 3340, 3390 (NH), 1710 cm^{-1} (C=O). УФ-спектр, λ_{max} (lgε): 214(4,51), 238 пл. (4,59), 247 (4,65), 249 (4,66), 255 (4,56), 299 нм (4,62). Спектр ПМР: 11,1 (1—H, c); 11,7 (1'—H, c); 7,15 (3'—H, ш.с.); 8,07 (4'—H, д); 7,74 (6'—H, д.д.); 7,51 (7'—H, д); 6,9—7,6 (4—H, 5—H, 6—H, 7—H, m); 4,35 (CH_2 — CH_3 , k); 1,36 (CH_3 — CH_2 , t); 3,62 (N— CH_2 , c); 2,25 м. д. (N— CH_3 , c); $I_{4,6'}$ = 1,5; $I_{6,7'}$ = 9,0, $I_{\text{CH}_2\text{CH}_3}$ = 7,1 Гц. Найдено, %: C 72,9; H 6,3; N 11,2. M^+ 361. $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_2$. Вычислено, %: C 73,1; H 6,4; N 11,2. M 361.

2'-Этоксикарбонил-3-фенилазо-2,5'-бис-1H-индол (V). К раствору 0,3 г (1 ммоль) соединения II в 80 мл диоксана прибавляют 20 мл воды, охлаждают до 0° и по каплям добавляют раствор, полученный диазотированием 0,37 г (4 ммоль) анилина. Перемешивают 3 ч при температуре ниже 0°, поддерживая pH реакционной среды 5—6. Разбавля-



ют холодной водой и экстрагируют эфиром. Экстракт промывают 10% NaOH, водой до нейтральной реакции и сушат над Na_2SO_4 . Эфир упаривают. Получают 0,24 г (60%) соединения V, R_f 0,5 (бензол-эфир, 1:1), т. пл. 223—224°. ИК-спектр: 3325, 3410 (NH), 1705 (C=O), 1470 см^{-1} (N=N); Уф-спектр, λ_{max} (lg ϵ): 214 (4,20), 237 (4,26), 243 (4,32), 248 (4,38), 253 (4,42), 260 (4,41), 298 нм (4,53). Спектр ПМР: 12,0 (1—H, c); 11,9 (1'—H, c); 7,25 (3'—H, ш.с.); 8,41 (4'—H, д); 8,09 (6'—H, д.); 7,2—7,8 (4—H, 5—H, 6—H, 7—H, 7'—H, Ph—H, м); 4,37 (CH CH, к): 1,37 м.д. (CH CH, т); $I_{4',6'} = 1,3$; $I_{6',7'} = 8,6$; $I_{\text{CH}_2\text{CH}_3} = 7,1$ Гц. Найдено, %: C 73,0; H 4,7; N 13,9. M^+ 408. $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2$. Вычислено, %: C 73,5; H 4,9; N 13,7. M 408.

2'-Этоксикарбонил-3-нитрофенилазо-2,5'-бис-1H-индол (VI). Получают аналогично соединению V из 0,3 г (1 ммоль) соединения II и 0,5 г (3,57 ммоль) нитроанилина, R_f 0,44 (бензол-эфир, 1:1). Выход 0,22 г (50%), т. пл. 280—281°. ИК-спектр: 3260 (NH), 1470 (N-N), 1525, 1315 см^{-1} (NO_2). Уф-спектр, λ_{max} (lg ϵ): 239 (4,28), 244 (4,31), 249 (4,32), 255 (4,33); 261 (4,34), 291 (4,49), 481 нм (4,18). Спектр ПМР: 12,3 (1—H, ш.с.); II, 9 (1'—H, c); 7,31 (3'—H, ш.с.); 8,46 (4'—H, c); 8,09 (6'—H, д); 7,66 (7'—H, д); 7,3—7,7 (4—H, 5—H, 6—H, 7—H, м); 7,89 (a—H, д); 8,31 (b—H, д); 4,32 (CH_2CH_3 , к); 1,38 м.д. (CH_2CH_2 т); $I_{6',7'} = 8,5$; $I_{a,b} = 9,2$; $I_{\text{CH}_2\text{CH}_3} = 7,1$ Гц. Найдено, %: C 66,5; H 4,0; N 15,2. M^+ 453. $\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{O}_4$. Вычислено, %: C 66,2; H 4,2; N 15,4. M 453.

2'-Этоксикарбонил-3-хлорфенилазо-2,5'-бис-1H-индол (VII). Получают аналогично соединению V из 0,3 г (1 ммоль) соединения II и 0,5 г (3,92 ммоль) п-хлоранилина, R_f 0,53 (бензол-эфир, 1:1). Выход 0,36 г (82%), т. пл. 246—247°. ИК-спектр: 3330 (NH), 1715 (C=O), 1470 см^{-1} (N=N). Уф-спектр, λ_{max} (lg ϵ): 214 плечо (4,54), 215 (4,55), 248 (4,69), 252 плечо (4,71), 253 (4,71), 256 (4,71); 261 плечо (4,67), 296 нм (4,83). Спектр ПМР: 12,1 (1—H, c); 11,9 (1'—H, c); 7,27 (3'—H, ш.с.); 8,41 (4'—H, д); 8,08 (6'—H, д. д.); 7,75 (7'—H, д); 7,15—8,4 (4—H, 5—H, 6—H, 7—H, м); 7,77 (a—H, д); 7,50 (b—H, д); 4,36 (CH_2CH_3 , к); 1,37 м.д. (CH_2CH_2 , т); $I_{4',6'} = 1,7$; $I_{6',7'} = 8,7$; $I_{ab} = 8,6$; $I_{\text{CH}_2\text{CH}_3} = 7,1$ Гц. Найдено, %: C 68,1; H 4,5; N 13,0. M^+ 442. $\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}$. Вычислено, %: C 67,8; H 4,3; N 12,6. M 442,5.

Тбилисский государственный университет

Поступило 19.11.1983

О. ჩიკვაძე, ა. მუშლაძე, შ. სასოსია, ნ. სუმროვი

ელექტროფილური ჩანაცვლება 2'-ეთოქსიკარბონილ-2,5'-ბის-1H-ინდოლის რიგში

რეზიუმე

შესწავლილია 2'-ეთოქსიკარბონილ-2,5'-ბის-1H-ინდოლის ელექტროფილური ჩანაცვლების რეაქციები.

2'-ეთოქსიკარბონილ-2,5'-ბის-1H-ინდოლისათვის ვილსმაიერის ფორმილ-რების, მანისის დიმეთილამინომეთილირებისა და აზოშუქულების რეაქციები (ანილინთან, ნიტროანილინთან და ქლორანილინთან) მიმდინარეობენ ინდოლი-

სათვის დამახასიათებელ პირობებში შესაბამისი მონოჩანაცვლების პროდუქტების წარმოქმნით, უკანასკნელთა აგებულება დადგენილია პროტონულ-მაგნიტური რეზონანსის, ინფრაწითელი და ულტრაიისფერი სპექტრების მონაცემებით.

I. SH. CHIKVAIDZE, E. A. MUMLADZE, SH. A. SAMSONIA, N. N. SUVOROV

ELECTROPHYLIC SUBSTITUTION IN THE SERIES OF 2'-ETHOXYCARBONYL-2,5'-BIS-1H-INDOLE

Summary

The reactions of electrophilic substitution in 2'-ethoxycarbonyl-2,5'-bis-1H-indole were studied.

The reactions of formilation (Vilsmeier), dimethylaminoethylation (Mannich) and azocoupling proceed with formation of monosubstituted products. The structure of monosubstituted products is established by PMR, IR- and UV- spectroscopy.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

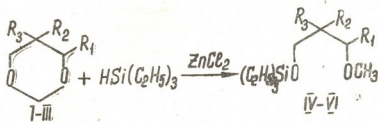
1. Самсония Ш. А., Мумладзе Э. А., Чикваидзе И. Ш., Суворов Н. Н. ХГС, 1984, 3, 349—351.
2. Самсония Ш. А., Чикваидзе И. Ш., Суворов Н. Н. Сообщ. АН ГССР, 1980, 99, 3, 613.
3. Самсония Ш. А., Чикваидзе И. Ш., Кереселидзе Дж. А., Суворов Н. Н. ХГС, 1982, 12, 1653.
4. Самсония Ш. А., Табидзе Д. М., Кереселидзе Дж. А., Суворов Н. Н. ХГС, 1983, 1, 55—57.
5. Синтезы органических препаратов (под редакцией акад. Б. А. Казанского), М., ИЛ, 1949, 11.

УДК 541.49 : 547.841

И. Н. СИРАЕВА, Т. К. КИЛАДЗЕ, Г. Г. ЧИРАКАДZE, О. Ф. ЧЕГОДАЕВА,
 И. В. МИРОНОВ, Е. А. КАНТОР, Д. Л. РАХМАНКУЛОВ

РОЛЬ ГАЛОГЕНИДОВ ЦИНКА В ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ АЦЕТАЛЕЙ

Известно, что гидросилилирование циклических ацеталей приводит к алкокси(триэтилсилокси)алканам с выходом 65—99% [1]:



I, IV $R_1 = R_2 = R_3 = H$; II, V $R_1 = CH_3$, $R_2 = R_3 = H$;
 III, VI $R_1 = H$, $R_2 = R_3 = CH_3$

В результате изучения этой реакции нами ранее выявлена зависимость скорости реакции от концентрации катализатора. Установлено, что скорость реакции 1,3-диоксана с триэтилсиланом линейно возрастает с увеличением концентрации катализатора до 0,050—0,075 моль. Дальнейшее повышение концентрации $ZnCl_2$ не приводит к увеличению скорости реакции. Предполагается, что каталитическая активность в основном определяется количеством растворенного хлорида цинка [2].

С целью определения кинетических параметров нами изучено влияние природы растворителя на гидросилилирование циклических ацеталей. Установлено, что в кислородсодержащих растворителях, таких, как тетрагидрофуран, 1,4-диоксан, дибутиловый эфир, 1,3-диоксациклоалканы гидросилилированию не подвергаются. В углеводородах (толуол, декан) при 140° реакция протекает на 75—80% за 5 часов.

Можно предположить, что важную роль в гидросилилировании ацеталей на апротонных катализаторах играет процесс комплексообразования катализатора с реагентами. В связи с этим, представлялось важным исследовать состав и сравнить устойчивость комплексов галогенидов цинка с 1,3-диоксациклоалканами и 1,4-диоксаном, а также выяснить их роль в гидросилилировании ацеталей.

Известно, что 1,4-диоксан и 1,3-диоксан образуют комплексы с галогенидами меди, кадмия и ртути [3].

Нами получены комплексы 1,4-диоксана с хлоридом, бромидом, иодидом цинка и 4,4-диметил- и 5,5-диметил-1,3-диоксанов с иодидом цинка. Для определения состава комплекса и его прочности использован термогравиметрический анализ. Судя по температурам разложения комплексов 1,4-диоксана, их термостойкость понижается от хлорида к иодиду (соответственно 238, 210, 208°). Из кривых, характеризую-

щих изменение массы (ТГ) следует, что 1,4-диоксан образует с галогенидами цинка комплексы состава 1:1 (рис. 1).

В комплексах иодида цинка с 4,4-диметил- и 5,5-диметил-1,3-диоксанами одна молекула соли связана с двумя молекулами диоксана (рис. 2). Температура начала разложения этих комплексов не превышает 150°, что свидетельствует о более низкой термоустойчивости их по сравнению с комплексами 1,4-диоксана с галогенидами цинка.

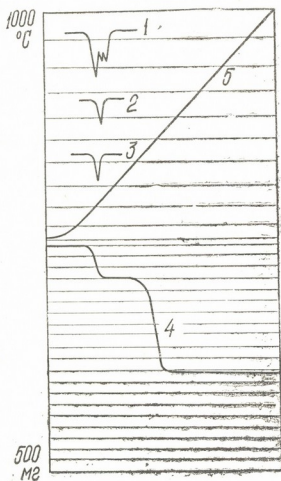


Рис. 1. Дериватограммы комплексов 1,4-диоксана с галогенидами цинка: 1—3—кривые скорости изменения массы (ДТГ) комплексов 1,4—диоксана с хлоридом, бромидом, иодидом цинка соответственно; 4—кривая изменения массы (ТГ) комплекса 1,4-диоксана с иодидом цинка; 5—кривая линейного нагрева образца до 1000°

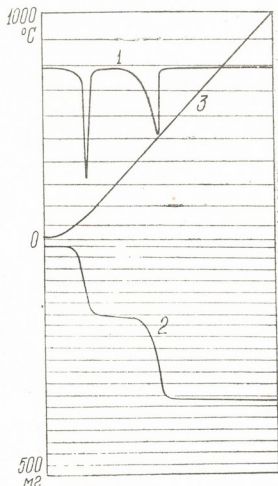


Рис. 2. Дериватограмма комплекса 5,5-диметил-1,3-диоксана с иодидом цинка: 1—кривая скорости изменения массы (ДТГ); 2—кривая изменения массы (ТГ); 3—кривая линейного нагрева образца до 1000°

Поскольку растворимость бромидов и хлоридов цинка значительно ниже растворимости иодида цинка в исследованном ряду диоксанов, получить кристаллические комплексы не удастся.

Полученные данные о комплексообразовании позволяют объяснить экспериментально выявленные факты.

При введении в реакционную массу кислородсодержащих растворителей происходит комплексообразование растворителя с катализатором. При этом образующийся комплекс настолько прочен, что галогенид цинка теряет каталитическую активность. С целью прямого доказательства проверена возможность перекомплексации 1,4-диоксаном комплекса 5,5-диметил-1,3-диоксана с ZnI_2 . Действительно, растворение комплекса 5,5-диметил-1,3-диоксана с ZnI_2 в нагретом 1,4-дио-

ксане с последующим постепенным охлаждением приводит к выпадению в осадок нового комплекса. Сравнение ИК-спектров комплексов ZnI_2 с 1,4-диоксаном и 1,3-диоксаном показывает, что получен комплекс 1,4-диоксана с ZnI_2 (рис. 3).

Попытка получения комплексов 1,3-диоксана и его некоторых метилзамещенных аналогов —

2,4 - диметил-, 2,5,5 - триметил-, 2,2,5,5 - тетраметил-1,3-диоксанов не привела к положительным результатам.

В случае 1,3-диоксана растворимость ZnI_2 в 8 раз превышает растворимость в 5,5-диметил-1,3-диоксане, при этом раствор 1,3-диоксана густеет, а постепенное охлаждение не приводит к выпадению комплекса в осадок. Незамещенный 1,3-диоксан и его раствор с ZnI_2 исследован методами ПМР - спектроскопии и термогравиметрии. Спектры ПМР 1,3- диоксана и его раствора с ZnI_2 совпадают, это свидетельствует о том, что 1,3-диоксан при нагревании с ZnI_2 не претерпевает химического превращения.

Термогравиметрический анализ показывает, что в обоих случаях наблюдается потеря массы, сопровождаемая эффектом поглощения тепла. На дериватограмме 1,3-диоксана потеря массы происходит при

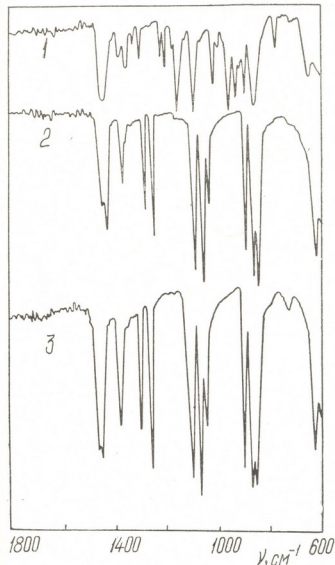


Рис. 3. ИК-спектры комплексов: 1 — иодида цинка с 5,5-диметил-1,3-диоксаном; 2 — иодида цинка с 1,4-диоксаном; 3 — полученного в результате перекomплексации.

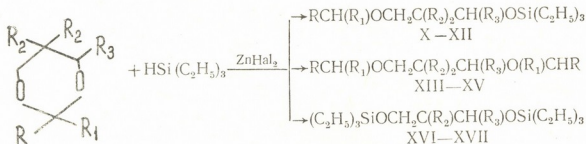
105°C, что соответствует испарению 1,3-диоксана. Потеря массы раствора 1,3-диоксана с ZnI_2 начинается при 145°. Возможно, это происходит из-за образования комплекса диоксана с молекулами соли.

Растворимость иодида цинка в 2,4-диметил-1,3-диоксане близка к растворимости в 5,5-диметил-1,3-диоксане, комплекс которого был выделен, а в 2,5,5-триметил- и 2,2,5,5-тетраметил-1,3-диоксанах значительно (более, чем в 100 раз) ниже. Из 2-замещенных 1,3-диоксанов комплексы определенного состава не выделены. По-видимому, это связано с тем, что в процессе комплексообразования протекает химическая перестройка молекул 2-замещенных 1,3-диоксанов.

Особенности поведения указанных диоксанов проявляются и при изучении их гидросилилирования.

Установлено что при гидросилилировании 2-замещенных 1,3-диоксациклоалканов в продуктах реакции помимо алкокситриэтилсилокси-

алканов (X—XII) образуется значительное количество диалкоксидов (XIII—XV) и ди(триэтилсилокси)алканов (XVI—XVII):



где VII, X, XIII, XVI $\text{R}=\text{R}_2=\text{H}$, $\text{R}_1=\text{R}_3=\text{CH}_3$
 VIII, XI, XIV, XVII $\text{R}=\text{R}_3=\text{H}$, $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{CH}_3$
 IX, XII, XV, XVIII $\text{R}_3=\text{H}$, $\text{R}=\text{R}_1=\text{R}_2=\text{CH}_3$

Можно предположить, что активный комплекс, возникающий в результате взаимодействия молекулы 1,3-диоксациклоалкана с катализатором, реагирует со второй молекулой 1,3-диоксациклоалкана, образуя линейную или циклическую структуру полиацетального типа, расщепление которой триэтилсианом приводит либо к паре диалкоксидалкан-дитриэтилсилоксидалкан, либо к двум молекулам алкоксидитриэтилсилоксидалкана (табл. 1):

Таблица 1

Выход продуктов гидросилилирования циклических ацеталей

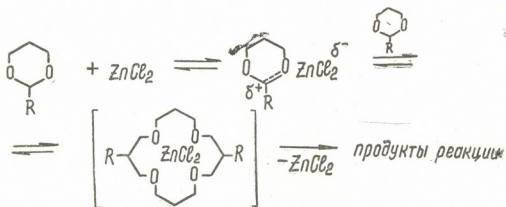
Исходный 1,3-диоксан	Полученные продукты	Обозначение	Выход, % мольн.
	$\text{H}_5\text{C}_2\text{O}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{OSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ $\text{H}_5\text{C}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OC}_2\text{H}_5$ $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	X XIII XVI	30 5 8
	$\text{H}_5\text{C}_2\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ $\text{H}_5\text{C}_2\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	XI XIV XVII	10 15 20
	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ $(\text{CH}_3)_2\text{CHOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	XII XV XVII	8 12 15



Физико—химические константы соединений, полученных гидросилированием циклических ацеталей

Соединение	Обозначение	Формула	M	Т. кип., °C (мм рт. ст.)	d_4^{20}	n_D^{20}	MR _D	
							найдено	вычислено
3-этоксн-1-(триэтилсилокси) бутан	X	C ₁₂ H ₂₈ O ₂ Si	232	74 (10)	0,8505	1,4250	69,88	69,98
2,2-диметил-1-этоксн-3-(триэтил- силокси) пропан	XI	C ₁₃ H ₃₀ O ₂ Si	246	80 (5)	0,8453	1,4256	74,65	74,63
2,2-диметил-1-изопропоксн-3-(триэтил- силокси) пропан	XII	C ₁₄ H ₃₂ O ₂ Si	261	83 (5)	0,8412	1,4212	79,22	79,28
1,3-диэтокснбутан	XIII	C ₈ H ₁₈ O ₂	146	151*	0,8196	2,4010	43,35	42,81
2,2-диметил-1,3-диэтокснпропан	XIV	C ₉ H ₂₀ O ₂	160	153*	0,8125	1,4008	47,90	47,46
2,2-диметил-1,3-диизопропокснпропан	XV	C ₁₁ H ₂₄ O ₂	188	158*	0,8192	1,4102	56,98	56,75
1,3-дитриэтилсилоксибутан	XVI	C ₁₆ H ₃₂ O ₂ Si ₂	319	—	0,8658	1,4408	97,20	97,15
2,2-диметил-1,3-дитриэтилсилоксипро- пан	XVIII	C ₁₇ H ₃₆ O ₂ Si ₂	333	—	0,8697	1,4412	101,05	101,08

* Температура кипения по Сиволобову.



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные 1,3-диоксацикланы получены конденсацией соответствующих диолов с карбонильными соединениями [4] и осушены перегонкой над металлическим натрием. Триэтилсилан получен по известной методике [5] с последующей очисткой на ректификационной колонке с ЧТТ-18.

Предварительно прокаленная при температуре 350—370° соль растворяется непосредственно в горячем растворителе. При постепенном охлаждении комплекс выпадает в осадок. Отфильтрованный комплекс для полного удаления адсорбированного растворителя вакуумируется в течение 22 ч (при 10 мм рт. ст.). Степень удаления несвязанного растворителя контролируется методом термогравиметрического анализа.

Термогравиметрические исследования выполнены на венгерском дериватографе ОД-102 системы Паулик Ф., Паулик И. Анализ проведен в токе гелия, подаваемого со скоростью 200 мл/мин под кварцевый стакан, накрывающий керамические тигли с инертным и испытуемым веществом. Нагрев осуществлен при различных скоростях. Работа установки осуществляется автоматически, кривые, характеризующие изменение массы образца — ТГ, скорость изменения массы — ДТГ, дифференциально-термического анализа — ДТА и текущей температуры — Т, записаны на светочувствительной бумаге, закрепленной на фоторегистрирующем барабане. Состав комплекса определен по изменению его массы в процессе нагрева (кривая ТГ). Термостойкость комплекса оценена по экстремумам на кривых, характеризующих скорость изменения массы — ДТГ и дифференциально-термического анализа — ДТА.

Гидросилилирование циклических ацеталей и кеталей проведено в присутствии 10% (моль) безводного ZnBr_2 в металлической ампуле объемом 5 см³ при температуре 140° и мольном отношении ацетала к триэтилсилану 1:1. Выделение продуктов реакции проведено разгонкой при атмосферном давлении и в вакууме. Дополнительная очистка продуктов осуществлена с помощью препаративного хроматографа ПАКВ-С5.

Физико-химические константы выделенных соединений приведены в табл. 2.

Грузинский политехнический институт им. В. И. Ленина

Уфимский нефтяной институт

Поступило 10.10.1983

ი. სირაევა, თ. კილაძე, გ. შირაკაძე, ო. ჩეგოდაევა,
ი. მირონოვი, ე. კანტორი, ლ. რახმანკულოვი



თუთიის ჰალოგენიდების როლი ციკლური აცეტალების
ჰიდროსილირებაში

რეზიუმე

შესწავლილია თუთიის ჰალოგენიდების კომპლექსები 1,4-დიოქსანთან და ზოგიერთ 1,3-დიოქსაციკლოალკანებთან.

დადგენილია, რომ მარილის ერთი მოლეკულა კოორდინაციულად დაკავშირებულია 1,4-დიოქსანის ერთ მოლეკულასთან და 1,3-დიოქსაციკლოალკანების ორ მოლეკულასთან.

1,4-დიოქსანის შემცველი კომპლექსების თერმოსტაბილურობა უფრო მაღალია, ვიდრე 1,3-დიოქსაციკლოალკანების შემცველი კომპლექსებისა.

I. N. SIRAEVA, T. K. KILADZE, G. G. CHIRAKADZE, O. F. CHEGODAEVA,
I. V. MIRONOV, E. A. KANTOR, D. L. RAKHMANKULOV

SIGNIFICANCE OF ZINC HALOGENIDES IN HYDROSILYLATION
OF CYCLIC ACETALS

Summary

Complexes of zinc halogenides with 1,4-dioxanes and some of 1,3-dioxacycloalkanes have been studied.

It has been established that one salt molecule is connected in complex with one molecule of 1,4-dioxane or two molecules of 1,3-dioxacycloalkanes.

Thermostability of the complexes with 1,4-dioxane is higher than of 1,3-dioxacycloalkanes. The peculiarity of complex formation of 2-substituted 1,3-dioxanes is indicated in their hydrosilylation and results in possibility of reactioning in two directions.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Миронов И. В., Кантор Е. А., Караханов Э. А., Рахманкулов Д. Л. Ж. орг. хим., 1980, т. 50, в. 2, с. 397—400.
2. Сираева И. Н., Миронов И. В., Кантор Е. А., Караханов Р. А., Рахманкулов Д. Л. React. Kinet. Catal. 1981, 16, № 4, с. 387—392.
3. Laurent P., Ferreira J. Bull. Soc. Chem. France, 1963. № 6, p. 1158—1161.
4. Шуйкин Н. И., Барток Н., Козма Б. Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, № 1, с. 153.
5. Whitmore F. C. J. Am. Chem. Soc., 1947, 69, p. 2108.

УДК 661.73

А. И. КАХНИАШВИЛИ, Д. С. ПАРДЖИКИЯ, Л. И. ДЖИБЛАДЗЕ

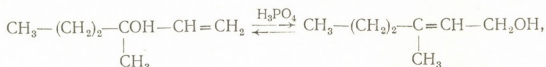
АЛКИЛИРОВАНИЕ ФЕНОЛА И ГВАЯКОЛА МЕТИЛПРОПИЛВИНИЛКАРБИНОЛОМ В ПРИСУТСТВИИ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Реакции конденсации фенолов с винилкарбинолами в присутствии фосфорной кислоты хорошо изучены [1]. Они весьма интересны с практической точки зрения, так как получаемые алкилфенолы и их производные обладают биологической активностью и некоторые из них по эффективности превосходят такие общеизвестные стимуляторы роста растений, как гибберелин и гетероауксин.

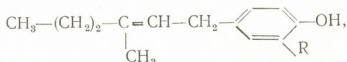
Целью нашей работы являлось изучение влияния радикалов как на протекание реакции алкилирования, так и на биологическую активность синтезированных соединений.

С этой целью проводилось алкилирование фенола и гваякола метилпропилвинилкарбинолом в присутствии фосфорной кислоты.

Установлено, что в обоих случаях реакция сопровождается изомеризацией третичного карбинола в первичный спирт,



который конденсируется с фенолом и гваяколом с образованием паразамещенных непредельных алкилфенолов (I, III):



где (I) — R = H, (III) — R = OCH₃

В случае алкилирования фенола был выделен 2-метил-2-пропилхроман (II), который является продуктом циклизации орто-замещенного изомера:



В ИК-спектрах соединений (I, III) наблюдаются полосы поглощения (3060, 3020, 1611, 1510, 1455, 830, 760, 790 см⁻¹), характерные для ароматической системы, а в спектрах ЯМР в области ароматических протонов наблюдаются два симметричных дублета, что наряду с хроматографическими и ИК-спектральными данными доказывает паразамещение продуктов.

В спектрах ЯМР не наблюдаются мультиплеты, характерные для $-\text{CH}=\text{CH}_2$ винильных групп, а в ИК-спектрах отсутствуют полосы поглощения в области 3090, 910 и 990 см^{-1} .

В ИК-спектре соединения (II) не наблюдается полоса поглощения, характерная для гидроксильной группы в области 3200—3600 см^{-1} , полоса поглощения, характерная для циклической системы $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ группы, наблюдается в области 1260, 1140 и 810 см^{-1} .

В ЯМР-спектре не наблюдаются сигналы, соответствующие алифатическим протонам, а в области 0,7—1,9 м. д. наблюдаются соответствующие сигналы протонов метильной и пропилольной групп.

Проведены дальнейшие химические превращения основных продуктов реакции (I и III): гидрирование, метилирование, окисление метиловых эфиров, конденсация с хлористым бензоилом. При окислении эфиров (VI, VII) были выделены: метилпропилкетон, 4-метоксибензойная и 3,4-диметоксибензойная кислоты соответственно.

Метилпропилвинилкарбинол получен гидрированием метилпропилэтинил карбинола с т. кип. 133—134°; n_D^{20} 1,4398; d_4^{20} 0,8410.

Взаимодействие метилпропилвинилкарбинола с фенолом и гваяколом. Реагирующие вещества взяты в молярном соотношении, а фосфорная кислота в количестве 100% от исходного фенола. Температура смеси в начале реакции самопроизвольно поднялась до 60°. Перемешивание продолжалось 20 часов при этой же температуре. Смесь обрабатывалась ранее описанным методом [1]. Многократной перегонкой с последующим хроматографированием установлено, что в случае фенола образуются два изомера: *p*-замещенный фенол (I) (выход 42%) и циклический изомер (II) (выход 10%), а в случае гваякола — только *p*-замещенный продукт (III) (выход 54%).

Соединение (I) с т. кип. 134—136° (2 мм), n_D^{20} 1,5330; d_4^{20} 0,9859. Найдено, %: С 82,39; Н 9,99; MR_D 59,83; $C_{13}H_{18}O$. Вычислено, %: С 82,10; Н 9,48; MR_D 60,00.

Соединение (II) выделено из нейтральной части в виде подвижной жидкости с т. кип. 80—82° (2 мм); n_D^{20} 1,5050; d_4^{20} 0,9536. Найдено, %: С 82,38; Н 8,62; MR_D 58,92; $C_{13}H_{18}O$. Вычислено, %: С 82,64; Н 9,88; MR_D 58,71.

Соединение (III) — с т. кип. 138—140° (2 мм); n_D^{20} 1,5298; d_4^{20} 1,0310. Найдено, %: С 76,59; Н 9,09; MR_D 66,02.

Гидрирование соединения (I). При гидрировании 2,5 г вещества в 25 мл этилового спирта в присутствии 0,5 г катализатора Pd/CaCO₃ поглотилось требуемое количество водорода. После отгонки спирта продукт перегнан в вакууме. Получено 2,1 г гидрированного продукта (IV) с т. кип. 114—115° (2 мм); n_D^{20} 1,5180; d_4^{20} 0,9794. Найдено, %: С 81,33; Н 10,82; MR_D 60,68. $C_{13}H_{20}O$. Вычислено, %: С 81,25; Н 10,47; MR_D 60,42.

Аналогично проведено гидрирование вещества (III). Выделен соответствующий гидрированный продукт (V) с т. кип. 138—140° (2 мм); n_D^{20} 1,5190; d_4^{20} 1,0053. Найдено, %: С 75,98; Н 10,42; MR_D 66,98; $C_{14}H_{22}O$. Вычислено, %: С 75,67; Н 9,91; MR_D 66,46.

Метилирование соединений (I) и (III). 5 г вещества (I) растворено в 30 мл 10% раствора едкого натра и постепенно добавлено 12 мл диметилсульфата. Смесь встряхивалась в течение полчаса, затем добавлялся раствор едкого натра до щелочной реакции. Жидкость нагрета до кипения. После охлаждения продукт извлечен эфиром, высушен над K₂CO₃ и, после отгонки эфира, перегнан в вакууме. Выделено 3,6 г метилового эфира (VI) с т. кип. 143—145° (2 мм);



n_D^{20} 1,5282; d_4^{20} 0,9605. Найдено, %: С 70,34; Н 9,86; MR_D 70,51. $C_{14}H_{26}O$
 Вычислено, %: С 82,0; Н 10,0; MR_D 70,20.

Аналогично проведено метилирование вещества (III). Выделено 3,8 г метилированного продукта (VII) с т. кип. 148—149° (3 мм); n_D^{20} 1,5250; d_4^{20} 0,8988; Найдено, %: С 76,54; Н 9,64; MR_D 71,48. $C_{15}H_{22}O_2$. Вычислено, %: С 76,92; Н 9,41; MR_D 71,35.

Окисление метиловых эфиров (VI) и (VII): Реакция окисления проводилась в ранее описанных условиях [1, 2]. В результате были выделены метилпропилкетон, пара-метоксибензойная кислота с т. пл. 179—181° в случае фенола и 3,4-диметоксибензойная кислота с т. пл. 177—179° в случае гваякола. Смешенная проба с известными образцами указанных кислот депрессии не дает.

Конденсация (I) и (III) с хлористым бензоилом. 1 г вещества (I) растворен в 70 мл 10% раствора едкого натра и по каплям добавлен 1 г хлористого бензоила. Выделено маслянистое вещество (VIII), которое закристаллизовалось. Перекристаллизацией из этилового спирта выделено 0,7 г белых кристаллов с т. пл. 106—108°. Найдено, %: С 77,60; Н 7,3; $C_{20}H_{22}O_3$. Вычислено, %: С 77,42; Н 7,1.

Аналогично выделен бензоат, соответствующий гваяколу (IX) с т. пл. 102—104°. Найдено, %: С 78,08; Н 7,12; $C_{21}H_{24}O_3$. Вычислено, %: С 77,78; Н 7,4.

Тбилисский государственный университет

Поступило 22.11.1983

ა. კახნიაშვილი, დ. ფარჯია, ლ. ჯიბლაძე

ფენოლისა და გვაიაკოლის ალკილირება მეთილ-პროპილვინილკარბინოლით ფოსფორმჟავას თანაობისას

რეზიუმე

შესწავლილია ფენოლისა და გვაიაკოლის ალკილირება მეთილპროპილვინილკარბინოლით ფოსფორმჟავას თანაობისას. დადგენილია, რომ რეაქციის ძირითად პროდუქტს წარმოადგენს პარა-ჩანაცვლებული ფენოლი. ფენოლის შემთხვევაში გამოყოფილია აგრეთვე ორთო-იზომერის ციკლიზაციის პროდუქტი — 2-მეთილ-2-პროპილქრომანი.

მიღებული ნაერთების აგებულება დადგენილია იწ- და ბმრ- სპექტრალური ანალიზით, აგრეთვე კვლევის ქიმიური მეთოდებით.

ჩატარებულია პარა-ალკენილფენოლების ჰიდრირება, მეთილირება, კონდენსაცია ქლორიან ბენზოილთან.

A. I. KAKHNIASHVILI, D. S. PARJIKIA, L. I. JIBLADZE

ALKYLATION OF PHENOL AND GUAIACOL BY METHYL-PROPYLVINYLCARBINOL IN THE PRESENCE OF PHOSPHORIC ACID

Summary

The interaction of methylpropylvinyl carbinol with phenol and guaiacol in the presence of H_3PO_4 has been studied.

It was established, that the main products of the reaction are p-sub-

stituted-alkenilphenols, corresponding not to the initial spirit, but to the isomeric mono carbinol.

The product of cyclization of o-substituted phenol-2-methyl-2-propylchroman was extracted in the case of phenol.

The structure of the obtained products was established by IR- and NMR-spectras.

Nine new substances were extracted and characterized.

Hydrogenation, methylation, condensation with benzoylchloride and oxidation of methylethers were carried out.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Кахнашвили А. И., Парджикия Д. С., Труды ТГУ, 1961, 80, с. 117.
 2. Кахнашвили А. И., Парджикия Д. С., Сообщения АН ГССР, 1974, 74, № 1, с. 85.
-

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 661.183.6 : 541.128.13 : 547.313.3

Г. В. ЦИЦИШВИЛИ, Ц. М. РАМИШВИЛИ, М. К. ЧАРКВИАНИ

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ РАЗЛИЧНЫХ ФОРМ СИНТЕТИЧЕСКОГО ОФФРЕТИТА В РЕАКЦИИ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРОПИЛЕНА

В оффретите имеются две различные системы пор, образованные колоннами чередующихся канкринитовых ячеек и гексагональных призм, а также гмелинитовых ячейками с размерами входных окон соответственно 6,3 А и 4,5—5 Å [1—3]. Развита система пор и специфичность ее геометрии обуславливают высокую активность и селективность оффретита в каталитических реакциях крекинга углеводородов [2, 4, 5] и дегидратации метанола [6, 7].

В научной литературе нет данных о каталитической активности оффретитов в превращении пропилена. В представленной работе исследована активность синтетического тетраметиламмониевого (ТМА) оффретита и его водородных форм в реакции превращения пропилена.

Исходный ТМА-оффретит ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5,9$) был синтезирован по способу [8], видоизмененному в лаборатории физической химии ИФОХ АН ГССР. Методом ионного обмена с 2 н раствором NH_4NO_3 из ТМА-оффретита был приготовлен нами NH_4 -оффретит со степенью ионного обмена 45,5% и следующего химического состава:

$\text{Ca}_{0,05}\text{Mg}_{0,04}\text{Na}_{0,22}\text{K}_{0,20}(\text{AlO}_2)_1(\text{SiO}_2)_{2,84}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{NH}_4)_y$. В токе кислорода термообработкой ТМА- и NH_4 -оффретитов при различных температурах (они указаны цифрами в скобках в обозначениях образцов неслитесв) получали ТМА-оффр. (200°), ТМА-оффр. (300°), ТМА-оффр. (450°) и Н-оффр. (300°), Н-оффр. (450°). ТМА-оффр. прокаливали в течение 15 часов. Полученные нами данные ИК-спектроскопии указывают на сохранность кристаллической структуры цеолитов после их использования в качестве катализаторов.

Каталитическую активность исследовали импульсным микрокаталитическим методом в хеоматографическом режиме в интервале скоростей газа-носителя гелия 12—60 мл/мин. Свежие порции порошкообразных катализаторов, масса которых составляла 0,01—0,08 г, перед опытами обрабатывали в течение 2 часов в токе чистого и осушенного кислорода при 300° и 450° (в зависимости от образца) и затем продували свободным от влаги и кислорода гелием и снижали температуру до необходимой в токе гелия. Анализ продуктов реакции проводили методом ГЖХ.

При 200—450° пропилен (98,7% C_3H_6 , 1,3% C_3H_8) химически превращается на Н-оффр. (450°) (табл. 1); каталитически мало или совсем неактивны в этой реакции Н-оффр. (300°) и ТМА-оффр. (200°, 300°, 450°) соответственно. В ТМА-оффр. (200°) и ТМА-оффр. (300°) входные окна больших каналов и гмелинитовых ячеек блокированы большими катионами ТМА; в Н-оффретитах этого стерического препятствия нет. Известно, что при прокаливании ТМА-оффр. при 450° катионы ТМА термически разлагаются [2, 9], но сила и число кислотных

центров, образованных при этом, также как и в случае Н-оффр. (300°) меньше, чем в Н-оффр. (450°) [2, 5, 9]. По-видимому, этим следует объяснить рост степени превращения пропилена с увеличением температуры дегидроксилирования Н-оффр. от 300° до 450°; активность в присутствии Н-оффр. (450°) меняется от импульса к импульсу при относительно низких температурах 295—350°, и она остается постоянной при более высоких температурах — 400—450° (табл. 1). В обоих случаях также наблюдали образование на катализаторе продуктов уплотнения. Возможно, что до 350° происходит более сильное модифицирование катализатора продуктами уплотнения, что и вызывает изменение селективности образования отдельных продуктов от импульса к импульсу при сравнительно низких температурах. На «разработку» цеолитных катализаторов в ходе каталитического процесса неоднократно указывалось в литературе [10].

Таблица 1

Содержание (мольн. %) продуктов превращения пропилена (0,3 мл.) на Н-оффр. (450°); скорость гелия—22 мл/мин, количество катализатора—0,05 г. Время между импульсами—20 мин.

Номер импульса	Температура, °С	Содержание, в мольных %					
		$C_2H_4 + C_3H_6$	Пропилен	Изобутан	Н-бутан	Транс-бутен-2	Цис-бутен-2
1	295	следы	60,0	20,0	20,0	—	—
2		3,5	56,6	5,9	34,0	—	—
3		3,5	56,6	5,9	34,0	—	—
4		3,1	62,0	5,1	29,8	—	—
5		3,1	62,0	5,1	29,8	—	—
6		3,0	62,2	5,0	29,8	—	—
7		2,2	70,4	2,6	24,8	—	—
1	400	7,4	60,2	0,8	23,8	5,0	2,8
2		7,2	60,0	0,9	23,2	6,2	2,5
3		7,4	60,0	0,7	23,5	5,7	2,7
4—7		7,4	60,0	0,8	23,4	5,7	2,7
1—7	445	13,3	48,3	13,3	19,4	3,5	2,2

Подача на Н-оффр. (450°) продуктов превращения на нем пропилен: н-бутана, изобутана и транс-бутена-2 показало, что из них каталитически превращается только транс-бутен-2 с образованием этилена, н-бутана, изобутана, пропана и пропилен. Возможно, что на Н-оффр. (450°) пропилен первоначально диспропорционирует до этилена и бутена-2, а последний затем подвергается различного рода превращениям. В продуктах превращения пропилен на Н-оффр. (450°) не наблюдается образование ароматических и циклических углеводородов в отличие от цеолита типа Y [11], и в них преобладает количество C_3 — C_4 насыщенных углеводородов с преимущественным содержанием н-бутана, тогда как в случае цеолита Y в смеси имеются, в основном, C_3 — C_6 углеводороды с преобладанием C_4 — C_6 углеводородов изостроения [11].

Таким образом, на Н-оффр. (450°) пропилен в основном диспропорционирует по атому углерода, и происходит также перераспределение водорода с преимущественным образованием н-бутана.

სინთეზური ოფრეტიტის სხვადასხვა ფორმების კატალიზური
აქტიურობა პროპილენის გარდაქმნის რეაქციაში

რეზიუმე

დადგენილია, რომ სინთეზური ტეტრამეთილამონიუმ(ტმა)-ოფრეტიტის ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=5,9$) წყალბადური ფორმები, მომზადებული 45,5% ჩანაცვლების ხარისხის NH_4 -ოფრეტიტის თერმული დაშლით 300° და 450° ტემპერატურებზე იყენებ კატალიზურ აქტიურობას პროპილენის გარდაქმნის რეაქციაში. 450°-მდე გახურებული NH_4 -ოფრეტიტის თანაობისას პროპილენი გარდაიქმნება დისპროპორციონირებისა და წყალბადის გადანაწილების რეაქციების პროდუქტებად, რომლებშიც ძირითადი არის ნ-ბუთანი. მცირე კატალიზური აქტიურობა გააჩნია 300°-მდე გახურებულ NH_4 -ოფრეტიტს. O_2 -ის არეში წინასწარ 200°—450°-მდე გახურებულ ტმა-ოფრეტიტი პროპილენის გარდაქმნის რეაქციაში აქტიურობას არ ამჟღავნებს.

G. V. TSITSISHVILI, TS. M. RAMISHVILI, M. K. CHARKVIANI

CATALYTIC ACTIVITY OF DIFFERENT FORMS OF SYNTHETIC
OFFRETITES IN PROPYLENE CONVERSION

Summary

By impulse microcatalytic method is shown that synthetic tetramethylammonium (TMA) and H-offretites ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=5,9$), preliminarily thermally processed in oxygen flow at 200—450° and 300° correspondingly, are catalytically completely inactive or less active in C_3H_6 conversion. Propylene is disproportioned by C atom, and reaction of hydrogen redistribution goes on as well, on the thermally processed H-offr., at 450°. The main product of propylene conversion is n-butane.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Aiello R., Barrer R. M., Davies J. A., Kerr G. T. Trans. Far. Soc., 1970, 66, 1610.
2. Whyte T. E., Wu E. L., Kerr G. T., Venuto P. B. J. Catal., 1971, 20, 88.
3. Chen N. Y. Proceedings of 5th Int. Congr. Catal., J. W. Hightower., Ed. North-Holland, Amsterdam. 1973, 1343.
4. Mirodatos C., Beaumont R., Barthomeuf D. C. Acad. Sci., Paris, 281, Serie C, 1975, №23, 959.
5. Mirodatos C., Barthomeuf D. J. Catal. 1979, 57, 136.
6. Dejaifve P., Auroux A., Gravelle P. C., Verdrine J. C., Gabelica Z., Derouane E. G. J. Catal. 1981, 70, 123.
7. Цицишვილი Г. В., Рамишвили Ц. М., Чаркვიანი М. К. Известия АН ГССР, серия химическая, 1983, 9, 4, 278.
8. Jenkins E. E. U. S. A. Patent 3578398, II. 05 (1971).
9. Wu E. L., Whyte T. E., Venuto P. B. J. Catal. 1971, 21, 384.
10. Нго Тхи Тхуанг, Руденко А. П. В сб. Применение цеолитов в катализе. II Всесоюзная конференция, М., 1981, 170.
11. Жаворонков М. Н., Дорогочинский А. З., Надилов А. А. В сб. Всесоюзная конференция по механизму каталитических реакций. Тезисы докладов, 1, М., 1978, 18.

УДК 553.611.6 : 778.317

Л. В. КУРИДЗЕ, Е. И. КОБАХИДЗЕ, Э. С. ГЕГЕЛАШВИЛИ, С. Г. АБАШИДЗЕ,
М. Е. ШИШНИАШВИЛИ

ЭЛЕКТРОННОМИКРОСКОПИЧЕСКОЕ И ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СУСПЕНЗИИ АСКАНГЕЛЯ

Изучение коагуляционного структурообразования в коллоидно-дисперсных системах, в частности, в глинистых суспензиях имеет большое теоретическое значение для решения одной из важных задач физико-химической механики — выяснения особенностей возникающей структуры, а также прикладное значение в области получения глинистых растворов с заданными структурно-механическими и технологическими параметрами для бурения на нефть [1].

Асканский монтмориллонит — аскангель, в обменном комплексе частиц которого преобладают щелочные катионы (натрий — 57,00 мг-экв/100 г; кальций — 23,40 мг-экв/100 г) характеризуется высокой степенью дисперсности, набухаемостью в воде, пластичностью и резко выраженным тиксотропным структурообразованием в водных дисперсиях его высокодисперсной фракции [2]. В естественном виде аскангель полидисперсен. Размер слагающих его частиц варьирует в широких пределах — от мм до нескольких нм. Основную роль в минералогическом составе аскангеля играет глинистый минерал монтмориллонит в виде высокодисперсных фракций, чем и обусловлены коллоидно-химические свойства аскангеля. Но в аскангеле содержится около 30% грубодисперсных фракций, отрицательно влияющих на его коллоидные свойства — степень дисперсности, кинетическую устойчивость, тиксотропность и др. При низких концентрациях (3—5%) грубодисперсные фракции аскангеля седиментируются, снижая кинетическую устойчивость высокодисперсных фракций. Структурообразование в таких системах практически отсутствует [3].

На рис. 1 приведена микрофотография природного аскангеля, из которой видно, что система полидисперсна, наряду с высокодисперсной фракцией, образующей структурные цепочки, система содержит агрегаты различной величины размером порядка 1 мкм. Дисперсная фаза представлена микроагрегатами из чешуек, весьма несовершенных по своей морфологии и сильно деформированных.

Агрегативная устойчивость глинистых суспензий достигается их химической обработкой различными органическими и неорганическими соединениями [4].

Представляло интерес исследовать применимость для этих целей синтезированной в лаборатории коллоидной химии Института физической и органической химии АН ГССР сложной смеси продуктов термической и окислительной деструкции углеводов в виде натриевых солей. Как показали наши исследования, эта смесь содержит полифункциональные соединения в основном моно- и дикарбоновых полиоксикислот и их лактонов [5]. В работе применяли окисленный азотной кислотой продукт мелассы (отход сахарного производства), т. н. Na—ОПМ.

Добавка оптимального количества реагента Na—ОПМ (7% твердой фазы) оказывает существенное влияние на процесс структурообразования в суспензиях аскангеля [6]. Это подтверждается также электронномикроскопическим исследованием (рис. 2).

Электронномикроскопическое исследование суспензии аскангеля с содержанием 7% Na—ОПМ показало, что происходит диспергирование — уменьшение размеров первичных частиц аскангеля, т. е. увеличение числа активных структурообразующих частиц в единице объема суспензии, что само по себе способствует образованию сетчатой коагуляционной структуры. Представленный на рис. 2 электронно-

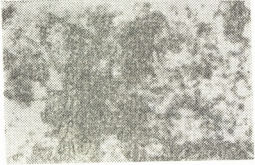


Рис. 1. Электронномикроскопический снимок (x12000) суспензии природного аскангеля



Рис. 2. Электронномикроскопический снимок (x20000) суспензии природного аскангеля при содержании 7% Na—ОПМ

микроскопический снимок свидетельствует также о неправильной форме коллоидных частиц аскангеля и о неоднородности их поверхности.

Результаты электронномикроскопических исследований подтверждают, что в суспензиях аскангеля с содержанием 7% Na—ОПМ коагуляционное структурообразование максимальное. В регулировании контактных взаимодействий и структурообразовательных процессов в данном случае, по нашему мнению, катионный обмен играет определенную роль. Согласно данным литературы [7] для получения качественных глинистых растворов обычно используется способность дисперсных минералов глины проявлять высокие тиксотропные свойства при обогащении их обменного комплекса ионами натрия. У натриевых глины влияние обменного катиона сводится к облегчению самопроизвольного диспергирования частиц, а свободная вода способствует их взаимоскольжению. Коагуляционное структурообразование у таких глины проявляется в пластическом характере разрушения.

Взаимодействие Na—ОПМ с аскангелем, по-видимому, сопровождается и поверхностно-химическим взаимодействием в результате возникновения координационной связи между функциональными группами молекул полиоксикарбоновых кислот и электрононенасыщенными атомами алюминия, расположенными на поверхности кристаллов глинистых минералов [8]. Фиксация молекул Na—ОПМ возможна и за счет образования водородных связей между неподеленной электронной парой атома кислорода карбоксильной группы и протонодонорными группами поверхности глинистого минерала (поверхностные гидроксильные группы, молекулы адсорбированной воды) [9].

Для выяснения характера взаимодействия Na—ОПМ с поверхностью глинистых частиц методом электрофореза на бумаге были исследованы фильтраты модифицированной реагентом суспензии аскангеля. Электрофорез проводили в ацетатном буфере (pH = 4,85) при напряжении 400 В; продолжительность опыта 6 часов.

Для идентификации полиоксикарбоновых кислот бумагу опрыскивали периодатом калия и бензидином (чувствительность этой реакции

2—8 мкг), бромфенол синим; в отношении обнаружения восстанавливающих веществ очень чувствителен кислый фталат анилина (чувствительность — 4 мкг) [10]. На электрофореграммах в основном были обнаружены компоненты, не обладающие электрофоретической подвижностью, которые остаются на старте (неокисленные углеводы), а полиоксикарбоновые кислоты обнаружены в виде следов.

Эти данные указывают на то, что реагент химически фиксируется на внешней поверхности частичек аскангеля.

Таблица 1

Электронографическое исследование образцов аскангеля

Наименование образцов	Радиусы, мм	Межплоскостные расстояния, Å
Природный аскангель	r_1 —из-за фона не разрешается $r_2=4,00$ $r_3=7,00$	$d_2=4,30$ $d_3=2,46$
Природный аскангель, обработанный Na—ОПМ	r_1 —из-за фона не разрешается $r_2=4,00$ $r_3=7,00$	$d_2=4,30$ $d_3=2,46$

Вышесказанное подтверждается также электронографическими исследованиями модифицированных реагентом образцов аскангеля.

На электронограммах (рис. 3) хорошо видны кольца из точечных рефлексов, что указывает на совершенство кристаллической структуры природного, а также обработанного Na—ОПМ аскангеля.

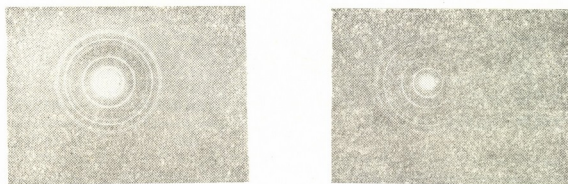


Рис. 3. Электронографические снимки: а — природного аскангеля, б — природного аскангеля при содержании 7% Na—ОПМ

Межплоскостные расстояния рассчитывались по формуле

$$d_{\text{НЛК}} = \frac{\lambda L}{r} \quad [11]$$

где r — радиус кольца в мм, который измеряется на пластинках электронограмм с помощью компаратора; d — межплоскостное расстояние в Å; λL — постоянная прибора, которая для электронного микроскопа BS — 540, на котором велись съемки, равна 17,2. На электронограммах r_1 — из-за фона не разрешается, $r_2 = 4,00$ мм и $r_3 = 7,00$ мм, а межплоскостные расстояния соответственно равны 4,30 и 2,46 Å.

Результаты наших исследований дают основание считать, что параметр структурной решетки аскангеля не меняется после обработки реагентом Na—ОПМ. Очевидно, в данном случае происходит химическая фиксация реагента на поверхности глинистых частиц, причем изменения в строении структуры не наблюдаются.

Таким образом, роль Na—ОПМ в процессе структурообразования в суспензиях аскангеля сводится, с одной стороны, к увеличению числа элементов структуры в единице объема суспензии за счет диспергации частиц дисперсной фазы, а с другой — к хемосорбции реагента на поверхности глинистого минерала.

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

Поступило 14.12.1982

ლ. ჭურიძე, ე. კობახიძე, ე. გეგელაშვილი, ს. აბაშიძე, ზ. შიშნიაშვილი

ასკანგელის სუსპენზიის ელექტრონულ-მიკროსკოპული
და ელექტრონოგრაფიული გამოკვლევა

რეზიუმე

ელექტრონულ-მიკროსკოპული მეთოდით შესწავლილია ასკანგელის სუსპენზიის სტრუქტურის წარმოქმნის პროცესზე ახალი რეაგენტის — ნახშირწყლების ჟანგვის პროდუქტების გავლენა.

ახალი რეაგენტი წარმოადგენს მელასას თერმული და ჟანგვითი დესტრუქციის შედეგად მიღებული პოლიფუნქციონალური პოლიოქსიმეჩაების ნატრიუმის მარილს, ე. წ. Na—ОПМ.

რეაგენტის ოპტიმალური რაოდენობით მიმატება (7%, 9% მყარი ფაზის მიმართ) აღმოჩენილია ასკანგელის სუსპენზიის სტრუქტურულ-მექანიკურ თვისებებზე.

ელექტრონულ-მიკროსკოპული და ელექტრონოგრაფიული გამოკვლევებით დადგინდა, რომ რეაგენტის გავლენა ასკანგელის სუსპენზიის სტრუქტურის წარმოქმნის პროცესზე გააზიარებულია არა მარტო გაცვლით კატიონური რეაქციებით, არამედ რეაგენტის თიხის ნაწილაკის ზედაპირთან ქემოსორბციული ურთიერთქმედებითაც.

L. V. KURIDZE, E. I. KOBAKHIDZE, E. S. GHEGELASHVILI, S. G. ABASHIDZE,
M. E. SHISHNIASHVILI

ELECTRON-MICROSCOPIC AND ELECTRONOGRAPHIC STUDIES
OF ASKANGEL SUSPENSION

Summary

The methods of electron microscopy and electronography were applied for studying the effect of a new reagents, i. e. sodium salts of products of thermal and oxidizing destruction of natural carbohydrates, on the structure formation in suspensions of askangel of alkaline bentonite from Askani group of the deposit.

The melasses product oxidized with nitric acid in the form of sodium salts, the so-called Na-OPM, being a complex mixture of polyfunctional

compounds of mono- and dicarboxylic polyoxycarboxylic acids, was used for studies. We have shown that addition of the optimum amount of the reagent (7% of the solid phase) causes an improvement of structural-mechanical properties of natural askangel suspensions. Electron-microscopic studies of the mentioned above system showed that dispersion occurs, i. e. an increase in the number of active structure forming particles in a suspension volume unit, promoting the formation of the coagulation structure. In this case the cation exchange is of certain importance in the regulation of contact interactions and the structure formation processes.

The methods of electronmicroscopic and electronographic studies have shown that the Na-OPM effect on the process of structure formation is caused not only by cation exchange processes, but also by chemisorption interaction of the reagent with the surfaces of clay particles.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Ребиндер П. А. Сб.: Физико-химическая механика дисперсных структур, М., изд. «Наука», 1966, 3.
2. Кобахидзе Е. И., Шишнинашвили М. Е. Коллоидн. ж., 1957, 19, 1, 59.
3. Авсаркисова А. И., Шишнинашвили М. Е. Сб.: Глинистые суспензии в нефтебурении Грузии, Тбилиси, изд. АН СССР, 1965, 35.
4. Круглицкий Н. Н., Агабальянц Э. Г. Методы физико-химического анализа промысловых жидкостей, Киев, изд. «Техника», 1972.
5. Куридзе Л. В., Шишнинашвили М. Е., Уталишвили С. Г. Сб.: Хелаты металлов природных соединений и их применение, Тбилиси, изд. «Мецниереба», 1974, 19.
6. Куридзе Л. В., Кобахидзе Е. И., Шишнинашвили М. Е. Известия АН ГССР, серия хим., 1977, 3, 4, 373.
7. Овчаренко Ф. Д., Куковский Е. И. и др. Коллоидная химия палыгорскита, Киев, изд. АН УССР, 1963, 79.
8. Киселев А. В. Ж. физ. химии, 1967, 41, 2470.
9. Тарасевич Ю. И., Овчаренко Ф. Д. Адсорбция на глинистых минералах, Киев, изд. «Наукова думка», 1975.
10. Хроматография на бумаге (под редакцией И. М. Хайса и К. Мацека), М., ИЛ, 1962. 255.
11. Горелик С. С., Расторгуев Л. Н., Скаков Ю. А. Рентгенографический и электронографический анализ металлов, М., государственное н/т изд. литературы по черной и цветной металлургии, 1963, 190.

ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 669.053.4

В. Н. ГАПРИНДАШВИЛИ, Л. Д. ГОГИЧАДЗЕ, Т. В. ДЖАНИМАНОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХАЛЬКОПИРИТНОГО КОНЦЕНТРАТА С КАЛЬЦИЙСОДЕРЖАЩИМ СЫРЬЕМ

Пирометаллургическая переработка руд цветных металлов связана с выделением больших количеств вредных газов, пыли и отходов, загрязняющих окружающую среду. Поэтому поиски новых технологических разработок, обеспечивающих высокие показатели извлечения ценных компонентов при отсутствии вредных газовойделений и отходов, имеют первостепенное значение.

В этом плане большие надежды возлагаются на гидрометаллургические способы переработки сложного сырья цветных металлов и на пиро-гидрометаллургические способы с применением на первой стадии сульфатизирующего обжига руд цветных металлов совместно с оксидным сырьем [1—6].

Сущность комбинированного пиро-гидрометаллургического способа заключается в максимальном закреплении серы с металлическими компонентами шихты при обжиге и в последующей гидрометаллургической переработке обожженной массы.

В работах [2,6—10] показана реальная возможность осуществления этого процесса с применением в качестве закрепителя серы марганцевого и кальцийсодержащего сырья.

В связи с тем, что различные карбонатные породы в процессе обжига дают различные физические структуры, между которыми наблюдаются большие различия в скорости реакции, а также в сорбционной способности по отношению к оксидам серы [9], большой практический интерес представляет выяснение пригодного серозакрепляющего материала, обеспечивающего максимальное закрепление серы металлическими компонентами в виде сульфатов и доведение до возможного минимума выбросов оксидов серы.

В настоящей работе приведены результаты исследования, проведенного с целью выбора кальцийсодержащей карбонатной породы, пригодной для максимального закрепления серы в процессе совместного обжига с медиосульфидным концентратом.

В качестве исходного сырья использовались:

медный концентрат — Cu — 17,48%, $S_{\text{св.м.}}$ — 26,70%, Fe_2O_3 — 90,60%;
известняк — CaO — 53,84%, n^3 — 42,17%, SO_4^{2-} — 1,30%;
мел — CaO — 52,03%, n^3 — 41,12%, SO_4^{2-} — 2,01%;
доломит — CaO — 33,71%, MgO — 15,45%, n^3 — 41,49%, SO_4^{2-} —
3,13%;
мрамор — CaO — 53,16%, n^3 — 41,70%; SO_4^{2-} — 0,92%.

Грануляция и обжиг смеси халькопиритного концентрата и кальцийсодержащего сырья проводились по ранее разработанной методике [3].

Установление количественных зависимостей между входными и

Уровень факторов	Факторы				Выходы															
	ξ_1	ξ_2	ξ_3	ξ_4	Известняк			Мел			Доломит			Мрамор						
Основной уровень	500	1	60	+1,3-1	К-во серы, выделенной в виде SO_2 , %	К-во серы, выделенной в виде SO_3 , %	Общее к-во серы, выд. в виде SO_2+SO_3 , %	К-во серы, выд. в виде SO_2 , %	К-во серы, выд. в виде SO_3 , %	Общее к-во серы, выд. в виде SO_2+SO_3 , %	К-во серы, выд. в виде SO_2 , %	К-во серы, выд. в виде SO_3 , %	Общее к-во серы, выд. в виде SO_2+SO_3 , %	К-во серы, выд. в виде SO_2 , %	К-во серы, выд. в виде SO_3 , %	Общее к-во серы, выд. в виде SO_2+SO_3 , %	К-во серы, выд. в виде SO_2 , %	К-во серы, выд. в виде SO_3 , %	Общее к-во серы, выд. в виде SO_2+SO_3 , %	
Интервал париров.	100	0,3	30	+0,7-0,3																
Верхний уровень, +1	600	1,3	90	+2,0-1,3																
Нижний уровень, -1	400	0,7	30	-1,0-0,7																
Опыты	Кодированный уровень факторов				У ₁	У ₂	У ₃	У ₄	У ₅	У ₆	У ₇	У ₈	У ₉	У ₁₀	У ₁₁	У ₁₂	У ₁₃	У ₁₄	У ₁₅	
	x_1	x_2	x_3	x_4																
	+	+	+	+	0,38	3,04	2,69	4,30	0,13	4,43	4,10	1,20	5,30	3,70	2,40	6,10				
	+	+	+	-	1,26	7,36	6,10	7,79	2,51	10,31	7,98	3,91	11,89	4,07	1,66	5,73				
	-	+	+	+	2,72	4,31	1,59	3,86	2,55	6,41	4,28	0,18	4,44	1,72	4,14	5,86				
	-	-	+	-	8,09	9,76	1,67	9,40	0,38	9,78	8,22	0,76	8,98	0,85	4,60	5,45				
	+	+	-	-	1,46	4,27	2,81	4,07	1,60	8,52	3,08	3,31	6,99	1,91	1,16	3,07				
	+	+	-	+	0,15	9,63	9,48	3,52	5,00	8,92	6,32	1,05	7,37	1,93	0,59	2,92				
	-	-	-	-	0,51	2,11	1,60	1,12	4,49	5,61	0,67	3,91	4,58	2,64	1,08	3,72				
	-	-	-	+	4,10	6,30	2,20	5,73	0,38	6,07	8,22	0,09	8,91	0,80	2,05	2,85				

переменными факторами и основными выходными параметрами осуществлялись методами статистического описания и оптимизации технологических процессов [11].

Значения факторов, интервалы их варьирования и результаты реализованных экспериментов сведены в табл. 1.

Степень закрепления серы карбонатной породы определялась по количеству выделившихся окислов серы ($SO_2 + SO_3$).

Стандартное отклонение коэффициентов регрессии рассчитывали из четырех параллельных опытов, поставленных в центре плана (табл. 2).

Результаты опытов в центре плана

Таблица 2

№№ п/п	Температура процесса, t_1 , °C	Соотношение в шихте, S/Ca, %	Продолжительность процесса, мин, t_2	Размер гранул, см, t_3	Известняк		М е л		Доломит		Мрамор					
					К-во серы, выд. в виде SO_2 , %	К-во серы, выд. в виде SO_3 , %	Общее к-во серы, выд. в виде $SO_2 + SO_3$, %	Кол-во серы, выд. в виде SO_2 , %	К-во серы, выд. в виде SO_3 , %	Общее к-во серы в выд. в виде $SO_2 + SO_3$, %	К-во серы, выд. в виде SO_2 , %	К-во серы, выд. в виде SO_3 , %	Общее к-во серы, выд. в виде $SO_2 + SO_3$, %	К-во серы, выд. в виде SO_2 , %	К-во серы, выд. в виде SO_3 , %	Общее к-во серы, выд. в виде $SO_2 + SO_3$, %
1	500	1	60	+1,3—1,0	3,47	0,02	3,49	4,07	1,00	5,07	7,26	2,42	9,68	4,28	0,11	4,39
2	500	1	60	+1,3—1,0	2,93	2,10	5,03	4,43	1,17	5,60	9,80	0,18	9,98	3,03	0,02	3,05
3	500	1	60	+1,3—1,0	2,60	1,59	4,19	3,04	1,98	5,02	8,23	0,12	8,35	4,86	0,09	4,95
4	500	1	60	+1,3—1,0	3,77	0,05	3,82	4,53	1,06	5,59	8,24	0,22	8,46	3,25	0,38	3,63

Ошибка эксперимента для каждой серии составляет $S\{b_i\}_{изв.} = 0,099$, $S\{b_i\}_{мел.} = 0,048$, $S\{b_i\}_{дол.} = 0,125$, $S\{b_i\}_{мр.} = 0,11$.

Вычисленные значения критерия Кохрана для всех серий меньше их табличных значений $G_{изв.} = 0,95 < G_{табл.}$, $G_{мр.} = 0,52 < G_{табл.}$, $G_{мел.} = 0,54 < G_{табл.}$, что указывает на воспроизводимость процесса.

Величины коэффициентов регрессии, рассчитанные для каждой серии по данным реализованных экспериментов с учетом количества выделившихся окислов серы ($SO_2 + SO_3$), сведены в табл. 3.

Таблица 3

Значения коэффициентов регрессии

У	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4
$U_{изв.}$	5,76	-2,41	+0,23	+0,27	-0,03
$U_{мел.}$	7,10	-1,58	+0,13	+0,63	-0,74
$U_{дол.}$	6,65	-1,98	+0,58	+0,35	-0,80
$U_{мрамор}$	4,46	+0,22	-0,0075	+1,32	-0,02

Проверка значимости коэффициентов регрессии указывает на то, что все коэффициенты значимы для известняка, доломита и мела, так как они превышают величину критерия Стьюдента $tS\{b_i\}_{изв.} = 0,23$, $tS\{b_i\}_{мел.} =$

$=0,11$, $tS\{b_i\}_{\text{дол.}}=0,30$, а для мрамора все коэффициенты незначимы, кроме B_3 , т. е. продолжительности обжига $tS\{b_i\}_{\text{мр.}}=0,26$.

Уравнение регрессии для каждой серии имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} Y_3 \text{ изв.} &= 5,76 - 2,41x_1 + 0,23x_2 + 0,27x_3 - 0,03x_4 \\ Y_3 \text{ мел.} &= 7,10 - 1,58x_1 + 0,13x_2 + 0,63x_3 - 0,74x_4 \\ Y_3 \text{ дол.} &= 6,65 - 1,98x_1 + 0,58x_2 + 0,35x_3 - 0,80x_4 \\ Y_3 \text{ мр.} &= 4,46 + 0,22x_1 - 0,0075x_2 + 1,32x_3 - 0,02x_4 \end{aligned}$$

Рассчитанные величины критерия Фишера $F_{\text{изв.}}=3,16 < F_{\text{табл.}}=0,28$, $F_{\text{мел.}}=9,0 < F_{\text{табл.}}=9,28$, $F_{\text{дол.}}=3,09 < F_{\text{табл.}}=9,28$, $F_{\text{мрамор}}=0,13 < F_{\text{табл.}}=9,28$ указывают, что полученная линейная зависимость адекватно описывает экспериментальные результаты в исследованной области.

Анализируя полученные математические зависимости, исходя из знаков и абсолютных величин коэффициентов регрессии, можно установить факторы, оказывающие преимущественное влияние на протекание процесса. Повышение температуры и увеличение размера гранул исходной шихты приводит к минимизации выделения окислов серы.

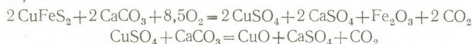
Уменьшение соотношения S/Ca и продолжительности процесса обжига позволяет минимизировать количество выделившихся окислов серы.

Как показали эксперименты, в рассмотренных случаях количества выделившейся серы мало отличаются друг от друга (табл. 2). Поэтому опробованные минералы одинаково пригодны для закрепления серы. Некоторое предпочтение может быть отдано известняку и мрамору.

Мрамор и известняк имеют более совершенную кристаллическую структуру, чем мел и доломит, и поэтому должны образовывать более мелкие поры [9].

Из-за наличия мелких пор в этих минералах, транспорт газа к стенке поры должен быть облегчен, что способствует лучшей сорбции серы. В крупных порах диффузия SO_2 к стенке поры должна происходить более медленно (соотношение поверхности поры к ее объему в данном случае меньше и путь из глубины к стенке длиннее), поэтому вероятность ухода SO_2 из обжигаемого образца в данном случае должна быть больше. Этим, по-видимому, следует объяснить наблюдаемую некоторую разницу в поведении исследованных минералов.

Поскольку свободная энергия образования сульфата кальция ($\Delta G_{400^\circ}=422714$ Дж/моль; $\Delta G_{600^\circ}=220148$ Дж/моль) значительно отрицательнее, чем сульфата меди ($\Delta G_{400^\circ}=-98244$ Дж/моль, $\Delta G_{600^\circ}=-16497$ Дж/моль,) в процессе обжига опробованных смесей закрепление серы, очевидно, реализуется за счет образования сульфата кальция. Это подтверждается данными рентгенографического анализа. По этим данным в обожженных образцах кальций главным образом присутствует в виде сульфата, а медь — в виде окиси. Наличие сульфата меди не установлено. Таким образом, можно предполагать, что в процессе совместного обжига халькопиритного концентрата и кальцийсодержащего сырья закрепление серы описывается следующими уравнениями реакций:



ქალკოპირიტის კონცენტრატისა და კალციუმის შემცველი ნედლეულის
ურთიერთქმედების გამოკვლევა

რ ე ზ ი მ ე

გოგირდის შემბოჭავი CaO-ს შემცველი ნედლეულის შერჩევის მიზნით, მათემატიკური ოპტიმიზაციის მეთოდის გამოყენებით ჩატარებულია ქალკოპირიტის კონცენტრატისა და კალციუმიანი მადნების ერთობლივი გამოწვის პროცესის კვლევა 400—600°C ტემპერატურის ინტერვალში.

გოგირდის შემბოჭავ ნედლეულად გამოცდილია კირქვა, მარმარილო, დოლომიტი და ცარცი. როგორც ცდის შედეგების განზოგადება გვიჩვენებს, ეს მინერალები პრაქტიკულად ვარგისია გოგირდის შესაბოჭად. ერთგვარი უპირატესობა შეიძლება მიეცეს კირქვას და მარმარილოს, რაც ახსნილია აღნიშნული მინერალების წვრილფოროვნებით და გოგირდოვანი გაზის ტრანსპორტის სიადვილით ფორის მოცულობიდან კედლისაკენ.

გოგირდის შემბოჭვის ხარისხი 95—97%-ს აღწევს.

V. N. GAPRINDASHVILI, L. D. GOGICHADZE, T. V. DZHANIMANOV

STUDIES OF INTERACTION BETWEEN CHALCOPYRITE CONCENTRATE AND CALCIUM CONTAINING RAW MATERIAL

Summary

The method of mathematical programming of an experiment was applied for the studies of interaction between chalcopyrite concentrate and calcium containing raw material in the temperature range 400° — 600° with the purpose of choice of calcium containing carbonate rock for sulfur binding. Limestone, marble, chalk, dolomite were used as sulfur binders. The results of experiments have shown that the above mentioned minerals are, practically, equally applicable for sulfur binding. Limestone and marble are probably, more preferable, it is explained by fine porosity of these minerals. The degree of sulfur binding reaches 95—97%.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Осина А. В., Пресс Ю. С. Цветные металлы, 1978, № 3, с. 25.
2. Гаприндашвили В. Н., Гогичадзе Л. Д. Авт. св. № 358393, 1972.
3. Гаприндашвили В. Н., Гогичадзе Л. Д. и др. Авт. св. № 436871, 1974.
4. Гаприндашвили В. Н. Комплексная переработка медных и цинковых колчеданных руд, Тбилиси, изд. «Мецნიერება», 1973.
5. Гаприндашвили В. Н., Джаошвили О. А. и др. Авт. св. № 393334, 1973.
6. Гаприндашвили В. Н., Джаошвили О. А. и др. Сообщ. АН ГССР, 1973, 7, 71.
7. Bartlett R. W., Haung H. U. Journal of Metals December, 28, 1973.
8. Haver F. P., Wong M. M. Rept. Invem. Bur. Mines U. S., Dec. Inter., 1975
9. Robert H., Borgwardt, Richard D. Harvey. Reactivity Environmental Science and Technology, 1972, 6, № 4, 350.
10. Ангелова В. Х. Известия высших учебн. заведений, М., изд. «Цветная металлургия», 1971, № 1, с. 95—101.
11. Налимов В. В., Чернова Н. А. Статистические методы планирования экспериментальных экспериментов, М., изд. «Наука», 1965.

УДК 54 : 620, 193, 197

Г. Ш. ЭКИЗАШВИЛИ, Л. В. ДАРЦИМЕЛИЯ, А. Г. САМОЙЛОВИЧ,
О. Л. ФИГОВСКИЙ

ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ С ДИСПЕРСНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ

Композиционные материалы на основе эпоксидных смол, благодаря своим высоким физико-механическим свойствам, широко используются в качестве защитных покрытий и как самостоятельные конструкционные материалы. В технике защиты от коррозии одной из важнейших эксплуатационных характеристик является проницаемость материала конструкций, которая в значительной степени зависит от природы наполнителя и степени наполнения. Наличие физических моделей, которые описывают процессы, протекающие в композите в период эксплуатации, позволяет произвести надежный расчет изделия и разработать оптимальный для данной конструкции материал. С целью изучения проницаемости были исследованы эпокситрихлордифенильные компаунды ЭКТ-1 с дисперсным наполнителем, отвержденные аминным отвердителем.

В качестве рабочей среды для изучения процессов проницаемости была принята вода, так как большинство конструкций из эпоксидных композиций работает в контакте с влажной атмосферой, водой и водными растворами агрессивных жидкостей. Испытания проводились при 65°.

Величина потока воды через испытуемый композиционный материал определялась при помощи хроматографа. Средняя квадратичная ошибка испытаний проницаемости составила $0,1 \cdot 10^{-15}$ кг/м. с. Па.

На рис. 1 приведены кривые проницаемости композиционного материала Р в зависимости от объемной степени наполнения (1 — наполнитель кварцевая мука КП—3; 2 — наполнитель порошок полиэтилена). С увеличением степени наполнения композиции водонепроницаемость материала сначала возрастает, а затем, пройдя через максимум, начинает падать. Приведенные зависимости можно объяснить с позиции теории свободного объема [1]. Считая, что перенос воды осуществляется по пустотам, присутствующим в материале, можно записать:

$$P = A \exp(-V/V), \quad (1)$$

где А и В — константы материала.

Под V понимается относительный объем пустот различной природы, образующихся в композиции не только за счет теплового движения молекул полимера, но в большей степени — за счет технологических дефектов, взаимодействия матрицы и наполнителя, взаимодействия композиции с водой.

Технологические дефекты (трещины, поры, капилляры) образуются при изготовлении материала за счет термоусадочных напряжений, возникающих в образце. При введении наполнителя доля и размер дефектов увеличиваются, причем степень дефектности зависит от величины адгезии и разности между значениями коэффициентов термического расширения матрицы и наполнителя.

В ряде работ [2—4] подчеркивается, что на границе полимер-наполнитель возникают различные дефекты структуры как матрицы, так и наполнителя (если наполнитель полимерный). В локальной зоне около частиц наполнителя наблюдается повышенная пористость, разрыхленность композиции, то есть матрица и наполнитель оказывают взаимное влияние на свою исходную дефектность. Кроме того, большое количество дефектов образуется в композиции за счет напряжений набухания, возникающих в процессе сорбции воды [5].

Следовательно, при введении в компаунд наполнителя с одной стороны уменьшается относительный объем полимерной матрицы и в композиции, что снижает водопроницаемость, с другой стороны возрастает величина дефектности материала, что увеличивает скорость переноса воды. Водопроницаемость будет возрастать или уменьшаться в зависимости от того, какой процесс преобладает при данной степени наполнения.

При малых степенях наполнения проницаемость композиции возрастает с увеличением количества наполнителя, так как возникающие в материале дефекты ведут к увеличению относительного свободного объема материала. Дальнейшее увеличение степени наполнения приводит к значительному возрастанию дефектности композиции, поэтому кроме диффузионного может происходить и конвективный перенос воды. Однако доля конвективного переноса воды незначительна (так как в материале отсутствуют сквозные поры, каналы), а доля диффузионного переноса резко падает, так как с увеличением степени наполнения пропадает непрерывность полимерной матрицы. Это приводит к тому, что проницаемость композиционного материала после определенной для каждого вида наполнителя степени наполнения начинает падать.

До определенной степени наполнения водопроницаемость композиции с дисперсным полиэтиленом выше, чем у композиции с КП-3, что объясняется большей водопроницаемостью самого полиэтилена. С увеличением степени наполнения проницаемость композиции с полиэтиленом уменьшается быстрее, чем в композиции с КП-3. Этот процесс связан с тем, что изменяется механизм переноса — начинает преобладать конвективный перенос воды через крупные дефекты. Технологических дефектов у композиции с полиэтиленом меньше, чем у композиции с кварцевым песком, так как значения коэффициентов термического расширения полиэтилена и ЭКТ-1 значительно ближе, чем кварца и ЭКТ-1. Кроме того, эпоксидные смолы обладают плохой адгезией к полиэтилену, что снижает термоусадочные напряжения.

Считая, что свободный объем композиции V величина аддитивная, можно записать следующее выражение:

$$V = V_0 \cdot \alpha \cdot (1 - \alpha) + V_0 \cdot \beta \cdot \varphi, \quad (2)$$

Где: V_0 — общий объем композиции; φ — объемная доля наполнителя;

α и β — соответственно доля свободного объема в матрице и в наполнителе.

Предположим, что доля свободного объема матрицы линейно зависит от степени наполнения (о наличии такой зависимости говорилось выше):

$$\alpha = \alpha_0 + \gamma \cdot \varphi, \quad (3)$$

где: α_0 — доля свободного объема чистой матрицы; γ — коэффициент пропорциональности, зависящий от типа наполнителя.

Подставляя (3) в (2) и разделив обе части выражения на V_0 , получим:

$$V = -\gamma \cdot \varphi^2 + (\beta - \alpha_0 + \gamma)\varphi + \alpha_0. \quad (4)$$

Подставляя выражение (4) в (1), выражая A через P_0 (где P_0 значение коэффициента проницаемости воды через чистую матрицу при $\varphi = 0$) и, делая некоторые преобразования, получаем:

$$P = P_0 \exp \left(\frac{c}{\gamma^2 - a\varphi - b} + \frac{c}{b} \right),$$

где: $c = \frac{b}{\gamma}$, $a = \frac{\beta - \alpha_0 + \gamma}{\gamma}$, $b = \frac{\alpha_0}{\gamma}$.

Если наполнитель непроницаем (например, кварцевая мука), то $\beta = 0$, $a = (1 - \beta)$, и можно записать

$$P = P_0 \exp \left(\frac{c}{\varphi^2 - (1 - b)\varphi - b} + \frac{c}{b} \right), \quad (6)$$

Приведенные опытные кривые имеют экстремум при некотором φ , поэтому коэффициенты a и c можно найти из следующих выражений:

$$P = P_m \quad \text{при} \quad \frac{dP}{d\varphi} = 0,$$

где P_m — максимальное значение P при $\varphi = \varphi_m$.

Откуда:

$$a = 2\varphi_m: \quad c = B \left(1 - \frac{b}{\varphi_m^2} \right) \ln \frac{P_m}{P_0} \quad (7)$$

Из рис. 1 видно, что теоретические кривые совпадают с экспериментальными данными не только качественно, но и количественно. Кривая 2 полностью совмещена с опытными данными, так как число параметров уравнения (5) равно числу экспериментальных точек. Некоторые отклонения расчетной кривой 1 от опыта связаны с тем, что при больших степенях наполнения, особенно при предельных степенях не наблюдается равномерное распределение наполнителя в полимерной фазе, образуются локальные зоны с повышенной концентрацией наполнителя. Анизотропия композиционного материала, появляющаяся при этом на макроуровне, затрудняет теоретическое описание процессов переноса.

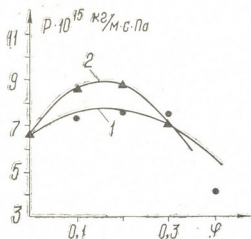


Рис. 1. Графики зависимости коэффициента водонепроницаемости композиции от объемной степени наполнения. Теоретические кривые: 1 — наполнитель КП-3; 2 — наполнитель порошок полиэтилена. Экспериментальные точки: ● — КП-3; ▲ — порошок полиэтилена.

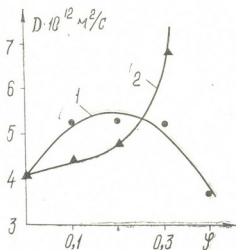


Рис. 2. Графики зависимости коэффициентов диффузии от объемной степени наполнения. ● — наполнитель КП-3; ▲ — наполнитель порошок полиэтилена.

На рис. 2 приведены кривые зависимости коэффициентов диффузии материалов от степени наполнения композиции. Коэффициент

PROTECTIVE PROPERTIES OF EPOXY COMPOSITIONS WITH DISPERSED FILLERS

Summary

With the purpose of developing corrosion-resisting composition materials on the basis of epoxy resins, one of the most important operating characteristics of the material, viz. penetrability has been studied. Penetrability to a large extent depends on the filler—nature and the degree of filling.

Epoxytrichlordiphenyl compounds EKT-I with dispersed filler, solidified with amine hardener were studied. Water was used as working medium. A chromatograph determined the value of the water flow through the composition material under study. The curves of the dependence of the material penetrability on the degree of volume filling were plotted as well as the curves of the dependence of the material diffusion coefficient on the degree of the composition filling.

The dependences of the penetrability factors and diffusion coefficients are of non monotonous character. Therefore, in search of the optimum degree of filling, the deeper studies of the effect of kind and degree of filling on operating properties of compositions should be carried out.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Рейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов, М., изд. «Химия», 1974, 272 с.
 2. Липатов Ю. С. В сб.: Физическая химия полимерных композиций, Киев, изд. «Наукова Думка», 1974, с. 3—16, 32—36.
 3. Липатов Ю. С., Лебедев Е. В., Безрук Л. И. В сб. Физико-химические свойства и структура полимеров, Киев, изд. «Наукова Думка», 1977, с. 3—10.
 4. Фабуляк Ф. Г. Исследование молекулярного движения полимерных цепей вблизи границы раздела. Автореферат диссертации, М., 1969, с. 12.
 5. Dewimille B., Bunsell A. R. J. Phys. D. Appl. Phys., 1982, № 15, с. 2079—2091.
-

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.1:66.01001.57

М. Г. БЕРЕЖИАНИ, Я. Н. ТАВАРТКИЛАДЗЕ, М. К. ЭРИСТАВИ

МОДЕЛИРОВАНИЕ ОПТИМАЛЬНОГО ТЕМПЕРАТУРНОГО РЕЖИМА ДЛЯ ОБРАТИМЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Целью настоящей работы является определение закономерности изменения температуры в ходе химической реакции для обеспечения максимальной скорости превращения в течение всего процесса. Постановка такой математической задачи целесообразна для обратимых экзотермических химических реакций.

Выражение для скорости обратимых реакций можно описать уравнением [1]:

$$v = \frac{dx}{dt} = C_0^{m-1} k_1(T) \left[(1-x)^m - \frac{1}{K_p(T)} C_0^{n-m} x^n \right], \quad (1)$$

где C_0 — начальная концентрация; m, n — порядки прямой и обратной реакций;

k_1, k_2 — константы скорости прямой и обратной реакций; $x = \frac{C_0 - C}{C_0}$ —

степень превращения; $K_p = \frac{k_1}{k_2}$ — константа равновесия.

Необходимая закономерность изменения температуры, при которой обеспечивается максимальная скорость превращения, может быть определена из условий:

$$\partial [v(x, T)] / \partial T = 0 \quad (2)$$

Температурные зависимости констант скорости реакции и равновесия выражаются уравнениями Аррениуса и Вант-Гоффа:

$$k_1(T) = k_0 \exp(-E_1/RT) \quad (3)$$

$$\ln K_p = -A(T)/RT, \quad (4)$$

где $A = -\Delta H + T \Delta S$

В первом приближении, принимая, что $\Delta H = \text{const}$, $\Delta S = \text{const}$ можно записать:

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}\right) \quad (5)$$

С учетом (3) и (5) кинетическое уравнение (1) перепишем в виде:

$$v = \frac{dx}{dy} = \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) \left[(1-x)^m - \exp\left(\frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R}\right) |C_0|^{n-m} x^n \right], \quad (6)$$

где $y = k_0 C_0^{m-1} t$

Подставив значение $v(x, T)$ из (6) в уравнение (2), определяем T_m :

$$\tilde{T}_m = \frac{-\Delta H}{R \ln \frac{E_2 C_0^{n-m} x^n}{E_1 (1-x)^m} - \Delta S} \quad (7)$$

Значение энергии активации обратной реакции E_2 определяется разностью:

$$E_2 = E_1 - \Delta H \quad (8)$$

Из анализа выражения (6) следует, что при $x = 0$ оптимальное значение температуры $\tilde{T}_m \rightarrow \infty$. В практических условиях максимально допустимая температура ограничена определенным значением $T = T_0$. Следовательно, оптимальное значение температуры определяется:

$$T_m = \begin{cases} T_0, & \tilde{T}_m > T_0 \\ \tilde{T}_m, & \tilde{T}_m \leq T_0 \end{cases} \quad (9)$$

На основе уравнения (6) и выведенных формул (7—9) проведем моделирование кинетики реакции гидрирования этилена, протекающей по уравнению:



Необходимые для расчетов исходные данные сгруппированы в таблице 1. Принимаем, что $C_0 = 6$ моль/м³, $T_0 = 1250$ К.

Подставляя приведенные данные в (7), получаем формулу:

$$\tilde{T}_m = \frac{16707}{\ln \frac{x}{(1-x)^2} + 13,26} \quad (11)$$

Т а б л и ц а 1

Значения основных параметров для расчета оптимального температурного режима реакции гидрирования этилена

m	n	$E_1, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\Delta H, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\Delta S, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	$E_2, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$
2	1	182,26 [2]	-138,9 [3]	-120,43 [3]	321,16

На рис. 1 представлены кинетические кривые рассмотренной реакции, рассчитанные для различных температурных режимов.

В случае, когда температура в процессе превращения изменяется по оптимальному закону $T_m(y)$, кинетика процесса рассчитывается уравнениями:

$$y = \int_0^x \frac{dx}{v(x, T)} \quad (12)$$

$$T = T_m = \begin{cases} T_0, \tilde{T}_m = \frac{16707}{\ln \frac{x}{(1-x)^2} + 13,26} > T_0 \\ \tilde{T}_m, \tilde{T}_m \leq T_0 \end{cases}$$

Кинетика изотермической реакции рассчитана по формуле:

$$y = \frac{1}{a(p-q)} \left(\ln \left| \frac{x-p}{x-q} \right| - \ln \frac{p}{q} \right), \quad (14)$$

где $a = \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right)$, $b = \exp\left(\frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R}\right)$; p и q представляют собой корни уравнения

$$a(1-x)^2 - bx = 0$$

При $T = 1250$ К, $a = 2,42 \cdot 10^{-8}$, $p = 2,014$, $q = 0,496$;

При $T = 1100$ К, $a = 2,21 \cdot 10^{-9}$, $p = 1,329$, $q = 0,752$.

Формула (14) получена в результате интегрирования уравнения (12) после подстановки в него значения $v(x, T)$ из выражения (6).

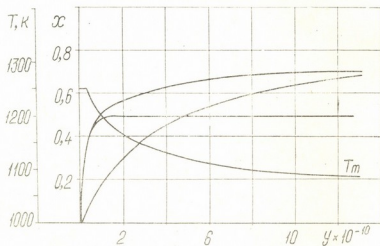


Рис. 1 Кинетические кривые химической реакции гидрирования этилена:

1 — изотермический процесс при $T = T_0 = 1250$ К; 2 — изотермический процесс при $T = 1100$ К; 3 — кинетика процесса при рассчитанном оптимальном режиме; 4 — оптимальное изменение температуры

Кинетика реакции при оптимальном температурном режиме моделировалась численным решением системы (12—13). Анализ представленных на рис. 1 результатов моделирования указывает на эффективность рассчитанного режима, который приводит к значительной интенсификации химического превращения.

ობიექტური ტემპერატურული რეჟიმის მოდელირება შებენიანი ქიმიური
რეაქციებისათვის

რეზიუმე

შემოთავაზებულია შექცევადი ქიმიური რეაქციის ობიექტური ტემპერატურული რეჟიმის განგარიშების მეთოდი პროცესის მსვლელობის მაქსიმალური სიჩქარის უზრუნველსაყოფად. გამოყვანილი საანგარიშო განტოლებების საფუძველზე მაგალითის სახით ჩატარებულია კონკრეტული ქიმიური რეაქციის კინეტიკის მათემატიკური მოდელირება.

M. G. BEREZHIANI, Ya. N. TAVARTKILADZE, M. K. ERISTAVI

MODELLING OF OPTIMAL TEMPERATURE REGIME FOR THE
REVERSIBLE CHEMICAL REACTIONS

Summary

The calculation method of optimal temperature regime for the conductance of the reversible chemical reactions providing maximum velocity of the process was suggested. On the base of the received calculation formulas mathematical modelling of concrete chemical reaction kinetics was carried out.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Эмануель Н. М., Кнорре Д. Т. Курс химической кинетики, М., изд. «Высшая школа», 1984, 463 с.
2. Кондратьев В. И. Константы скорости газообразных реакций, М., изд. «Наука», 1970, 351 с.
3. Рабинович В. А., Хавин З. Я. Краткий химический справочник. Л., изд. «Химия», 1978, 392 с.

УДК 543.544

Т. А. ЧУМБУРИДЗЕ

ИССЛЕДОВАНИЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРИРОДНОГО МОРДЕНИТА ТМОГВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ГССР

В настоящее время наряду с синтетическими цеолитами внимание исследователей привлечено к изучению природных осадочных цеолитов. К последним относится наиболее высококремнистый цеолит-морденит, который, как правило, не сорбирует молекулы веществ, критический диаметр которых превышает 4\AA , и поэтому его относят к узкопористым цеолитам [1]. Он содержит катионы Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} [2] с преобладанием последнего [3].

Ранее нами были изучены разделительные свойства образцов природного морденитсодержащего туфа Ратеванского месторождения ГССР (CaM_p) с содержанием морденита в породе $\sim 40 - 50\%$ [4]. В настоящей работе исследованы хроматографические свойства природного морденита (CaM_T) Тмогвского месторождения с содержанием морденита $\sim 50 - 60\%$.

В качестве модельной смеси была использована газовая система, состоящая из аргона, кислорода, азота, метана и окиси углерода. Эксперименты проводились на хроматографе фирмы «Carlo Erba»: длина хроматографической колонки — 50 см, внутренний диаметр — 5 мм, газ-носитель — гелий (скорость 100 мл/мин), температура колонки (T_K) — 20° , размеры гранул — $0,5 - 1,25$ мм, термическая активация ($T_{ак}$) образца в колонке в потоке гелия — при 250 и 450° в течение одного часа.

Было исследовано влияние температуры активации CaM_T и нагрева колонки на характер разделения некоторых бинарных систем. На основании полученных экспериментальных данных были вычислены величины удельных удерживаемых объемов Ar , O_2 , N_2 , CH_4 и CO , коэффициенты разделения и критерии селективности отдельных пар газов, значения которых приведены в таблицах 1 и 2. Здесь же для сравнения приводятся данные, полученные нами для CaM_p образца.

Т а б л и ц а 1

Величины удельных удерживаемых объемов газов V_g , мл/г (условия проведения эксперимента: температура колонки — 20° , скорость газа-носителя — 100 мл/мин, температура активации образцов — 450°)

Газы	Образцы	V_g , мл/г	
		CaM_T	CaM_p
Ar		3,1	2,3
O_2		3,1	3,4
N_2		28,8	42,0
CH_4		26,0	11,1
CO		440,0	660,0

Из таблицы 1 видно, что V_g для азота и окиси углерода, взаимодействующих с катионами цеолита электростатическими силами, на CaM_7 несколько занижены по сравнению с CaM_p . С другой стороны, для Ar и CH_4 значения удерживаемых объемов значительно повышены на CaM_7 . Это, по-видимому, можно объяснить различным содержанием катионов кальция в структуре цеолита и различным содержанием морденита в горной породе.

Т а б л и ц а 2

Значения величин коэффициентов разделения $K_{1\delta}$ и критериев селективности K_c ($t_{ak} - 450^\circ$, $t_k - 20^\circ$, $V_{r-n} = 100$ мл/мин)

Бинарные смеси	Образцы	CaM_7		CaM_p	
		$K_{1(\delta)}$	K_c	$K_{1(\delta)}$	K_c
$Ar - O_2$		0,00	0,00	—	—
$O_2 - N_2$		1,1	0,81	1,0	0,84
$CH_4 - CO$		—	0,89	—	0,86

Из таблицы 2 видно, что значения $K_{1(\delta)}$ и K_c для обоих образцов приблизительно одинаковы. Однако особо следует отметить, что на изученном образце CaM_7 Тмогвского месторождения имеет место почти полное разделение смеси $O_2 - N_2$ даже в случае умеренной активации адсорбента ($t_{ak} = 250^\circ$, $t_k = 20^\circ$, $\delta = 70\%$), что не наблюдалось для ранее изученного образца CaM_p Ратеванского месторождения ($t_{ak} = 300^\circ$, $t_k = 20^\circ$, $\delta = 4\%$).

Таким образом, морденитсодержащие туфы являются хорошими адсорбентами для разделения бинарной смеси «кислород-азот».

Автор работы выражает благодарность члену-корреспонденту АН ГССР Н. И. Схиртладзе за предоставление образцов цеолитов.

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

Поступило 30.04.1983

თ. ზუზუბრიძე

საქ. სსრ თმოგვის საბადოს ბუნებრივი მორდენიტის ქრომატოგრაფიული თვისებების გამოკვლევა

რეზიუმე

შესწავლილია თმოგვის საბადოს ბუნებრივი მორდენიტის ქრომატოგრაფიული თვისებები. მოდელურ ნარევად გამოყენებულია აირადი სისტემა, რომელიც შედგება არგონის, ჟანგბადის, აზოტის, მეთანისაგან და ნახშირბადის დიოქსიდისაგან.

მიღებული ექსპერიმენტული მონაცემების საფუძველზე გამოთვლილია აღნიშნული აირების კუთრი შეკავების მოცულობათა სიდიდეები, აგრეთვე



ცალკეული ბინარული სისტემების დაყოფის კოეფიციენტები და სელექტიურობის კრიტერიუმები.

ნაჩვენებია, რომ შესწავლილი ნიმუშზე ხდება O_2-N_2 -ის თითქმის სრული დაყოფა აღსორბენტის ზომიერი აქტივაციის დროსაც კი ($250^\circ C$), რაც აღზე შესწავლილი ნიმუშებისათვის არ შეიმჩნეოდა.

T. A. CHUMBURIDZE

STUDIES OF CHROMATOGRAPHIC PROPERTIES OF NATURAL MORDENITE FROM TMOGVI DEPOSIT

Summary

Chromatographic properties of natural mordenite from the Tmogvi deposit were studied. The gas system consisting of argon, oxygen, nitrogen, methane and carbon monoxide was used as a model mixture.

On the basis of the obtained experimental data, the values of specific retention volumes of the above mentioned gases were calculated, as well as the separation coefficients and the criteria of selectivity for different binary systems.

It has been shown that almost complete separation of O_2-N_2 occurs in the studied sample even in case of moderate activation of the adsorbent ($t=250^\circ$). That was not observed for the samples studied previously.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Nishimura Y., Takahashi H., Koll, Zs. und Zs. Polymere, B. 1971, 245, 1, 415.
2. Breck D. W. Zeolite Molecular Sieves, 1974, 4, 194.
3. Пигузова Л. И. Высококремнеземные цеолиты и их применение в нефтепереработке и нефтехимии, М., изд. «Химия», 1974, 8.
4. Цицишвили Г. В., Схиртладзе Н. И., Чумбуридзе Т. А., Андроникашвили Т. Г. Доклады АН СССР, (1975), 225, 3, 587.



УДК 66.066.2

Л. Д. ПЕТРИАШВИЛИ

ОТСТАИВАНИЕ ПЕРМАНГАНАТНОЙ ПУЛЬПЫ

Отсутствие щелочно-окислительно стойких фильтрующего, диафрагменного и прокладочного материалов осложняет осуществление процесса фильтрации перманганатной пульпы после электролиза на фильтрессах ФМАКМ—10НП, установленных в производстве перманганата калия РПО «Азот» [1].

Данное исследование является продолжением ранее проведенной работы [2] и касается изучения процесса отстаивания производственной перманганатной пульпы для получения чистых кристаллов $KMnO_4$.

Производственная перманганатная пульпа после электролиза по своему химическому составу и дисперсности — довольно сложная система. Она состоит из жидкой (KOH , K_2CO_3 , K_2SiO_3 , K_2MnO_4 , H_2O) и твердой ($KMnO_4$, MnO_2 , $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$, SiO_2 , $CaCO_3$, $MgCO_3$) фаз. Последняя содержит как грубодисперсные седиментационно-неустойчивые (более 1 мкм), так и высокодисперсные седиментационно-равновесные (менее 1 мкм) по высоте слоя частицы, что вызывает затруднения в процессе разделения твердой фазы под действием силы тяжести.

В работе исследовалась перманганатная пульпа, искусственно приготовленная из производственного первичного шлама — перманганата-сырца и отработанного электролита. Состав исследуемых шламов, полученных из разных по токовой нагрузке и конструктивному решению электролизных ванн с монополярно работающими электродами, приводится в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Химический состав первичных шламов производства перманганата калия РПО «Азот»

Наименование шлама	Содержание, %				
	$KMnO_4$	K_2MnO_4	MnO_2	Нерастворимые в щелочи примеси	Влага
Из электролизных ванн на 6500 А	77,42	6,91	1,70	9,56	2,25
Из электролизных ванн на 10000 А	80,58	3,96	1,88	10,62	2,50

При проведении экспериментов использовался стеклянный цилиндрический сосуд (прототип производственного сборника для перманганатной пульпы) объемом 200 мл с линией декантирования раствора на уровне 18 мм ($h = 110$ мм, $D = 55$ мм). Определенное количество первичного шлама — перманганата-сырца помещалось в сосуд — отстойник-декантатор, и доливалось отфильтрованным отработанным

электролитом до уровня 200 мл. Полученная суспензия перемешивалась в течение 10 мин и отстаивалась. Затем раствор (верхний слив) сливался и фильтровался через стеклянный фильтр № 4. Оставшаяся на дне сосуда сгущенная масса (нижний слив) также фильтровалась. Полученные шламы и растворы анализировались на содержание $KMnO_4$, K_2MnO_4 и на нерастворимые в щелочи примеси.

Результаты изучения процесса отстаивания перманганатной пульпы в зависимости от количества содержания в пульпе первичного шлама и времени отстаивания приводятся в табл. 2 и 3.

Таблица 2

Влияние содержания первичного шлама в перманганатной пульпе на процесс отстаивания

Условия опытов: шлам из электролизных ванн на 10000 А, объем перманганатной пульпы—200 мл, время отстаивания — 3 мин, уровень декантирования — 18 мм от дна отстойника — декантатора, объем декантированного щелочного раствора — 150 мл.

Кол-во первичного шлама в пульпе, г	Объем щелочного р-ра в пульпе, мл	Кол-во шлама (I) в декантированном щелочном р-ре, г	Кол-во шлама (II) в сгущенной части пульпы, г	Объем отделенной от шлаеты от шлаеты (II) щелочного р-ра, мл	Кол-во примесей в первичном шламе, г	Кол-во примесей в шламе (I), г	Степень извлечения, %	
							примесей	щелочного р-ра
25	187	1,06	22,7	31	2,39	0,35	14,64	80,0
30	186	1,23	26,8	28	2,87	0,47	15,68	80,6
40	183	1,46	37,8	24	3,82	0,64	16,75	81,0
50	180	2,96	45,5	20	4,78	1,05	21,96	83,3

Таблица 3

Влияние времени отстаивания перманганатной пульпы на процесс извлечения нерастворимых в щелочи примесей

Условия опытов: шлам из электролизных ванн на 10000 А, количество первичного шлама в пульпе—50 г, объем перманганатной пульпы — 200 мл, уровень декантации — 18 мм от дна отстойника — декантатора, объем декантированного щелочного раствора — 150 мл.

Время отстаивания, мин	Кол-во шлама в декантированном щелочном р-ре, г	Содержание в шламе, г		Степень извлечения примесей, %	Степень уноса кристаллического перманганата калия с декантированными щелочными р-рами, %
		$KMnO_4$	примесей		
1	3,47	1,89	1,14	23,85	4,83
3	2,96	1,56	1,05	21,96	4,03
5	2,74	1,59	0,76	15,98	4,10
10	2,68	1,52	0,45	9,41	3,90
30	1,81	1,20	0,38	7,65	3,10
60	1,16	0,73	0,23	4,81	1,88
120	0,66	0,42	0,08	1,67	1,08



Из данных табл. 2 видно, что с увеличением содержания в пульпе первичного шлама перманганата калия степень извлечения щелочи и примесей повышается и при концентрации перманганата-сырца — 250 г/л достигает 83,3 и 21,96% соответственно.

Анализ данных табл. 3 показывает, что с увеличением времени отстаивания перманганатной пульпы заметно снижается степень извлечения нерастворимых примесей. Своего максимального значения эта величина достигает при 1—3 минутном отстаивании. При двухчасовом отстаивании она заметно снижается и составляет 1,67%. При этом в декантированном щелочном растворе остается минимальное количество (1,08%) кристаллического перманганата калия.

На основании полученных данных можно сделать заключение, что при отстаивании перманганатной пульпы в течение 3 минут и декантировании щелочного раствора на уровне 1/5 части объема сосуда-отстойника отделяется от кристаллов перманганата калия 83% щелочного раствора и 24% примесей. На дне сосуда остается до 96% кристаллического перманганата калия в виде сгущенной пульпы с соотношением Т : Ж = 1 : 1. Дальнейшее отстаивание декантированного щелочного раствора в течение двух часов обеспечивает максимальное извлечение кристаллического перманганата калия из щелочного раствора.

Институт неорганической химии и электрохимии АН ГССР

Поступило 12.05.1983

ლ. პეტრიანაშვილი

კალიუმპერმანგანატის პულპის დაწდომა

რეზიუმე

შესწავლილია დროის ხანგრძლივობისა და პულპის შედგენილობის გავლენა კალიუმპერმანგანატის პულპის დაწდომის პროცესზე.

დადგენილია, რომ აღნიშნული პულპის 3 წუთიანი დაწდომისა და ტუტე ხსნარის დეკანტაციის შედეგად კალიუმპერმანგანატის კრისტალებს სცილდება 83% ტუტის ხსნარი და 24%-მდე მყარი მინარეგები. ჭურჭლის ფსკერზე რჩება 96%-მდე კრისტალური კალიუმპერმანგანატის შემცველი პულპა თანფარდობით მყ : თხ = 1 : 1. დეკანტირებული ხსნარის შემდგომი 2 საათიანი დაწდომა უზრუნველყოფს ტუტე ხსნარში გადასული კალიუმპერმანგანატის კრისტალების მაქსიმალურ ამოღებას.

L. D. PETRIASHVILI

STUDIES OF PERMANGANATE PULP SETTLING AFTER ELECTROLYSIS

Summary

Settling of industrial permanganate pulp after electrolysis was studied depending on pulp composition and time of settling.

It was found that permanganate pulp settling for 3 minutes and decanting of alkaline solution give separation of 83% of alkaline solution and 24% of admixtures from potassium permanganate crystals. Up to

96% of crystalline potassium permanganate are found on the vessel bottom in the form of thickened pulp with the ratio S:L=1:1. Subsequent settling of decanted alkaline solution for two hours provides maximum extraction of crystalline potassium permanganate from alkaline solution.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Агладзе Р. И. Сб. Электрохимия марганца, Тбилиси, изд. «Мецниереба», 1979, т. 8, 139.
 2. Петриашвили Л. Д. Тезисы докладов II республиканской конференции по электрохимии, Тбилиси, изд. «Мецниереба», 1982, 114.
-

УДК 541.128

А. В. ДОЛИДЗЕ, М. В. КОДАНАШВИЛИ

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ЦИКЛООЛЕФИНОВ ИЗ ФРАКЦИИ НЕФТИ, СОДЕРЖАЩЕЙ НАФТЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Исследование окислительного дегидрирования циклогексановых и циклопентановых углеводородов на модифицированных природных цеолитах [1—3] показало возможность получения циклоолефинов из фракции нефти, содержащей нафтеновые углеводороды. Следует отметить, что промышленная нефть Самгорского месторождения содержит около 20% нафтеновых углеводородов [4], хотя известны нефти с большим содержанием нафтенов [5].

В работе использовалась фракция нефти из Батумского нефтеперерабатывающего завода. Эта фракция с температурой кипения 70—120° состоит из циклопентановых и циклогексановых углеводородов с малым содержанием парафинов. Основной состав исследуемой фракции нефти в % вес.: циклопентан-7,6; метилциклопентан-3,8; циклогексан-5,7; транс-1,2-диметилциклопентан-20,9; цис-1,2-диметилциклопентан-2,6; метилциклогексан-17,5; транс-1,2-диметилциклогексан-7,6; цис-1,2-диметилциклогексан-8,8; транс-1,4-диметилциклогексан-3,6; этилциклогексан-1,2; парафины-8,0; неидентифицированные углеводороды-11,6.

Окислительное дегидрирование фракции нефти проводилось по методике, примененной для индивидуальных углеводородов, в интервале температур 300—500° на Fe^{3+} -клиноптилолите (Fe^{3+} -Кл), Fe^{3+} -мордените (Fe^{3+} -М), Fe^{3+} -металлическом (Fe^{3+} -металл.) катализаторах.

В оптимальных условиях ($t = 450^\circ$, $V = 2 \text{ ч}^{-1}$ и соотношение фракция: $O_2 = 1:2$) содержание циклоолефинов в катализате составляло 17—20%.

Для реакции окислительного дегидрирования фракции нефти оптимальными оказались те же условия, что и для составляющих ее индивидуальных углеводородов. Анализ катализаторов проводили методом ГЖХ (детектор ДИП, колонка-капиллярная — 100 м, фаза-дибутират-триэтиленгликоля, линейное программирование температуры — 1°/мин).

Содержание циклоолефинов в катализате подтверждалось определением иодного числа.

Следует отметить, что основную часть используемой фракции составляют углеводороды (C_7) — около 40%. Катализаторы для окислительного дегидрирования фракции нефти по активности можно расположить в следующий ряд: Fe^{3+} -Кл $>$ Fe^{3+} -М \approx Fe^{3+} -металл.

ციკლოოლეფინების კატალიზური სინთეზი ნაფტენური
ნახშირწყალბადების შემცველი ნავთობის ფრაქციიდან

რეზიუმე

შესწავლილია ციკლოოლეფინების მიღების შესაძლებლობა ნაფტენური ნახშირწყალბადების შემცველი ნავთობის ფრაქციიდან ამ უკანასკნელის ჟანგვითი დეჰიდრირებით მოდიფიცირებულ ბუნებრივ ცეოლითებზე: Fe^{3+} -კლინოპთილოლითზე, Fe^{3+} -მორდენიტზე და Fe -ლითონურ კატალიზატორებზე, 300—500° ტემპერატურულ ინტერვალში.

დადგენილია, რომ ოპტიმალურ პირობებში ($t=450^{\circ}$, $V=2$ სთ⁻¹ და ნახშირწყალბადის ჟანგბადთან მოლური თანაფარდობა = 1 : 2) ციკლოოლეფინების შემცველობა კატალიზატში ტოლია 17—20%.

A. V. DOLIDZE, M. V. KODANASHVILI

CATALYTIC SYNTHESIS OF CYCLOOLEFINS FROM OIL
FRACTION CONTAINING NAPHTHENE HYDROCARBONS

Summary

The possibility of obtaining cycloolefins from the oil fraction containing naphthene hydrocarbons by oxidizing dehydrogenation on modified natural zeolites (Fe^{3+} -clinoptilolite, Fe^{3+} -mordenite) and Fe-metal catalyst in the temperature range 300 to 500° was studied. Under the optimum conditions ($t=450^{\circ}$, the bulk speed = 2h⁻¹ and the ratio fraction : $O_2=1:2$) the content of cycloolefins in the catalyzate was 17 — 20%.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Долоидзе А. В., Коданашвили М. В., Арешидзе Х. И. Изв. АН ГССР, сер. хим., 1982, 8, № 3, с. 186—191.
2. Коданашвили М. В., Долоидзе А. В., Арешидзе Х. И., Баларджишвили Г. И. Изв. АН ГССР, сер. хим., 1983, 9, № 1, с. 72—74.
3. Долоидзе А. В., Коданашвили М. В., Арешидзе Х. И. Изв. АН ГССР, сер. хим., 1983, 9 № 2, с. 158—161.
4. Топуридзе А. Ф., Хитири Г. Ш., Меликадзе Л. Д. Изв. АН ГССР, сер. хим., 1979, 5, № 3, с. 163—166.
5. Арешидзе Х. И. Исследование химической природы нефтей Грузии и контактных превращений углеводородов в присутствии гумбрина. Тбилиси, изд. АН ГССР, 1960, 233 с.

УДК 546.47.264

Р. А. ИМНАДЗЕ, Н. В. МЗАРЕУЛИШВИЛИ, Н. И. ЛАГИДЗЕ

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ КАРБОНАТА ЦИНКА

В работе представлены результаты исследования реакции взаимодействия ионов цинка с карбонатами натрия и аммония в системах $Zn(NO_3)_2-M_2CO_3-H_2O$ и $ZnSO_4-M_2CO_3-H_2O$ ($M-Na, NH_4$) при 25° методом остаточных концентраций, измерения pH и электропроводности.

Изучение систем проводилось при постоянной исходной концентрации ионов цинка 0,025 г-ион/л и возрастающей концентрации карбонатов натрия и аммония. Состав соединений устанавливался методом остаточных концентраций. В некоторых случаях состав твердых фаз контролировался непосредственно химическим анализом тщательно отжатых воздушно-сухих осадков.

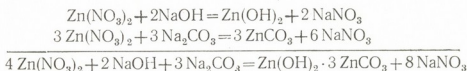
В качестве исходных веществ применялись $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$; $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$; Na_2CO_3 и $(NH_4)_2CO_3$ квалификации „хч“. Молярное отношение $CO_3^{2-} : Zn^{2+}$, обозначаемое далее через n , менялось в пределах 0,25—5,0.

Результаты исследования реакции взаимодействия ионов цинка с карбонатами натрия и аммония показали, что в первой стадии процесса до достижения эквивалентной точки выделяются нерастворимые основные карбонаты цинка. В качестве примера приведены кривые осаждения карбоната цинка в системах $Zn(NO_3)_2-Na_2CO_3-H_2O$ и $Zn(NO_3)_2-(NH_4)_2CO_3-H_2O$ (рис. 1а и б). На диаграммах область существования основных солей цинка фиксируется расхождением теоретической (1) и экспериментальной (2) линий осаждения карбоната цинка.

Состав осадков, выделенных при $n = 0,75$ и $n = 0,5$ в системах с Na_2CO_3 и $(NH_4)_2CO_3$, отвечает формулам $Zn(OH)_2 \cdot 3ZnCO_3 \cdot H_2O$ и $Zn(OH)_2 \cdot 4ZnCO_3 \cdot H_2O$ соответственно.

Результаты химического анализа полученных твердых фаз основных карбонатов цинка хорошо согласуются с данными исследования равновесных растворов. Так, например, для $Zn(OH)_2 \cdot 3ZnCO_3 \cdot H_2O$ найдено (%): $Zn - 52,1$; $CO_3^{2-} - 36,85$; $OH^- - 7,05$; $H_2O - 4,01$; вычислено (%): $Zn - 52,99$; $CO_3^{2-} - 36,47$; $OH^- - 6,89$; $H_2O - 3,65$.

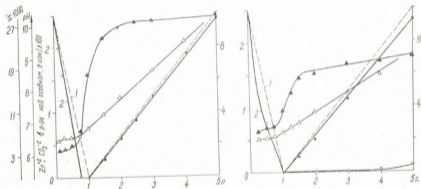
Процесс образования основного карбоната цинка $Zn(OH)_2 \cdot 3ZnCO_3 \cdot H_2O$ можно описать следующими уравнениями:



Рентгенограмма воздушно-сухого образца основной соли цинка соответствует составу соли.

При дальнейшем увеличении в системе количества карбоната натрия происходит замещение ионов OH^- основной соли ионами CO_3^{2-} и образование нормальной соли цинка, что подтверждается также ре-

Рис. 1. Изменение рН (\blacktriangle), электропроводности (Δ), концентрации ионов Zn^{+2} (\circ) и CO_3^{2-} (\oplus) в системах $Zn(NO_3)_2-Na_2CO_3-H_2O$ (а) и $Zn(NO_3)_2-(NH_4)_2CO_3-H_2O$ (б).



зультатами измерения рН и электропроводности равновесных растворов.

Процесс осаждения ионов цинка заканчивается при эквимолярных соотношениях реагирующих компонентов.

Реакцию превращения основной соли цинка в нормальный карбонат можно описать следующим уравнением:



Приводим результаты химического анализа ZnCO_3 , для которого найдено (%): Zn — 51,95; CO_3^{2-} — 47,55; вычислено (%): Zn — 52,14; CO_3^{2-} — 47,86.

Согласно данным термогравиметрического исследования (рис. 2), при нагревании карбоната цинка происходит ступенчатая декарбонизация соли. Основная часть (86%) ZnCO_3 разлагается при температуре 300° , что на термограмме сопровождается глубоким эндотермическим эффектом. Полная декарбонизация соли с образованием окиси цинка (конечного продукта прокаливания) происходит при температуре 600° .

После завершения реакции осаждения ионов цинка, дальнейшее добавление избытка осадителя до $n=4,0$ не приводит к изменению состава твердой фазы.

В аналогичной системе с карбонатом аммония при $n=4$ начинается растворение осадка, в связи с чем в равновесных растворах появляются ионы цинка. При избытке осадителя ионы CO_3^{2-} частично поглощаются осадком карбоната цинка, в силу чего их равновесная концентрация не отвечает теоретической, а несколько ниже.

Сопоставление результатов проведенной работы показало, что взаимодействие ионов цинка с карбонатами натрия и аммония в водном растворе до эквивалентной точки аналогично Mn [1], Nd [2] и Eu [3] происходит в две стадии, с образованием основной соли и затем нормального карбоната цинка. Установлено, что в исследуемых системах в зависимости от природы аниона исходной соли образуются различные по составу нерастворимые основные соли цинка.

Основным регулирующим фактором, влияющим на механизм реакции образования карбоната цинка, следует считать соотношение реагирующих компонентов в исходной смеси.

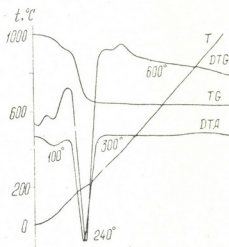


Рис. 2. Термогравиграмма ZnCO_3 .

თუთიის კარბონატის წარმოქმნის რეაქციის შესწავლა

რ ე ზ ი უ მ ე

ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდების გამოყენებით შესწავლილია თუთიის იონების ურთიერთქმედების რეაქცია ნატრიუმისა და ამონიუმის კარბონატებთან. დადგენილია, რომ $Zn(NO_3)_2-M_2CO_3-H_2O$ და $ZnSO_4-M_2CO_3-H_2O$ ($M-Na, NH_4^+$) სისტემებში თუთიის ნორმალური მარილის მიღებას წინ უსწრებს ფუჭე კარბონატის წარმოქმნა. მიღებული ნაერთების ინდივიდუალობა დადასტურებულია ქიმიური ანალიზით.

R. A. IMNADZE, N. V. MZAREULISHVILI, N. I. LAGIDZE

THE STUDY OF ZINC CARBONATE FORMATION REACTION

Summary

Zinc ions reaction of interaction with sodium and ammonium carbonates was studied by physico-chemical methods.

It was shown, that the main nonsoluble zinc carbonates are formed in the first stage of the process before reaching the equivalent point. The curves of zinc carbonate precipitation in the systems $Zn(NO_3)_2-M_2CO_3-H_2O$ and $ZnSO_4-M_2CO_3-H_2O$ ($M-Na, NH_4^+$) are given.

The results of chemical analysis of the got solid phases of the basic zinc carbonates are in good accordance with the data of equilibrium solutions investigation.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Имнадзе Р. А., Мзареулишвили Н. В., Лагидзе Н. И., Джапаридзе Л. Н. Сообщения АН ГССР, 1979, 93, 2.
2. Мзареулишвили Н. В. Сб. Исследования в области химии комплексных и простых соединений некоторых переходных и редких металлов, 1978, 126, 3.
3. Мзареулишвили Н. В., Натидзе В. П., Зеделашвили Е. Н. Сообщения АН ГССР, 1973, 72, 2, 345.

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

Накопление огромной информации во всех областях знания настоятельно требует унификации научного языка, являющейся одной из важных задач улучшения общения между учеными и облегчения преподавания различных дисциплин. Перед химиками такая проблема стоит острее, чем перед учеными других специальностей — достаточно отметить, что треть всей напечатанной до сих пор научной литературы приходится на долю химии.

Научный язык современной химии включает в себя пять основных групп в достаточной степени унифицированных знаков и обозначений, дающих возможность использовать необходимую информацию о составе, химическом строении и взаимодействии химических объектов: 1. символы химических элементов; 2. обозначения, характеризующие состав и состояние химической системы (число атомов, их взаимное расположение, заряд, степень окисления и т. д.); 3. знаки химических связей; 4. знаки и обозначения особенностей химического строения; 5. знаки взаимодействия, используемые в химических уравнениях и схемах реакций.

Международный союз теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) разработал международные правила номенклатуры в различных областях химии [1, 2]. Однако правила ИЮПАК должны быть адаптированы к различным языкам. Из-за разногласий в принципах адаптации до сих пор нет единства в интерпретации этих правил. Кроме того, некоторые правила, по мнению ряда ученых, требуют пересмотра [3].

В специальной литературе все еще встречаются названия веществ, по правилам ИЮПАК изъятые из употребления, например, вместо хлористый водород, фтористый водород следует писать хлорид водорода (хлороводород), фторид водорода (фтороводород), а соответствующие кислоты (наряду с тривиальными названиями «солиная кислота», «плавиковая кислота») — хлороводородная кислота, фтороводородная кислота. Можно было бы привести множество примеров конкретного применения правил ИЮПАК, однако в рамках данного письма нет такой возможности. Авторам и читателям журнала редколлегия настоятельно рекомендует ознакомиться с весьма информативным материалом, изложенным в «Журнале Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева» [3] (номер посвящен современным проблемам терминологии и номенклатуры в химии).

Помимо «химической инерции» над химиками давит многолетняя привычка применения различных физических единиц, не входящих в систему СИ (Международная система единиц), что также является помехой на пути к унификации «химического языка». В связи с этим следует напомнить авторам журнала, что по стандарту СЭВ 1052—78 [4, 5] изъятые из употребления ранее применявшиеся нижеперечисленные единицы (приводятся соотношения этих единиц с единицами СИ):

- 1 микрон (мк) = 10^{-6} м = 1 мкм;
- 1 миллимикрон (ммк) = 10^{-9} м = 1 нм;
- 1 Å = 10^{-10} м = 0,1 нм;
- 1 икс.-ед. = $1.00206 \cdot 10^{-13}$ м = 0,100206 пм;
- 1 б (барн) = 10^{-28} м²;
- 1 дин = 10^{-5} Н (ньютон) = 10 мкН;
- 1 мм вод. ст. = 9,80665 Па (паскаль);
- 1 мм рт. ст. = 133,322 Па;
- 1 Торр = 133,322 Па;
- 1 эрг = 10^{-7} Дж (джоуль);
- 1 кал = 4,1868 Дж;

- 1 кал (термохимическая) = 4,1840 Дж;
 1 кал₁₅ (15-градусная) = 4,1855 Дж;
 1 Ст (стокс) = $10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$;
 1 сСт (сантстокс) = $1 \text{ мм}^2/\text{с}$;
 1 П (пуаз) = $0,1 \text{ Па} \cdot \text{с}$;
 1 сП (сантипуаз) = $1 \text{ мПа} \cdot \text{с}$;
 1 Гс (гаусс) = 10^{-4} Тл (тесла) = 100 мкТл;
 1 Э (эрстед) = $[10^3/(4\pi)] \text{ А/м}$;
 1 гамма (γ) = 1 мкг;
 1 градус (град) [для разности температуры] = 1 К;
 1 градус Кельвина ($^{\circ}\text{К}$) = 1 К;
 1 атм (атмосфера физ.) = 101,325 кПа;
 1 ат (атмосфера техн.) = 98,0665 кПа;
 1 литр-атмосфера (л. атм) = 101,325 Дж;

1 грамм эквивалент соответствует n моль, где $n = \frac{m_{\text{eq}}}{M}$;

[m_{eq} — эквивалентная масса, M — молярная масса].

- 1 Дж/кг = 1 Гр (грей);
 [для поглощенной дозы излучения];
 1 Р (рентген) = $2,58 \cdot 10^{-4} \text{ Кл/кг}$ (кулон на килограмм) =
 0,258 мКл/кг;
 1 св (свеча) = 1 кд (кандела);
 1 Ки (кюри) = $3,7 \cdot 10^{10} \text{ Бк}$ (беккерель) = 37 ГБк;

ՆՈՒՅԵՆԵՐՆԵՐ — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Номенклатурные правила ИЮПАК по химии, т. 1, 2, М., ВИНТИ, 1979.
2. Кан Р. С., Дермер П. П. Химическая номенклатура. М., «Химия», 1983.
3. Ж. Всес. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1983, 28, № 3.
4. Стандарт СЭВ 1052—78. «Метрология. Единицы физ. величин», 1978.
5. Словарь-справочник автора. М., «Книга», 1979.

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

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

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

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

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

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

Резюме и реферат не должны содержать без пояснения термины и формулы, смысл которых можно понять только из текста статьи.

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, год, том, номер (серия), страница;

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

При ссылке на патентную литературу указывается фамилия автора, наименование охранного документа, его номер, название страны (в скобках), сведения об издании, в котором опубликован документ.

Ссылки на неопубликованные работы (кроме диссертаций) не допускаются.

Использованная литература должна быть расположена в порядке последовательности цитирования.

9. Обозначение и сокращение физических величин должны соответствовать Международной системе единиц «СИ». Кроме них можно использовать лишь единицы, допускаемые к применению наравне с единицами СИ.

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

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

12. 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.

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

Редакция бесплатно выдает авторам 12 отдельных оттисков статьи.

6111/116



Цена 90 коп.

Индекс 76203