

784-f
1984

ISSN—0132—6074



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

ქიმიკა

სერია
СЕРИЯ

ХИМИЧЕСКАЯ

1984 N 3

თბილისი - ტფილი
- ТБИЛИСИ - ТФЛИ
- TBILISI - VOL.

10

საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИНСКОЙ ССР



ქიმიის სერია СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ტომი 10, № 3
Том

ჟურნალი დაარსდა 1975 წელს
Журнал основан в 1975 году

გამომცემლობა „მეცნიერება“ თბილისი 1984
ИЗДАТЕЛЬСТВО «МЕЦНИЕРЕБА» ТБИЛИСИ

სარედაქციო კოლეგია

რ. აგლაძე, ა. ავალიანი, თ. ანდრონიკაშვილი (რედაქტორის მოადგილე), ფ. ბროუჩეკი (სწავლული მდივანი), ფ. თავაძე, ლ. შელიქაძე, ნ. ფირცხალავა, ე. ქემერტელიძე, გ. ციციშვილი (რედაქტორი), პ. ცისკარიშვილი, კ. ჯაფარიძე (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. редакто-
ра), Э. П. Кемертелидзе, Л. Д. Меликадзе, Н. И. Пирцхалава, Ф. Н. Та-
вадзе, 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

არაკრბანული და ანალიზური ქიმია

ბროუჩეკი ფ. სორბციის წონასწორობა და სელექტურობა ლიგანდებით მოდიფიცირებულ ანიონტებზე 173

ორგანული ქიმია

ახვლედიანი რ., ერაქსინა ვ., ხაჩიძე მ., სუვოროვი ნ. ფრიდლ-კრაფტსის რეაქცია პიროლის რიგში 177
დოლიძე ა., ალავეძე თ., ლაპიდუსი ა., კოდანაშვილი მ. C₆-C₈ ციკლოპექსენური ნახშირწყალბადების კარბონილირება ნახშირყანგით 182
ჩხაიძე, მ., ასპანიძე ლ., დოლიძე მ. ¹³C სტაბილური იზოტოპით ნიშანდებული იოდანი მეთილის სინთეზის მეთოდის გაუმჯობესება და ანალიზი 186

ფიზიკური ქიმია

ალექსევეი პ., ხანანაშვილი ლ., პოვარნინი პ., ზინოვიკინა ტ. α, ω-ბის(ორგანოციკლოსილოქსი)-დიმეთილისილოქსანების სტრუქტურის გავლენა მათ თბოფიზიკურ თვისებებზე 194
ციციშვილი გ., ხუროშვილი დ., ურუშაძე მ., ყიდომიროვი გ., პელმენშჩიკოვი ა., რუდა ლ. ცეოლითების სტრუქტურული სტაბილურობის კვანტურ-ქიმიური გამოკვლევა. ცეოლითების და ზორალიტების ამონიუმანი და წყალბადური ფორმების სტაბილურობის შედარება 198
მდივნიშვილი ო., კობახიძე ე., მჭედლიშვილი გ., სარიშვილი ი. სოლარის ზეით მოდიფიცირებული დიატომიტის კვლევა და მისი გამოცდა პოლიმერულ მასალებში შემცვლების სახით 203

ტექნოლოგია

შახტახტინსკი გ., შაქაროვი გ., გვიდაროვი ა. თუთიის წარმოების რეტორტული ნარჩენებიდან ძვირფასი კომპონენტის ამოწობის პირობების შესწავლა 208
გაფრინდაშვილი ვ., ქაჯაია ზ., რუხაძე ვ., ნიქარაძე ნ., ოტიშვილი დ., ბერიკაშვილი ი. თუთიაფოსფატის მიღების პროცესის ოპტიმიზაცია 212

მოკლე წერილები

სიღამონიძე შ., კორშაკი ვ., ციციშვილი გ., მატუშევესკაია მ., კუდრიავეცევი ი., მარჩილაშვილი ქ. კარბინის აღსორბციული თვისებების გამოკვლევა 215
ბროუჩეკი ფ. ლიგანდებით მოდიფიცირებულ ანიონტებზე სორბციის კინეტიკის ძირითადი საკითხები 218
ჭირაქაძე გ., ბოხუა დ., დონდაძე ნ. ნავთობ-წყლიან ხსნარების გაწმენდა ზედაპირულად აქტიური ნაერთის ИМФ-1-საგან 221
თავართქილაძე ი., ერისთავი მ., ბერეჟიანი მ. ხსნარებიდან კრისტალიზაციის პროცესის ხანგრძლივობის პროგნოზირების მეთოდიკა 225
მამულაშვილი ა., მახათაძე ც., ცინცაძე მ. კობალტის (II) და ნიკელის (II) კოორდინაციული ნაერთები ტრიციანმეთანდთან და პირიდინკარბონმჟავების ამილბთან 227
ქავთარაძე ლ. ტივოგენინიდან 5α-პრეგნ-16-ენ-3β-ოლ-20-ონის სინთეზი 230
ჩივაძე გ., ჩხეიძე ლ. ანილინის მეთანოლით ალკილირება მოდიფიცირებულ სინთეზურ ცეოლითებზე 233
ოსიპოვა ნ. მყარ სარჩულებად გამოყენებული ბუნებრივი დიატომიტის ქრომატოგრაფიული თვისებების კვლევა 236
ჩხიკვიშვილი ვ., ბაირამაშვილი ი., რუსეცკი გ., ბახჩიევა ე. ლაბორატორიული დანადგარი ვაკუუმში მასალების დიფუზური შეერთების და ფენილების ცხლად დაყალიბებისათვის 239

СОДЕРЖАНИЕ



НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Броучек Ф. И. Равновесие и селективность сорбции на модифицированных лигандами анионитах	167
--	-----

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ахвледиани Р. Н., Ераксина В. Н., Хачидзе М. М., Суворов Н. Н. Реакция Фриделя-Крафтса в ряду пиррола	175
Долидзе А. В., Алавидзе Т. Г., Лapidус А. Л., Коданашвили М. В. Карбонилирование C_6-C_8 циклогексеновых углеводов окисью углерода	179
Чхаидзе М. Б., Аспанидзе Л. Г., Долидзе М. С. Усовершенствование метода синтеза и анализ йодистого метила, меченного стабильным изотопом ^{13}C	183

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Алексеев П. Г., Хананашвили Л. М., Поварнин П. И., Зиновкина Т. В. Влияние структуры α , ω -бис(органоциклоксилокси)-диметилсилоксанов на их теплофизические свойства	188
Цицишвили Г. В., Хурушвили Д. В., Урушадзе М. В., Жидомиров Г. М., Пельменчиков А. Г., Руда Л. Г. Квантовохимическое исследование структурной стабильности цеолитов. Сравнение стабильности аммонийных и водородных форм цеолитов и боралитов	196
Мдивнишвили О. М., Кобахидзе Е. И., Мchedlishvili Г. С., Саришвили И. Г. Исследование и испытание диатомита, модифицированного соляровым маслом, в качестве наполнителя полимерных материалов	200

ТЕХНОЛОГИЯ

Шахтактинский Г. Б., Шакаров Г. А., Гейдаров А. А. Изучение условий извлечения ценных компонентов из ретортных остатков цинкового производства	205
Гаприндашвили В. Н., Каджая З. Ш., Рухадзе В. В., Нижарадзе Н. А., Отиашвили Д. Г., Берикашвили И. Г. Оптимизация процесса фосфата цинка	209

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Сидамонидзе Ш. И., Коршак В. В., Цицишвили Г. В., Матушевская М. П., Кудрявцев Ю. П., Марчилашвили К. М. Исследование адсорбционных свойств карбина	214
Броучек Ф. И. Основные вопросы кинетики сорбции на модифицированных лигандами анионитах	216
Чиракадзе Г. Г., Бохуа Д. И., Гонгадзе Н. П. Очистка водно-нефтяных растворов от поверхностно-активного вещества ИМФ-1	220
Таварткиладзе Я. Н., Эристави М. К., Бережиани М. Г. Методика прогнозирования продолжительности процесса кристаллизации из растворов	223
Мамулашвили А. М., Махатадзе Ц. Л., Цинцадзе М. Г. Координационные соединения кобальта (II) и никеля (II) с трицианметанидом и амидами пиридинкарбоновых кислот	226
Кавтарадзе Л. К. Синтез 5α -прегн-16-ен-3 β -ол-20-она из тигогенина	229
Чивадзе Г. О., Чхеидзе Л. З. Алкилирование анилина метанолом на модифицированных синтетических цеолитах	232
Осипова Н. А. Исследование хроматографических свойств природного диатомита в качестве твердого носителя	235
Чхиквишвили В. Б., Байрамашвили И. А., Русецкий Г. В., Бахчиева Ж. Р. Лабораторная установка для диффузионного соединения материалов в вакууме и горячего формования порошков	237

CONTENTS



INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

- Brouček F. I. Equilibrium and selectivity of sorption on anionates modified with ligands 173

ORGANIC CHEMISTRY

- Akhvlediani R. N., Eraksina V. N., Khachidze M. M., Suvorov N. N. Fridel-Kraft's reaction in pyrrol line 177
- Dolidze A. V., Alavidze T. G., Lapidus A. L., Kodanashvili M. V. Carbonylation of C₆—C₈ cyclohexene hydrocarbons by carbon monoxide 182
- Chkhaidze M. B., Aspanidze L. G., Dolidze M. S. The improvement of synthesis method and the analysis of iodo-methyl labelled with isotope ¹³C 187

PHYSICAL CHEMISTRY

- Alexeev P. G., Khananashvili L. M., Povarin P. I., Zinovkina T. V. The influence of the structure of α , ω -bis (organocyclosiloxy) dimethylsiloxanes on their thermophysical properties 195
- Tsitsishvili G. V., Kharoshvili D. V., Urushadze M. V., Zhidomirov G. M., Pelmenshchikov A. G., Ruda L. G. Quantum chemical study of zeolite structure stability. Comparison of stability of amonium and hydrogen forms of zeolites and boralites 199
- Mdivnishvili O. M., Kobakhidze E. I., Mchedlishvili G. S., Sarishvili I. G. Studies and tests of modified with solar oil diatomite used as a filler of polymeric materials 204

TECHNOLOGY

- Shakhtakhtinskiy G. B., Shakarov G. A., Geidarov A. A. Studies of the conditions of extraction of valuable components from retort remnants of zinc production 298
- Gaprindashvili V. N., Kajaya Z. Sh., Rukhadze V. V., Nizharadze N. A., Otiashvili D. G. The optimization of zinc phosphate production process

SHORT COMMUNICATIONS

- Sidamonidze Sh. I., Korshak V. V., Tsitsishvili G. V., Matushevskaya M. P., Kudriavtsev Yu. P., Marchilashvili K. M. Investigation of adsorption properties of carbin
- Brouček F. I. The principal problems of sorption kinetics on the modified by ligands anionites 218
- Chirakadze G. G., Bochua D. I., Gongadze N. P. The purification of water-oil solutions from the capillary active substance ИМФ-1 221
- Tavartkiladze Ya. N., Eristavi M. K., Berezhiani M. G. The method of prognosis of duration of cristalization process from solutions.
- Mamulashvili A. M., Makhataдзе Ts. L., Tsintsadze M. G., Coordination compounds of cobalt (II) and nickel (II) with tricyanogen methanide and amides of pyridine carboxylic acids 228
- Kavtaradze L. K. Synthesis of 5 α -pregn-16-en-3 β -ol-20-one from tigogenin 231
- Chivadze G. O., Chkheidze L. Z. Alkilation of aniline by methanol on modified synthetic zeolites
- Osipova N. A. The investigation of chromatographic characteristics of natural diatomite as a solid-carrier 246
- Chkhikvishvili V. B., Bairamashvili I. A., Rusetskiy G. V., Bakchieva I. R. An experimental set-up for vacuum diffusion bonding of materials and hot forming of powders 239

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.544

Ф. И. БРОУЧЕК

РАВНОВЕСИЕ И СЕЛЕКТИВНОСТЬ СОРБЦИИ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЛИГАНДАМИ АНИОНИТАХ

17.837
Ранее нами было показано [1—3], что в хроматографических системах «ион металла — анионит, модифицированный лигандом» при осуществлении сорбции по механизму комплексообразования основными физико-химическими факторами, определяющими механизм и эффективность сорбции, влияющими на формирование первичных хроматограмм, порядок и скорость передвижения сорбционных зон и обуславливающими последующее хроматографическое разделение ионов металлов, являются константы устойчивости (K_y) комплексов, образуемых этими ионами с лигандами-модификаторами.

В данной статье излагаются основные результаты теоретического рассмотрения вопросов связи K_y сорбируемых комплексов с равновесием и селективностью сорбции ионов металлов в указанных хроматографических системах. Приводятся выведенные нами для основных комплексообразовательно-сорбционных хроматографических систем (см. [3], схемы 1—52) уравнения, выражающие функциональную связь между главными параметрами, определяющими равновесие и эффективность сорбции, и K_y сорбируемого комплекса, а также уравнения изотерм сорбции для этих систем, включающие указанные K_y .

Вывод этих уравнений основывается на концепции [1, 3] о механизме сорбции в рассматриваемых системах как химической реакции комплексообразования между сорбируемым ионом металла и лигандом-модификатором, описываемой стехиометрическим уравнением с помощью целых чисел молей и подчиняющейся закону действующих масс.

В приведенных ниже хроматографических системах и уравнениях:

- M^{z+} — гидратированный (сольватированный) катион металла,
- R^+ — условный макрокатион полимерной матрицы анионита, компенсирующий в фазе сорбента один элементарный отрицательный заряд,
- L^{n-} — нехелатообразующий лиганд-модификатор,
- X^{m-} — хелатообразующий лиганд-модификатор,
- $L_{(i)}^{n-}, X_{i}^{m-}$ — нехелатообразующий и хелатообразующий лиганды комплексов в исходном хроматографируемом растворе,
- $H_p X^{(m-p)-}$ — доминирующая протонированная форма хелатообразующего лиганда-модификатора при данном значении pH,
- K_y — константа устойчивости комплекса в фазе анионита,
- K'_y — константа устойчивости комплекса в исходном хроматографируемом растворе.

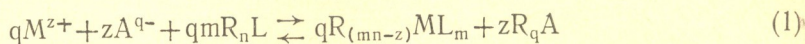
საქ. სსრ კ. მეცნიერების
სახ. სსრ. გეგმვ. მ.
ბიბლიოთეკა

$C_{L(R)}$ — концентрация лиганда-модификатора в фазе сорбента, m, m_1, n, n_1, p, q, z — стехиометрические коэффициенты и соответствующие им индексы в уравнениях.

Все перечисленные выше константы и коэффициенты распределения — концентрационные, а концентрации — равновесные.

Уравнения изотерм сорбции приведены в общих формах $Q_i = f(K_y)$ для иона i -го металла при сорбции смеси ионов N металлов.

1. Хроматографическая система $M^{z+} - R_nL$ ([3], схема 1)



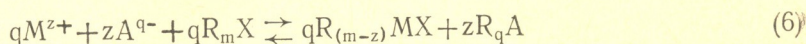
$$K_{\text{равн}} = K_y^q \cdot K_{PA}^z \quad (2)$$

$$K_{PM} = K_y \cdot K_{PA}^{z/q} \cdot Q_A^{-z/q} \cdot C_A^{z/q} \cdot C_{L(R)}^m \quad (3)$$

$$Q_M = K_y \cdot K_{PA}^{z/q} \cdot Q_A^{-z/q} \cdot C_{L(R)}^m \cdot K_{\text{диссМА}}^{1/q} \cdot C_{MA}^{1/q} \quad (4)$$

$$Q_i = Q_{\text{max}} \cdot \frac{K_{yi}^{qi} \cdot C_i}{1 + \sum_{i=1}^N K_{yi}^{qi} \cdot C_i} \quad (5)$$

2. Хроматографическая система $M^{z+} - R_mX$ ([3], схема 3)



Зависимость $K_{\text{равн}} = f(K_y)$ аналогична системе $M^{z+} - R_nL$ и описывается уравнением (2).

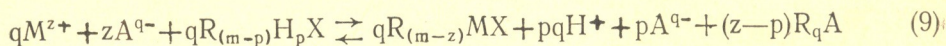
$$K_{PM} = K_y \cdot K_{PA}^{z/q} \cdot Q_A^{-z/q} \cdot C_A^{z/q} \cdot C_{L(R)} \quad (7)$$

$$Q_M = K_y \cdot K_{PA}^{z/q} \cdot Q_A^{-z/q} \cdot C_{L(R)} \cdot K_{\text{диссМА}}^{1/q} \cdot C_{MA}^{1/q} \quad (8)$$

Уравнение изотермы сорбции аналогично уравнению (5) для системы $M^{z+} - R_nL$.

3. Хроматографическая система $M^{z+} - R_{(m-p)}H_pX$ ([3], схемы 4,5)

В соответствии со схемой 4:



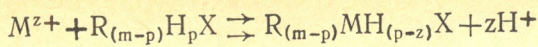
$$K_{\text{равн}} = K_y^q \cdot K_{\text{диссHрL}}^q \cdot K_{PA}^{(z-p)} \quad (10)$$

$$K_{PM} = K_y \cdot K_{\text{диссHрL}} \cdot C_H^{-p} \cdot C_{L(R)} \quad (11)$$

$$Q_M = K_y \cdot K_{\text{диссHрL}} \cdot C_M \cdot C_H^{-p} \cdot C_{L(R)} \quad (12)$$

$$Q_i = Q_{\text{max}} \cdot \frac{K_{yi}^{qi} \cdot K_{\text{диссHрL}}^{qi} \cdot C_H^{-pqi} \cdot C_i}{1 + \sum_{i=1}^N K_{yi}^{qi} \cdot K_{\text{диссHрL}}^{qi} \cdot C_H^{-pqi} \cdot C_i} \quad (13)$$

В соответствии со схемой 5:



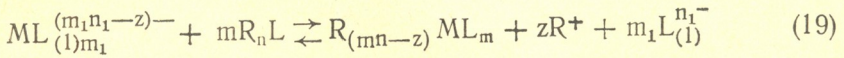
$$K_{\text{равн}} = K_y \cdot K_{\text{дисс}(Z)}H_pL \quad (15)$$

$$K_{PM} = K_y \cdot K_{\text{дисс}(Z)}H_pL \cdot C_{L(R)} \cdot C_H^{-z} \quad (16)$$

$$Q_M = K_y \cdot K_{\text{дисс}(Z)}H_pL \cdot C_M \cdot C_{L(R)} \cdot C_H^{-z} \quad (17)$$

$$Q_i = Q_{\text{max}} \cdot \frac{K_{y_i} \cdot K_{\text{дисс}(z_i)}H_pL \cdot C_H^{-z_i} \cdot C_i}{1 + \sum_{i=1}^N K_{y_i} \cdot K_{\text{дисс}(z_i)}H_pL \cdot C_H^{-z_i} \cdot C_i} \quad (18)$$

4. Хроматографическая система $ML_{(1)m_1}^{(m_1n_1-z)-} - R_nL$ ([3], схема 18)



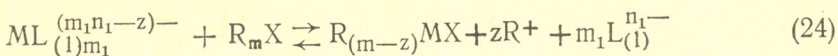
$$K_{\text{равн}} = K_y \cdot (K'_y)^{-1} \cdot K_{\text{дисс}RML}^{-1} \cdot K_{pML}^{-1} \cdot K_{\text{дисс}RL}^m \cdot K_{PL}^m \quad (20)$$

$$K_{PM} = K_y \cdot (K'_y)^{-1} \cdot C_{L(R)}^m \cdot C_{L(1)}^{-m_1} \quad (21)$$

$$Q_M = K_y \cdot (K'_y)^{-1} \cdot C_M \cdot C_{L(R)}^m \cdot C_{L(1)}^{-m_1} \quad (22)$$

$$Q_i = Q_{\text{max}} \frac{K_{y_i} (K'_{y_i})^{-1} \cdot C_{L(i)}^{-m_i} \cdot C_i}{1 + \sum_{i=1}^N K_{y_i} (K'_{y_i})^{-1} \cdot C_{L(i)}^{-m_i} \cdot C_i} \quad (23)$$

5. Хроматографическая система $ML_{(1)m_1}^{(m_1n_1-z)-} - R_mX$ ([3], схема 24)



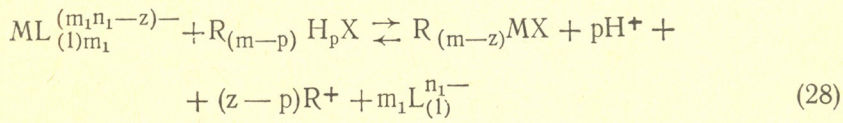
$$K_{\text{равн}} = K_y \cdot (K'_y)^{-1} \cdot K_{\text{дисс}RML}^{-1} \cdot K_{pML}^{-1} \cdot K_{\text{дисс}RL} \cdot K_{PL} \quad (25)$$

$$K_{PM} = K_y \cdot (K'_y)^{-1} \cdot C_{L(R)} \cdot C_{L(1)}^{-m_1} \quad (26)$$

$$Q_M = K_y \cdot (K'_y)^{-1} \cdot C_M \cdot C_{L(R)} \cdot C_{L(1)}^{-m_1} \quad (27)$$

Уравнение изотермы сорбции аналогично уравнению (23).

6. Хроматографическая система $ML_{(1)m_1}^{(mn-z)-} - R_{(m-p)}H_pX$ ([3], схема 22)



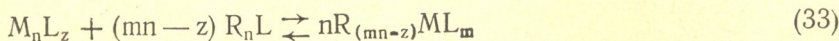
$$K_{\text{равн}} = K_y \cdot (K'_y)^{-1} \cdot K_{\text{дисс}H_pL} \cdot K_{\text{дисс}RL} \cdot K_{PL} \cdot K_{\text{дисс}RML}^{-1} \cdot K_{pML}^{-1} \quad (29)$$

$$K_{PM} = K_y \cdot (K'_y)^{-1} \cdot K_{\text{дисс}H_pL} \cdot C_{L(R)} \cdot C_H^{-p} \cdot C_{L(1)}^{-m_1} \quad (30)$$

$$Q_M = K_y (K'_y)^{-1} \cdot K_{\text{диссH}_pL} \cdot C_M \cdot C_{L(R)} \cdot C_H^{-P} \cdot C_{L(1)}^{-m_1} \quad (31)$$

$$Q_i = Q_{\text{max}} \cdot \frac{K_{yi} (K'_{yi})^{-1} \cdot C_{L(i)}^{-m_i} \cdot C_H^{-P} \cdot C_i}{1 + \sum_{i=1}^N K_{yi} (K'_{yi})^{-1} \cdot C_{L(i)}^{-m_i} \cdot C_H^{-P} \cdot C_i} \quad (32)$$

7. Хроматографическая система $M_nL_z - R_nL$ ([3], схема 45)



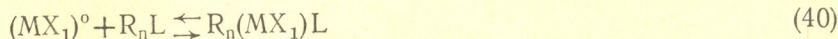
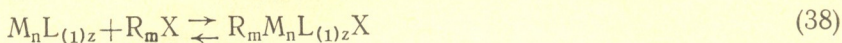
$$K_{\text{равн}} = K_y^n \quad (34)$$

$$K_{PM} = K_y \cdot C_L^{z/n} \cdot C_{L(R)}^{(mn-z)/n} \quad (35)$$

$$Q_M = K_y \cdot C_M \cdot C_L^{z/n} \cdot C_{L(R)}^{(mn-z)/n} \quad (36)$$

$$Q_i = Q_{\text{max}} \cdot \frac{K_{yi}^{ni} \cdot C_i}{1 + \sum_{i=1}^N K_{yi}^{ni} \cdot C_i} \quad (37)$$

8. Хроматографические системы $M_nL_{(1)z} - R_mX$; $(MX_1)^o - R_mX$ и $(MX_1)^o - R_nL$ ([3], схемы 47, 49, 51).



$$K_{\text{равн}} = K_y \quad (41)$$

$$K_{PM} = K_y \cdot C_{L(R)} \quad (42)$$

$$Q_M = K_y \cdot C_M \cdot C_{L(R)} \quad (43)$$

$$Q_i = Q_{\text{max}} \cdot \frac{K_{yi} \cdot C_i}{1 + \sum_{i=1}^N K_{yi} \cdot C_i} \quad (44)$$

Как видно из представленных выше уравнений, основные физико-химические параметры равновесия сорбции в рассмотренных хроматографических системах связаны с K_y явными функциональными зависимостями, характер которых свидетельствует о главенствующем влиянии K_y на равновесие комплексобразовательной сорбции ионов металлов на модифицированных лигандами анионитах.

Уравнения изотерм сорбции для всех рассмотренных выше хроматографических систем в первом приближении представляют собой уравнения типа Ленгмюра.

Одним из основных факторов, обуславливающих возможность и эффективность хроматографического разделения, является селектив-

ность сорбции разделяемых компонентов в данной хроматографической системе.

В жидкостной колоночной хроматографии относительная селективность сорбции обычно количественно характеризуется величиной соотношения экспериментально порознь определяемых коэффициентов распределения (K_p) компонентов хроматографируемой смеси [4—9]. Такой метод оценки селективности сорбции имеет лишь определенную практическую ценность, так как K_p зависит от физико-химических свойств сорбируемого вещества, неподвижной и подвижной фаз, а также от их относительных количеств и, следовательно, не может рассматриваться как физико-химическая константа, позволяющая теоретически оценивать и прогнозировать селективность сорбции и эффективность разделения в конкретной хроматографической системе.

Для количественной теоретической характеристики относительной селективности комплексобразовательной сорбции в хроматографических системах «ион металла-анионит, модифицированный лигандом» нами вводится понятие «фактор селективности» — F_s .

$$F_s = \lg \frac{K_{y_i}}{K_{y_j}}, \quad (45)$$

где $K_{y_i} \geq K_{y_j} \geq 0$.

В выражении (45): K_{y_i} — константа устойчивости комплекса i -го металла с лигандом-модификатором, K_{y_j} — константа устойчивости иона j -го металла с тем же лигандом при комплексобразовательной сорбции смеси ионов N металлов на анионите, модифицированном данным лигандом.

Величины K_y комплексов металлов со многими лигандами в растворах известны и представляют собой физико-химические константы. Поэтому F_s можно также считать физико-химической константой, характеризующей конкретную хроматографическую систему с комплексобразовательным механизмом сорбции.

При $F_s > 0$ данная хроматографическая система селективна по отношению к ионам i -го металла.

Селективность сорбции и эффективность разделения как на стадии сорбции и формирования первичной хроматограммы, так и на стадии элюирования в таких системах возрастает симбатно росту величины F_s , особенно при значениях $F_s \gg 1$.

При $F_s = 0$ данная хроматографическая система не селективна по отношению к ионам i -го и j -го металлов при их совместной сорбции.

Разделение ионов этих металлов на стадии сорбции и формирования первичной хроматограммы не имеет места. Оно может быть осуществлено только на стадии элюирования.

При $F_s = \infty$ данная хроматографическая система абсолютно селективна (специфична) по отношению к ионам i -го металла. Ионы j -го металла в данной системе практически не сорбируются. При этом полное разделение ионов i -го и j -го металлов происходит уже на стадии сорбции в хроматографической колонке, из которой затем элюирование ионов j -го металла может быть осуществлено чистым растворителем.

Приведенные выше уравнения, выражающие функциональные зависимости $K_{равн} = f(K_y)$, $K_{PM} = f(K_y)$, $Q_M = f(K_y)$, а также установленные ранее [1,2] зависимости $h = f(K_y)$ и $V = f(K_y)$ (где h — распределительное отношение, V — скорость движения зоны сорбции) позволили нам при про-

ჩიხ რაწნიხ უსაწნიუხ სლუდუიუხ სუიუხ მუდუ F_s ი სუოწნი-
სნიუნიუხ იუიხ პარამეტრუხ დუი იონუხ i -გუ ი j -გუ მუტალლუხ ვ ზადანიუხ კომ-
პლუქსოობრავუტელუწნი-სორბიწნიუხ ქრომატოგრაფიქსუი სისტემე:

$$F_s = \lg \frac{K_{\text{რავნი } i}}{K_{\text{რავნი } j}} = \lg \frac{K_{PMi}}{K_{PMj}} = \lg \frac{Q_{Mi}}{Q_{Mj}} = \lg \frac{h_j}{h_i} = \lg \frac{V_j}{V_i} \quad (46)$$

იუ ვრავნიუხ (45) ი (46) სლუდუე, ქუ F_s მუიწნი რასმარვრავუ, კაკ კონსტანტუ, ქარაქტერიზუიუწნი სელექტიუწნი, რავნოესიე ი დინამიკუ სორბიწნი ი დესორბიწნი სმესეი მუტალლუხ ნა ანიონიტაქ, მოდიფიწნირვანიუხ ლიგანდაქ, ი პოვლიუიუწნი პროიწნივრუი თეორეტიქსუი ობოწნივანიუხ ცელენაპრავლენიუხ ვერბორ კონკრეტნიუხ კომპლუქსოობრავუტელუწნი-სორბიწნიუხ ქრომატოგრაფიქსუი სისტემუ დუი რავრუტოვრუი ნოვუხ ანალიტიქსუი მეთოდუ რავლენიუხ ი კონცენტრირვანიუხ იონუხ მუტალლუხ პრე ანალიზე სლუიქნი ობუქტუხ.

გურვინსკიუ პოლიტექნიქსუი
ინსტიტუტ იმ. ვ. ი. ლენინა

პოსტუპილუ 20.02.1983

ვ. ბროუჩეკი

სორბიწნიუხ წონასწორობა დე სელექტიუწნიუხ ლიგანდაქ იმ ოდიფიწნირვანიუხ
ანიონიტაქსუე

რეზიუმე

ლიგანდებოთ მოდიფიწნირვანიუხ ანიონიტებზე მეტალთა იონებოი კომპლექსწარიმომქმენელი სორბიწნიუხ მექანიზმიუხ წინათ შემუშავებული ძირითადი სქემებისათვის გამოყვანილია სორბიწნიუხ იზოთერმიუხ განტოლებები, რომლებიც პირველ მიახლოებაში წარმოადგენენ ლენგმიურის ტიპის განტოლებებს.

გამოყვანილია განტოლებები, რომლებიც გამოსახვენ ფუნქციონალურ დამოკიდებულებას სორბიწნიუხ წონასწორობისა დე ეფექტურობოი განმსაზღვრავ პარამეტრებსა დე სორბირვანიუხ კომპლექსიუხ მდგრადობოი კონსტანტას შორის.

მოწოდებულია ფიზიქურ-ქიმიური კონსტანტა-სელექტურობოი ფაქტორი, რომელიც იძლევა საშუალებას კონკრეტულ კომპლექსწარიმომქმენელ-სორბიწნიუხ ქრომატოგრაფიულ სისტემებში მეტალთა იონებოი ნარევებოი გაყოფოი ეფექტურობოი რაოდენობრივ შეფასებას დე თეორიულად დასაბუთებულ პროგნოზირვანიუხ დე აგრევეე ამ სისტემებოი მიზანდასახულ შერჩევას.

F. I. BROUCHEK

EQUILIBRIUM AND SELECTIVITY OF SORPTION ON ANIONATES MODIFIED WITH LIGANDS

Summary

The equations of sorption isotherm, in the first approximation being the equations of the Langmuir type, were deduced for previously developed main schemes of the mechanism of complexing sorption of metal ions on anionates modified with ligands.

The equations establishing the functional dependence between the main parameters, determining the equilibrium and efficiency of sorption and the constant of stability of the sorbed complex, have been derived.

A physico-chemical constant, the factor of selectivity, is suggested, the latter permits to estimate quantitatively and predict on the theoretical grounds the efficiency of separation of mixtures of metal ions in the certain complex forming — sorption chromatographic systems and to make purposeful choice of these systems.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Броучек Ф. И. Известия АН ГССР, серия химическая, 1976, т. 2, № 4, 295
2. Броучек Ф. И. Известия АН ГССР, серия химическая, 1977, т. 3, № 2, 103
3. Броучек Ф. И. Известия АН ГССР, серия химическая, 1984, т. 10, № 1, 20
4. Гриссбах Р. Теория и практика ионного обмена. М., ИЛ, 1963, с. 158—160
5. Самсонов Г. В., Тростянская Е. Б., Елькин Г. Э. Ионный обмен. Сорбция органических веществ, Л., изд. «Наука», 1969, с. 172, 179—183
6. Кокотов Ю. А., Пасечник В. А. Равновесие и кинетика ионного обмена, Л., изд. «Химия», 1970, с. 90—92
7. Набиванец Б. И., Мазуренко Е. А. Хроматографический анализ, Киев, Вища школа, 1979, с. 176—178
8. Салдадзе К. М., Копылова-Валова В. Д. Комплексообразующие иониты (комплекситы), М., изд. «Химия», 1980, с. 116.
9. Сенявин М. М. Ионный обмен в технологии и анализе неорганических веществ, М., изд. «Химия», 1980, с. 122

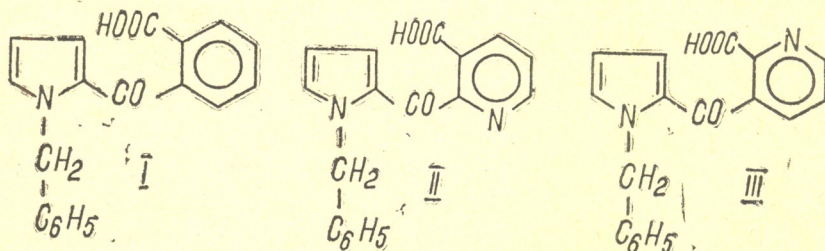
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.759.31665.07 : 543.422

Р. Н. АХВЛЕДИАНИ, В. Н. ЕРАКСИНА, М. М. ХАЧИДЗЕ, Н. Н. СУВОРОВ

РЕАКЦИЯ ФРИДЕЛЯ-КРАФТСА В РЯДУ ПИРРОЛА

Ранее [1] было показано, что реакция Гриньяра с ангидридами двухосновных кислот дает возможность с достаточно высокими выходами получать кетокислоты пиррольного ряда. Однако получить таким путем пирролилкетопиридинкарбоновые кислоты, используя хинолиновый ангидрид, нам не удалось. Поэтому мы обратились к реакции Фриделя-Крафтса, выбрав в качестве исходного соединения N-бензилпиррол [2]. Из литературы известно, что хинолиновый ангидрид ацилирует ароматические углеводороды в присутствии хлористого алюминия [3,4]. Использование же пиррола и его гомологов в реакции Фриделя-Крафтса сильно ограничено его ацидофобностью. Учитывая это, мы проводили реакцию под действием хлористого алюминия или хлорного олова в хлористом метиле при -60 — -40° . Помимо хинолинового ангидрида в реакцию вводили и фталевый ангидрид. Установлено, что во всех случаях реакция приходит со значительным осмолением, с образованием сложной смеси продуктов пиррольного характера. С наилучшим выходом (33%) была получена 2-/N-бензилпирролил-2/кетобензойная кислота (I), структура которой была подтверждена сравнением ее характеристик с характеристиками заводского образца [1] (ИК, ПМР).



Взаимодействие N-бензилпиррола с хинолиновым ангидридом также протекает с сильным осмолением и дает плохо воспроизводимые результаты, что в значительной степени связано с трудностью выделения конечных продуктов. С помощью колоночной хроматографии на силикагеле удалось выделить (помимо никотиновой и пиколиновой кислот) два продукта кислого характера (соединения II и III, суммарный выход 5—7%). Оба соединения имеют по две полосы в области колебаний карбонильной группы: для соединения II — 1710 и 1650 см^{-1} , для соединения III — 1720 и 1642 см^{-1} , УФ-спектры незначительно отличаются друг от друга. Отнесение этих соединений к производным кетоникотиновой или кетопиколиновой кислот мы провели



—65° смесь 1,42 г N-бензилпиррола (0,01 мол), 1,48 г (0,01 мол) хинолинового ангидрида и 3,5 г хлористого алюминия в 40 мл сухого хлористого метилена. После разложения водный раствор насыщают NaCl, экстрагируют эфиром, объединенные органические вытяжки промывают раствором соды. Содовый раствор фильтруют и подкисляют, после чего снова экстрагируют эфиром. Эфирный раствор сушат MgSO₄, отгоняют растворитель, получают 0,5 г пенообразного вещества, из которого методом колоночной хроматографии на силикагеле элюированием смесью эфир-петролейный эфир (1:1) выделяют 0,15 г II; т. пл. 175° (из водного метанола). ИК-спектр, ν (вазелиновое масло): 1710, 1650 см⁻¹. УФ-спектр (в этаноле): $\nu_{\text{макс}}$ нм (lgE): 204 (4,68), 291 (3,54). Найдено: С—70,83; Н—4,39; N—9,00%. С₁₈H₁₄N₂O₃. Вычислено: С—70,60; Н—4,60; N—9,15%.

Последующее элюирование эфиром дает соединение III; т. пл. 102°. ИК-спектр, ν (вазелиновое масло): 1720, 1642 см⁻¹; УФ-спектр (в этаноле): 205 (4,52), 293 (3,42).

β -бензоилпиколиновая кислота (IV). Нагревают в течение 2 часов суспензию 1,5 г хинолинового ангидрида, 5 г хлористого алюминия в 300 мл абс. бензола. Реакционную массу разлагают водой с соляной кислотой при нагревании до полного растворения осадка, после чего насыщают водный раствор NaCl и экстрагируют этилацетатом. Органический слой высушивают MgSO₄, отгоняют растворители до небольшого объема, к осадку прибавляют петролейный эфир. Отделяют выпавший осадок — 0,9 г (42%), т. пл. 148°, ИК-спектр (CHCl₃): 1770, 1680 см⁻¹, оксим, т. пл. 141—143° (водный этанол), ИК-спектр: 3160, 1630 см⁻¹.

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

Поступило 20.08.1983

რ. ახვლედიანი, ვ. ერაქსინა, მ. ხაჩიძე, ნ. სუვოროვა

ფრიდელ-კრაფტის რეაქცია პიროლის რიგში

რ ე ზ ი უ მ ე

ნაჩვენებია პიროლის რიგის კეტომჟავების მიღების შესაძლებლობა N-ბენზილპიროლის ურთიერთქმედებით ფტალისა და ქინოლინის ანჰიდრიდებზე ფრიდელ-კრაფტის რეაქციის პირობებში. ქინოლინის ანჰიდრიდის შემთხვევაში რეაქციის შედეგად წარმოიქმნება 2-(N-ბენზილპიროლილ-2)-კეტონიკოტინის და 2-(N-ბენზილპიროლილ-2)-კეტოპიკოლინის მჟავების ნარევი ჯამური გამოსავლით 5—7%. მიღებული ნაერთების აღნაგობა დადასტურებულია მათი პროტონულ-მაგნიტური რეზონანსის სპექტრების შეპირისპირებით N-ბენზოლ-პიკოლინის მჟავის პირ სპექტრთან.

R. N. AKHVLEDIANI, V. N. ERAKSINA, M. M. KHACHIDZE, N. N. SUVOROVA

FRIDEL-KRAFT'S REACTION IN PYRROL LINE

Summary

The ability to obtain keto-acids of pyrrol line by means of Fridel-Kraft's reaction of N-benzylpyrrol, with phthalic and chinoline (III) anhydrides, is shown.

УДК 547.514.4

А. В. ДОЛИДЗЕ, Т. Г. АЛАВИДЗЕ, А. Л. ЛАПИДУС, М. В. КОДАНАШВИЛИ

КАРБОНИЛИРОВАНИЕ C_6-C_8 ЦИКЛОГЕКСЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ОКИСЬЮ УГЛЕРОДА

17.837
Одним из способов использования оксидов углерода является получение на их основе кислородсодержащих органических соединений, применяемых в разных областях народного хозяйства. Заинтересованность этим методом обуславливается возможностью получения C_6-C_8 циклических олефинов из доступного исходного сырья [1], а также потребностью получения синтетических циклокарбоновых кислот для разностороннего применения [2, 3]. Однако в литературе мало работ по каталитическому карбонилированию циклических олефинов окисью углерода.

Нами изучена реакция карбонилирования индивидуальных циклогексеновых углеводородов C_6-C_8 в присутствии трифенилфосфинового комплекса палладия под давлением окиси углерода.

Исходные циклоолефины — циклогексен, 1-метилциклогексен-1, 1-этилциклогексен-1 и 1,4-диметилциклогексен-1 были получены из соответствующих циклических спиртов путем дегидратации по известной методике [4]. Палладиевый комплекс $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ приготовлен по методике [5].

Карбонилирование циклических олефинов проводили в стальном вращающемся автоклаве (объемом 150 см³) со стеклянным вкладышем. Состав реакционной смеси: 0,05 М циклоолефина, 4,5 мл воды, 3,0 мл уксусной кислоты, 1,0 мл 40%-ного раствора NH_3 и 0,1 ммоль катализатора. Продукты реакции анализировали методом ГЖХ. Основными продуктами реакции карбонилирования явились циклогексанкарбоновые кислоты. Наряду с кислотами образуются циклические спирты, вследствие частичной гидратации соответствующих циклических олефинов.

Влияние условий проведения реакций карбонилирования циклогексена, 1-метилциклогексена-1, 1-этилциклогексена-1 и 1,4-диметилциклогексена-1 можно проследить на рис. 1—3.

Из рис. 1 видно, что при повышении начального давления окиси углерода от 50 до 150 атм и температуре 150° в течение 4 часов, конверсия циклоолефинов возрастает от 68 до 99%. Селективность превращения циклоолефинов в соответствующие циклогексанкарбоновые кислоты с повышением давления окиси углерода также возрастает и достигает максимума 95—99% (при 100 атм). Дальнейшее повышение давления до 150 атм мало влияет на реакцию карбонилирования. При низких давлениях CO (50—75 атм) наблюдается побочный процесс — реакция гидратации циклоолефинов, однако повышение селективности при высоких давлениях можно объяснить дальнейшим карбонилированием образовавшихся спиртов в карбоновые кислоты. Таким образом, оптимальным давлением CO для реакции карбонилирования цикло-

гексеновых углеводородов C_6-C_8 являются 100 атм, так как дальнейшее повышение давления не влияет на конверсию и селективность превращения циклоолефинов.

Влияние температуры реакции изучено при давлении CO 100 атм в течение 4 часов. Изменение температуры проведения реакции карбонилирования от 100 до 200° показано на рис. 2. При 100° конверсия циклогексеновых углеводородов достигает 40—51%, а при 150° достигает максимума 85—99%. При более высоких температурах конверсия снижается до 78—85%. По-видимому, при 200° циклоолефины частично переходят в газообразное состояние. Повышение температуры реакции значительно влияет на процесс образования циклогексанкарбонновых кислот. При низких температурах 100— 150° селективность получения циклокислот практически не меняется, а с повышением температуры до $175-200^\circ$ резко падает вследствие образования продуктов реакции гидратации циклоолефинов.

При оптимальной температуре 150° и давлении окиси углерода 100 атм изучено влияние длительности проведения реакции на конверсию и селективность превращения циклогексеновых углеводородов (рис. 3). С увеличением времени реакции от 1 до 4 часов конверсия циклогексана изменяется от 75 до 99% при селективности получения циклогексанкарбонновой кислоты 96—99%. После 4 часов реакции конверсия циклогексана достигает максимума 99%. Для алкилциклогексеновых углеводородов максимальная конверсия достигается после 5 часов проведения реакции — 94—96%, при селективности получения алкилциклогексанкарбонновых кислот — 93—96%.

Таким образом, выявлены оптимальные условия для реакции карбонилирования циклогексеновых углеводородов C_6-C_8 : температура

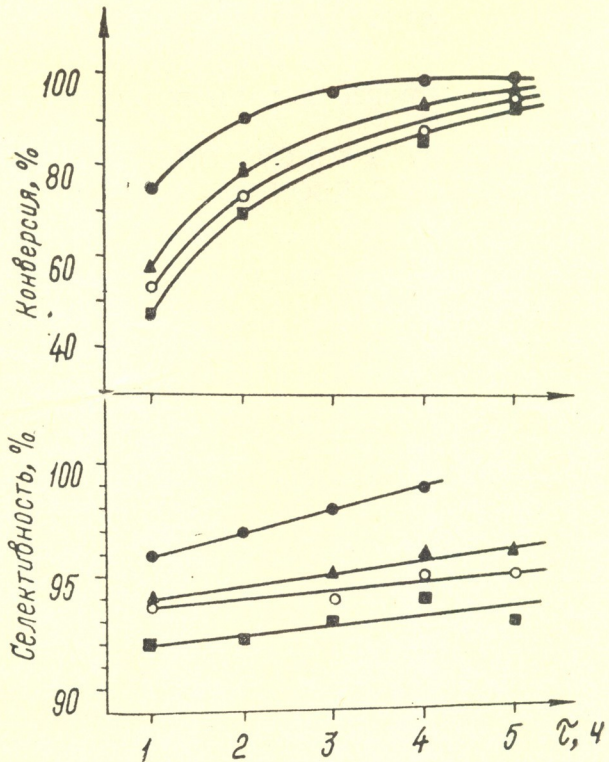


Рис. 3. Влияние длительности реакции на конверсию и селективность превращения циклоолефинов

150°, давление CO 100 атм, время реакции для циклогексена 4 ч, для алкилциклогексенов 5 ч, мольное отношение катализатор-циклоолефин:вода:уксусная кислота равно 1:500:2500:250. При этом конверсия циклоолефинов достигает 93—99%, а селективность получения C₇—C₉ циклогексанкарбоновых кислот — 93—99%.

Институт физической и органической химии им. П. Г. Меликишвили АН ГССР
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР

Поступило 03.11.1983

ა. დოლიძე, თ. ალავიძე, ა. ლაპიდუსი, მ. კოდანაშვილი

C₆—C₈ ციკლოჰექსენური ნახშირწყალბადის კარბონილირება ნახშირჟანგით

რეზიუმე

შესწავლილია ციკლოჰექსენის, 1-მეთილციკლოჰექსენის-1, 1-ეთილციკლოჰექსენისა-1 და 1,4-დიმეთილციკლოჰექსენის-1 კარბონილირების რეაქცია პალადიუმის (II) ტრიფენილფოსფინური კომპლექსის თანაობისა მმარმეყავას არეში ნახშირორჟანგის წნევის ქვეშ.

ნაპოვნია C₆—C₈ ციკლოჰექსენური ნახშირწყალბადების კარბონილირების რეაქციის ოპტიმალური პირობები: ტემპერატურა 150°, ნახშირჟანგის წნევა 100 ატმ, რეაქციის დრო ციკლოჰექსენისათვის 4 საათი, ალკილციკლოჰექსენებისათვის — 5 საათი, მოლური თანაფარდობა კატალიზატორი:ციკლოოლეფინი:წყალი:მმარმეყავა ტოლია 1:500:2500:250. ამ დროს ციკლოოლეფინების კონვერსია აღწევს 93—99%-ს, ხოლო C₇—C₉ ციკლოკარბონმეყავების მიღების სელექტიურობა 93—99%.

A. V. DOLIDZE, T. G. ALAVIDZE, A. L. LAPIDUS, M. V. KODANASHVILI

CARBONYLATION OF C₆—C₈ CYCLOHEXENE HYDROCARBONS BY CARBON MONOXIDE

Summary

Carbonylation of cyclohexene, 1-methylcyclohexene-1, 1-ethylcyclohexene-1 and 1,4-dimethylcyclohexene -1 under influence of carbon monoxide in the presence of triphenylphosphinous complex of palladium (II) in acetic acid medium has been studied.

The optimal conditions for carbonylation of C₆-C₈ cyclohexene hydrocarbons are found: the temperature—150°C; the pressure of CO 100 atm; the reaction time for cyclohexene—4 h., for alkylcyclohexenes—5 h., mole ratio catalyst: cycloolefine: water:acetic acid is 1:500:2500:250. At the same time the conversion of cycloolefines reaches 93—99%; and selectivity of obtaining C₇—C₉ cyclohexancarboxylic acid—93—99%.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Коданашвили М. В. Кандидатская диссертация, Тбилиси, 1983.
2. Намёткин Н. С., Егорова Г. М., Хамаев В. Х. Нафтеновые кислоты и продукты их химической переработки, М., изд. «Химия», 1982.
3. Рыбак Б. М. Нафтеновые кислоты, М., Гостоптехиздат, 1948.
4. Платэ А. Ф., Мельников А. А. ЖОХ, 1959, 29, № 4, 2032.
5. Malatesta L. and Angoletta M. J. Chem. Soc., 1957, 1186

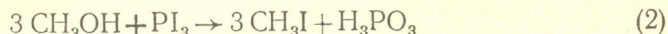
УДК 547.07.543.544.25

М. Б. ЧХАИДЗЕ, Л. Г. АСПАНИДЗЕ, М. С. ДОЛИДЗЕ

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДА СИНТЕЗА И АНАЛИЗ ИОДИСТОГО МЕТИЛА, МЕЧЕННОГО СТАБИЛЬНЫМ ИЗОТОПОМ ¹³C.

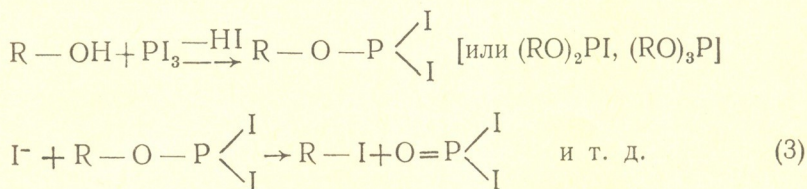
Иодистый метил является одним из наиболее реакционноспособных органических соединений, в связи с чем он находит широкое применение при синтезе меченых соединений. Возрастающая в настоящее время потребность в иодистом метиле, меченном изотопом ¹³C, вызвала необходимость разработки эффективного и экономически выгодного метода его синтеза.

Из известных в отечественной и иностранной литературе способов получения иодистого метила наиболее удобным с точки зрения наличия исходных меченых реагентов и простоты реакции является способ получения его из метилового спирта, йода и красного фосфора по реакциям:



В виду того, что выход основного продукта зависит от оптимально выбранных параметров, нами была поставлена задача исследовать возможные побочные процессы, протекающие одновременно с основной реакцией.

Механизм этой реакции еще не установлен, однако, предполагается, что в качестве промежуточного продукта образуется сложный эфир, который только во второй стадии реагирует с галогенид-ионом:



При этом иод-ион реагирует с эфиром с «тыльной» стороны, и происходит обращение конфигурации (Вальденовское обращение) [1].

Таким образом, первым продуктом реакции являются средние эфиры фосфорной кислоты, которые вследствие присутствия большого количества HI, что видно по реакции (3), превращаются в кислые эфиры и далее переходят в двуокислые. Этим переходам способствует нагрев продуктов реакции.

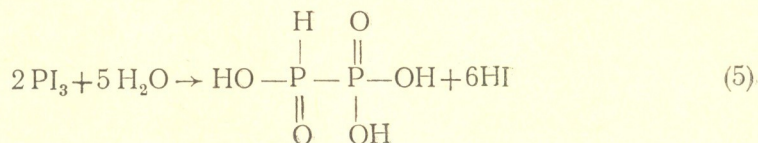
Исходя из предполагаемого механизма реакции, нами были установлены все возможные процессы в условиях синтеза:

1) Трийодид фосфора легко подвергается гидролизу

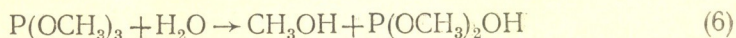


Трийодид фосфора в процессе гидролиза легко подвергается окислению с образованием твердого желтого вещества (P_2H).

2) При гидролизе трийодида может образоваться и дифосфористая кислота — $H_4P_2O_5$



3) Третичные эфиры фосфористой кислоты энергично реагируют с водой:

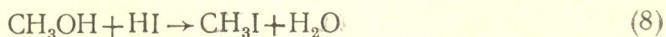


4) Третичные эфиры фосфористой кислоты при наличии незначительных количеств CH_3I подвергаются перегруппировке Михаэлиса—Арбузова:



Промежуточный комплекс легко разлагается водой с образованием CH_3OH , HI и $CH_3PO(OCH_3)_2$

5) Получаемый HI легко вступает в реакцию с метиловым спиртом:



6) При реакции спирта с избытком PI_3 образуется главным образом дийодфосфит CH_3OPi_2 .

После анализа всех возможных процессов, протекающих в условиях данной реакции, пришли к заключению:

1) Использование избытка PI_3 исключается в связи с образованием в этих условиях дийодфосфита CH_3OPi_2 и, следовательно, снижением выхода целевого продукта.

2) Как видно из вышеприведенных реакций, фосфор может связываться в процессе синтеза в виде H_3PO_3 , $H_4P_2O_5$, P_2H . Следовательно, фосфор необходимо брать в избытке с учетом возможных побочных процессов, выводящих его из сферы реакции, что снижает выход целевого продукта.

3) При избытке фосфора вода не влияет на выход продукта.

Исходя из выше сказанного нами были установлены оптимальные соотношения исходных реагентов, температурный режим реакции, разработан прибор, дающий возможность легко контролировать и регулировать процесс, а также предотвращающий потери легколетучего продукта.

В результате установленного режима выход продукта в пересчете на метанол повысился на 25% по сравнению с известным методом синтеза [2]. Анализы показали, что продукт получается высокой степени чистоты и не требует дополнительной очистки, связанной с большими потерями.

Помещенный в реакционную колбу 1 красный фосфор заливается (до полного его покрытия) частью отмеренного для синтеза метанола, остальная часть спирта заливается в объем 2 с кристаллическим йодом. Верхний холодильник 5 охлаждается смесью: спирт—жидкий азот (температура $-20^{\circ} \div 40^{\circ}$).

После нагревания воды в бане до $70-75^{\circ}\text{C}$ через кран начинается медленная подача раствора йода в метаноле. По ходу реакции температура в бане понижается до 55° . После растворения йода, смесь еще в течение 0,5—1 часа циркулирует в установке, и затем продукт собирается в резервуаре 3. Полученный йодистый метил не требует дополнительной очистки.

В методике анализа, описанный в работе [3], не предусмотрен контроль содержания метилового спирта. По регламенту получения иодистого метила массовая доля основного вещества в конечном продукте должна быть не менее 96%, поэтому нами были составлены модельные смеси иодистого метила с различным содержанием метанола и уточнены условия определения метанола в иодистом метиле методом газо-адсорбционной хроматографии. Результаты представлены в таблице 1.

Как видно из таблицы, экспериментально полученные данные содержания метилового спирта совпадают с расчетными.

Анализ был проведен на отечественном хроматографе «Цвет—4—67».

Таблица 1

Результаты анализа модельных смесей на содержание иодистого метила и метилового спирта

Взято		Найдено, %			
CH_3I , %	CH_3OH , %	CH_3I , %	относит. ошибка, %	CH_3OH , %	относит. ошибка, %
99,0	1,0	98,97	0,0003	1,21	0,21
97,0	3,0	97,116	0,00119	2,9	0,033
96,0	4,0	96,10	0,00104	3,9	0,025
95,0	5,0	95,22	0,00231	4,9	0,02

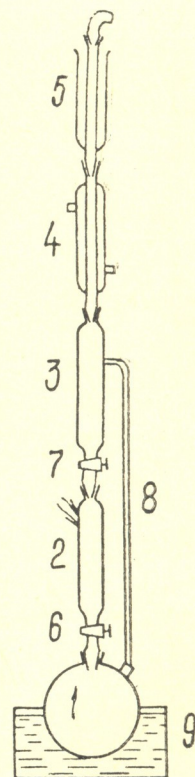


Рис. 1. Прибор для получения иодистого метила: 1—реакционная колба; 2—делительная воронка; 3—резервуар для конденсата; 4—водяной холодильник; 5—охлаждающее устройство; 6,7—краны; 8—соединяющая трубка; 9—водяная баня

Были установлены следующие условия для определения основного вещества и примесей:

— адсорбент-полисорб-1;

სვეტის სიგრძე — 2 მ, დიამეტრი — 3 მმ, სვეტის ტემპერატურა — 70°. ამორთქლებლის ტემპერატურა — 120°, გაზ-გადამტანის (ჰელიუმის) სიჩქარე — 50 მლ./წთ-ში, დეტექტორის (კატარომეტრის) დენი — 200 მა. მეთოდის მგრძობიარობა თითოეული კომპონენტის მიმართ არის 0,01%. ფარდობითი სტანდარტული ცდომილება არ აღემატება 0,16 %.

M. B. CHKHAIDZE, L. G. ASPANIDZE, M. S. DOLIDZE

THE IMPROVEMENT OF SYNTHESIS METHOD AND THE ANALYSIS OF IODO-METHYL LABELLED WITH STABLE ISOTOPE ^{13}C .

Summary

The method of obtaining of iodo-methyl from labelled methyl alcohol, iodine and red phosphorus is described.

All possible by-processes, following the main reaction were investigated.

The optimal ratio of the initial reagents and the temperature regime of the reaction, were established on the base of investigated data, and the set for regulating and controll of the process was worked out. It prevents the lack of the easy volatile products.

The yield of the product, accounting methanol increased by 25% in comparison with the known method.

The optimal conditions for determination of the main product and methanol in iodo-methyl by gas-adsorption-chromatography method were established.

These are: the adsorbent—Polysorb-1, the length of the column—2m, the bore of the column—3mm, the temperature—75°, the temperature of evaporater — 120°, the rate of gas-carrier 50ml/min, the current of catarometer—200 mA.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Беккер Г., Бергер В., Домшке Г. и др. Органикум. Практикум по органической химии, М., изд. «Мир», 1, 257, 1979.
2. Технологический регламент № 02—2—2/12—142—71 «Производство метила йодистого — ^{13}C ». Министерство химической промышленности СССР, В/О «Союзоргсинтез». Второй завод ГИПХ, Ленинград, 4—8, 1971.
3. Сборник методик по определению химической и изотопной чистоты соединений со стабильными изотопами, раздел IV, 264, 1966.

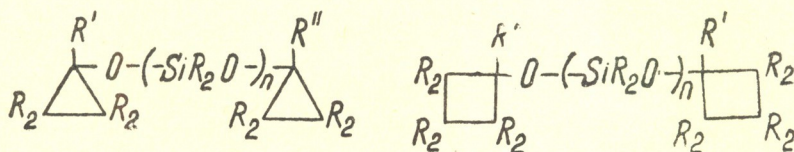
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 678.063 : 547.1.128

П. Г. АЛЕКСЕЕВ, Л. М. ХАНАНАШВИЛИ, П. И. ПОВАРНИН, Т. В. ЗИНОВКИНА

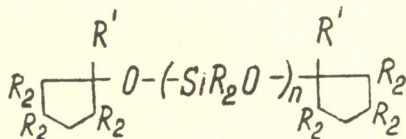
**ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ α , ω -БИС(ОРГАНОЦИКЛОСИЛОКСИ)-
 ДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВ НА ИХ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ
 СВОЙСТВА**

Ранее на примере кремнийорганических олигомеров было показано [1, 2], что изменение их структуры влияет на комплекс физико-химических свойств, и экспериментально определены [3] некоторые теплофизические свойства гантелеподобных олигодиметилсилоксанов строения:






Структура I

Структура II



Структура III

где  — органоциклотрисилоксан,  — органоциклотетра-
 силоксан,  — органоциклопентасилоксан;

$n = 0, 2, 3, 4, 6$; $R = CH_3$; $R' = CH_3, C_6H_5, ClC_6H_4$.

Применение методов термодинамического подобия [4] для анализа закономерностей изменения свойств индивидуальных соединений позволяет получить зависимости вида

$$y/y' = f(\tau), \tag{1}$$

где $\tau = \frac{1}{T_k}$ соответственно приведенная, текущая и критическая термодинамическая температура;

y, y' — соответственно текущее и масштабное значения изучаемого свойства.

Графическая интерпретация этого уравнения изображается в виде универсальных графиков для каждого свойства, что позволяет определить его в широком интервале температур по единичным исходным данным для класса термодинамически подобных веществ. Определение подобным образом искомого свойства химического соединения значительно сокращает объем экспериментальных исследований и позволяет прогнозировать получение новых веществ с заданным комплексом свойств.

Для получения зависимостей вида (1) величина T_k была получена расчетом, как «псевдокритическая» температура на основании данных кинематической вязкости $\nu = f(T)$, исследованных в работе [3] и других индивидуальных веществ [5]. Величина T_k может быть также рассчитана на основании данных о молекулярной массе (M) химических соединений по уравнению

$$T_k = 1000 - \frac{23160}{M^{0,8}} \quad (2)$$

Обработка экспериментальных и расчетных результатов методами математической статистики [6] позволила получить эмпирические зависимости, отражающие закономерности изменений свойств соединений от приведенной температуры. Зависимость относительной кинематической вязкости ν/ν_k от приведенной температуры — τ можно выразить в виде уравнения

$$\frac{\nu}{\nu_k} = 0,7 + \frac{0,3}{\tau^4} + \frac{1,5 \cdot 10^{-4}}{\tau^{11}}, \quad (3)$$

где член $\frac{1,5 \cdot 10^{-4}}{\tau^{11}}$ — характеризует изменение вязкости жидкости в области, близкой к температуре застывания.

Графическая интерпретация уравнения (3) показана на рис. 1 а, а условные обозначения исследуемых жидкостей — в таблице 1.

Для определения значений величины T_k или ν_k исследуемого вещества по единичным данным $\nu = f(T)$ необходимо, используя уравнение (3) и рис. 1 а, применить метод последовательных приближений.

Результаты расчета по вышеизложенной методике величин T_k и ν_k для исследованных олигомеров приведены в таблице 1.

Теплопроводность жидкостей — λ впервые определялась методом коаксиальных цилиндров [3] в интервале температур $20 \div 160^\circ$. Анализ результатов показывает, что наблюдается увеличение ее с удлинением линейного участка цепи, при переходе к укрупненным циклам от структуры I к структурам II и III, а также с заменой в радикале R^1 группы SiC_6H_4 на группу C_6H_5 .

Указанные закономерности изменения коэффициента теплопроводности отражают строение исследуемых соединений.

Как известно [7], длина диметилсилоксановой цепи при изменении n от 0 до 6 находится в пределах одного сегмента. Однако с ростом

Значения паракора (П), критических и масштабных физических параметров для олигоорганосилоксанов со структурами I—III

Жид- кость	Тип струк- туры	п	R'	M	Аф	Значения П		Критические параметры			Масштабные значения физпараметров			
						ф-ла (9)	по адди- тивн.	T _к , К	P _к , МПа	ρ _к , г/см ³	ν _к , сст.	λ _к , $\frac{Вм}{МК}$	Сρ _{0,625} , кДЖ кгК	σ _{0,625} , дин см
1	I	3	C ₆ H ₅	776	0, 100	—	1268	820**	—	0,255	0,477*	—	1,907*	—
2	II	0	ClC ₆ H ₄	771	0, 292	1359	1362	880**	1,76	0,286	0,435*	0,0407	1,761	6,05
3	II	2	"	919	0, 053	1693	1686	900**	—	235	0,279*	0,0414	1,827	5,65
4	II	3	"	993	0, 053	1849	1848	820	0,741	239	1,022	0,0438	1,750	6,54
5	II	4	"	1067	0, 068	2019	2010	900**	2,55	236	0,232*	0,0436	1,895	5,60
6	II	6	"	1215	0, 033	2348	2334	980	—	178	0,126	—	2,283*	5,04
7	II	0	C ₆ H ₅	702	0, 202	—	1282	890	6,37	264	—	—	—	—
8	II	3	"	924	0, 001	—	1774	900	—	163	0,340	0,0430	2,141*	—
9	II	6	"	1146	0,0033	—	2266	970	—	172	0,134	—	2,276*	—
10	II	3	CH ₃	800	0,0033	—	1537	800	11,8	176	0,243	—	1,986*	—
11	II	6	"	1022	0, 001	—	2029	830	—	155	0,164	—	2,153*	—
12	III	2	ClC ₆ H ₄	1067	0, 010	2322	2286	910**	—	0,200	0,292*	—	2,202*	5,45
13	III	3	"	1141	0, 010	2413	2450	820	—	205	0,580	0,0457	1,803	6,00
14	III	4	"	1215	0, 002	2614	2614	920**	—	175	0,231*	—	2,260*	5,29

Примечание: * получены по одной экспериментальной точке

** получены по графику T_к=f(M)

где член $0,4\tau^{20}$ отражает изменение теплопроводности в околокритической области.

Графическая интерпретация уравнения (4) показана на рис. 16, а значения масштабного коэффициента λ_k приведены в таблице 1.

Обобщение экспериментальных данных, исходя из плотности исследованных соединений, проводилось по методике [4] для неассоциированных жидкостей, которая позволила получить универсальную зависимость в виде эмпирического уравнения:

$$\frac{\rho^*}{\rho_k} = 1 + [1,2(1 - \tau) + 1,8(1 - \tau)^{0,25}] (1 - 0,4 \lg A_\phi), \quad (5)$$

где A_ϕ — определяющий критерий в уравнении состояния, вычисляемый по соотношению

$$A_\phi = 100 \frac{P_{0,625}}{P_k}, \quad (6)$$

где $P_{0,625}$ — упругость паров данного вещества при $\tau = 0,625$, P_k — критическое давление.

Графическая интерпретация уравнения (5) показана на рис. 2.

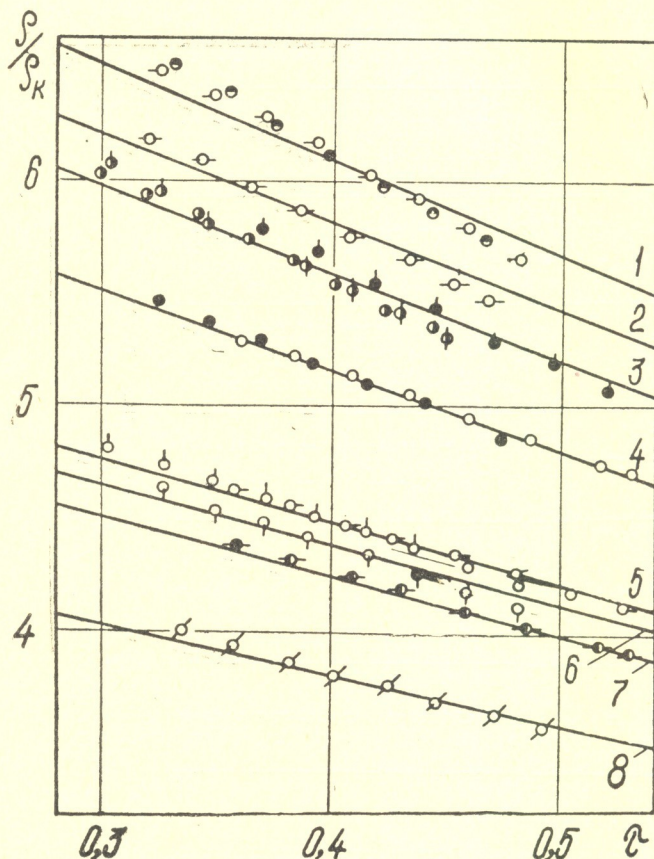

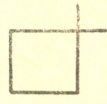
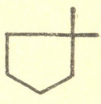


Рис. 2. Универсальные зависимости плотности жидкости от приведенной температуры олигодиметилсилоксанов при значениях A_ϕ : 1 — 0,001; 2 — 0,002; 3 — 0,0033; 4 — 0,01; 5 — 0,053; 6 — 0,068; 7 — 0,100; 8 — 0,292

Результаты расчета парахора для исследованных структур химических соединений приведены в таблице 2, а сравнение их с величинами, полученными аддитивно, в таблице 1.

Т а б л и ц а 2

Доля парахора (П) для отдельных атомов и структурных групп

Атомы и структурные группы	Si	O	CH ₃	C ₆ H ₅	ClC ₆ H ₄	Me ₂ SiO			
Доли парахора (П)	31	20	55,5	174	214	164	204	457	755

Экспериментальные определения теплофизических свойств олигодиметилсилоксанов показали их взаимосвязь со структурой.

Таким образом показано, что структура исследованных олигодиметилсилоксанов влияет на их теплофизические свойства, а применение принципов термодинамического подобия позволяет определять их в широком интервале температур по единичным экспериментальным данным.

Тбилисский государственный университет

Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова

Поступило 04.07.1983

პ. ალექსევი, ლ. ხანანაშვილი, პ. კოპარანი, ბ. ზინოვიანი

ა, ა-ბის (ორგანოციკლოსილოქსი) დიმეთილსილოქსანების სტრუქტურის გავლენა მათ თერმოდინამიკურ თვისებებზე

რეზიუმე

შესწავლილია **ა, ა-ბის** (ორგანოციკლოსილოქსი) დიმეთილსილოქსანების სტრუქტურის ურთიერთკავშირი მათ თერმოდინამიკურ თვისებებთან და ექსპერიმენტულად დამტკიცებულია, რომ ამ სითხეების ისეთი თვისებები, როგორცაა თბოგამტარობა და სიმკვრივე, დამოკიდებულია ციკლურ ფრაგმენტებს შორის მყოფი დიმეთილსილოქსანური რგოლების სიგრძეზე, ციკლების სიდიდეზე და სილესეკვიოქსანური სილიციუმის ატომთან მყოფ ორგანული რადიკალების ბუნებაზე.

ექსპერიმენტული მონაცემები დამუშავებულია თერმოდინამიკური მსგავსების მეთოდით, შემუშავებულია ემპირიული განტოლებები, რაც მათი გრაფიკული ინტერპრეტაციის შესაძლებლობას იძლევა შედარებითი თვისებების (სიბლანტე, თბოგამტარობა, სიმკვრივე და სხვ.) დამოკიდებულების დასადგენად ტემპერატურისაგან. ეს კი სილიციუმორგანული ნაერთების სინთეზის შემთხვევაში თავის მხრივ განაპირობებს ზემოხსენებული თვისებების განსაზღვრის შესაძლებლობას ტემპერატურის ფართო დიაპაზონში.

THE INFLUENCE OF THE STRUCTURE OF α, ω -BIS
(ORGANOCYCLOSILOXY) DIMETHYLSILOXANES ON THEIR
THERMOPHYSICAL PROPERTIES

Summary

The correlation between the structure of α, ω -bis (organocyclosiloxy) dimethylsiloxanes and their thermophysical properties have been studied.

It was experimentally proved that some properties of liquid products (the thermoconductivity and density) depend on the length of dimethylsiloxane links between the cyclic fragments in main-chain, on dimensions of cycles and on the nature of organic radicals of silicon atoms in the silsesquioxanic groups.

The treatment of experimental data by method of thermodynamic likeness made it possible to get the empiric equation and their graphic interpretation for calculation of dependence of the corresponding properties (thermoconductivity, density etc.) on the reduced temperature.

This permits to calculate values of the indicated properties in a large diapason of temperatures and to prognosticate the properties for the synthesis of different organosilicon compounds.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Андрианов К. А., Чернявский А. И., Макарова Н. Н. Изв. АН СССР, серия химич., 1979, № 8, с. 1835.
2. Андрианов К. А., Виноградов Г. В., Дицент В. Е., Титкова Л. В., Макарова Н. Н., Чернявский А. И., Терентьева Н. А. Высокомолек. соед., А 21, № 7, 1475 (1979).
3. Зиновкина Т. В. Автореферат канд. дисс., М., МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1980.
4. Филипов Л. П. Подобие свойств веществ, М., изд. МГУ, 1978, с. 19.
5. Физико-химические и эксплуатационные свойства полиметилсилоксановых жидкостей. Под ред. И. И. Скороходова. М., Изд. ГНИИХТЭОС, 1978, с. 6.
6. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике, М., изд. «Наука», 1974, с. 607.
7. Воронков М. Г., Милешкевич В. П., Южелевский Ю. А. Силоксановая связь, Новосибирск, изд. «Наука», Сиб. отд., 1976, с. 48.
8. Бажант В., Хваловски В., Ратоуски И., Силиконы, М., Госхимиздат, 1960, с. 428.
9. Бретшнайдер Ст. Свойства газов и жидкостей, М.—Л., изд. «Химия», 1956, с. 64.

УДК 541.128

Г. В. ЦИЦИШВИЛИ, Д. В. ХУРОШВИЛИ, М. В. УРУШАДЗЕ,
 Г. М. ЖИДОМИРОВ, А. Г. ПЕЛЬМЕНЩИКОВ, Л. Г. РУДА

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ЦЕОЛИТОВ. СРАВНЕНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ АММОНИЙНЫХ И ВОДОРОДНЫХ ФОРМ ЦЕОЛИТОВ И БОРАЛИТОВ

В сообщении [1] в рамках метода MINDO/3 мы рассмотрели природу факторов, определяющих структурную стабильность цеолитов и боралитов.

В качестве основного критерия стабильности каркаса рассматривалась стабильность Al—O и B—O связей для цеолитов и боралитов соответственно.

В начале энергетика образования «дополнительной» T—O связи (или энергетика переходов $TO_3 \rightarrow TO_4$) была рассмотрена на примере простых систем $T(OH)_3 + H_2O$ ($T = Al, B$). Расчеты показали, что при отсутствии дополнительной координации для TO_3 -фрагментов наиболее вероятна плоская структура (рис. 1а). Однако TO_4 -фрагменты в окисных системах имеют структуру, близкую к тетраэдрической. Поэ-

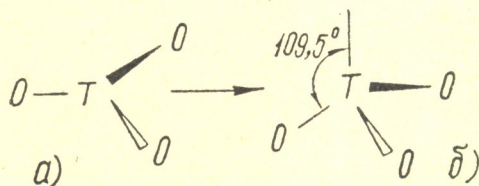
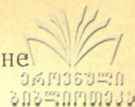


Рис. 1. Структурная перестройка TO_3 -фрагмента из плоского состояния в пирамидальное ($T=Al, B$)

тому было сделано предположение, что энергетика $TO_3 \rightarrow TO_4$ переходов определяется двумя факторами: $E_{стр.}$ — затратами энергии на $TO_3^{пл.} \rightarrow TO_3^{пир.}$ переход из плоского состояния в пирамидальное (рис. 1б) и $E_{св.}$ — выигрышем в энергии при $TO_3^{пир.} \rightarrow TO_4$ образовании «дополнительной» связи. Как показали расчеты, $E_{стр.} = 75$ и 126 кДж/моль, $E_{св.} = 126$ и 96 кДж/моль для $T=Al$ и B соответственно, т. е. затраты энергии на структурную перестройку для $T=B$ существенно больше, чем для $T=Al$. Так, например, в системе $B(OH)_3 + H_2O$ образование

«дополнительной» связи, т. е. переход $\text{VO}_3 \rightarrow \text{VO}_4$ энергетически не выгоден, т. к. $E_{\text{III} \rightarrow \text{IV}} = E_{\text{стр.}} - E_{\text{св.}} = 29 \text{ кДж/моль}$.



Вместе с тем, увеличение электронодонорных свойств атома O, с которым происходит дополнительное связывание, должно увеличивать $E_{\text{св.}}$ — энергию T—O связи. Так, например, в системе $\text{V}(\text{OH})_3 + \text{OH}^-$ $E_{\text{св.}} = 370 \text{ кДж/моль}$, т. е. $E_{\text{III} \rightarrow \text{IV}} = -244 \text{ кДж/моль}$, и $\text{VO}_3 \rightarrow \text{VO}_4$ переход, т. е. образование «дополнительной» связи становится энергетически выгодным. Эти результаты позволили объяснить различия в координационной способности атомов V и Al: атом V в отличие от атома Al во многих окисных соединениях встречается в трехкоординированном состоянии, например, в V_2O_3 , $\text{V}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, кристаллических боросиликатах и т. д. [2, 3].

Это позволяет качественно объяснить наблюдаемое увеличение термической стабильности цеолитов ($\text{Si}/\text{Al} = \text{const}$) при изменении противоионов в ряду H^+ , NH_4^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ [4, 5]. В такой последовательности уменьшаются электроноакцепторные свойства противоионов и увеличиваются электронодонорные свойства мостиковых атомов кислорода, образующих «дополнительную» связь с атомом Al. При этом увеличивается $E_{\text{св.}}$ — энергетический барьер для $\text{AlO}_4 \rightarrow \text{AlO}_3$ перехода.

Также в работе [1] была рассмотрена стабильность водородных форм цеолитов и боралитов; если VO_4 -фрагменты в H-формах боралитов и существуют, то они должны быть значительно менее стабильными, чем AlO_4 -фрагменты в H-формах цеолитов.

В настоящей работе мы попытались в рамках метода CNDO/BW [6] рассмотреть, как изменяется стабильность водородных форм цеолитов и боралитов при переходе к аммониевым формам.

Рассмотрим в начале переход $\text{TO}_3 \rightarrow \text{TO}_4$ в системе $(\text{AO})_3\text{SiOH} + \text{T}(\text{OA})_3$ (A — моновалентный псевдоатом [14]) (рис. 2.). Как показали расчеты, $E_{\text{стр.}} = 86$ и 202 кДж/моль и $E_{\text{св.}} = 262$ и 287 кДж/моль для T = Al и B соответственно, т. е. переход $E_{\text{III} \rightarrow \text{IV}} = -176$ и $-84,9 \text{ кДж/моль}$.

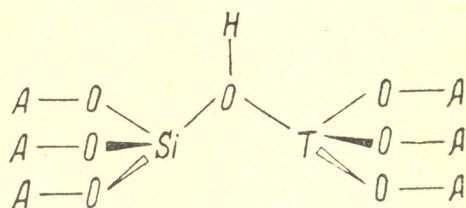


Рис. 2. Молекулярные модели водородных форм цеолитов и боралитов (T=Al, B)

Таким образом, эти расчеты подтвердили результаты, полученные ранее в рамках метода MINDO/3 [1].

Образование аммониевых форм моделировалось адсорбцией NH_3 на OH-группе [7—9] (параметры для N—H связи были взяты из [7]). Расчеты показали, что $E_{\text{св.}}$ — энергия «дополнительной» связи увеличивается и составляет 301 и 327 кДж/моль. Соответственно увеличи-

QUANTUM CHEMICAL STUDY OF ZEOLITE STRUCTURE
STABILITY. COMPARISON OF STABILITY OF AMMONIUM AND
HYDROGEN FORMS OF ZEOLITES AND BORALITES

Summary

Stability of hydrogen forms of zeolites and boralites has been studied by CNDO/BW method. It's shown that stability of Al—O and B—O bonds increases with transition into ammonium forms. The change of zeolite thermo stability ($Si/Al = \text{const}$) at cation change in the line: H^+ , NH_4^+ , Li^+ Na^+ , K^+ , Rb^+ is explained.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Pelmenhschikov A. G., Zhidomirov G. M., Khuroshvili D. V., Tsitsishvili G. V., Proceedings of the Conference, Praha, 1984, p. 85.
2. Lawrence C. Snyder. Materials of Science Research, New York and London, 1978, v. 12.
3. Итоги науки и техники, Кристаллохимия, 1980, 14.
4. Bagger R. M., Langley D. A., J. Chem. Soc., 1958, p. 3804.
5. Бергер А. С., Яковлев А. К. Ж. прик. химии, 1965, 38, 1240.
6. Boyd R. J., Whitehead M. A. J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1972, I. p. 73.
7. Сенченя И. Н., Михайкин И. Д., Жидомиров Г. М., Казанский В. Б. Кинетика и катализ, 1981, т. XXII, № 5, с. 1174.
8. Киселев А. В., Лыгин В. И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений, М., изд. «Наука», с. 336, 1972.
9. Basila M. R., Kartner T. R. J. Phys. Chem., 1967, v. 1, № 3. p. 467.
10. Milliken T. H., Mills G. A., Oblad A. G., Disc. Faraday Soc., 1950, 8, p. 279.
11. Жданов С. П., Киселев А. В., Лыгина В. И., Титова Т. И. ДАН СССР, 1960, 150, с. 584.
12. Жданов С. П., Киселев А. В., Лыгин В. И., Овсепян М. Е., Титова Т. И. ЖФХ, 1965, 39, с. 2554.
13. Жданов С. П., Егорова Е. И. Химия цеолитов, М., изд. «Наука», 1968, с. 123.
14. Mikheikin I. D., Abronin I. A., Zhidomirov G. M., Kazanskiy V. B. J. Mol. Cat., 1977/1978, № 3, p. 435.

УДК 541.183

О. М. МДИВНИШВИЛИ, Е. И. КОБАХИДЗЕ, Г. С. МЧЕДЛИШВИЛИ
 И. Г. САРИШВИЛИ

ИССЛЕДОВАНИЕ И ИСПЫТАНИЕ ДИАТОМИТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО СОЛЯРОВЫМ МАСЛОМ, В КАЧЕСТВЕ НАПОЛНИТЕЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В последние годы большое внимание уделяется получению композиционных наполненных полимерных материалов с комплексом заданных свойств для использования в строительстве.

Известно применение в качестве наполнителей таких природных минеральных наполнителей, как мел, каолин, кальцит, доломит, диатомит и др. [1]. Однако использование наполнителей тем эффективнее, чем сильнее адсорбционное взаимодействие между поверхностью наполнителя и полимерным связующим. Поэтому модифицирование поверхности природных минеральных наполнителей, с целью повышения активности их взаимодействия с полимерными связующими, является весьма актуальной задачей.

В качестве исходного материала для модифицирования нами использован диатомит Кисатибского месторождения ГССР, имеющий следующий химический состав (в %-ах).

потери при прокаливании	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
2,24	90,5	2,0	1,0	0,8	0,31	0,44	0,4

Измельченный диатомит имел следующий гранулометрический состав:

> 500 мкм	500 — 100 мкм	100 — 60 мкм	60 — 20 мкм	< 20 мкм
0,4	0,4	3,2	8,0	88,0

Модифицирование диатомита осуществлялось по способу, предложенному в работе [2], согласно которому в качестве модификатора используется соляровое масло. В наших опытах модифицирование осуществлялось термической обработкой смеси (1 : 1) диатомита с соляровым маслом при температуре 200°. Ниже приводятся результаты термического анализа исходного диатомита, солярового масла, механической смеси диатомита и солярового масла и диатомита, модифицированного соляровым маслом при 200°. Анализ полученных дифференциальных термических кривых и кривых потери массы, полученных на дериватографе фирмы «МОМ», показывает, что диатомит характеризуется только одним широким низкотемпературным эндотермическим эффектом, который связан с выделением адсорбированной воды. Соляровое масло характеризуется интенсивным эндотермическим эффектом при 140°, который связан с переходом части его в парообразное состояние, о чем свидетельствует также кривая потери массы, максимальная при этой температуре. Поскольку эта температура является низкой для кипения солярового масла, надо предполагать, что в нем

содержится определенное количество легкокипящих фракций. Оставшееся количество более высокомолекулярных фракций кипит при 340° и 480°, что отмечается соответствующими эндотермическими эффектами, сопровождающимися экзотермическими пиками при 380° и в области 530—580°. Эти эффекты связаны, по нашему мнению, вначале с осмолением, а затем с коксообразованием фракций, содержащихся в соляровом масле [3]. На дифференциальной термической кривой меха-

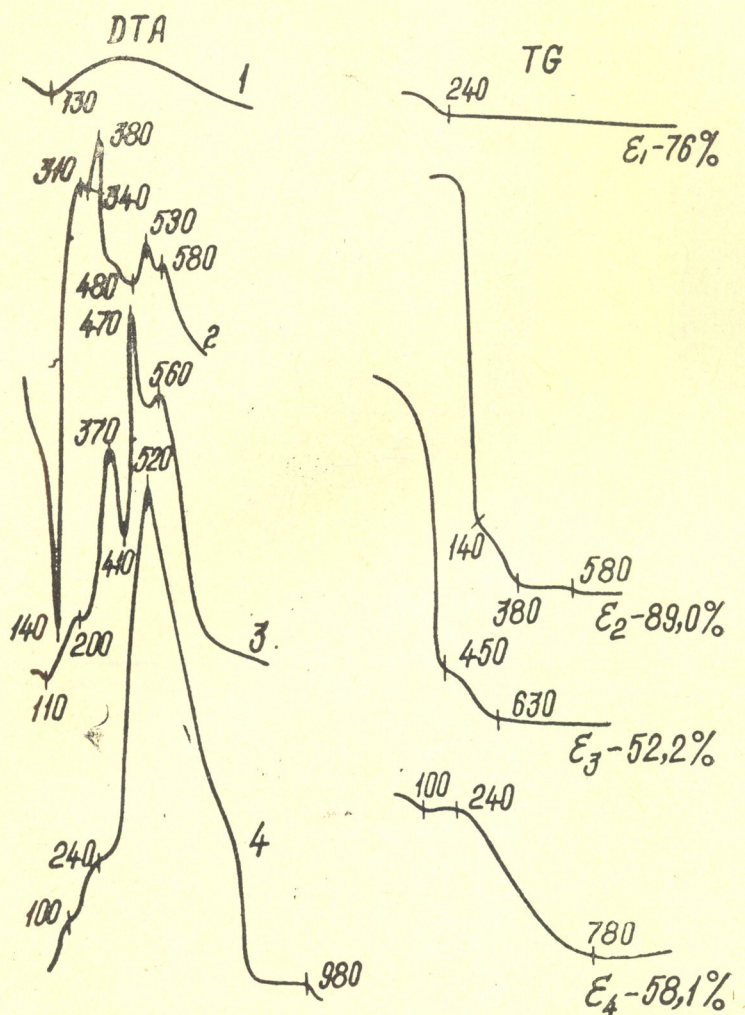


Рис. 1. Дифференциальные термокривые (ДТА) и кривые потери веса (TG): 1 — диатомит природный, 2 — соляровое масло, 3 — механическая смесь диатомита и солярового масла, 4 — диатомит, модифицированный соляровым маслом (1:1) при 200°

нической смеси диатомита и солярового масла температуры эндотермических эффектов масла сдвинуты в более высокотемпературную область так же, как и температуры экзотермических эффектов, хотя конечная температура не превышает 560°. В сторону более высоких температур смещена также потеря массы, максимальный участок которой фиксируется до 450°, а дальнейший процесс потери массы завершается до 630°. Это говорит о том, что даже в механической смеси с соляровым маслом диатомит проявляет себя не как инертный компонент и, сорбируя в порах кремнистого скелета минеральное масло, активно влияет на его свойства при термической обработке.

В образце диатомита, модифицированного соляровым маслом при 200°, на дифференциальной термокривой фиксируется только один, ярко выраженный экзотермический эффект с максимумом при 520°. Однако, как показывает кривая потери массы, процесс изменения углеводородов, адсорбированных на диатомите, при этой температуре еще полностью не заканчивается и продолжается до 780°.

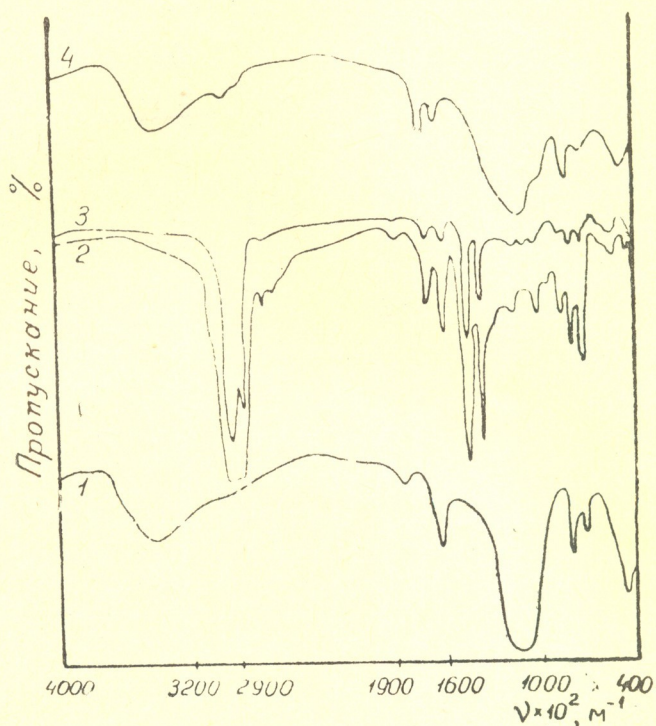


Рис. 2. ИК-спектры природного диатомита (1), солярового масла (2), термически обработанного (200°) солярового масла (3) и диатомита, модифицированного соляровым маслом (1:1) при 200° (4)

ИК-спектры природного и модифицированного диатомита, полученные на приборе «Specord—75», показывают, что в спектре диатомита, подвергнутого термической обработке с соляровым маслом, фиксируются полосы поглощения в области $2930\text{--}2840 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$, относящиеся к валентным колебаниям СН-групп, а также полосы поглощения при $1720 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$, и $1630 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$, которые могут быть отнесены соответственно к связям С=О и С=C, хотя полоса поглощения при $1630 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$ может быть отнесена также к деформационным колебаниям адсорбированных молекул воды. Эти данные подтверждают, что поверхность диатомита при такой обработке покрывается углеродистыми соединениями, что способствует органотифилизации кремнеземистого каркаса диатомита и должно повышать эффективность его взаимодействия с органическими молекулами в полимерных композициях.

Надо полагать, что механизм модифицирования диатомита минеральным маслом заключается в концентрировании на поверхности диатомита высокомолекулярных углеводородов и переходе низкомолекулярных и более летучих углеводородов в парообразное состояние. Каких-либо хемосорбционных процессов органических молекул с кремнеземом диатомита при этом, по-видимому, не происходит, так как в

ИК-спектрах модифицированных образцов не фиксируются полосы поглощения, характерные для связей Si—O—C или Si—C.

Опытный образец диатомита, модифицированного соляровым маслом, был испытан в лабораторных условиях во ВНИИстройполимер (г. Москва) в качестве наполнителя в отверждающихся герметизирующих композициях, которые предназначены для герметизации стыков в крупноблочном и крупнопанельном домостроении [4]. Они представляют собой отверждающиеся во времени мастики, обладающие высокой адгезией к различным материалам, в том числе и к бетонным поверхностям, что обеспечивает высокую герметичность сопрягаемых материалов. Модифицированный диатомит вводился в состав герметизирующей полимерной композиции на основе олигомерного бутадиен-нитрильного карбоксилатного каучука и эпоксидной смолы, взамен дефицитного и дорогостоящего продукта — аэросила А—300. Результаты сравнительных физико-механических испытаний герметиков с различными наполнителями приведены в таблице 1.

Таблица 1

Физико-механические показатели герметиков с различным составом наполнителей

Наименование наполнителя	Физико-механические показатели герметиков		
	напряжение при разрыве, кг/см ²	относительное удлинение, %	стекание, мм
Аэросил А — 300 + мел	6,35	152,0	2,0
Диатомит природный	4,8	172	5,0
Диатомит, модифицированный кубовыми остатками этилхлорсилана	5,37	138,0	5,0
Диатомит, модифицированный γ-аминопропилтриэтоксисиланом	7,10	180,0	2,0
Диатомит, модифицированный соляровым маслом	7,5	203,0	1,5

Как видно из этой таблицы, модифицирование диатомита путем его обработки соляровым маслом позволяет получить наполнитель, введение которого в герметики обеспечивает их высокие физико-механические свойства, что указывает на перспективу его использования для этих целей взамен дорогостоящего и дефицитного аэросила.

Кавказский институт минерального сырья

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

Поступило 18.02.1983

ო. მდივნიშვილი, ე. კობახიძე, ზ. მხედლიშვილი, ი. სარიშვილი

სოლარის ზეთით მოდიფიცირებული დიატომიტის კვლევა და მისი გამოცდა
ატომიკულ მასალაში უმჯობესების სახით

რ ე ბ ი მ ე

პოლიმერული კომპოზიციური მასალების შემცველების ხარისხის გაუმჯობესების მიზნით განხილულია სოლარის ზეთით დიატომიტის მოდიფიცირების (თანაფარდობა 1:1, ტემპერატურა 200 °C) შედეგები.

მოდირებული დიატომიტი შესწავლილია თერმოგრაფიკული ანალიზისა და იწ-სპექტროსკოპიის მეთოდებით. დადგენილია, რომ სოლარული მოდიფიკაციის დიატომიტის ზედაპირზე მიმდინარეობს მაკრომოლეკულურ ნახშირწყალბადების კონცენტრირება, რის შედეგადაც მიღწეულია დიატომიტის ორგანოფილიზაცია და მისი პოლიმერებთან ურთიერთქმედების ეფექტურობის ამაღლება.

მოდირებული დიატომიტი გამოცდილია ოლიგომერულ ბუტადიენ-ნიტრილური კარბოქსილური კაუჩუკისა და ეპოქსიდური ფისის საფუძველზე მაჰერმეტიზებელი პოლიმერული კომპოზიციების შემავსებლად.

ნაჩვენებია, რომ სოლარის ზეთით მოდიფიცირებული დიატომიტი შეიძლება გამოვიყენოთ ჰერმეტიკებში დეფიციტური და ძვირადღირებული შემავსებლის აეროსილის A—300-ის ნაცვლად.

O. M. MDIVNISHVILI, E. I. KOBAKHIDZE, G. S. MCHEDLISHVILI,
I. G. SARISHVILI

STUDIES AND TESTS OF THE MODIFIED WITH SOLAR OIL DIATOMITE USED AS A FILLER OF POLYMERIC MATERIALS

Summary

The results of modification of diatomite with solar oil in the ratio 1:1 and at the temperature of 200° are considered. The purpose was to improve the diatomite quality for its use as a filler of polymeric composition materials.

The modified diatomite was studied by thermogravimetric analysis and IR-spectroscopy. It was found that when diatomite was modified with solar oil, high molecular hydrocarbons were concentrated on its surface and as a result organofilling of diatomite was reached and the efficiency of its interaction with polymers was increased.

The modified diatomite was tested as a filler of pressurizing polymeric composition on the basis of oligomeric butadiene acrylonitril carboxylated rubber and epoxy resin and it was shown that it could be successfully used in hermetics instead of a deficient and expensive filler-Aerosil A—300.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Наполнители для полимерных композиционных материалов. Справочное пособие, М., изд. «Химия», 1981.
2. Кобахидзе Е. И., Шинниашвили М. Е. авт. свид. СССР № 477992, 1975. Б. № 27, 25.05.1975.
3. Кобахидзе Е. И. Органофильные модификации обогащенного аскангеля, Сб. Новые модификации аскангеля для применения в народном хозяйстве, Тб., изд. «Мецниереба», 1975.
4. Клей и герметики (под редакцией Д. А. Кардашова), М., изд. «Химия», 1978.

ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 669.871

Г. Б. ШАХТАХТИНСКИЙ, Г. А. ШАКАРОВ, А. А. ГЕЙДАРОВ

ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ ИЗ РЕТОРТНЫХ ОСТАТКОВ ЦИНКОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

Проблема комплексного использования сырья имеет большое значение при переработке продуктов цинкового производства, содержащих значительные количества цинка, меди, свинца и кадмия [1].

Одним из основных продуктов пирометаллургического цинкового производства являются ретортные остатки — раймовка. Кроме цветных металлов, в этом продукте имеются значительные количества редких металлов, в частности, галлия (0,06 % масс) [2]. Цветные и редкие металлы в этом продукте находятся в трудно растворимых формах, в разбавленной серной кислоте.

В зависимости от характеристики сырья, в литературе [3, 5] имеются различные способы переработки раймовки с целью извлечения ценных компонентов: плавка в шахной печи, вельцевание, мокрое и электромагнитное обогащение, плавка во взвешенном состоянии, растворение в серной кислоте. Какие-либо стандартные схемы по обработке раймовки отсутствуют.

Наиболее подробно в литературе рассмотрен процесс переработки раймовки методом вельцевания. При этом галлий восстанавливается до состояния низшей валентности и возгоняется в вельцоокси. Основная часть галлия остается в клинкере, что, по-видимому, связано со значительной растворимостью его в железе, образующемся в процессе вельцевания. Это предположение подтвердилось нашими исследованиями, которые проводились с пробами, взятыми с одного отечественного завода. Составы проб приведены в таблице 1.

Т а б л и ц а 1

Наименование материала	Содержание компонентов				
	Zn	Fe	Cu	SiO ₂	Ga
Раймовка	11,58	16,00	1,84	18,15	0,008
Вельцокись	57,00	3,86	0,77	—	0,0025
Клинкер	0,80	14,10	1,81	22,36	0,0026

Как видно из таблицы, галлий, находящийся в раймовке, распределяется между вельцокисьями и клинкером. При существующей технологии переработки этих продуктов извлечение галлия осуществляется сложным путем и по этой причине степень его извлечения не может быть высокой.

Процесс вельцевания имеет ряд недостатков. Основным из них является затруднение в переработке клинкера в шахтных печах, а при этом не достигается задача наиболее полного использования полезных составляющих раймовки.

В настоящей статье представлены данные лабораторных исследований процесса переработки раймовки с целью получения раствора, пригодного для получения цинка и галлия. Изучена также возможность извлечения и распределения других ценных металлов.

В последнее время большое внимание уделяется более эффективному высокотемпературному выщелачиванию цинковых полупродуктов [4]. Поэтому мы также провели исследование по извлечению галлия из раймовки методом кислотного выщелачивания. Предварительные опыты показали, что при обработке раймовки раствором, содержащим до 300 г/л H_2SO_4 , при 70—95°C в течение 2—8 часов при отношении Т : Ж = 1 : 10, галлий в раствор полностью не переходит. Результаты опытов приведены в таблице 2.

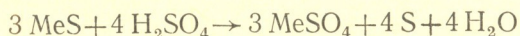
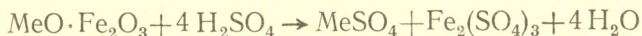
Т а б л и ц а 2

Результаты выщелачивания раймовки. Навеска — 10 г. Отношение Т : Ж = 1 : 10

Кон-центр., г/л	Темпе-рат. процесса, °С	Про-долж. процес-са, мин	Состав маточного раствора, г/л				Степень извлечения, %			
			Zn	Cu	Fe	Ga	Zn	Cu	Fe	Ga
56,8	Кипение пульпы	360	5,30	0,69	3,64	0,0020	45,76	37,50	21,53	25,00
104,6		360	6,35	0,88	8,51	0,0045	54,83	47,82	50,35	56,25
150		360	8,20	1,42	11,2	0,0057	70,81	77,17	66,27	71,25
200		360	8,99	1,59	12,3	0,0060	77,63	86,41	73,19	75,00
300		360	9,51	1,59	13,4	0,0068	82,12	86,41	79,52	85,50
200		480	9,55	1,59	13,5	0,0070	82,50	86,41	80,17	87,50

Одним из наиболее эффективных способов перевода в раствор цветных и редких металлов является сульфатизация материалов крепкой серной кислотой [6—8], что и было использовано в настоящей работе. Были получены положительные результаты.

Сущность способа и теоретическое обоснование сульфатизации раймовки заключается в следующем: раймовка смешивается с серной кислотой (любой концентрации). Полученная масса нагревается на водяной или песочной бане досуха. При нагревании вода постепенно испаряется, а кислота начинает реагировать с сульфидами, силикатами, ферритами и т. д. При сульфатизации раймовки все металлы переводятся в растворимые сульфаты. Превращение ферритов или сульфидов металлов в растворимую форму в виде сульфатов можно представить следующими общими реакциями (где Me = Zn, Cu, Fe):



Участвующие в раймовке хлориды Ag и Pb также переводятся в сульфатную форму



Методика работы была следующая: подсушенную в печи навеску раймовки весом 10—15 г смешивали в фарфоровой чашке с концентрированной серной кислотой, взятой из расчета расхода серной кислоты



1,8% от веса кека. Полученную пульпу упаривали досуха. Сухую массу помещали в муфельную печь и выдерживали при 180—700° в течение 1—6 часов. При этом выделялся сернистый газ. Сульфатизированный остаток измельчали. Необходимость измельчения была вызвана образованием на поверхности массы при температуре 300° кислотной пленки, которая к концу процесса затвердевала. При температуре сульфатизации ниже 300° она не образуется. Сухую массу выщелачивали в воде или в 5%-ной серной кислоте при найденных оптимальных условиях (Т : Ж = 1 : 3, температура 90—95°, время 2 часа). Пульпа отфильтровывалась и остаток промывался водой. В растворе определяли количества выщелоченных — цинка, меди, железа и галлия, и рассчитывали процент перехода в раствор этих металлов. По анализу твердого остатка после выщелачивания определяли степень сульфатизации раймовки.

Результаты опытов показали, что сульфатизация раймовки крепкой серной кислотой обеспечивает высокую степень извлечения в раствор ценных составляющих. Определяющее влияние на полноту сульфатизации оказывают количество кислоты и температура. Сульфатизация проводилась концентрированной серной кислотой ($d = 1,84 \text{ г/см}^3$) при расходе 60 мл на 100 г материала.

Исследование, проведенное по изучению зависимости извлечения ценных компонентов от температуры сульфатизации, показало, что оптимальной является температура 200—500°. Как видно из таблицы 3, при кислотном выщелачивании максимальное извлечение цинка 94,90% и галлия 94—97% получено при температуре 400—500°. Повышение температуры до 600° понижает извлекаемость цинка и галлия соответственно до 76,41 и 71,25%.

Т а б л и ц а 3

Температура сульфатизации, °С	Время сульфатизации, мин	Извлечение, %			
		Fe	Zn	Cu	Ga
300	60	84,49	88,77	94,56	94,00
400	360	91,50	94,90	96,73	97,00
500	240	91,27	94,73	96,19	97,00
600	120	64,62	76,41	85,90	71,25

Результаты извлечения ценных компонентов из раймовки при найденных оптимальных условиях приведены в таблице 4.

Т а б л и ц а 4

Компоненты	Содержание компонентов в исходном продукте, %	Содержание компонентов в растворе, г/л	Содержание компонентов в остатке, %	Степень извлечения компонентов, %
Pb	0,85	—	2,108	—
SiO ₂	18,15	—	45,01	—
Cu	1,84	5,89	0,17	96,19
Fe	16,90	47,90	3,67	91,27
Zn	11,58	36,56	1,51	94,73
Ga	0,008	0,026	0,001	97,00

Как видно из данных, приведенных в этой таблице, некоторое количество галлия (0,001%) наблюдается в остатке. Нерастворившийся галлий, по-видимому, находится в виде соединений, не выщелачивающихся в исследованных режимах.

Таким образом, результаты опытов показали, что сульфатизация раймовки концентрированной серной кислотой обеспечивает высокую степень извлечения в раствор ценных составляющих. Дальнейшие исследования посвящены вопросу извлечения цинка из этого раствора, а также концентрирования галлия.

Институт неорганической и физической химии АН Азерб.ССР

Поступило 13.03.1983

ბ. შახტახტინსკი, ბ. შაჰაროვი, ა. გეიდაროვი

თუთიის წარმოების რეტორტული ნარჩენებიდან ძვირფასი კომპონენტების ამოწმების პირობების შესწავლა

რ ე ზ ი უ მ ე

დადგენილია თუთიის რაიმოვკების სულფატიზაციის ოპტიმალური პირობები (მუავას კონცენტრაცია და რაოდენობა, ტემპერატურა და სულფატიზაციის ხანგრძლივობა).

შესწავლილია თუთიისა და გალიუმის ამოწმების პირობები რაიმოვკის ჰიდრომეტალურგიული გადამუშავების შემთხვევაში. დადგენილია, რომ გამოტუტვის ოპტიმალური რეჟიმის დროს ($m:t=1:3$; $t=90-95^{\circ}\text{C}$, ხანგრძლივობა — 2 საათი) თუთია და გალიუმი მთლიანად გადადის ხსნარში.

G. B. SHAKHTAKHTINSKIY, G. A. SHAKAROV, A. A. GEIDAROV

STUDIES OF THE CONDITIONS OF EXTRACTION OF VALUABLE COMPONENTS FROM RETORT REMNANTS OF ZINC PRODUCTIN

Summary

The optimum conditions of sulfatization of residual slag in zinc distillation (concentration and acid amount, temperature and time of sulfatization) have been found. The conditions of extraction of zinc and gallium at hydrometallurgic reprocessing of residual slag in zinc distillation have been studied. It is found that in the developed optimum regime of leaching ($S:L=1:3$, $t=90-95^{\circ}\text{C}$, time—2 hours) zinc and gallium are completely extracted into the solution.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Лакерник М. М., Пахомова Г. И. Металлургия цинка и кадмия. М., Металлургия, 1969, 488.
2. Иванова Р. В. Химия и технология галлия, М., Металлургия, 1973, 392.
3. Powell H. E., Hingley L. W., Rept Invest. Bur. Mines. U. S. Dep. Inter, 1973, № 7754, 15.
4. Гецкин Л. С., Ярославцев А. С. и др. Сборник трудов ВНИИцвет. мет., 1975, 25, 218.
5. Плаксин И. Н., Зырянов М. Н. Комплексная переработка свинцово-цинкового сырья, изд. Академии наук СССР, М., 1963, 152.
6. Цыб П. П., Батюк А. Г., Гецкин Л. С. Бюл. ЦИИЦМ, 1957, № 16 (93), 22.
7. Снурников А. П., Цыб П. П. и др. Цветные металлы, 1965, 9, 36.
8. Патент США № 4225342, 1980.



УДК: 661.635.6

В. Н. ГАПРИНДАШВИЛИ, З. Ш. КАДЖАЯ, В. В. РУХАДЗЕ, Н. А. НИЖАРАДЗЕ,
Д. Г. ОТИАШВИЛИ, И. Г. БЕРИКАШВИЛИ

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ФОСФАТА ЦИНКА

Высокие ингибиторные свойства фосфата цинка [1] обусловили значительное расширение его применения в качестве антикоррозионного пигмента.

Фосфат цинка получают взаимодействием сульфата цинка или окиси цинка с фосфорной кислотой [1—4], а также взаимодействием кислот ортофосфатов натрия или аммония с сульфатом цинка [5, 6].

Вопросам рационального использования названных дефицитных химических реагентов, участвующих в процессе получения фосфата цинка, придается большое значение. Поэтому, естественно, встает вопрос о необходимости разработки условий оптимального ведения технологического процесса.

В статье приводятся материалы по оптимизации процесса взаимодействия сульфата цинка и фосфорной кислоты с последующей нейтрализацией растворов, обеспечивающей максимальный выход целевого продукта при минимальных затратах реагирующих компонентов.

Установление количественных зависимостей между входными и выходными параметрами процесса осуществлялось методами статистического планирования экспериментов [7].

На технологический процесс получения фосфата цинка могут влиять следующие входные факторы: температура в реакционной зоне, количество и концентрация фосфорной кислоты и сульфата цинка, рН нейтрализации, продолжительность процесса взаимодействия и нейтрализации.

Основные уровни и интервалы варьирования входных факторов были подобраны по материалам [1—4] предварительного исследования.

Условия планирования и результаты опытов приведены в табл. 1, там же приводятся результаты трех параллельных опытов (33—35), поставленных в центре плана для определения ошибки эксперимента.

Матрица представляет полуреплику от дробного факторного эксперимента типа 2^{7-2} с определяющим контрастом $x_6 = x_4 \cdot x_3$; $x_4 = x_5 \cdot x_2$. Концентрация сульфата цинка не меняется и составляет 180 г/л.

По данным реализованных опытов оценены коэффициенты линейного регрессионного уравнения:

$$Y = 88,47 - 1,32x_1 + 0,229x_2 + 3,02x_3 - 2,61x_4 - 0,21x_5 + 3,78x_6 + 1,37x_7$$

Значимость соответствующих коэффициентов регрессии удовлетворяет условию: $(bi) > t_s \{bi\}$, где t — табличное значение критерия Стьюдента с 95%-ной достоверностью при числе степеней свободы $f = 2$ ($t_{0,05} = 4,30$). Ошибка определения коэффициентов регрессии $S\{bi\} = 0,56$, а $S\{y\}$ — ошибка эксперимента, определенная по данным трех параллельных опытов (33—35) в центре плана, равна 3,15.

Полученная линейная зависимость адекватно описывает экспериментальные результаты в исследованной локальной области факторного пространства $F=2,3 < F_{0,05}(23,2) = 19,4$.

Анализируя полученные математические зависимости, можно определить переменные факторы, оказывающие преимущественное влияние на выход целевого продукта. Из них самыми значительными оказались температура, продолжительность процесса и конечное значение pH среды. В значительно меньшей мере выражено влияние концентрации фосфорной кислоты и количества сульфата цинка.

Таблица I

Матрица планирования и результаты экспериментов

Факторы	Конц. H_3PO_4 , %	Конц. NaOH, %	Темп. процесса, °C	Время синтеза, мин	Время нейтрализации, мин	Конечный pH нейтрализ.	К-во $ZnSO_4$ от стехиометрического	Выход	
								У эксп.	У расч.
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Основ. уровень	60	15	60	20	20	5	1,05		
Интервал варьир.	10	5	10	5	10	1	0,05		
Верхний уровень+1	70	20	70	25	30	6	1,1		
Нижний уровень-1	50	10	50	15	20	4	1		
Кодовое обозначение переменных	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	x_7		
Опыты									
1	+	+	+	+	+	+	+	97,72	92,8
2	+	+	+	+	+	+	+	89,4	95,04
3	+	+	+	+	+	+	+	90,15	90,11
4	+	+	+	+	+	+	+	91,39	92,75
5	+	+	+	+	+	+	+	67,03	79,7
6	+	+	+	+	+	+	+	90,02	82,34
7	+	+	+	+	+	+	+	77,9	76,51
8	+	+	+	+	+	+	+	83,89	79,15
9	+	+	+	+	+	+	+	91,55	90,46
10	+	+	+	+	+	+	+	91,6	93,1
11	+	+	+	+	+	+	+	84,79	87,27
12	+	+	+	+	+	+	+	85,68	89,9
13	+	+	+	+	+	+	+	93,87	90,18
14	+	+	+	+	+	+	+	98,2	94,62
15	+	+	+	+	+	+	+	87,33	88,79
16	+	+	+	+	+	+	+	92,9	91,43
17	+	+	+	+	+	+	+	94,28	91,8
18	+	+	+	+	+	+	+	90,22	93,44
19	+	+	+	+	+	+	+	97,45	93,35
20	+	+	+	+	+	+	+	90,80	95,73
21	+	+	+	+	+	+	+	70,12	77,2
22	+	+	+	+	+	+	+	77,45	79,84
23	+	+	+	+	+	+	+	78,80	79,49
24	+	+	+	+	+	+	+	87,26	82,13
25	+	+	+	+	+	+	+	90,98	87,96
26	+	+	+	+	+	+	+	94,63	90,6
27	+	+	+	+	+	+	+	92,42	90,27
28	+	+	+	+	+	+	+	90,64	92,89
29	+	+	+	+	+	+	+	90,77	89,48
30	+	+	+	+	+	+	+	91,19	92,12
31	+	+	+	+	+	+	+	89,47	91,77
32	+	+	+	+	+	+	+	91,12	94,41
33	+	+	+	+	+	+	+	66,35	
34	+	+	+	+	+	+	+	81,76	
35	+	+	+	+	+	+	+	87,78	

В первом эксперименте (табл. 1) достигается выход целевого продукта — 97,72%, но все входные факторы находятся на высшем уровне. Поэтому с целью уменьшения значения входных факторов сочли целесообразным рассчитать направление градиента для подбора основного уровня входных факторов, при этом фактор ξ_6 выбран за базисную переменную, остальные факторы менялись пропорционально базисному.

Таблица 2

Расчет и движение вдоль линии кругого восхождения

Факторы	ξ_1	ξ_2	ξ_3	ξ_4	ξ_5	ξ_6	ξ_7	$У_э$	$У_p$
Коэффициент регрессии b_i	-1,32	0,029	3,02	-2,61	-0,121	3,78	1,37		
$b_i \times P_i$	-13,2	1,145	30,2	-13,05	-1,21	3,780	0,0685		
$\Delta = \frac{P^*}{b_i P_i}$									
Новый основной уровень	60	15	60	20	20	0,13	0,98		
$P^* = P_i b_i \times \Delta$	-1,72	0,148	3,926	-1,696	-0,157	5	0,0089		
Окружение	-1,7	0,2	3,8	-1,7	-0,2	0,5	0,01		
Опыты:									
36	58,3	15,7	63,9	18,3	19,8	5,5	0,99	88,5	90,67
37	56,6	15,9	67,8	16,6	19,6	6	1,00	94,6	92,89
38	54,9	16,1	71,7	14,9	19,4	6,5	1,01	97,5	95,09
39	53,2	16,3	75,6	13,2	19,6	7	1,02	98,94	99,49

Расчет шагов кругого восхождения приведен в табл. 2. Экспериментальная проверка четырех точек (опыты 36—39) показала, что наилучший выход целевого продукта — 98,44% достигается на четвертом шаге (опыт 39). Однако осаждение фосфата цинка при значении фактора $\xi_6 = 7$ затрудняется из-за образования в системе гидроокиси цинка, которая загрязняет целевой продукт.

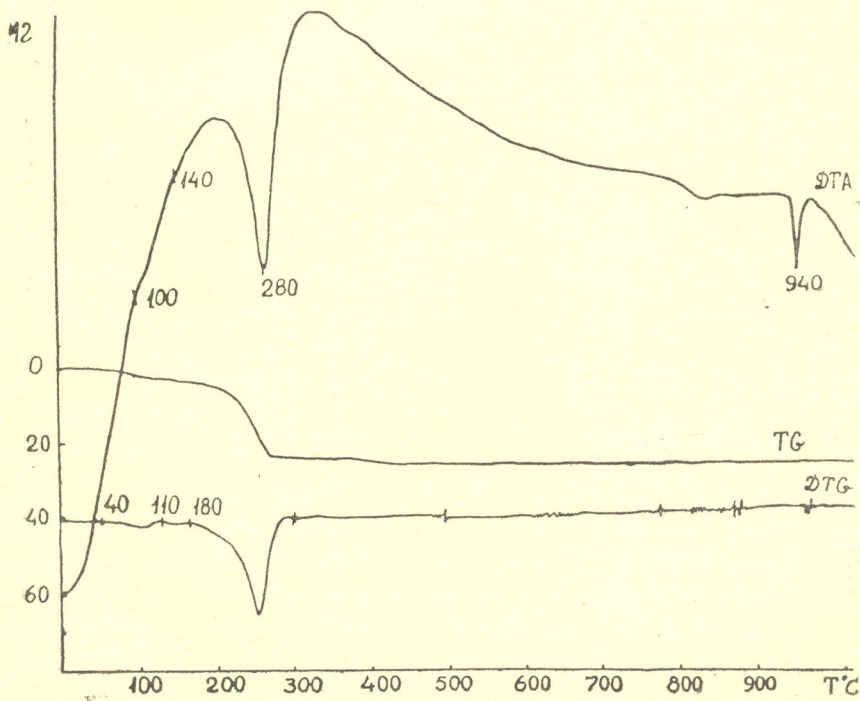


Рис. 1. Дериватограмма фосфата цинка

Удовлетворительный выход фосфата цинка — 97,5% получается в опыте 38, когда фактор $\xi_7 = 1,01$ и $\xi_6 = 6,5$. При уменьшении значения этих входных факторов $\xi_6 = 5,5-6$ и $\xi_7 = 0,99-1,0$ заметно падает выход целевого продукта из-за образования кислых фосфатов, растворимость которых выше основного фосфата цинка.

Данные термогравиметрического исследования полученных образцов фосфата цинка идентичны между собой. На кривых ДТА наблюдается 4 эндотермических эффекта; 3 из них находятся между 40—280° с максимумами 110, 180 и 280°; четвертый — в интервале 940—960°. Аналогичные эффекты имеют место и на кривых ДТГ и ТГ (рис. 1).

Первые два эффекта соответствуют удалению воды с максимумом при 110 и 180°. Третий эндозффект при 280° соответствует удалению двух молекул кристаллизационной воды.

Четвертый эндоэффект при 940—960° соответствует полиморфному превращению, характерному для фосфата цинка.

Таким образом, на основе проведенного экспериментального исследования найдены значения входных факторов: температура процесса — 70, концентрация фосфорной кислоты — 55%, концентрация сульфата цинка — 180 г/л, количество сульфата цинка — 1,01 от стехиометрии, продолжительность процесса взаимодействия между фосфорной кислотой и сульфатом цинка 15 мин, концентрация едкого натрия — 16 г/л, продолжительность процесса нейтрализации 19 мин. и конечный pH среды 6,5 обеспечивают оптимальное ведение процесса получения ортофосфата цинка, гидрата с выходом 97,5%, химический состав которого ($Zn - 46,5 - 47,8\%$ и $PO_4^{3-} - 43,5 - 45,1\%$) отвечает требованиям ТУ-6-10-1817-81.

Институт неорганической химии
и электрохимии АН ГССР

Поступило 22.04.1983

3. ბაზრინდავშილი, ზ. ქაჯანია, ვ. რუხაძე, ნ. ნიშარაძე, დ. ოტიაშვილი,
ი. ბერიკაშვილი

თუთიაფოსფატის მიღების პროცესის ოპტიმიზაცია

რეზიუმე

კვლევათა შედეგების სტატისტიკური მეთოდების დამუშავებით განსაზღვრულია თუთიაფოსფატისა და ფოსფორმჟავას ურთიერთმოქმედებით თუთიაფოსფატის მიღების ტექნოლოგიის ცვლადი პარამეტრების ოპტიმალური სიდიდეები:

ტემპერატურა 70°, ფოსფორმჟავას კონცენტრაცია — 55 %, თუთიაფოსფატის კონცენტრაცია — 180 გ/ლ; მოლარული ფარდობა $\frac{ZnSO_4}{H_3PO_4} = 0,01$;

პროცესის ხანგრძლივობა — 15 წთ, ნატრიუმის ტუტის კონცენტრაცია — 16 გ/ლ, განეიტრალების პროცესის ხანგრძლივობა — 19 წთ და გარემოს ნეიტრალიზაციისა pH—6,5. დადგენილია, რომ ტექნოლოგიური პროცესის შერჩეულ პირობებში განხორციელებით თუთიაფოსფატის გამოსავალი ორი მოლეკულა წყლის თანაობისას 97,5 % შეადგენს. მიღებული ფოსფატი ქიმიური შედგენილობით აკმაყოფილებს ტექნიკური პირობების (ТУ-6-10-1817-81) მოთხოვნილებას.

THE OPTIMIZATION OF ZINC PHOSPHATE PRO- DUCTION PROCESS

S u m m a r y

On the base of treatment of experimental results of zinc sulphate and phosphoric acid interaction and by means of statistical methods, the optimum values of variable technological parameters of zinc — phosphate have been determined.

The temperature of the process is 70°, the concentration of phosphoric acid—55 %, concentration of zinc sulphate—180gr./per. lit., molar ratio—0,01, the duration of the process—15 minutes, concentration of sodium hydrate—16gr/per. lit, the duration of neutralization process—19 minutes.

When technological process is carried out in the named conditions, the yield of zinc phosphate (with two molecules of crystallization water) is 97,5 %.

The phosphate, obtained in such conditions, satisfies 6-10-1817-81 demands.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Беленький Е. Ф., Рискин И. В. Химия и технология пигментов. Л., изд. «Химия», 1974.
 2. Информация о пигментах фирмы «Siegle», 1974.
 3. Брауер Г. Руководство по препаративной неорганической химии, М., 1956.
 4. Патент Франции, 812002.
 5. Chem. Obs. 74, № 24, p. 114, 127627 (1971).
 6. Тр. Ленинградского научно-исследовательского и проектного института основной химической промышленности, 1, 27, 1973.
 7. Налимов В. В., Чернова Н. А. Статистические методы планирования экспериментов, М., изд. «Наука», 1965.
-



КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 549.67 : 541.183.03

Ш. И. СИДАМОНИДЗЕ, В. В. КОРШАК, Г. В. ЦИЦИШВИЛИ,
 М. П. МАТУШЕВСКАЯ, Ю. П. КУДРЯВЦЕВ, К. М. МАРЧИЛАШВИЛИ

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ КАРБИНА

Углеродистые адсорбенты (уголь, сажа) исследуются давно и нашли широкое применение в сорбционной технике. В 1968 г. была получена новая аллотропная модификация углерода — карбин [1]. В настоящее время структура карбина достаточно детально исследована [2]. В специальной научной и патентной литературе отсутствуют данные, касающиеся адсорбционных и каталитических свойств этого аллотропного видоизменения углерода. Целью настоящей работы является восполнение этого пробела.

Измерение величин адсорбции и дифференциальных теплот адсорбции проводилось на высоковакуумной объемной адсорбционной установке и микрокалориметре французской фирмы «Setaram», как это описано в [3]. Приведенные в таблице 1 данные показывают, что карбин характеризуется высокой адсорбционной способностью. Изотерма адсорбции пропана, соответствующая карбину, лежит значительно выше, чем изотермы, характеризующие широко известные цеолитовые адсорбенты типа L и ZSM. Интерес вызывает рассмотрение $Q = f(\bar{a})$ изотерм: значения дифференциальных теплот адсорбции, полученные для системы «пропан-карбин» заметно превосходят величины Q , полученные для указанных цеолитов (при начальных заполнениях $Q = 19 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$). Изотерма $Q = f(\bar{a})$, соответствующая карбину, имеет несравненно широкое плато ($Q = 8,8 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$). При высоких заполнениях кривая имеет форму, характерную для $Q = f(\bar{a})$ цеолитовых систем.

В последующем будут сопоставлены и обсуждены адсорбционные свойства карбина и углеродистых адсорбентов — сажи и активированного угля.

Т а б л и ц а 1

Адсорбция пропана на карбине, цеолите L и ZSM

Адсорбент	Давление (p, тор)				
	0,001	0,02	0,5	5,0	45,0
Адсорбция $\left(a, \frac{\text{м моль}}{\text{г}} \right)$					
Цеолит L	0,0002	0,003	0,18	0,4	0,8
Цеолит ZSM—5	0,0003	0,005	0,3	0,5	1,0
Карбин	0,007	0,07	0,5	1,5	3,5

კარბინის ადსორბციული თვისებების გამოკვლევა

რეზიუმე

მაღალვაკუუმური ადსორბციული დანადგარის და მიკროკალორიმეტრის მეშვეობით შესწავლილია ნახშირბადის ალოტროპიული სახეცვლილების — კარბინის ადსორბციული თვისებები პროპანის მიმართ. ნაჩვენებია, რომ კარბინს გააჩნია L და ZSM ტიპის ცეოლითებთან შედარებით უფრო მაღალი შთანთქმითი უნარი. კარბინზე პროპანის ადსორბციის დიფერენციალური სითბობის მნიშვნელობები შეესებებს მთელ ინტერვალში უფრო მეტია, ვიდრე ცეოლითების შემთხვევაში.

Sh. I. SIDAMONIDZE, V. V. KORSHAK, G. V. TSITSISHVILI,
M. P. MATUSHEVSKAYA, YU. P. KUDRIAVTSEV, K. M. MARCHILASHVILI

INVESTIGATION OF ADSORPTION PROPERTIES OF CARBIN

Summary

The measurement of adsorption values and differential heats of adsorption was carried out on vacuum adsorption set and on microcalorimeter, „Seteram“. The given data show, that carbin is characterised by high adsorption ability.

The isotherm of propan adsorption corresponding to carbin lies higher than isotherms characterising the well known zeolite adsorbents of L and ZSM type. The analysis of $Q=f(\bar{a})$ isotherms is of interest.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Коршак В. В., Смирнов А. М., Кудрявцев Ю. П. Вестник АН СССР, 1968, 9, 89.
2. Мельниченко В. М., Сладков А. М., Никулин Ю. Н. Успехи химии, 1982, 5, 736.
3. Сидамонидзе Ш. И., Цицишвили Г. В., Марчилашвили К. М. ДАН СССР, 1980, 250, 2, 339.



УДК 543.544

ფ. ი. ბროუჩეკ

ОСНОВНЫЕ ВОПРОСЫ КИНЕТИКИ СОРБЦИИ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЛИГАНДАМИ АНИОНИТАХ

Дальнейшее развитие физико-химических основ комплексообразовательно-сорбционной хроматографии на модифицированных лигандами анионитах [1—4] обуславливает необходимость разработки основных вопросов кинетики сорбции в хроматографических системах «ион металла-анионит, модифицированный лигандом».

Кинетический механизм сорбции в рассматриваемом виде хроматографии одновременно зависит от многих параметров: констант устойчивости конкурирующих комплексов, концентрации, природы и состояния лигандов-модификаторов и ионов сорбируемых металлов, а также сопутствующих им других ионов, состава и ионной силы раствора, физико-химических свойств и гранулометрического состава используемых анионитов, гидродинамического режима работы хроматографических колонок и др. Главной отличительной особенностью этого механизма является образование мало диссоциированных соединений в фазе анионита [1, 3], обуславливающее сдвиг равновесия реакций сорбции в направлении образования этих соединений.

Указанная особенность должна в первую очередь учитываться при анализе кинетики сорбции на модифицированных лигандами анионитах с использованием кинетических моделей и уравнений, известных для других видов сорбции и хроматографии [5—15, 20].

Наличие в рассматриваемых хроматографических системах конкурирующих комплексных соединений [3] указывает на то, что кинетика сорбции в этих системах, наряду с диффузионными процессами массопереноса, должна характеризоваться также и химической кинетикой образования комплексов в фазе модифицированных лигандами анионитов. Этот вид кинетического механизма может оказывать особо заметное влияние на скорость процесса при сорбции инертных аква-комплексов ряда катионов—бериллия (II), хрома (III), железа (III) и др. на анионитах, модифицированных хелатообразующими лигандами (НТА, ЭДТА и др.), так как реакции образования комплексов таких катионов с лигандами указанного типа характеризуются относительно высокой величиной времени релаксации [16].

В соответствии с разработанными схемами механизма сорбции [1—3], общие уравнения основных механизмов кинетики сорбции ионов металлов на модифицированных лигандами анионитах, наряду с установлением связи между концентрациями этих металлов в фазах анионита и хроматографируемого раствора во времени, должны также отражать физико-химическую природу сорбционного процесса в виде функциональных зависимостей соответствующих параметров этих уравнений от констант устойчивости сорбирующихся комплексов.

В общем виде уравнения внешне- и внутридиффузионной кинетики сорбции ионов металлов на модифицированных лигандами анионитах соответственно могут быть записаны следующим образом:

$$\frac{dC_{M(t)}}{dt} = \beta_1(C_{M(0)} - C'_M) \quad (1)$$

$$\frac{dC_{M(t)}}{dt} = \beta_2(Q_M - C_{M(t)}) \quad (2),$$

где $C_{M(t)}$ — концентрация сорбированного в фазе анионита металла к моменту времени t ,

$C_{M(0)}$ — концентрация металла в исходном растворе в начальный момент времени ($t = 0$),

C'_M — концентрация сорбируемого металла в растворе в момент времени t , равновесная с $C_{M(t)}$,

Q_M — концентрация сорбированного металла в фазе анионита при установившемся равновесии,

β_1, β_2 — кинетические коэффициенты соответственно внешней и внутренней диффузии.

В уравнении (1) $C'_M = f(C_{M(t)})$ и определяется соответствующим для данной хроматографической системы уравнением изотермы сорбции [4], включающим константу устойчивости сорбируемого комплекса (K_y).

Q_M в уравнении (2) определяется уравнением, выражающим зависимость $Q_M = f(K_y)$ [4] для данной системы.

Реакции образования комплексов в фазе модифицированных лигандами анионитов [1, 3] в общем виде можно рассматривать как обратимые реакции нуклеофильного замещения лигандов, протекающие по бимолекулярному механизму S_N2 [16].

В соответствии с общими положениями химической кинетики [17—19], для случая, когда концентрация ионов сорбируемого металла в контактирующем с сорбентом исходном растворе в начальный момент времени ($t = 0$) равна $C_{M(0)}$, а концентрация продуктов реакции равна нулю, дифференциальное уравнение скорости бимолекулярной обратимой реакции комплексообразовательной сорбции в рассмотренных ранее [3] хроматографических системах с учетом установленных нами функциональных связей константы равновесия ($K_{равн}$) с константой устойчивости сорбируемого комплекса (K_y) [4] может быть записано в следующем виде:

$$\frac{dC_{M(t)}}{dt} = (k_1 - k_2) \left[C_{M(t)}^2 - \frac{2C_{M(0)} \cdot \varphi}{\varphi - 1} \cdot C_{M(t)} + \frac{C_{M(0)}^2 \cdot \varphi}{\varphi - 1} \right], \quad (3)$$

где $k_1 = \frac{k'_1 \cdot P_1}{V}$; $k_2 = \frac{k'_2 \cdot P_2}{V}$;

k'_1 и k'_2 — константы скоростей соответственно прямой и обратной реакций,

V — объем данной системы,

P_1 и P_2 — стерические множители, учитывающие пространственные препятствия для осуществления соответственно прямой и обратной реакций,

φ — выражение, описывающее функциональную связь $K_{равн} = f(K_y)$ в хроматографической системе соответствующего типа [4].

Уравнение (3) может быть преобразовано:

$$\frac{dC_{M(t)}}{dt} = (k_1 - k_2) (C_1 - C_{M(t)}) (C_2 - C_{M(t)}),$$

где C_1 и C_2 — корни квадратного уравнения в квадратных скобках уравнения (3).

Эти корни равны

$$C_{1,2} = \frac{C_{M(0)}(\varphi \pm \sqrt{\varphi})}{\varphi - 1} \quad (5)$$

После разделения переменных в уравнении (4) и интегрирования:

$$k_1 - k_2 = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{C_1 - C_2} \ln \frac{C_2 (C_1 - C_{M(t)})}{C_1 (C_2 - C_{M(t)})} \quad (6)$$

Выражения (5) и (6) в сочетании с выведенными нами зависимостями $K_{равн} = f(K_y)$ для комплексообразовательно-сорбционных хроматографических систем различных типов [4] и с выражением $K_{равн} = \frac{k_1}{k_2}$

(при условиях $P_1 = P_2$ и $V = const$) могут быть использованы для определения констант скоростей прямой и обратной реакций комплексообразовательной сорбции в конкретных хроматографических системах.

Для анализа кинетического механизма сорбции в конкретной комплексообразовательно-сорбционной хроматографической системе и последующего выбора вида уравнения кинетики для данной системы необходимо предварительно различными независимыми методами [5, 11—13, 15] выявить стадию, лимитирующую скорость процесса сорбции в исследуемом диапазоне изменения основных параметров этого процесса в условиях, максимально приближенных к реальным условиям сорбции в изучаемой системе. Скорости процесса диффузии и химической реакции следует оценивать раздельно.

Грузинский политехнический институт
им. В. И. Ленина

Поступило 10.01.1984

ფ. ბროუჩეკი

ლიგანდებით მოდიფიცირებულ ანიონიტებზე სორბციის კინეტიკის
ძირითადი საკითხები

რეზიუმე

მოყვანილია ლიგანდებით მოდიფიცირებულ ანიონიტებზე მეტალთა სორბციის დიფუზიური და ქიმიური კინეტიკის განტოლებები, რომლებიც შეიცავენ სათანადო პარამეტრების ფუნქციონალურ დამოკიდებულებას სორბირებული კომპლექსის მდგრადობის კონსტანტასთან.

F. I. BROUCHEK

THE PRINCIPAL PROBLEMS OF SORPTION KINETICS ON THE MODIFIED BY LIGANDS ANIONITES

S u m m a r y

The equations of diffusion and chemical kinetics of metal ions sorption on the modified by ligands anionites including functional dependences of the corresponding parameters on the resistance constants of the sorbate complex are given.

1. Броучек Ф. И. Известия АН ГССР, сер. хим., 1976, т. 2, № 4, 295.
2. Броучек Ф. И. Известия АН ГССР, сер. хим., 1977, т. 3, № 2, 103.
3. Броучек Ф. И. Известия АН ГССР, сер. хим., 1984, т. 10, № 1, 20.
4. Броучек Ф. И. Известия АН ГССР, сер. хим., 1984, т. 10, № 3, 167.
5. Гельферих Ф. Иониты. М., ИЛ, 1962.
6. Тимофеев Д. П. Кинетика адсорбции, М., Изд. АН СССР, 1962.
7. Голубев В. С., Панченков Г. В. ЖФХ, 1964, т. 38; вып. 1, 228.
8. Голубев В. С., Веницианов Е. В., Гарибянц А. А. Теор. осн. хим. техн., 1980, т. 14, № 4, 607.
9. Чмутов К. В., Маторина Н. Н., Сафонова Н. Д. сб. Теория ионного обмена и хроматографии. Изд. Наука, М., 1968, 124.
10. Диффузионные процессы в ионитах (под ред. Н. И. Николаева), М., НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1973.
11. Кокотов Ю. А., Пасечник В. А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Изд. Химия, Л., 1970.
12. Самсонов Г. В., Тростянская Е. Б., Елькин Г. Э. Ионный обмен. Сорбция органических веществ. Изд. Наука, Л., 1969.
13. Сенявин М. М. Ионный обмен в технологии и анализе неорганических веществ. М., Химия, 1980.
14. Салдадзе К. М., Копылова-Валова В. Д. Комплексообразующие иониты (комплекситы), М., Химия, 1980.
15. Иониты в химической технологии (под ред. Б. П. Никольского и П. Г. Романкова), Л., Химия, 1982.
16. Басоло Ф., Пирсон Р. Механизмы неорганических реакций (под ред. А. Н. Ермакова), М., Мир, 1971.
17. Бенсон С. Основы химической кинетики. М., Мир, 1964.
18. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики, М., ВШ, 1969.
19. Панченков Г. М., Лебедев В. П. Химическая кинетика и катализ, М., Химия, 1974.
20. Рачинский В. В. Введение в общую теорию динамики сорбции и хроматографии, М., Наука, 1964.

УДК 628.16.09

Г. Г. ЧИРАКАДЗЕ, Д. И. БОХУА, Н. П. ГОНГАДЗЕ

ОЧИСТКА ВОДНО-НЕФТЯНЫХ РАСТВОРОВ ОТ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА ИМФ—1

В настоящее время проблема охраны окружающей среды от загрязнений очевидна и неоспорима. Вода является наиболее уязвимой частью биосферы, так как все химические соединения, сбрасываемые в окружающую среду и продукты их распада в конечном счете, как правило, попадают в водоемы. Учитывая, что вода широко эксплуатируется в народном хозяйстве и быту и является уникальной средой, населенной миллионами живых организмов, вопросу очистки водной среды уделяется все возрастающее внимание исследователей во всем мире [1].

Особый вред водным бассейнам наносят органические соединения, в том числе нефть, нефтепродукты, поверхностно-активные вещества (ПАВ) и др. Существующие способы очистки сбросовых вод, несмотря на их разнообразие, не удовлетворяют растущие потребности в чистой воде [2, 3]. ВНИИАТ разработан прибор для автоматического контроля содержания нефти, который используется на танкерах при анализе сбросовых промывных вод [4].

Следует отметить, что для промывки нефтяных танкеров повсеместно используются различные ПАВ, небольшие количества которых полностью нарушают работу широко эксплуатируемого прибора.

Представляет интерес изыскание возможности отделения ПАВ от водно-нефтяных смесей.

Объектами исследования являлись: препарат ИМФ—1 (ТУ 38—10918—78), который является композицией ПАВ (сланцевый алкилбензолсульфонат натрия, сульфонат НП—2 и вторичные алкилсульфонаты натрия, взятые в соотношении 0,5 : 1,0 : 0,5, рН 1% раствора не менее 9,0) и нефть Норийского и Мирзаанского месторождений ГССР.

Очистка от ИМФ—1 проводилась адсорбционным методом на колонках высотой 50—100 см, \varnothing 16 мм, заполняемых различными адсорбентами: силикагель (Al_2O_3 — 213, 3%, SiO_2 — 86,7%), цеолит Дзегвского месторождения ГССР и березовый активированный уголь (БАУ). Насыпной объем поглотителя 25—50 см³.

Анализ анионоактивного ПАВ—ИМФ—1 осуществлялся весовым, фото- и спектрофотометрическими методами [5, 6], нефти—весовым методом [5]. Поглотители дополнительно активировались их кипячением в течение 6 часов с 20% соляной кислотой. Опыты проводились на модельных системах: растворы ИМФ—1 в воде (1—3 мг/л) и растворы ИМФ—1 (1—3 мг/л) и нефти (50—100 мг/л) в воде. Ошибки используемых методов $5 \pm 10\%$. В исследуемых образцах определялось содержание нефти и ИМФ—1 до и после пропускания через колонку, заполненную адсорбентом.

Адсорбция ИМФ—1 на силикагеле и цеолите не превышает 60—75% при комнатной температуре. Цеолит относительно быстро отрав-

ляется. Полная очистка водных растворов от ИМФ—1 достигнута на свежерактивированном БАУ. В таблице приведены результаты очистки водно-нефтяных растворов от ИМФ.



Т а б л и ц а 1

Содержание ИМФ—1		Содержание нефти		Очистка от ИМФ—1, %	Потеря нефти, %
до (а) и после (б) пропускания через колонку, мг/л		до (а) и после (б) пропускания через колонку, мг/л			
а	б	а	б		
1.0	—	10	10	100	—
1.0	—	10	10	100	—
2.0	—	10	10	100	—
1.0	0.05	50	50	95	—
1.0	—	100	95	100	5
1.0	—	100	100	100	—
3.0	0.10	50	99	95	5

Таким образом, при использовании в качестве адсорбента свежерактивированного БАУ достигнута полная очистка водно-нефтяных растворов от ИМФ—1 при сохранении содержания нефти.

Грузинский политехнический институт
им. В. И. Ленина

Поступило 12.06.1983

ბ. ჭირაკაძე, დ. ბოჩუა, ნ. ღონაძე

ნავთობ-წყლიან ხსნარების გაწმენდა ზედაპირულად აქტიური
ნაერთის ИМФ-1-საგან

რეზიუმე

შესწავლილია სილიკაგელის, ძეგვის საბადოს ცეოლითის და არყის ხის ნახშირის აღსორბციული თვისებები ზედაპირულად აქტიური ИМФ—1-ის პრეპარატის მიმართ.

დადგენილია წყალხსნარებისა და ნავთობ-წყლიანი სისტემების ИМФ—1-გან სრული გაწმენდის ოპტიმალური პირობები.

G. G. CHIRAKADZE, D. I. BOCHUA, N. P. GONGADZE

THE PURIFICATION OF WATER-OIL SOLUTIONS FROM THE CAPILARY ACTIVE SUBSTANCE ИМФ-1

Summary

The absorption properties of silicagel, zeolite from Dzegvi deposits and birch activated carbon with respect to capillary active substance have been studied.

The optimal conditions for purification of water and water-oil systems from ИМФ-1 were established.

1. Химия промышленных сточных вод. Перев. с англ., ред. Рубин А. Д., М., изд. «Химия», 359, 1983.
2. Пушкарев В. В., Трофимов Д. И. Физико-химические особенности очистки сточных вод от ПАВ, М., изд. «Химия», 46, 1975.
3. Аширов А. Ионнообменная очистка сточных вод, растворов и газов. Л., изд. «Химия», 45, 1975.
4. Разработка инструментальной методики для измерения нефти с сливаемых судов. Заключительный отчет НПО Аналитприбор, Тбилиси, 3—45, 1979.
5. Унифицированные методы анализа вод Ред. Лурье Ю. Ю., М., изд. «Химия», 350, 1973.
6. Ляликов Ю. С. Физико-химические методы анализа. М., Гос. изд. хим. лит. 71—107, 222—237, 1960.

УДК 548.5.66.001.536.755

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

МЕТОДИКА ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИЗ РАСТВОРОВ

Теоретическое прогнозирование продолжительности процесса кристаллизации для различных систем предлагается проводить на основе кинетической формулы и необходимой минимальной исходной информации. В качестве исходной информации желательно иметь экспериментальные данные по скорости изменения линейного размера или массы кристаллов во времени в рабочем диапазоне технологического режима. В настоящее время накоплен достаточный экспериментальный материал для различных кристаллизуемых систем по коэффициенту скорости K линейного роста, пересыщению ΔC при соответствующих значениях температур [1—3]. В таблице приведены исходные экспериментальные данные и расчетные величины для кристаллизуемых систем. Расчеты основных параметров процесса кристаллизации выполнены на основе следующей кинетической формулы [4]:

$$G = G_{\max} (1 - e^{-A_1 \tau})^3 \quad (1)$$

или относительно изменения линейного размера:

$$r = r_{\max} (1 - e^{-A_1 \tau}) \quad (2)$$

Здесь:

$$A = K \Delta C \left(\frac{\varepsilon}{g_{\max} \rho^2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3)$$

$$A_1 = \frac{K \Delta C}{3 r_{\max} \rho} \varepsilon^{1/3} \quad (4)$$

$$\bar{g} = 0,59 g_{\max} \quad (5)$$

$$\bar{r} = 0,84 r_{\max} \quad (6)$$

G , G_{\max} — текущее и максимальное значение массы кристаллизуемого вещества;

\bar{g} , g_{\max} , \bar{r} , r_{\max} — среднее и максимальные значения массы и линейного размера единичных кристаллов. Средние и максимальные значения величин связаны между собой статистическими коэффициентами [4];

ε — фактор, учитывающий геометрическую форму кристаллического вещества [5]. В расчетах принята кубическая форма растущего кристалла ($\varepsilon = 216$).

Наименование кристаллов и заданный средний линейный размер, $\bar{r} \times 10^{-3} \text{ м}$	Исходные данные				Расчетные величины		
	ρ , кг/м ³	t , °C	K , $\times 10^{-5}$ м/с	ΔC , кг/м ³	A , $\times 10^{-4}$ с ⁻¹	τ , $\times 60 \text{ с}$	G , кг
$\text{NaNO}_3 \cdot 1,3$	2257	25	4,20	6 10 13*	1,44 2,40 3,22	212 127 97	670
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \cdot 0,5$	1464	25	6,42	10 20 30*	14,7 29,5 44,5	20 10 7	353
$\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 0,3$	2700	20	0,42	10 14 17*	0,87 1,22 1,48	351 250 206	535
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 0,5$	1769	30	1,64	10 12 15*	2,21 2,65 3,33	138 115 92	328
$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O} \cdot 0,5$	2286	30	1,81	10 20 24*	2,71 5,43 6,54	112 56 47	236
$\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O} \cdot 0,5$	1680	20	4,59	4 8 10*	3,67 7,34 9,27	83 42 33	305

Для каждого кристаллизируемого вещества значения абсолютного пересыщения дифференцированы с учетом их предельных величин, отмеченных звездочкой. Максимальное количество кристаллизуемой массы G_{max} определяется по значению начальной концентрации и объема раствора:

$$G_{\text{max}} = C_n \cdot V \quad (7)$$

Объем раствора принят равным 1 м³. Начальная концентрация рассчитана по формуле:

$$C_n = C_t + \Delta C^*, \quad (8)$$

где C_t — равновесная концентрация исследуемых систем при температурах, приведенных в таблице.

На основе формул (1) — (8) и исходных данных определены значения комплексного коэффициента A , продолжительность процесса кристаллизации τ и ожидаемого выхода твердой фазы G .

Предлагаемая методика дает возможность теоретически прогнозировать продолжительность процесса кристаллизации и ожидаемый выход твердой фазы. Последовательность определения технологических параметров может быть положена в основу алгоритма расчета для анализа и управления процессом массовой кристаллизации с применением ЭВМ.

ხსნარებიდან კრისტალიზაციის პროცესის ხანგრძლივობის პროგნოზირების
მეთოდიკა

რეზიუმე

კრისტალის ზრდის სიჩქარისა და ხსნარების გადაჯერების მონაცემების მიხედვით კინეტიკური ფორმულის საფუძველზე შემოთავაზებულია კრისტალიზაციის პროცესის ხანგრძლივობისა და მყარი ფაზის რაოდენობის პროგნოზირების მეთოდიკა კრისტალის დავალებული საშუალო ხაზოვანი ზომის მისაღებად.

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

THE METHOD OF PROGNOSIS OF DURATION OF CRYSTALLIZATION
PROCESS FROM SOLUTIONS

Summary

On the base of minimal initial information on the meanings of line-crystal growth-rate and over-saturation of solutions the method of prognosis of crystallization process duration and the yield of solid phase with the average statistic size of crystals was suggested, using special corresponding kinetic formulas.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Хамский Е. В. Кристаллизация в химической промышленности, М., 1979, 343.
2. Сосова Н., Nyvlt J. Chem. promisl., Bd. 22/47, 1972. № 4. 165.
3. Mullin J. N. Crystallisation, Butterworths, London, 1972, 480.
4. Таварткиладзе Я. Н., Гоцадзе Г. А. Докл. АН СССР, 1980, 252, № 5, 1196.
5. Гоцадзе Г. А., Таварткиладзе Я. Н. Технолог. основы хим. техн., 1967, 1, № 6, 876.



УДК 546 73,74 + 547.822

А. М. МАМУЛАШВИЛИ, Ц. Л. МАХАТАДЗЕ, М. Г. ЦИНЦАДЗЕ

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ КОБАЛЬТА (II) И НИКЕЛЯ (II) С ТРИЦИАНМЕТАНИДОМ И АМИДАМИ ПИРИДИНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Цель работы — синтез и исследование координационных соединений кобальта (II) и никеля (II) с трицианметанидом и амидами никотиновой и изоникотиновой кислот*.

Для синтеза смешанных координационных соединений кобальта (II) и никеля (II) с трицианметанидом и амидами никотиновой и изоникотиновой кислот использовались $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ марки «ч. д. а».

Синтезы проводили в дважды очищенном этаноле.

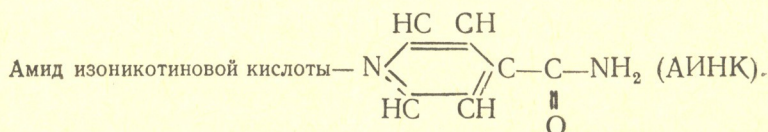
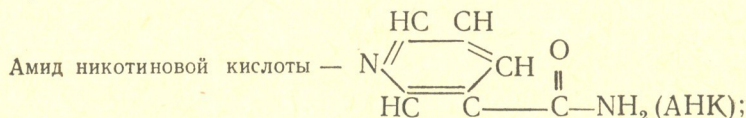
Для установления химического состава полученных комплексов металлы определяли трилонометрическим методом [1], а азот — микрометодом. Состав синтезированных комплексов соответствует приведенным в таблице формулам.

Таблица 1

Результаты расшифровки ИК-спектров поглощения синтезированных соединений

Структура	Значения $\nu(CN), \text{см}^{-1}$ по [2]	Наши данные		
		$\nu(CN), \text{см}^{-1}$	формула соединения	ν гетероцикла, см^{-1}
$M \leftarrow N \equiv C \dots C \begin{cases} \text{C} \equiv N \rightarrow M \\ \text{C} \equiv N \end{cases}$	2186—2000			
	2240—2250			
$M \leftarrow N \equiv C \dots C \begin{cases} \text{C} \equiv N \rightarrow M \\ \text{C} \equiv N \rightarrow M \end{cases}$	2200—2220	2208	$Co[C(CN)_3]_2(АНК)_2$	1610, 1200
	2250—2270	2250		1068, 860, 815
		2220 2265	$Ni[C(CN)_3]_2(АНК)_2$	1610
		2204 2266	$Co[C(CN)_3]_2(АИНК)_2$	1615, 1228 1028, 860, 800

* Трицианметанид ион $— [C(CN)_3]^-$.





Синтезированные соединения устойчивы на воздухе и хорошо растворяются в диметилформаиде, диметилсульфоксиде и диметил-ацетамиде.

С целью установления способа координирования трицианметанид-групп и молекул АНК и АИНК, были исследованы их ИК-спектры поглощения. В таблице даются результаты расшифровки спектров поглощения этих комплексов.

Известно [2], что при координировании трицианметанид-ионов с металлами особенно заметны изменения в области валентных колебаний $\nu(\text{CN})$.

В таблице приведены возможные структуры и соответствующие частоты валентных колебаний $\nu(\text{CN})$ по данным литературы и наших исследований. Как видно из таблицы, частоты валентных колебаний $\nu(\text{CN})$ групп $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$ находятся в области $\sim 2204 - 2260 \text{ см}^{-1}$, которые сравнимы с $\nu(\text{C}) = 2200 - 2220$ и $2250 - 2270 \text{ см}^{-1}$ [2]. Сдвиги частот в сторону высоких волновых чисел указывают на образование тридентатной структуры [2] в исследуемых нами комплексах.

Частота колебаний гетероцикла около $\sim 800 - 860$; $\sim 1025 - 1070$; $\sim 1200 - 1230$; $\sim 1610 - 1625 \text{ см}^{-1}$ (и некоторые другие частоты) несколько изменяются при переходе от свободных к координированным (чаще всего частоты в указанных областях слегка повышаются при образовании комплексов). Следовательно, координация молекул АНК и АИНК происходит через гетероциклический атом азота [3].

Частоты колебаний $\nu(\text{NH})$ групп NH_2 в интервале $\sim 3040 - 3530 \text{ см}^{-1}$ не изменяются при переходе от свободных молекул АНК и АИНК к координированным. Это обстоятельство указывает на то, что АНК и АИНК не координируются металлами через атомы азота групп NH_2 [3].

В координации с металлами не участвуют также карбонильный кислород молекул АНК и АИНК ($\nu(\text{CO})$ проявляются в области $1695 - 1700 \text{ см}^{-1}$, что не изменяется по сравнению с $\nu(\text{CO})$ некоординированных молекул АНК и АИНК).

Таким образом, в исследуемых нами комплексах группы $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$ — тридентатные, а молекулы АНК и АИНК — монодентатные и координируются с металлами через атомы азота гетероцикла.

Грузинский политехнический институт
им. В. И. Ленина

Поступило 28.04.1983

ა. მამულაშვილი, ც. მახათაძე, მ. ცინცაძე

კობალტის (II) და ნიკელის (II) კოორდინაციული ნაერთები
ტრიციანმეთანიდთან და პირიდინ-
კარბონმეტალების ამიდებთან

რეზიუმე

ეთანოლსნარებში სინთეზირებულია კობალტის (II) და ნიკელის (II) შერეული ტიპის კოორდინაციული ნაერთები ტრიციანმეთანიდთან და პირიდინ-კარბონმეტალების ამიდებთან $M[\text{C}(\text{CN})_3]_2\text{L}_2$, სადაც $M = \text{Co(II)}, \text{Ni(II)}$, ხოლო $L = \text{ნიკოტინმეტაქსი და იზონიკოტინმეტაქსი ამიდებია}$.

შთანქმის ინფრაწითელი სპექტრების დახმარებით დადგენილია, რომ $M[C(CN)_3]_2L_2$ ცენტრალურ კომპლექსწარმოქმნელ იონებს უკავშირდება ჰეტეროციკლური აზოტით, ხოლო აციდოლიგანდი ტრიდენტატურ ფუნქციას ასრულებს.

A. M. MAMULASHVILI, Ts. L. MAKHATA DZE, M. G. TSINTSADZE

COORDINATION COMPOUNDS OF COBALT (II) AND NICKEL (II) WITH TRICYANOGEN METHANIDE AND AMIDES OF PYRIDINECARBOXYLIC ACIDS

S u m m a r y

Mixed coordination compounds of cobalt (II) and nickel (II) with amides of nicotinic and isonicotinic acids, tricyanogen methanide $M[C(CN)_3]_2L_2$, where M-Co (II), Ni(II), and L are amides of nicotinic and isonicotinic acids, have been synthesized. IR-absorption spectra of the synthesized compounds were studied. It has been found that in all compounds L coordinate with metals via nitrogen atoms of the heterocycle, while acidoligands perform the tridentate function.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Пришибил Р. Комплексоны в химическом анализе, М., 1960.
2. Химия псевдогалогенидов (под редакцией А. М. Голуба, Х. Келлера, В. В. Скопенко), Киев, 1981.
3. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений, М., 1966.

УДК 547.92

Л. К. КAVTAPADZE

СИНТЕЗ 5 α -ПРЕГН-16-ЕН-3 β -ОЛ-20-ОНА ИЗ ТИГОГЕНИНА

Стероидный сапогенин-тигогенин ((25R)-5 α -спиростан-3 β -ол), получаемый из культивированного в Грузии растения *Ussa gloriosa*, признан ценным сырьем для синтеза стероидных гормональных препаратов [1]. В связи с этим, за последние годы в нашей стране начаты интенсивные работы по синтезу гормональных препаратов из данного сырья.

На первой стадии синтеза гормонов тигогенин превращают в 5 α -прегн-16-ен-3 β -ол-20-он или его ацетокси-производное.

Синтез прегненолонов из стероидных сапогенинов спиростанового ряда обычно осуществляется классическим методом [2], основанным на принципе окислительной деградации сапогенинов.

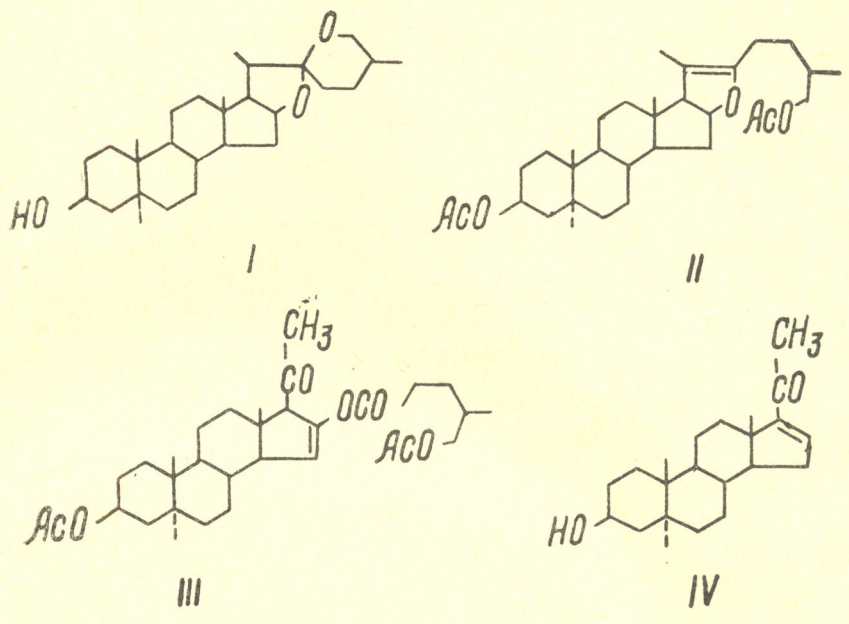
Процесс получения прегненолона состоит из четырех основных стадий [3—6]. Сапогенин под действием ангидрида уксусной кислоты переходит в соответствующий псевдосапогенин, который окисляется хромовой кислотой в «диозон», последний подвергается кислотному или щелочному гидролизу, и образуются соответственно 3-ацетокси или 3-гидроксидные производные прегненолона.

Во Всесоюзном научно-исследовательском химико-фармацевтическом институте разработан промышленный способ расщепления тигогенина в ацетат 5 α -прегн-16-ен-3 β -ол-20-он, который в ходе последовательных превращений не требует выделения и очистки псевдотигогенина и «диозона» [7].

Нами был осуществлен синтез 5 α -прегн-16-ен-3 β -ол-20-она, где гидролиз «диозона» без предварительной очистки проводили в органической среде, в частности, в ацетоне. Аналогичный способ проведения гидролиза известен и применялся при синтезе прегн-5,16-ен-3 β , 11 α -ол-20-она из 11 α -гидроксидиосгенина [5].

Предложенный способ заключается в следующем: в автоклав загружали 50 г тигогенина (I), 100 мл уксусного ангидрида и 20 мл уксусной кислоты. Автоклав нагревали до 190° и выдерживали при этой температуре 4 часа; при этом образуется диацетат псевдотигогенина (II). После охлаждения жидкость переносили в трехгорлую колбу, разбавляли 285 мл уксусной кислоты и 25 мл воды, нагревали до 40° в течение 15 мин и затем охлаждали до 15°. К охлажденному раствору добавляли 22,2 г хромового ангидрида в 300 мл 90%-ой уксусной кислоты, перемешивали в течение 30 мин и вливали в кристаллизатор. После разбавления водой «диозон» (III) отделялся в виде смолообразной массы. Воду декантировали, сырой «диозон» без дальнейшей очистки переносили в трехгорлую колбу и гидролизировали в течение 5 часов в среде — 300 мл ацетона, 160 мл воды и 28 г едкого натра. После окончания реакции из-за различия в плотности образовались два слоя, которые были разделены с помощью делительной воронки. К верхнему слою добавляли 150 мл воды, выделившийся осадок отфильтровывали.

ვავი, промывали водой до нейтральной реакции, высушивали и перекристаллизовывали из гексан-метанола. При этом получали 5 α -pregn-16-en-3 β -ol-20-one (IV). Т. п. 204—206°C (лит: 206—208°) [6—9].



Химический состав полученного вещества был подтвержден данными ИК- и ЯМР-спектрального анализов. ИК-спектры имели максимумы поглощения в областях 1050, 1650, 1668, 3500 см^{-1} , ЯМР — спектры в CDCl_3 имели следующие параметры: = C_{16}H ; S; IH; 6,52 м. д., C_{18} ; S; IH; 0,76 м. д., C_{19} ; S; IH; 0,82 м. д., $\text{CO}-\text{CH}_3$; S; 3H; 2,16 м. д., H_β уширенный синглет, 3,44 м. д.

ИК-спектры исследуемых образцов снимали на спектрофотометре UR—20 в области 400—3600 см^{-1} в виде тонкого слоя, а спектры ЯМР-на приборе R — 32 «Perkin Elmer».

Институт фармакохимии
им. И. Г. Кутателадзе АН ГССР

Поступило 04.11.1983

ლ. ძაბთარაძე

ტიგოგენინიდან 5 α -პრეგნი-16-ენ-3 β -ოლ-20-ონის სინთეზი

რეზიუმე

დადგენილია ტიგოგენინის გარდაქმნის შესაძლებლობა ფსევდოტიგოგენინის დიაცეტატად ძმარმეავა ანჰიდრიდისა და ძმარმეავას თანაობისას. ამ უკანასკნელის CrO_3 -ით დაჟანგვის შედეგად მიღებული „დიოზონის“ ტუტე ჰიდროლიზი მიმდინარეობს ორგანულ არეში, კერძოდ, აცეტონში. ამ დროს არაა აუცილებელი რეაქციის შუალედური პროდუქტის „დიოზონის“ გასუფთავება, რაც საგრძნობლად ამარტივებს სინთეზის პროცესს.

SYNTHESIS OF 5 α -PREGN-16-EN-3 β -OL-20-ONE FROM TIGOGENIN

Summary

Tigogenin is converted into pseudotigogenin diacetate in the presence of acetic anhydride and acetic acid. As a result of the oxidation of the latter by CrO₃ „diozone“ is obtained and its hydrolysis is held in organic medium of acetone. At the same time it is not necessary to purify the intermediate product „diozone“ of the reaction, which considerably simplifies the process of the synthesis.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Кемертелидзе Э. П., Пхеидзе Т. А. Химико-фармацевтический журнал, 1972, 44, 12.
2. Marker R. E., Rothman E. S., Wittle E. L., Grooks H. M., Jones E. M. J. Am. Chem. Soc., 1940, 60, 650.
3. Neher R., Desaulles P., Visher E., Wiland P., Witstein A. Helv. Chim. Acta, 1958, 41, 1667.
4. Wall M. E., Kenney H. E., Rothman E. S. J. Am. Chem. Soc., 1955, 77, 5, 5665.
5. Halpern O., Djerassi C. J. Am. Chem. Soc., 1959, 81, 2, 439.
6. Allirger N. L., Da Rooge M. A. J. Am. Chem. Soc., 1961, 77, 20, 4256.
7. Rothman E. S., Wei M. E. J. Org. Chem., 1960, 25, 8, 1396.
8. Меншова Н. И., Гриненко Г. С., Сорокина Н. П., Суворов Н. Н. Авт. св. 389087, Бюлл. изобретений, 1979, 29, 90.
9. Klyne W., Schacer B., Marrian G. E. Biochem. J., 1948, 43, 231.



УДК 547.56 : 55.095.22

Г. О. ЧИВАДЗЕ, Д. З. ЧХЕИДЗЕ

АЛКИЛИРОВАНИЕ АНИЛИНА МЕТАНОЛОМ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ ЦЕОЛИТАХ

Метил-производные анилина и толуидины применяют для синтеза дифенил- и трифенилметановых, тиазиновых и некоторых других азокрасителей.

В последние годы в нефтехимической промышленности в качестве катализаторов нашли широкое применение синтетические цеолиты.

Однако, имеющиеся до настоящего времени сведения о применении цеолитных катализаторов касаются, главным образом, реакции крекинга, изомеризации, окислительного аммонолиза, алкилирования углеводородов и фенолов. Вопрос же о применении их в реакции алкилирования анилина не изучен.

В данной работе в реакции алкилирования анилина метанолом были исследованы синтетические цеолиты NaX, CaX и FeCaX. Степень сохранности цеолитового каркаса FeCaX контролировалась рентгенографическим методом.

Реакцию алкилирования проводили в проточной системе со стационарным слоем катализатора в кварцевом реакторе, куда загружали катализатор с общим объемом 50 мл.

Катализат, полученный алкилированием анилина метанолом, анализировали на хроматографе ЛХМ-72 с длиной колонки 1,5 м, диаметром 4 мм. В колонку загружали Целит-545 с размером зерен 0,25—0,5 мм, пропитанный полиэтиленгликолем — 4000 (25% к весу сорбента.)

Температура колонки — 137°C, скорость газа-носителя гелия — 50 мл/мин.

Реакцию алкилирования проводили в пределах температур — 250—450° и при объемной скорости 0,1 ч⁻¹.

Результаты исследований приведены в таблицах 1 и 2.

Т а б л и ц а 1

Алкилирование анилина метиловым спиртом в присутствии синтетического цеолита NaX в паровой фазе.

Соотношение анилин : метанол = 1 : 2, объемная скорость 0,1 ч⁻¹

Температура опыта, °C	Выход метиланилина, %	Состав алкилата, %							
		анилин	метанол	метиланилин	диметиланилин	о-толуидин	п-толуидин	м-толуидин	нейден-тифицированные
250	20,7	64,3	13,2	11,4	5,5	0,4	0,6	—	4,6
300	24,5	62,1	12,7	14,6	6,9	0,3	0,5	—	2,9
350	30,0	61,0	11,5	19,5	8,0	—	—	—	—
400	24,5	48,0	13,0	18,0	4,0	7,0	9,0	0,8	—

Как видно из таблицы 1, на синтетическом цеолите NaX в основном получается метиланилин. При 350° выход его составляет 30% от теоретического.

Было проведено алкилирование также на синтетическом цеолите CaX и модифицированном FeCaX.

Если на цеолите NaX в основном получается метиланилин, то на цеолите CaX и его модифицированной форме образуются толуидины (таблица 2).

Т а б л и ц а 2

Алкилирование анилина метиловым спиртом в присутствии синтетических цеолитов CaX и FeCaX в паровой фазе. Соотношение анилин: метанола=1:2, объемная скорость 0,14⁻¹

Температура опыта, °C	Выход толуидинов, %	Состав алкилата, %								
		анилин	метанол	метиланилин	диметиланилин	о-толуидин	п-толуидин	м-толуидин	ксилидин	нейден-тифил.
CaX										
300	84,8	21,2	9,0	—	—	15,0	33,0	17,0	4,7	—
350	73,9	17,5	7,4	6,5	1,7	16,0	23,2	18,6	6,5	2,3
400	60,9	19,6	8,3	—	—	24,0	16,0	10,0	17,5	4,4
450	54,4	26,6	9,5	—	—	18,5	15,0	11,6	13,0	5,8
FeCaX										
300	51,8	23,5	14,1	13,7	14,8	2,2	20,4	5,9	—	4,6
350	57,0	22,8	14,7	12,5	13,5	3,5	21,4	8,7	—	2,9
400	59,9	20,9	13,6	11,7	12,1	5,4	22,3	9,6	—	4,4

Как видно из таблицы 2, на цеолите CaX максимальный выход толуидинов наблюдается при 300° — 84,8%. С увеличением температуры выход толуидинов от теоретического уменьшается, но при 400° в алкилате наблюдается максимальный выход ксилидинов — 17,5%, которые также являются ценными промежуточными продуктами в производстве красителей.

Надо отметить, что на цеолите CaX выход метил- и диметиланилинов практически не наблюдается, лишь при 350° их выход составляет 8%, тогда как введение иона железа способствует образованию метил- и диметиланилинов, суммарный выход которых составляет 26,0% (таблица 2).

На синтетическом цеолите FeCaX с повышением температуры от 300 до 400° увеличивается выход толуидинов, достигая при 400° максимума — 59,9%.

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

Поступило 07.06.1983

ბ. ჩივაძე, ლ. ჩხეიძე

ანლინის მეთანოლით ალკილირება მოდიფიცირებულ სინთეზურ ცეოლითაზე

რეზიუმე

პირველად არის შესწავლილი ანილინის ალკილირება მეთანოლით სინთეზური ცეოლითების — NaX, CaX, FeCaX თანაობისას.

NaX სინთეზურ ცეოლითზე ძირითადად მიიღება მონო- და დიმეთილანილინები, რომელთა მაქსიმალური გამოსავალი არ აღემატება 30 %.

CaX სინთეზურ ცეოლითზე მიღებული ტოლუიდილების მაქსიმალური გამოსავალი აღწევს 84 % (თეორიულთან შედარებით).

აღნიშნულ ცეოლითში რკინის იონების შეყვანა ხელს უწყობს მონო- და დიმეთილანილინების რაოდენობის ზრდას.

G. O. CHIVADZE, L. Z. CHKHEIDZE

ALKYLATION OF ANILINE BY METHANOL ON MODIFIED SYNTHETIC ZEOLITES

Summary

The reaction of aniline alkylation by methanol on modified synthetic zeolites NaX, CaX and FeCaX was studied and investigated for the first time. The degree of safety of FeCaX zeolite carcass was controlled by roentgenographic method.

The alkylation reaction was carried out in the flowing system with stationary layer of catalyst in quartz reactor, in the temperature range 250°—450° and the molar-ratio methanol-aniline = 1:2, the rate of mixture feed—0,1 hour⁻¹.

Methylaniline was mainly got on NaX zeolite with the yield which makes up 30% of theoretical, at 350°.

Toluidines were obtained on CaX and its modified forms with maximum yield—84,8% at 300°.

The yield of methyl and dimethylanilines was not observed on CaX. The introduction of iron ions into this zeolite contributes to the quantitative increase of methyl and dimethylanilines.

The increase of the temperature is rather telling for CaX and FeCaX decreasing yield of the first and increasing yield of the last one.



УДК 543.544

Н. А. ОСИПОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРИРОДНОГО ДИАТОМИТА В КАЧЕСТВЕ ТВЕРДОГО НОСИТЕЛЯ

Природные диатомиты находят применение при изготовлении твердых инертных носителей для газо-жидкостной хроматографии.

По физико-химическим свойствам диатомиты наиболее полно удовлетворяют требованиям, предъявляемым к эффективным носителям. Диатомиты довольно однородны по структуре пор, кроме того они являются доступным и дешевым сырьем для получения носителей с необходимыми свойствами [1, 2].

Целью настоящей работы было исследование хроматографических свойств природного диатомита в качестве твердого носителя.

В наших экспериментах мы исследовали в качестве носителя исходный материал (природный диатомит) и продукт его модификации (природный диатомит, прокаленный при температуре 1000° в течение 8 часов).

Для сравнения в идентичных условиях был изучен стандартный диатомитовый твердый носитель — Цветохром 1К.

В качестве неподвижной фазы использовался апиезон L. Исследования проводились на хроматографе ЛХМ—72 с пламенно-ионизационным детектором. Длина хроматографической колонки — 1,5 м, внутренний диаметр — 4 мм, расход газа-носителя (азота) — 30 мл/мин. Температура нагрева колонки 140°. Количество жидкой фазы, нанесенной на твердый носитель, составляло 10% от его веса. Модельные смеси состояли из предельных и ароматических углеводородов.

Критерием качества разделения веществ является коэффициент разделения K.

Расчет коэффициентов разделения K отдельных бинарных смесей ароматических и предельных углеводородов показал, что диатомит, прокаленный при температуре 1000° и содержащий 10% апиезона L, характеризуется хорошей разделительной способностью по отношению к указанным в таблице 1 бинарным смесям, в то время, как природный диатомит, содержащий апиезон L, не в состоянии разделить указанные выше смеси.

Т а б л и ц а 1

Коэффициенты разделения (K) отдельных бинарных смесей. Неподвижная фаза—10% апиезона L на твердом носителе. Температура колонки 140°

Бинарная смесь	Твердый носитель		
	Цветохром 1К	Диатомит природн.	Диатомит, прок. 1000°С
Гексан-гептан	0,82	0,55	1,2
Гептан-октан	0,96	0,67	1,1
Октан-нонан	1,51	0,69	1,79
Нонан-декан	1,83	0,72	2,0
Бензол-толуол	1,79	0,98	2,2
Толуол-этилбензол	1,98	0,98	1,99
Этилбензол-кумол	0,85	0,78	1,2
Кумол-псевдокумол	2,13	1, 5	2,47

Из полученных результатов следует, что природный диатомит (прокаленный при температуре 1000°) можно успешно использовать для разделения смеси ароматических $C_6—C_9$ и предельных углеводородов и что по разделительной способности они не уступают таким стандартным твердым носителям, как Цветохром 1К.

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

Поступило 12.12.1983

ბ. ოსიპოვა

მეცნიერებათა აკადემიის ქიმიკოსების
კვლევის ცენტრი

რეზიუმე

ჩატარებულია მეცნიერებათა აკადემიის ქიმიკოსების კვლევის ცენტრში დიატომიტის თვისებების კვლევა.

დადგენილია, რომ ბუნებრივი დიატომიტი (გააქტივებული 1000°-ზე) შეიძლება წარმატებით გამოიყენოს $C_6—C_9$ არომატული და $C_5—C_{10}$ ნაჯერი ნახშირწყალბადების ნარევის დასაყოფად. დაყოფით უნარით ბუნებრივი დიატომიტი არ ჩამოუვარდება ისეთ სტანდარტულ მეცნიერებათა აკადემიის ქიმიკოსების კვლევის ცენტრის ცენტრში 1 კ.

N. A. OSIPOVA

THE INVESTIGATION OF CHROMATOGRAPHIC CHARACTERISTICS OF NATURAL DIATOMITE AS A SOLID-CARRIER

Summary

The chromatographic characteristics of natural diatomite as a solid-carrier were investigated.

It was established, that natural diatomite tempered at 1000°C can be successfully used for separation of $C_6—C_9$ aromatic mixture and limiting hydrocarbons, $C_5—C_{10}$, and that, they are inferior by their separative ability to such standard solid carriers as 1K Tsvetochrom.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Березкин В. Т., Пахомов В. П., Сакодынский К. И. Твердые носители в газовой хроматографии, 1975.
2. Нотаре С. Д., Джувет Р. С., Газо-жидкостная хроматография, Л., изд. «Недра», 1966, 470.

УДК 621.791.66

В. Б. ЧХИКВИШВИЛИ, И. А. БАЙРАМАШВИЛИ, Г. В. РУСЕЦКИЙ,
Ж. Р. БАХЧИЕВА

ЛАБОРАТОРНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ДИФFUЗИОННОГО СОЕДИНЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ В ВАКУУМЕ И ГОРЯЧЕГО ФОРМОВАНИЯ ПОРОШКОВ

При изготовлении металлокерамических узлов наиболее целесообразным следует считать диффузионное соединение, поскольку оно обеспечивает получение вакуумноплотного, термостойкого и вибропрочного узла без вспомогательных сваривающих материалов, что позволяет использовать такие соединения в различных агрессивных средах.

Для получения такого соединения авторами была создана установка диффузионной сварки УДС—431 по аналогии с установкой УДС—1, разработанной в Московском научно-исследовательском и конструкторском институте испытательных машин, приборов и средств измерения масс. В отличие от указанной, в новой установке расширен температурный диапазон, упрощена система обслуживания.

Созданная установка имеет следующие технические данные: максимальная температура — 2300К; рабочий вакуум в камере $133,3 \times 10^{-5}$ Па, максимальное усилие сжатия — $3 \cdot 10^4$ Н; максимальные габаритные размеры свариваемых деталей: диаметр — 0,06 м, длина — 0,08 м.

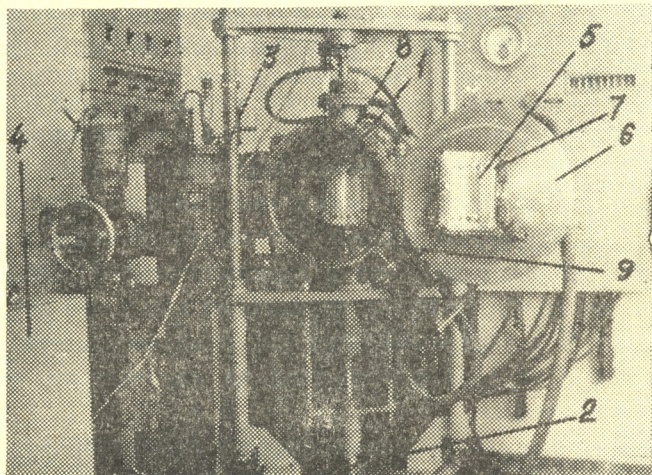


Рис. 1. Установка диффузионной сварки УДС—431: 1 — сварочная камера, 2 — гидравлическая система, 3 — система откачки, 4 — блок питания и пульт управления, 5 — нагреватели, 6 — съёмные двери, 7 — тепловые экраны, 8 — верхний шток, 9 — нижний шток

Конструктивно установка состоит (см. рис.) из сварочной камеры (1), гидравлической системы (2), системы откачки (3), блока питания и пульта управления (4).

Камера представляет собой металлическую сварную конструкцию цилиндрической формы, внутри которой по окружности вокруг свариваемого образца расположены шестнадцать нагревателей (5) из вольфрамовой проволоки диаметром $2 \cdot 10^{-3}$ м с ниобиевыми или молибденовыми наконечниками. Для удобства обслуживания сварочная камера снабжена двумя съемными дверцами (6), на которых и укреплены нагреватели. Для уменьшения тепловых потерь и защиты стенок от нагрева последние изолированы тепловыми экранами из листового молибдена (7), закрепленными на дверцах. Свариваемый материал помещается между штоками (8, 9).

Для наблюдения за образцом, находящимся в зоне нагрева в корпусе камеры, предусмотрено смотровое окно с кварцевым стеклом.

Нижний шток (9) соединен с поршнем гидроцилиндра, верхний (8) — упирается в регулировочный болт, на котором устанавливают динамометр сжатия.

Подвод питания к нагревателям осуществляется гибкими водоохлаждаемыми кабелями сечением $9,5 \cdot 10^{-5}$ м². Дверцы камеры, корпус и штоки также охлаждаются проточной водой.

При работе усилие, развиваемое давлением масла в гидравлическом цилиндре системы, замыкается через штоки и свариваемый образец на силовую раму установки, что позволяет разгрузить корпус камеры и создать лучшие условия для ее герметизации. Необходимое усилие устанавливается по динамометру в зависимости от материала заготовки и размеров свариваемых поверхностей.

Работа на установке производится в следующем порядке. Включением электродвигателя гидросистемы свариваемые детали малым усилием прижимают к верхнему штоку. Плотно закрывают дверцы камеры и включают форвакуумный насос. По достижении остаточного давления в камере $133,3 \cdot 10^{-5}$ Па включают нагреватели, питание которых осуществляется через трансформатор типа ОСУ 40/05 мощностью 28 Квт. Измерение температуры до 2000К осуществляется термомпарой вольфрам—рений, а выше — оптическим пирометром.

При достижении требуемой для диффузионной сварки температуры включают гидросистему и к свариваемым деталям прикладывается рабочее давление, которое поддерживается в процессе сварки. Продолжительность сварки составляет 4-5 часов при диффузионной сварке «металл-керамика» и 0,5 часа — при сварке «металл-металл».

После окончания сварки путем постепенного изменения напряжения на нагревателе плавно снижают температуру, выключают вакуумную систему, прекращают подачу охлаждающей воды.

Контроль рабочего вакуума и гидравлического усилия производят с пульта управления. На пульт управления выведены также амперметры и вольтметры с первичной обмотки трансформатора ОСУ—40/05, вольтметр для измерения напряжения на нагревателе, потенциометры магнитного усилителя.

Установка может быть использована в лабораторных условиях для сварки композиций металл-металл, металл-керамика и для горячего прессования порошковых материалов.

ლაბორატორიული დანადგარი ვაკუუმში მასალების დიფუზური ზეართვების
და ფხვნილების ცხლად დაქალიზებისათვის

რ ე ზ ი მ ე

თერმო ემისიური გარდაქმნებისათვის გამოყენებული მეტალოკერამიკული კვანძების შესაქმნელად უფრო მიზანშეწონილად არის ჩათვლილი დიფუზური შედუღება ვაკუუმში.

აღწერილია ლაბორატორიული ვაკუუმური დანადგარი უდს-431, რომელიც შემდეგი ტექნიკური მონაცემებით ხასიათდება:

მაქსიმალური ტემპერატურა — 2300 K;

მუშა-ვაკუუმი — $133,3 \cdot 10^{-5}$ პა.

მაქსიმალური ძალა კუმშვაზე — $3,10^4$ ნ.

დანადგარი შეიძლება გამოვიყენოთ კომპოზიციური მასალების დაყალიბებისათვის (მეტალი-მეტალი, მეტალი-კერამიკა), აგრეთვე ფხვნილისებრი მასალების ცხელი დაწნევისათვის;

V. B. CHKHIKVISHVILI, I. A. BAIRAMASHVILI, G. V. RUSETSKIY,
J. R. BAKHCHIEVA

AN EXPERIMENTAL SET-UP FOR VACUUM DIFFUSION BONDING OF MATERIALS AND HOT FORMING OF POWDERS

Summary

The paper presents the description of the experimental set-up, designed by the authors for vacuum diffusion bonding. The set-up has the following specifications: the maximum temperature, 2300 K; the maximum compression stress, $3,10^4$ N; the working vacuum in the chamber, $133,3 \cdot 10^{-5}$ Pa.

The experimental set-up can be used for vacuum bonding of metal-metal, metal-ceramics compositions as well as for hot pressing of powders.

რედაქციის მისამართი:

380060, თბილისი-60, კუტუზოვის ქ. 19, ოთახი 16.
ტელ. 37-86-82

Адрес редакции:

380060, Тбилиси-60, Кутузова, 19, комната 16.
тел. 37-86-82

Корректор К. К а н т а р и я

Сдано в набор 07.06..84; подписано к печати 13.12.1984; УЭ 09300; формат
бумаги 70×108¹/₁₆; бумага № 1; высокая печать; усл. печ. л. 7,0; уч.-изд. л. 5,7;
тираж 1070; заказ 1825; 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

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 подчеркивать 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 быть приложен реферат в двух экземплярах, составленный по форме ВИНИТИ.

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 исправлению подлежат только ошибки типографии, никакие дополнения или изменения первоначального текста не допускаются.

Редакция бесплатно выдает авторам 12 отдельных оттисков статьи.

6⁹⁵/24



Цена 90 коп.

Индекс 76203