

784-1

1987



ISSN-0136-6000  
თბილისი

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

ქიმიკა

სერია  
СЕРИЯ

ХИМИЧЕСКАЯ

1987 № 2 - თბილისი - თბილისი  
- ТБИЛИСИ - Т.О.М.  
- TBILISI - VOL.

13





# ქიმიის სერია СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ტომი 13, № 2  
Том

ჟურნალი დაარსდა 1975 წელს  
Журнал основан в 1975 году

გამომცემლობა „მეცნიერება“ თბილისი  
ИЗДАТЕЛЬСТВО «МЕЦНИЕРЕБА» ТБИЛИСИ 1987



საქართველოს  
აкадеმიის  
გამომცემლობა

Известия АН СССР



Серия химическая, 1987

**რედაქციის მისამართი:**

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

**Адрес редакции:**

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

Корректор Н. Ахобадзе

Сдано в набор 18.03.1987; подписано к печати 29.05.1987; формат  
бумаги 70×108<sup>1/16</sup>; бумага № 1; высокая печать; усл. печ. л. 7,0; уч.-изд. л. 5,8;  
УЭ 06229, тираж 1100; заказ 923; цена 90 коп.

---

გამომცემლობა: "მეცნიერება", თბილისი, 380060, კუტუზოვის ქ. 19  
Издательство «Мецниереба», Тбилиси, 380060, ул. Кутузова, 19

---

საქართველოს სსრ მეცნ. აკადემიის სტამბა, თბილისი 380060, კუტუზოვის ქ., 19  
Типография АН Грузинской ССР, Тбилиси, 380060, ул. Кутузова, 19

სარედაქციო კოლეგია

რ. აგლაძე, ა. ავალიანი, თ. ანდრონიკაშვილი (რედაქტორის მოადგილე), ფ. ბროუჩეკი (სწავლული მდივანი), ფ. თავაძე, ლ. მელიქაძე, ნ. ფირცხალავა, ე. ქემერტილიძე, ზ. ციციშვილი (რედაქტორი), პ. ცისკარიშვილი, კ. ჭაფარიძე (რედაქტორის მოადგილე)

პასუხისმგებელი მდივანი ვ. შუბლაძე

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Р. И. Агладзе, А. Ш. Авалиани, Т. Г. Андроникашвили (зам. редактора), Ф. И. Броучек (ученый секретарь), К. Г. Джапаридзе (зам. редактора), Э. П. Кемертелидзе, Л. Д. Меликадзе, Н. И. Пирцхалава, Ф. Н. Тавадзе, Г. В. Цицишвили (редактор), П. Д. Цискаришвили.

Ответственный секретарь В. В. Шубладзе

EDITORIAL BOARD

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

Executive Secretary V. V. Shubladze

ჟურნალი გამოდის 3 თვეში ერთხელ

Журнал выходит раз в 3 месяца

თბილისის  
სახ. სამეცნიერო  
ბიბლიოთეკა

არაორგანული და ანალიზური ქიმია

ბროუჩეკი ფ., ორლოვა ო. ჰაფნიუმის (IV) სორბციული ქცევა ანიონტების EDTA — ფორმებზე 89

ანდრონიკაშვილი თ., კაკრიაშვილი ნ., კვერნაძე თ., ხუბულავა ვ. კლინობტილოლოგიური ტუფის საფუძველზე მომზადებული პოლიმერული მყარი სარჩული გაზური ქრომატოგრაფიისათვის 93

სუპატაშვილი გ. ელემენტთა მიგრაციის უნარი და მისი დამოკიდებულება იონური პოტენციალებისაგან 100

ქორქოლიანი ნ., შველაშვილი ა., სობოლევეი ა., ვარდოსანიძე თ., სოკოლი ვ.  $Mn(DR)_n \cdot X_2 \cdot mH_2O$  ტიპის კოორდინაციული ნაერთების სინთეზი და რენტგენოსტრუქტურული კვლევა 109

ორგანული ქიმია

ჩივაძე გ., ანტონინი გ., მეტრეველი ბ. ბუნებრივი და მოდიფიცირებული კლინობტილოლოგიების გამოკვლევა ქსილოლების ქანგით რეაქციაში 114

ბეჟუაშვილი მ., მუჯირი ლ., ლაშხი ა. ვაზის ანასხლავის ლიგინი ტაბაშიძე ნ., ბარაბაძე შ., ციციშვილ ვ., ჩიხლაძე თ. ხუთბრომიანი ფოსფორის მოქმედება 2- და 3-ალკილფენანტრენებზე 124

ფიზიკური ქიმია

ნადირაძე ა., გველესიანი გ. იშვიათმიწა ელემენტების ოქსიდების გიბსის ენერგია 128

შაისურაძე გ., ციციშვილი გ., კეკელია ლ., დოლიძე ლ., მელაძე ვ. Y-ტიპის ცეოლითის სპილენძანაცვლებული ფორმების მიღება 134

ბენევი დ. ბულგარეთის სხვადასხვა საბადოს ბუნებრივი ცეოლითების — კლინობტილოლითისა და მორდენიტის რენტგენოდიფრაქტომეტრული და დერიატოგრაფული კვლევა 138

სემია გ., სხირტლაძე ნ., ტეპლიცკაია თ., ანტრაცენის მოლეკულაში ალკილ- და არილ-ჩანაცვლებულების გავლენის შეფასება შთანქმის ელექტრონულ სპექტრებზე 142

ბიქიმიოლოგია

მახარაძე ლ., მდივნიშვილი ო., ურიდია ლ. კონიაკის სპირტის გაწმენდა მოდიფიცირებული დიატომიტის გამოყენებით 146

გომელაური ვ., პაპუნაშვილი ნ., სიხარულიძე ნ. ფოტოქრომული მინები ოპტიური ბოქოს გულარისათვის 152

მოკლე წერილები

გახოქიძე რ., ჩანვან ტანი. 3,4,5,6-ტეტრა-0-აცეტილ-1-დეზოქსი-1-დიაზო-ეტო-L-ფურქტოზის ვოლფის გადაჯგუფების ანომალური პროდუქტი 155

ღუღუშაური ც., ბროუჩეკი ფ., აბულაძე რ. სპილენძისა (II) და ნიკელის (II) კონცენტრაციათა თანაფარდობის გავლენა მათი კლინობტილოლოგიური ქრომატოგრაფიული დაიცვლების ეფექტურობაზე 159

## СОДЕРЖАНИЕ



## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Броучек Ф. И., Орлова О. В. Сорбционное поведение гафния(IV) на ЭДТА-формах анионитов	87
Андроникашвили Т. Г., Какриашвили Н. Д., Квернадзе Т. К., Хубулава Э. И. Полимерный твердый носитель для газовой хроматографии на основе клиноптилолитсодержащего туфа	90
Сунаташвили Г. Д. Миграционная способность элементов, и ее зависимость от ионных потенциалов	94
Жоржوليани Н. Б., Швелашвили А. Е., Соболев А. Н., Вардосанидзе Т. О., Сокол В. И. Синтез и рентгеноструктурное исследование координационных соединений состава $Mn(DFA)_nX_2 \cdot nH_2O$	102

## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Чивадзе Г. О., Антошин Г. В., Метревели В. Г. Исследование природного и модифицированных клиноптилолитов в реакции окисления ксилолов	111
Бежуашвили М. Г., Муджири Л. А., Лашхи А. Д. Лигнии обрезков виноградной лозы	116
Табашидзе Н. И., Барабадзе Ш. Ш., Цицишвили Г. В., Чихладзе Т. Г. Действие пятибромистого фосфора на 2- и 3-алкилфенантрены	120

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Надирадзе А. А., Гвелесиани Г. Г. Энергия Гиббса оксидов редкоземельных элементов	125
Майсурадзе Г. В., Цицишвили Г. В., Кекелия Д. В., Долидзе Л. Д., Меладзе К. Г. Получение медьзамещенных форм цеолита типа Y	130
Бенев Д. К. Рентгенодифрактометрическое и дериватографическое исследование природных цеолитов — клиноптилолита и морденита различных месторождений Болгарии	135
Семья Г. В., Схиртладзе Н. Н., Теплицкая Т. А. Оценка влияния алкил- и арил-замещения в молекуле антрацена на электронные спектры поглощения	140

## ТЕХНОЛОГИЯ

Махарадзе Л. В., Мдивнишвили О. М., Уридия Л. Я. Использование модифицированного диатомита в очистке коньячного спирта	144
Гомелаури В. Л., Папунашвили Н. А., Сихарулидзе Н. А. Фотохромное стекло для сердцевины оптического волокна	148

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Гахокидзе Р. А., Чан Ван Тан. Аномальный продукт перегруппировки Вольфа 3,4,5,6-тетра-О-ацетил-1-дезоксид-1-диазокето-L-фруктозы	154
Гудушаури Ц. Н., Броучек Ф. И., Абуладзе Р. А. Влияние соотношения концентраций меди(II) и никеля (II) на эффективность их хроматографического разделения на клиноптилолите	157

# CONTENTS



## INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

Brouček F. I., Orlova O. V. Sorption behaviour of hafnium (IV) on the EDTA-forms of anionites . . . . .	90
Andronikashvili T. G., Kakriashvili N. D., Kvernadze T. K., Khubulava E. I. Polymeric solid support on the basis of tuff containing clinoptilolite for gas chromatography . . . . .	93
Supatashvili G. D. Migration ability of elements and its dependence on ionic potentials . . . . .	101
Zhorzholiani N. B., Shvelashvili A. E., Sobolev A. N., Vardosanidze T. O., Sokol V. I. Synthesis and X-ray analysis of the coordination compounds $Mn(DS)_n \cdot X_2 \cdot mH_2O$ . . . . .	110

## ORGANIC CHEMISTRY

Chivadze G. O., Antoshin G. V., Metreveli B. G. Study of natural and modified clinoptilolites in the xylene oxidation reaction . . . . .	115
Bezhuashvili M. G., Mudzhiri L. A., Lashkhi A. D. Investigation of lignin of vine waste . . . . .	119
Tabashidze N. I., Barabadze Sh. Sh., Tsitsishvili V. G., Chikhladze T. G. The effect of phosphorus pentabromide on 2- and 3-alkyl phenantrenes . . . . .	124

## PHYSICAL CHEMISTRY

Nadiradze A. A., Gvelesiani G. G. The Gibbs energy of the oxides of rare-earth elements . . . . .	128
Maisuradze G. V., Tsitsishvili G. V., Kekelia D. V., Dolidze L. D., Meladze K. G. Production of copper-containing forms of Y-tupezolite . . . . .	134
Benev D. K. Roentgen diffractometer and derivatographic studies of natural zeolites (clinoptilolite and mordenite) from different deposits in Bulgaria . . . . .	139
Sem'ya G. V., Skhirtladze N. N., Teplitskaya T. A. Assessment of the effect of alkyl and aryl substitution in anthracene of electron absorption spectra . . . . .	143

## TECHNOLOGY

Makharadze L. V., Mdivnishvili O. M., Uridia L. Ya. Application of modified diatomite for cognac alcohol purification . . . . .	146
Gomelaury V. L., Papunashvili N. A., Sikharulidze N. A. Photochromic glasses for the core of optical fiber . . . . .	152

## SHORT COMMUNICATIONS

Gakhokidze R. A., Chan Van Tan. An anomalous product of the Wolf — rearrangement of 3,4,5,6-tetra-O-acetyl-1-desoxy-diazoketo-L-fructose . . . . .	56
Gudushauri Ts. N., Brouček F. I., Abuladze R. A. The influence of copper (II) and nickel (II) ratio concentration on the effectiveness of their chromatographic separation on clinoptilolite . . . . .	160





## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.544

Ф. И. БРОУЧЕК, О. В. ОРЛОВА

### СОРБЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ГАФНИЯ (IV) НА ЭДТА-ФОРМАХ АНИОНИТОВ

Полученные ранее данные о сорбционном поведении германия (IV) и циркония (IV) на ЭДТА-формах анионитов и разработанные хроматографические методы разделения этих металлов и их отделения от ряда сопутствующих ионов [1—4] свидетельствуют о перспективности использования хроматографической системы ион металла — анионит, модифицированный анионами ЭДТА, в аналитической химии и другого металла IV группы периодической системы — гафния.

В настоящем сообщении приводятся результаты изучения процессов сорбции и десорбции гафния (IV) на ЭДТА-формах отечественных анионитов АВ-16 и АВ-17.

Эксперименты проводились в динамических условиях, оптимальных для сорбционного поведения ранее изученных германия (IV) и циркония (IV) [1—3]: диаметр хроматографической колонки 1,6 см; высота слоя сорбента — 9 см; скорости потока хроматографируемого гафнийсодержащего раствора на стадии сорбции — 0,5; 2,5 и 5,0 см/мин; скорость потока растворов элюентов — 2,5 см/мин. Непрерывно отбирались фракции фильтратов или элюатов по 10 мл, которые анализировались на содержание гафния (IV) фотометрическим методом с пирокатахиновым фиолетовым [5, 6]. В качестве гафнийсодержащего раствора использовался водный раствор оксихлорида гафния с содержанием 0,05 мг Hf/мл (рН 2).

Результаты серий экспериментов по изучению процессов сорбции приведены на рис. 1 в виде выходных кривых, которые использовались для расчета приведенных в таблице 1 величин динамических сорб-

Таблица 1

Величины ДСЕ ЭДТА-форм анионитов по гафнию (IV) при различных скоростях потока ( $u$ , см/мин) гафнийсодержащего раствора (рН 2)

Марка анионита	Линейная скорость потока ( $u$ , см/мин)					
	0,5		2,5		5,0	
	Д С Е					
	мг - экв мл	мг - экв г	мг - экв мл	мг - экв г	мг - экв мл	мг - экв г
АВ-16	0,007	0,031	0,004	0,020	0,002	0,009
АВ-17	0,006	0,026	0,003	0,014	0,001	0,006

ционных емкостей исследованных анионитов до начала проскока гафния (IV) в фильтрат (ДСЕ), характеризующих эффективность сорбции и возможность применения конкретных хроматографических систем для разработки аналитических методов концентрирования и отделения ионов изучаемых металлов.

Как видно из рис. 1 и табл. 1, в оптимальном интервале скоростей потока 0,5 — 2,5 см/мин гафний (IV) сорбируется на обоих изученных анионитах с эффективностью, достаточной для проведения аналитических операций концентрирования и отделения его миллиграммовых количеств.

При изучении процессов десорбции гафния (IV) в качестве элюентов исследовались ранее испытанные для десорбции германия (IV) и циркония (IV) [1, 2] реагенты различной химической природы и концентрации (ЭДТА, HCl, NaOH, смесь ЭДТА + NaCl), а также дистиллированная вода. Как показали эксперименты, гафний (IV) не

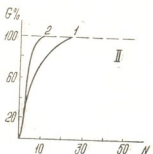
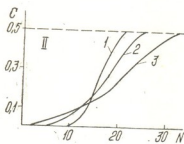
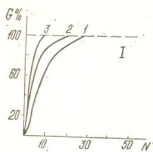
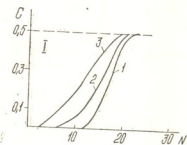


Рис. 1. Выходные кривые сорбции гафния (IV) на ЭДТА-формах анионитов при различных линейных скоростях потока ( $U$ , см/мин). 1 — анионит АВ-16; II — анионит АВ-17; 1 —  $U=0,5$  см/мин; 2 —  $U=2,5$  см/мин; 3 —  $U=5,0$  см/мин.

Рис. 2. Интегральные кривые элюирования гафния (IV) из ЭДТА-форм анионитов. 1 — анионит АВ-16; 1 — 5% NaOH; 2 — 10% NaOH; 3 — 4н HCl. II — анионит АВ-17: 1 — смесь 0,005 н ЭДТА + 5% NaCl (pH — 1,5); 2 — 10% NaOH

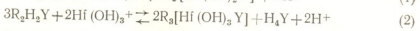
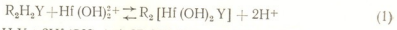
десорбируется дистиллированной водой и 0,1—0,3 н растворами ЭДТА. Из анионита АВ-16 гафний количественно десорбируется 5%- и 10%-ными растворами едкого натра и 4н соляной кислоты, а из анионита АВ-17 — 10%-ным раствором едкого натра и смесью 0,005 н ЭДТА + 5% NaCl с pH 1,5 (см. рис. 2).

Указанные выше элюенты, не десорбирующие гафний (IV), могут быть использованы для его отделения от ионов металлов, десорбирующихся этими элюентами в изученной нами хроматографической системе. Эффективно десорбирующие гафний (IV) элюенты (см. рис. 2) могут быть использованы для его отделения от ионов металлов, не десорбирующихся этими элюентами, а также для получения аналитических концентратов гафния (IV) после его сорбции из разбавленных растворов на ЭДТА-формах анионитов АВ-16 или АВ-17.

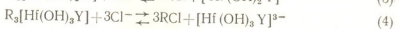
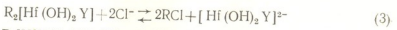
На основании полученных нами экспериментальных данных по сорбции и десорбции, с учетом данных о состоянии гафния (IV) в



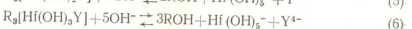
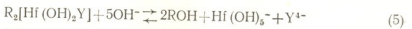
водных растворах кислот [7, 8], о его взаимодействии с комплексонами [7, 9, 10] и в свете развитых представлений о механизме сорбции и десорбции ионов металлов на модифицированных комплексонами анионитах [11, 12] механизм сорбции ионов этого металла в изученной хроматографической системе может быть представлен уравнениями:



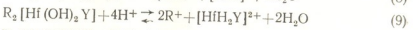
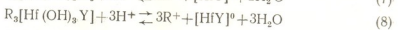
Десорбция гафния (IV) смесью 0,005нЭДТА + 5% NaCl (рН 1,5) может быть объяснена анионобменно-вытеснительным действием хлор-ионов:



С учетом сильной гидролизруемости гафния (IV) и амфотерного характера его гидроксида [7, 13, 14] десорбция щелочью может быть представлена схемами:



Десорбция гафния (IV) соляной кислотой может быть объяснена образованием его нейтрального [9] или протонированного [10] комплексов:



В уравнениях (1) — (10):  $Y^{4-}$  — анион ЭДТА;  $R^+$  — условный макрокатион матрицы анионита, компенсирующий в фазе сорбента один отрицательный заряд.

Грузинский политехнический институт им. В. И. Ленина

Поступило 25.08.1985

ფ. ბროუჩაძე, ო. ორლოვა

ჰაფნიუმის (IV) სორბციული მახას ანიონიტების EDTA-ფორმების

რეზიუმე

დინამიკურ პირობებში შესწავლილია ჰაფნიუმის (IV) იონების სორბციის და დესორბციის პროცესები ეთილენდიამინტეტრაამჟარმეას ანიონებით მოდიფიცირებულ AB-16 და AB-17 ანიონიტებზე.

გამოვლენებულია სორბციის ოპტიმალური პირობები და გამოკვლეული ელუენტების ქიმიური ბუნების და კონცენტრაციის დავლენა ჰაფნიუმის (IV) დესორბციის ეფექტურობაზე.

მიღებული შედეგები მოწმობენ ანიონიტების EDTA-ფორმების გამოყენების პერსპექტიულობაზე ჰაფნიუმის (IV) თანხლები მეტალების იონებისა და დაცილებისა და მისი კონცენტრირების ქრომატოგრაფიული მეთოდების დასამუშავებლად.

## SORPTION BEHAVIOUR OF HAFNIUM (IV) ON THE EDTA-FORMS OF ANIONITES

## Summary

The processes of hafnium (IV) sorption and desorption on the anionites AB-16 and AB-17 modified by the ethylenediaminetetraacetic (EDTA) acid under dynamic conditions have been studied. Optimal conditions of sorption are revealed as well as the effect of chemical nature and concentration of the eluents under study on hafnium (IV) desorption efficiency.

The results obtained show promise for using the EDTA-forms of anionites to develop chromatographic methods of Hf (IV) concentrating and its separation from accessory metal ions.

## ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Орлова О. В. Канд. дисс., Тбилиси, 1974.
2. Деметрашвили Р. А. Канд. дисс., Тбилиси, 1974.
3. Деметрашвили Р. А., Орлова О. В., Броучек Ф. И., Сообщения АН ГССР, 1972, т. 68, № 1, 69.
4. Броучек Ф. И., Деметрашвили Р. А., Мирианашвили М. В., Орлова О. В., Саганелидзе А. М. Тезисы докл. XVIII республ. конф. проф.-препод. состава ГПИ им. В. И. Ленина и раб. производства, Тбилиси, 1974, ч. II, 63.
5. Чернихов Ю. А., Лукьянов В. Ф., Князева Т. М. Журн. аналит. химии, 1959, 14, 207.
6. Владимирова Л. М., Ягодин Г. А., Чекмарев А. М. Журн. аналит. химии, 1967, 22, 1345.
7. Шека И. А., Карлышева К. Ф. Химия гафния, Киев: Наукова думка, 1973.
8. Чекмарев А. М., Ягодин Г. А., Владимирова Л. М. ДАН СССР, 1968, 183, 150.
9. Ермаков А. Н., Маров И. Н., Евтикова Г. А. Журн. неорг. химии, 1964, 9, 499, 502; 1966, 11; 1155.
10. Ермаков А. Н., Маров И. Н., Калининченко Н. Б., Травников С. С. Журн. неорг. химии, 1968, 13, 3316.
11. Броучек Ф. И. Изв. АН ГССР, серия хим., 1976, т. 2, № 4, 295.
12. Броучек Ф. И. Изв. АН ГССР, серия хим., 1984, т. 10, № 1, 20.
13. Елинсон С. В., Петров К. И. Аналитическая химия циркония и гафния. М.: Наука, 1965.
14. Шека И. А., Певзнер Ц. В. Журн. неорг. химии, 1960, 5, 2311; ДАН УССР, 1960, 8, 1090.

УДК 543.544

Т. Г. АНДРОНИКАШВИЛИ, Н. Д. КАКРИАШВИЛИ, Т. К. КВЕРНАДЗЕ,  
Э. И. ХУБУЛАВА

### ПОЛИМЕРНЫЙ ТВЕРДЫЙ НОСИТЕЛЬ ДЛЯ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ НА ОСНОВЕ КЛИНОПТИЛОЛИТСОДЕРЖАЩЕГО ТУФА

В последнее время в газовой хроматографии находят применение твердые носители, представляющие собой полимерные соединения. Во многих случаях, в отличие от твердых носителей неорганического происхождения, они характеризуются низкой адсорбционной способностью и отсутствием каталитической активности. Недостатком полимерных носителей является сравнительно низкая термическая стабильность до 250°, недостаточная механическая прочность частиц [1].

С целью создания более прочного твердого носителя органического происхождения была предпринята попытка провести реакцию полимеризации октаметилциклотетрасилоксана ( $D_4$ ) на поверхности клиноптилолитсодержащего туфа месторождения Тедзами ГССР. В результате получены частицы клиноптилолита, покрытые равномерным тонким слоем полимера — полидиметилсилоксана, химически связанного с активными центрами цеолита. Для получения клиноптилолита, на поверхность которого нанесен полидиметилсилоксан, готовили толуольный раствор мономера ( $D_4$ ) и добавляли частицы клиноптилолита зернением 0,25—0,50 мм в соотношении  $D_4$ : клиноптилолит (тетраметиламмоний) 40/60. Инициатором реакции служит  $\alpha$ ,  $\omega$ -бис диметилсилоксанолят в количестве 0,04% от массы  $D_4$ . Кроме того, к реакционной смеси добавляли определенное количество растворителя—толуола.

Удаление остатков инициатора осуществлялось нагреванием массы до 150°, в результате чего происходит полное разрушение и удаление из реакционной среды четвертичных аммониевых оснований.

Затем твердый носитель был просушен при температуре 100° в течение трех часов.

Методика нанесения неподвижной жидкости — Аппезона L в количестве 10% от веса твердого носителя приведена в ранее опубликованных работах [2, 3].

Исследования проводились на хроматографе ЛХМ 8МД с детектором по теплопроводности. Газом-носителем служил гелий. Изучение зависимости ВЭТТ для различных углеводородов от линейной скорости газа-носителя показало, что наиболее оптимальной скоростью является расход 10 мл/мин. Длина хроматографической колонки была 1,5 м, диаметр 0,003 м. Температура нагрева колонки менялась в диапазоне 100—160°, режим нагрева—изотермический. В качестве модельных систем были использованы смеси ароматических углеводородов  $C_6$ — $C_9$  и предельных углеводородов  $C_5$ — $C_{10}$ .

Расчет коэффициентов разделения отдельных бинарных смесей при оптимальной температуре нагрева хроматографической колонки (100° для полимерного твердого носителя и 140° для Хромосорба) и оптимальных скоростях газа-носителя (10 мл/мин для полимерного твер-

дого носителя и 50 мл/мин для Хромосорба W) показал, что предложенный нами твердый носитель не уступает лучшим образцам зарубежных фирм (таблица 1).

Таблица 1

Бинарная смесь	Твердый носитель	
	Хромосорб W, $t$ 140°	Полимерсодержащий клиноптилолит, $t$ 100°
Гексан-гептан	0,98	1,05
Гептан-октан	0,98	1,08
Октан-нонан	1,33	1,79
Нонан-декан	2,30	1,98
Бензол-толуол	2,0	1,26
Толуол-этилбензол	2,3	1,49
Этилбензол-кумол	1,2	0,99
Кумол-псевдокумол	1,42	2,18

Как видно из табличных данных по разделению отдельных бинарных смесей, предложенный нами полимерный твердый носитель превосходит Хромосорб W, а по ароматическим углеводородам несколько уступает Хромосорбу W.

Таблица 2

Величины  $\bar{\Delta}$ ,  $\lambda$ ,  $L_{k-1}$ ,  $t_{k-1}$  для смеси ароматических углеводородов при оптимальных скоростях газа-носителя НЖК — Апиэзон L.

Смесь,	Температура колонки 140°C				Температура 100°C			
	Хромосорб W				полимерный твердый носитель			
	$\bar{\Delta}$	$\lambda$	$L_{k-1}$ м	$t_{k-1}$ с	$\bar{\Delta}$	$\lambda$	$L_{k-1}$ м	$t_{k-1}$ с
Предельные углеводороды	0,208		2,02	528	0,202		1,53	363
Ароматические углеводороды	0,219		1,89	483	0,309		1,02	249
		$0,39 \cdot 10^{-2} \text{C}^{-1}$				$0,30 \cdot 10^{-2} \text{C}^{-1}$		
		$0,28 \cdot 10^{-2} \text{C}^{-1}$				$0,21 \cdot 10^{-2} \text{C}^{-1}$		

Расчет критерия равномерности показал, что по своей разделительной способности полимерный твердый носитель не уступает Хромосорбу W, а по разделению смеси ароматических углеводородов несколько превосходит последний.

Таким образом, новые полимерные твердые носители на основе клиноптилолитсодержащего туфа могут быть использованы в качестве твердых носителей наряду со стандартными твердыми носителями, выпускаемыми промышленностью.

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

Тбилисский государственный университет

Поступило 08.04.1985

კლინოპტილოლითზემცველი ტუფის საფუძველზე მოგზადებული  
პოლიმერული მხარი სარჩული გაზური ქრომატოგრაფიისათვის

### რ ე ზ ი მ ე

ორგანული წარმოქმნის მექანიკურად მედეგი მყარი სარჩულის მიღების მიზნით კლინოპტილოლითზემცველი ტუფის (თეძამი) არეში ოქტამეთილციკლოტეტრასილოქსანის ( $D_4$ ) პოლიმერიზაციის რეაქციის გზით მიღებულია ახალი პოლიმერული მყარი სარჩული გაზური ქრომატოგრაფიისათვის.

მიღებულია კლინოპტილოლითის ნაწილაკები, დაფენილი პოლიმეთილცილოქსანის პოლიმერის თანაბარი თხელი ფენით, რომელიც ქიმიურად დაკავშირებულია ცეოლითის აქტიურ ცენტრებთან.

პოლიმერული მყარი სარჩულის ბუნების გავლენა ქრომატოგრაფიული დაყოფის ეფექტურობაზე შესწავლილია უძრავი ფაზის აპიეზონ L-ის მაგალითზე, რომელიც დაფენილი იყო მყარ სარჩულზე 10%-ის ოდენობით.

T. G. ANDRONIKASHVILI, N. D. KAKRIASHVILI, T. K. KVERNADZE,  
E. I. KHUBULAVA

## POLYMERIC SOLID SUPPORT ON THE BASIS OF TUFF CONTAINING CLINOPTILOLITE FOR GAS CHROMATOGRAPHY

### Summary

For the purpose of obtaining mechanically strong solid support of organic origin in the reaction of polymerization of octamethylcyclotetrasiloxane ( $D_4$ ) in the medium of tuff-containing clinoptilolite from the Tedzami deposit in the Georgian SSR, a new polymeric solid support for gas chromatography was produced.

Clinoptilolite particles coated by a uniform thin layer of the polymer polydimethylsiloxane chemically bound with the zeolite active centres were obtained.

The effect of the nature of polymeric solid support on the efficiency of chromatographic separation was studied on the stationary phase Apiezon L coating in the amount of 10% of the solid support.

### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Березкин В. Г., Пахомов В. П., Сакодынский К. И., Твердые носители в газовой хроматографии, М.: Химия, 1975, 200 с.
2. Andronikashvily T. G., Laperashvily W. I., Kvernadze T. K. J. Chrom., 1980, 191, p. 323—325.
3. Андроикашвили Т. Г., Лаперашвили Л. Я., Квернадзе Т. К. Изв. АН ГССР, сер. хим., 1984, т. 7, № 3, с. 223—224.

УДК 550.40 : 541.121

Г. Д. СУПАТАШВИЛИ

### МИГРАЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ЭЛЕМЕНТОВ И ЕЕ ЗАВИСИМОСТЬ ОТ ИОННЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ

Важнейший геохимический параметр — миграционную способность элемента можно оценить коэффициентом обогащения ( $K_0$ ), учитывающим относительное содержание элемента в фазе раствора и во взвеси речных вод [1]. С этой целью возможно применение и коэффициента фазового распределения элемента, расчет которого требует меньшей исходной информации:

$$K_{\phi} = C_{ж} : C_{т},$$

где  $C_{ж}$  и  $C_{т}$  — абсолютные содержания растворенных и взвешенных форм элемента. Значения коэффициентов  $K_0$  и  $K_{\phi}$  лежат в широком интервале, поэтому удобнее пользоваться их показателями ( $-\lg K_0 = pK_0$  и  $-\lg K_{\phi} = pK_{\phi}$ ).

Расчеты  $pK_0$  и  $pK_{\phi}$ , выполненные нами для различных рек и регионов по данным литературы [1], показали, что количественные характеристики миграционной способности отдельных элементов сходны (табл. 1). Получается, что величины  $pK_0$  и  $pK_{\phi}$  определяют не столько внешние, сколько внутренние факторы миграции.

Таблица 1  
 Величины  $pK_{\phi}$  для рек различных регионов

Элемент	Р е к и					Среднее
	Мира	СССР	Черноморского бассейна	Швейцарии	Грузии	
Zn	0,90	0,69	0,81	—	0,78	0,80
Cu	0,77	0,44	0,69	—	0,72	0,65
Co	1,49	—	0,86	1,14	1,38	1,22
Ni	1,24	1,06	1,01	—	0,67	1,00
Fe	1,79	2,30	2,47	2,49	2,38	2,27
Cr	1,82	—	1,39	1,40	1,56	1,54
Al	2,42	—	—	—	2,76	2,59
Ti	2,83	—	2,44	—	2,18	2,48
V	1,81	1,24	1,35	1,61	1,49	1,47
Mn	1,75	1,70	1,45	1,66	1,66	1,63

Внутренние факторы миграции, которые определяют мобильность (растворимость, скорость диффузии, комплексобразование) и иммобильность (ионный обмен, сорбция, соосаждение, гидролиз, хемогенное осаждение) элементов в природной среде, зависят от местонахождения элементов в Периодической системе и строения атома. Однако ввиду множества факторов выявление наиболее ответственного физического параметра атома или иона, определяющего сложный комплекс фазового равновесия многокомпонентной системы, — трудная задача.



С целью выявления причинной связи между геохимическим поведением и свойством элемента в разное время были использованы потенциалы ионизации, электроотрицательность, сродство к электрону, кислотно-щелочные свойства, ковалентная характеристика и др. [2—8]. В геохимии наиболее удачным оказалось применение ионного потенциала (ИП, отношение заряда иона к его радиусу), введенного Картледжом в 1927 г. [3]. Впоследствии ИП был успешно применен для химико-аналитической и геохимической классификации элементов [4, 5], а также для объяснения химических процессов, протекающих в природных водах [2—5].

Таблица 2  
Коэффициенты корреляции между основными параметрами ионов\*  
(для элементов, ИП которых меньше 10)

Пары	r	Пары	r	Пары	r
ИП — ПИ	0,96	ПИ — СЭ	0,95	ИП — $\rho M_{(OH)_n}$	0,90
ИП — ЭО	0,96	ЭО — СЭ	0,95	$\Delta H$ — $\rho M_{(OH)_n}$	0,87
ИП — СЭ	0,99	ИП — $\Delta H$	0,88	U — $\rho M_{(OH)_n}$	0,90
ПИ — ЭО	1,00	ИП — U	0,94	ИП — КХ	0,81

\* ПИ — потенциал ионизации, ЭО — электроотрицательность, СЭ — общее электросродство,  $\Delta H$  — химическая теплота гидратации, U — энергия кристаллической решетки гидроксида,  $\rho M_{(OH)_n}$  — показатель концентрации металла, рассчитанный по ПР гидроксида [9, 10], КХ — ковалентная характеристика [11].

Универсальность и большая информативная емкость ионных потенциалов обусловлена тем, что ИП является величиной, зависящей от фундаментальных характеристик иона — заряда и радиуса. Кроме того, в отличие от некоторых параметров, с помощью ИП можно охарактери-

Таблица 3  
Ионный потенциал и показатели коэффициентов обогащения, фазового распределения и водной миграции элементов

Элемент, степень окисления	ИП	Р е к и		Океан, $\rho K_x$	Элемент, степень окисления	ИП	Р е к и		Океан, $\rho K_x$
		$\rho K_0$	$\rho K_\phi$				$\rho K_0$	$\rho K_\phi$	
Sc + 1	0,61	1,35	1,95	4,00	S + 6	20,0	-1,65	-1,75	-0,28
Rb + 1	0,67	0,89	1,49	3,00	Mn + 2	2,20	1,31	1,45	5,70
K + 1	0,75	0,28	0,45	1,80	Cu + 2	2,50	0,64	0,65	4,19
Na + 1	1,02	-0,34	-0,51	0,38	Co + 2	2,56	1,14	1,22	4,55
Li + 1	1,47	0,42	0,91	2,33	Ni + 2	2,70	0,53	1,00	4,47
Ba + 2	1,45	0,29	0,60	4,33	Fe + 3	4,48	2,38	2,27	6,66
Sr + 2	1,66	0,22	0,44	1,63	Cr + 3	4,69	1,44	1,54	6,62
Ca + 2	1,92	-0,30	-0,34	1,86	Ag + 1	0,88	-1,07	-0,48	2,37
Mg + 2	2,70	-0,10	0,15	1,16	Hg + 2	1,79	0,98	0,87	3,44
Eu + 3	3,10	2,18	1,95	6,07	Cd + 2	2,02	-0,30	0,26	3,11
La + 3	2,91	2,40	2,21	4,80	Zn + 2	2,41	0,64	0,80	3,92
Y + 3	3,09	0,70	1,30	4,82	Ga + 3	4,84	1,37	1,96	5,80
Sc + 3	3,60	2,89	3,08	5,40	V + 4	6,56	1,08	1,50	4,88
Th + 4	4,21	1,56	1,66	6,00	Sb + 5	8,06	0,55	0,10	3,00
Zr + 4	4,88	1,00	1,53	5,54	Ge + 4	9,09	—	—	4,37
Al + 3	5,26	2,28	2,91	6,92	As + 5	10,6	0,31	0,14	4,70
Ti + 4	6,25	2,26	2,48	6,65	Pb + 2	1,59	1,05	1,50	4,88
Nb + 5	7,60	3,57	3,48	4,51	F — 1	0,75	-0,07	+0,04	2,70
Mo + 6	9,28	0,03	0,26	3,00	Cl — 1	0,55	-1,50	-1,70	-1,62
Sr + 4	10,3	0,76	0,53	5,00	Br — 1	0,51	-0,10	-0,95	-1,50
B + 3	14,3	-0,28	0,18	0,42	I — 1	0,46	-0,63	-0,72	0,90

зовать как одноатомные, так и сложные ионы. Кроме того, ИП находится в близкой функциональной связи с другими важнейшими величинами, характеризующими те или иные свойства иона (табл. 2). От

ИП непосредственно зависят энергии кристаллической решетки и гидратации, число гидратации, кислотно-основные свойства иона, а также поведение иона в сорбционных процессах. Поэтому ионный потенциал должен определять способность элемента преодолевать геохимические барьеры.

Анализ обширной информации показал, что  $rK_0$  и  $rK_\Phi$  идентично характеризуют подвижность элементов в поверхностных водах в зависимости от ИП (табл. 3 и 4). Как предполагали,  $rK_0$  и  $rK_\Phi$  находятся в более тесной связи с ИП, чем с электроотрицательностью элемента.

По характеру связи ИП- $rK_0$ , а также ИП- $rK_\Phi$  элементы делятся на три взаимосвязанные группы (рис. 1). Первую группу составляют элементы (Cs, Rb, K, Na, а также F, Cl, Br и J; ИП до 1—1,5),  $rK_0$  и

Таблица 4

Коэффициенты корреляции  $rK_0$  и  $rK_\Phi$  с ионным потенциалом и электроотрицательностью

Водоёмы	Катионы				Анионы			
	п*	ИП— $rK_0$	ИП— $rK_\Phi$	ЭО— $rK_0$	п*	ИП— $rK_0$	ИП— $rK_\Phi$	ЭО— $rK_0$
Реки мира	23	0,80	0,76	0,34	8	-0,83	-0,91	-0,70
Реки СССР	10	0,63	0,63	0,33	5	-0,78	-0,93	-0,80
Реки Грузии	13	0,84	0,83	0,64	8	-0,94	-0,95	-0,87
Река Ааре	11	0,94	0,98	0,69	5	-0,97	-0,92	-0,81
Океан**	23	—	0,89	0,61	15	—	-0,87	-0,70

\* — число элементов, \*\* — ЭО —  $rK_x$

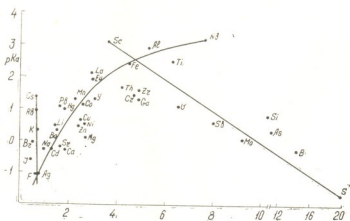


Рис. 1. Зависимость  $rK_0$  от ионных потенциалов

$rK_\Phi$  которых практически не зависят от ионных потенциалов. Они, в основном, являются хорошими мигрантами. В отличие от других элементов их содержание в поверхностных водах во многом зависит от кларка элемента. Во второй группе объединены катионогенные элементы: Sr, Ca, Cd, Mn, Zn, Cu, Co, Ni, Mg, La, Y, Fe и др., миграционная способность которых с увеличением ИП (от 1,5 до 4—5) резко снижается. К третьей группе относятся анионогенные элементы (ИП больше 4—5; V, Nb, Sb, Ge, Mo, Si, As, B, S и др.). В отличие от катионогенных элементов, миграционная способность анионогенов с увеличением ИП увеличивается. Как и следовало ожидать, на пересечении линии ИП— $rK_0$  (или ИП— $rK_\Phi$ ) катионогенов и анионогенов расположены

амфотерные элементы (ИП— 4—6; Th, Ga, Al, Zr и др.). Распределение элементов в системе координат ИП— $rK_0$  (ИП— $rK_{\Phi}$ ) условно будем называть «правилом трех линий».

Факторы, обуславливающие мобильность и иммобильность элементов, многочисленны. Подвижность элемента определяется растворимостью его природных соединений, которая во многом зависит от энергии кристаллической решетки ( $U$ ). По уравнению А. Ф. Капустинского  $U$  является функцией соотношений произведений валентностей ионов к сумме их радиусов [4], т. е. величиной, близкой по сути к ИП. Поэтому

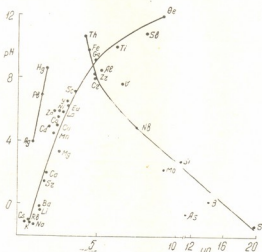


Рис. 2. Зависимость  $pM_{M(OH)_n}$  от ионных потенциалов

тесная связь между ИП катионов и соответствующих гидроксидов (коэффициент корреляции  $r = +0,94$ ) вполне понятна. При постоянстве заряда катиона связь ИП— $U$  практически носит функциональный характер ( $r = 0,99—1,00$ ). Поэтому с увеличением ИП растворимость гидроксидов, карбонатов и др. соединений уменьшается (рис. 2). Легко заметить, что характер связи ИП— $pM_{M(OH)_n}$  идентичен зависимости  $rK_0$  и  $rK_{\Phi}$  от ИП (рис. 1 и 2).

Тормозящим фактором растворимости при фазовом равновесии является скорость диффузии иона. Как известно, величина ИП определяет энергию связи иона с молекулами растворителя, число гидратации и другие параметры, определяющие подвижность иона. В конечном счете с увеличением ИП относительная вязкость увеличивается, а коэффициент диффузии уменьшается (рис. 3). Наличием связи между ИП и  $K_{диф}$  ранее нами было объяснено разноскоростное вымывание ионов из снега тальми водами [12].

Из множества факторов, обуславливающих иммобильность ионов, наиболее существенными являются процессы гидролиза, химического осаждения и соосаждения, ионный обмен и сорбция.

Достаточно высокая прочность гидросокомплексов, постоянное наличие и возможность регенерирования  $OH^-$  в водных растворах при гидролитических процессах придают гидролизу первостепенное значение в фазовом перераспределении элементов в природных водах. Склонность элементов к гидролизу зависит от кислотно-основных свойств, которые однозначно характеризуются величиной ИП [4, 13]. С увеличением ИП показатель первой константы гидролиза ( $pK_r$ ) резко понижается, достигая минимальных величин при значениях ИП 4—5 (рис. 4). С даль-

нейшим увеличением ИП (переход в область амфотерных и аниогенных элементов) характер связи ИП— $rK_r$  меняется, зеркально отображая «правило трех линий». Снижение подвижности катионов с увеличением ИП также обусловлено наличием четкой обратной связи между ИП и pH осаждения соответствующих гидроксидов.

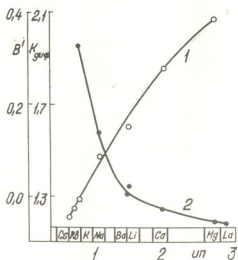


Рис. 3. Зависимость коэффициентов относительной вязкости— $B^1$  [17] (1, л/моль) и диффузии— $K_{диф}$  (2,  $см^2/сек \cdot 10^6$ ) 0,001 М хлоридов от ионных потенциалов

Наряду с другими факторами, в фазовом перераспределении веществ в водоемах, огромное значение имеют поверхностные процессы. Интенсивности процессов ионного обмена, соосаждения и сорбции должны определять знак и плотность поверхностного заряда иона. Зависимость полноты сорбции катионов гидроксидами от ИП акцептора и коллектора была доказана В. И. Плотниковым [14]. Примером реализации этих правил в природных условиях может служить установленное нами закономерное распределение катионов в системе минеральная вода — травертин [15].

Мощным геохимическим барьером являются сорбционные процессы. В роли сорбентов в поверхностных водах выступают высокодисперсные глинистые минералы, гидроксид железа (III) и др., носящие отрицательный заряд. Поэтому одним из факторов, определяющим полноту сорбции катионов, должен быть их ИП. Мерилом сорбционной склонности ионов, с определенными оговорками, может служить степень обогащения тонкой фракции взвеси речных вод по сравнению с грубой фракцией. Нами на примере рек Грузии и Японии [16] было установлено, что степень обогащения тонкой фракции взвеси также зависит от ИП элементов. «Правило трех линий» соблюдается и в данном случае.

Таким образом, комплекс факторов, зависящих от ИП и управляющих фазовым распределением катионогенов в поверхностных водах, обуславливает прямую связь ИП с величинами  $rK_0$  и  $rK_\phi$ . Однако имеется ряд факторов, которые должны ослабить эту связь. В частности, с увеличением ИП увеличиваются энергия гидратации и склонность катионов к комплексообразованию. В итоге, с увеличением ИП должна увеличиваться мобильность катионов. Однако связь ИП— $rK_0$  и ИП— $rK_\phi$  все же остается прямой, т. к. энергия кристаллической решетки



больше энергии гидратации, а процессы комплексообразования в малокислотных водах компенсируются гидролизом, сорбцией и др. факторами, снижающими подвижность катионов.

С увеличением ионных потенциалов миграционная способность антропогенных элементов, существующих в природных водах в форме кислородосодержащих ионов, увеличивается (табл. 3, рис. 1). Обоснование зависимости  $pK_a$  и  $pK_f$  от ИП, в данном случае, заключается в на-

Таблица 5

Некоторые параметры антропогенных элементов (ИП больше 10) и соответствующих анионов

Элемент, степень окисления	ИП элемента	Анион	Радиус аниона, $\overset{\circ}{A}$ , [4]	ИП аниона	$pCa$ по ПР $Ca_nA_m$
B + 3	14,3	$BO_3^{3-}$	1,91	1,57	—
C + 4	20,0	$CO_3^{2-}$	1,85	1,08	4,2
Si + 4	10,3	$SiO_3^{2-}$	2,04	0,98	4,0
N + 5	33,3	$NO_3^-$	1,89	0,53	-0,8
P + 5	14,3	$PO_4^{3-}$	2,38	1,26	5,7
As + 5	10,6	$AsO_4^{3-}$	2,48	1,21	3,6
S + 6	20,0	$SO_4^{2-}$	2,30	0,87	1,8
Cr + 6	11,5	$CrO_4^{2-}$	2,40	0,83	2,0
Se + 6	17,1	$SeO_4^{2-}$	2,43	0,82	1,7
Te + 6	10,7	$TeO_4^{2-}$	2,54	0,79	—
Cl + 7	26,9	$ClO_4^-$	2,36	0,42	-0,7

18581

личии прямой связи между ионными потенциалами элемента и соответствующего аниона (табл. 5). Правда, корреляционные связи соблюдаются у элементов, образующих одинаковые по типу анионы ( $BiO_3^{2-}$  —

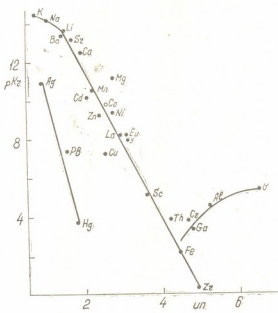


Рис. 4. Зависимость первой константы гидролиза ( $pK_f$  [9, 13]) от ионных потенциалов

—  $SbO_3^{3-}$  —  $AsO_3^{3-}$  —  $PO_4^{3-}$ ;  $SiO_3^{2-}$  —  $CO_3^{2-}$ ;  $MoO_4^{2-}$  —  $WO_4^{2-}$  —  $TeO_4^{2-}$  —  $SeO_4^{2-}$  —  $SO_4^{2-}$ . С увеличением ИП аниона увеличивается ковалентность связи с прото-

Յոյն ներք. և արհեստական հանքային հեղուկների հետազոտություն

ном (о чем можно судить по рК кислот) или замещающими его катионами, уменьшается растворимость ряда соединений. Так, например, коэффициент корреляции ИП аниона — рСа, рассчитанных по формуле (табл. 5), равен + 0,96. Кроме того, увеличение ИП анионов должно способствовать снижению и так слабо выраженной склонности к сорбции. В результате этих и, возможно, других факторов, между ИП анионогенных элементов и их подвижностью возникает четкая обратная связь (табл. 4, рис. 1).

Миграционная способность элемента зависит от многих факторов, часть которых трудно контролировать. Поэтому поведение разнохарактерных ионов в природной среде в строгом соответствии с их ИП было бы нереальным. Причины отклонения некоторых элементов от линии связи ИП—рК<sub>0</sub> или ИП—рК<sub>ф</sub> заключаются в индивидуальности свойств элемента, разной степени окисления в природных соединениях и погрешности определения микро- и ультра-микроколичеств элемента в воде и взвеси.

Индивидуальные особенности элемента проявляются в характере связи ИП с рК<sub>r</sub>, рM<sub>(кон)<sub>n</sub></sub> и другими свойствами ионов, определяющими фазовое равновесие. Поэтому, в частности, ртуть, свинец и частично серебро образуют отдельную подгруппу (рис. 2 и 4). Особое место занимает магний, рК<sub>r</sub> рН осаждения, растворимость гидроксида, а также другие свойства которого явно не соответствуют величине его ионного потенциала. Эти аномалии отражаются на миграционной способности магния (рис. 1). Выпадение марганца (II) из общей закономерности связи миграционной способности элементов с ИП обязано наличию марганца (IV) во взвеси. Ионный потенциал Mn (IV) в 3,2 раза превышает ИП Mn (II). Получение достоверной информации о формах существования марганца во взвеси речных вод даст возможность определить его реальное местонахождение в системе координат ИП—рК<sub>0</sub> и ИП—рК<sub>ф</sub>. Возможность существования некоторых элементов-анионогенов (V, As, Se и др.) в природных водах в различных степенях окисления, вероятно, также является причиной их разброса около линии связи ИП—рК<sub>0</sub> и ИП — рК<sub>ф</sub>.

Тбилисский государственный университет

Поступило 12.11.1984

ბ. სუბატაშვილი

ელემენტთა მიგრაციის უნარი და მისი დამოკიდებულება იონური

პოტენციალუბისაგან

რეზიუმე

ელემენტთა უმნიშვნელოვანესი გეოქიმიური პარამეტრის — მიგრაციის უნარის დასახასიათებლად ჩვენ გამოვიყენეთ გამდიდრებისა და ფაზური განაწილების კოეფიციენტები. მათი გათვლისას მხედველობაში მიიღება ელემენტის შემცველობა ბუნებრივი წყლის თხევად ფაზასა და ტიტიცია ნატანში. ნაჩვენებია, რომ გამდიდრებისა და ფაზური განაწილების კოეფიციენტების მაჩვენებლები მკვიდრო კავშირში არის იონურ პოტენციალებთან. ამ პარამეტრებს შორის კავშირის ხასიათის მიხედვით ელემენტები იყოფიან სამ ჯგუფად (იონური პოტენციალები 1,5-მდე, 1,5-დან 5-მდე და 5-ზე მეტი). პირველი ჯგუფის ელემენტების მიგრაციის უნარი სუსტ კავშირშია იონურ პოტენციალებთან. მეორე ჯგუფის ელემენტების მიგრაციის უნარი იონური პოტენციალის გაზრდით მკვეთრად მცირდება, მესამე ჯგუფის კი — იზრდება. თეორიულად არის დასაბუთებული ელემენტთა ძვრადობის უნარის კავშირი იონურ პოტენციალებთან.

MIGRATION ABILITY OF ELEMENTS AND ITS DEPENDENCE ON  
 IONIC POTENTIALS

## Summary

The coefficients of concentration and phase distribution are used to estimate the migration ability of elements in river water. When they are calculated, the element content in the solution phase and in suspension is taken account of. It is shown that phase equilibrium of elements in solutions and reservoirs depends strongly on ionic potentials (IP). Therefore, IP characterizes the migration ability of elements in natural waters better than any other parameters of ions. By the character of the relationship between IP and the values of the coefficients of concentration and phase distribution all elements are divided into three interrelated groups (when IP is up to 1,5; 1,5—5 and more than 5). The migration ability of the elements of the first group depends weakly on the IP values. The mobility of the elements of the second group decreases with an increase of IP and that of the elements of the third group increases.

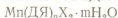
## ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Супаташвили Г. Д., Голнадзе Н. С. Сообщ. АН ГССР, 1984, т. 113, № 3, 573.
2. Ферсман А. Е. Геохимия, т. III. Л., 1937, с. 503.
3. Гольдшмидт В. М. Сборник статей по геохимии редких элементов, М., 1938, с. 215.
4. Щербина В. В. Основы геохимии, М., 1972, с. 295.
5. Крайнов С. Р. Геохимия редких элементов в подземных водах, М., 1973, с. 295.
6. Маракушев А. А. В кн.: Кислотно-основные свойства химических элементов, минералов, горных пород и природных растворов, М., 1982, с. 5.
7. Бородин Л. С. Докл. АН СССР, 1977, т. 236, № 5, с. 1199.
8. Whitfield M., Turner D. R. Trace Metals Sea Water. Proc. NATO Adv. Res. Inst. Erice, 1981, New-York, London, 1983, p. 719.
9. Sillen L. G., Martell A. E. Stability constants of Metal—Ion Complexes, London, Burlington House, 1964, p. 754; 1971, p. 865.
10. Кумок В. Н., Кулешова О. М., Карабин Л. А. Произведения растворимости, Новосибирск, 1983, с. 266.
11. Яцимирский К. Б. Журн. аналит. химии, 1951, т. 6, вып. 4, с. 211.
12. Супаташвили Г. Д. Геохимия, 1981, № 11, с. 1734.
13. Назаренко В. А., Антонович В. П., Невская Е. М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах, М., 1979, с. 191.
14. Плотников В. И. Закономерности и химизм соосаждения малых количеств элементов с гидроокисями металлов, Дис., Алма-Ата, 1972, с. 57.
15. Супаташвили Г. Д., Бабунашвили Т. П. Тр. ТГУ, 1983, т. 240, с. 5.
16. Тагаока Н., Кобауши J., Geochim. J., 1980, v. 14, p. 203.
17. Стунжас П. А. В кн.: Химия океана, М., 1979, с. 11.

УДК 541.49 : 539.261 : 546 : 711

Н. Б. ЖОРЖОЛИАНИ, А. Е. ШВЕЛАШВИЛИ, А. Н. СОБОЛЕВ,  
Т. О. ВАРДОСАНИДЗЕ, В. И. СОКОЛ

### СИНТЕЗ И РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ СОСТАВА



В продолжение систематического исследования стереохимических особенностей дигидразидных соединений металлов нами синтезированы и выделены в виде монокристаллов соединения марганца состава:  $\text{Mn}(\text{ДЯ})_n\text{X}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ , где  $n=1, 2$ ;  $m=0,1$ ;  $\text{X}=\text{NCS}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ; ДЯ — дигидразид янтарной кислоты.

Соединение  $\text{Mn}(\text{ДЯ})(\text{NCS})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  кристаллизуется в виде светлофиолетовых прозрачных кристаллов. Параметры триклинной решетки:  $a=7,585(1)\text{Å}$ ,  $b=8,724(1)\text{Å}$ ,  $c=10,903(1)\text{Å}$ ,  $\alpha=104,78^\circ(1)$ ,  $\beta=99,72^\circ(1)$ ,  $\gamma=100,52^\circ(1)$  Пр. гр.  $\text{P}\bar{1}$ ,  $Z=2$ . Набор экспериментальных данных (2530 отражений с  $I(hkl)>4\sigma$ ) получен на четырехкружном дифрактометре «SINTEX P1» ( $\text{MoK}\alpha$  излучение, графитовый монохроматор,  $\theta/2\theta$  сканирование,  $2\theta_{\text{max}}=60^\circ$ , поглощение не учитывалось.  $V=668,0(3)\text{Å}^3$ ,  $\mu=13,6$ ,  $d_{\text{теор}}=1,80\text{г/см}^3$ ).

Структура расшифрована методом тяжелого атома. Положение атомов Mn и S найдено из трехмерного распределения функции Патерсона, координаты остальных атомов найдены из последовательных трехмерных распределений электронной плотности. Модель структуры уточнена в полноматричном, сначала изотропном (3 цикла), а затем анизотропном (3 цикла) приближениях. На последней стадии исследования из разностного синтеза Фурье были локализованы положения атомов водорода, которые уточнялись в изотропном приближении (2 цикла) при фиксированных неводородных атомах. Окончательное значение фактора  $R=0,032$ . Координаты атомов и константы тепловых колебаний приведены в таблице 1.

Структура исследованного соединения состоит из замкнутых комплексов состава  $[\text{Mn}_2(\text{ДЯ})_2(\text{NCS})_4]$  и молекул кристаллизационной воды (рис. 1). Атомы марганца координируют атомы азота тиоцианатных групп и атомы азота и кислорода молекул ДЯ. Дигидразид янтарной кислоты выполняет в структуре бис-бидентатную димерную функцию, и способ координирования аналогичен найденным ранее [1] для соединений, содержащих молекулы дигидразидов карбоновых кислот.

Координационный полиэдр  $\text{Mn}^{2+}$  — сильно искаженный октаэдр. Искажение полиэдра обусловлено размерами пятичленных металлоциклов, которые созданы координируемыми с металлом молекулами ДЯ. Все межатомные расстояния и углы показаны на рис. 2.

Схема координационного полиэдра  $\text{Mn}^{2+}$  с линейными и угловыми параметрами приведена на рис. 3 и в табл. 2. Металлоциклы своей конфигурацией несколько отличаются от найденных ранее [2, 3]. Так, если в [2, 3] металлоциклы имеют перегибы по линии  $\text{O} \dots \text{NH}_2$ , то в



исследованной нами структуре один металлоцикл (MnO(2)C(6)N(6)N(5)) плоский, а другой (MnO(1)C(3)N(3)N(4)) имеет (6°) перегиб. Как видно из рис. 2, расстояния Mn—N тиоцианатных групп и Mn—O дигидразидовой молекулы приблизительно равны, тогда как расстояния Mn—N дигидразидовой молекулы несколько увеличены. В металлоциклах наблюдается некоторое увеличение длины связи C=O по сравнению с известными из литературы данными для аналогичных

Таблица 1

Координаты атомов в структуре Mn(ДЯ)(NCS)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O

Атом	x	y	z	U <sub>экв</sub>
Mn	0,4217 (1)	0,0599 (1)	0,7326 (1)	0,020
S (1)	1,0121 (1)	0,4005 (1)	0,7500 (1)	0,018
S (2)	0,1653 (1)	0,3166 (1)	0,4106 (1)	0,022
O (1)	0,5088 (3)	-0,2277 (2)	0,8156 (2)	0,015
O (2)	0,4599 (3)	0,2382 (2)	0,9242 (2)	0,019
N (3)	0,1361 (3)	0,7841 (3)	0,9519 (3)	0,023
N (1)	0,7056 (4)	0,1710 (4)	0,7342 (3)	0,029
N (2)	0,3155 (5)	0,1572 (4)	0,5788 (3)	0,031
N (3)	0,3055 (3)	-0,1910 (3)	0,5761 (2)	0,025
N (4)	0,3466 (3)	-0,3152 (3)	0,6294 (2)	0,032
N (5)	0,1404 (4)	0,0263 (3)	0,7964 (2)	0,015
N (6)	0,1630 (3)	0,1388 (3)	0,9208 (2)	0,018
C (1)	0,8271 (4)	0,2692 (4)	0,7442 (3)	0,020
C (2)	0,2517 (4)	0,2203 (3)	0,5077 (3)	0,011
C (3)	0,4486 (4)	-0,2729 (2)	0,7499 (2)	0,021
C (4)	0,4844 (4)	-0,4108 (3)	0,8017 (3)	0,023
C (5)	0,6669 (4)	-0,3668 (3)	0,8993 (3)	0,023
C (6)	0,3257 (4)	0,2412 (3)	0,9751 (2)	0,018

Атом	x	y	z	U <sub>изо</sub>
H (41)	0,382 (3)	-0,440 (2)	0,844 (5)	0,035
H (42)	0,487 (4)	-0,499 (3)	0,729 (3)	0,060
H (103)	0,193 (4)	0,869 (3)	1,008 (4)	0,067
H (203)	0,108 (5)	0,688 (2)	0,926 (6)	0,121
H (51)	0,768 (3)	-0,323 (2)	0,859 (2)	0,042
H (52)	0,679 (5)	-0,466 (3)	0,922 (4)	0,047
H (1N5)	0,060 (3)	0,060 (3)	0,734 (4)	0,082
H (2N5)	0,117 (3)	-0,063 (2)	0,811 (3)	0,102
H (1N3)	0,184 (4)	-0,209 (6)	0,553 (3)	0,066
H (2N3)	0,360 (4)	-0,195 (5)	0,508 (5)	0,076
H (1N6)	0,050 (3)	0,151 (4)	0,952 (4)	0,071
H (1N4)	0,301 (3)	-0,405 (6)	0,584 (4)	0,083

связей [4], что объясняется частичной делокализацией неподеленной электронной пары у NH группы на пятичленный фрагмент. Как видно из рис. 1, атомы Mn в комплексе связаны через центр инверсии. Расстояние Mn—Mn = 5,294(5) Å. Угол между плоскостями пятичленных металлоциклов 88°. Тиоцианатные группы в дис-расположении по отношению к экваториальной плоскости октаэдра.

В структуре наблюдаются водородные связи, которые нанесены пунктиром на рис. 1. Все линейные и угловые параметры, характеризующие водородные связи, приведены в табл. 3. В направлении оси X соседние димеры контактируют через молекулу кристаллизационной воды O(3), а в направлении оси Y между соседними димерами — непосредственный контакт (S(1).....N(4)). Контакт в направлении оси Z не наблюдается. Таким образом, димеры объединяются в сетки с помощью водородных связей.



Кристаллы соединения  $Mn(ДЯ)_2(ClO_4)_2$  принадлежат к ромбоэдрической сингонии. Параметры элементарной ячейки:  $a = 10,336(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 17,924(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 11,543(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 111,9(3)^\circ$ . Пр. гр.  $R\bar{2}^1/n$ ,  $Z = 4$ .

Таблица 2

Угловые параметры, характеризующие координационный полиэдр Mn (II) в структуре  $Mn(ДЯ)(NCS)_2 \cdot H_2O$

Угол	w (град)	Угол	w (град)
N (5) MnN (2)	92,2 (1)	N (1) MnN (2)	91,3 (1)
N (5) MnO (2)	71,97 (8)	N (1) MnN (3)	112,9 (4)
N (5) MnO (1)	93,30 (9)	O (1) MnN (2)	155,7 (1)
N (5) MnN (3)	88,07 (9)	O (1) MnN (3)	72,9 (1)
N (5) MnN (1)	158,9 (1)	O (1) MnO (2)	93,89 (8)
N (1) MnO (1)	91,9 (1)	O (2) MnN (3)	155,13 (8)
N (1) MnO (2)	87,3 (1)	O (2) MnN (2)	110,3 (2)
N (2) MnN (3)	84,5 (1)		

$V = 1984,1(6) \text{ \AA}^3$ ,  $d_{\text{ввч}} = 1,82 \text{ г/см}^3$ ,  $\mu = 9,85 \text{ см}^{-1}$ . Рентгеноструктурный эксперимент был проведен на образце размеров  $0,40 \times 0,40 \times 0,40$ .

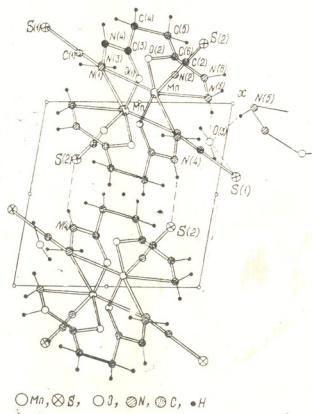


Рис. 1. Фрагмент проекции структуры  $[Mn_2(ДЯ)_2(NCS)_4] \cdot H_2O$  на плоскость XY

50 мм с помощью дифрактометра «SINTEX P21» по стандартной методике ( $\lambda M_o - K_{\alpha}$  излучение, графитовый монохроматор,  $\theta/2\theta$  сканирование,  $2\theta_{\text{max}} = 40^\circ$ , поправка на поглощение не вводилась). Струк-

тура расшифрована методом тяжелого атома и уточнена по  $I \geq 2\sigma(I)$  независимым отражениям сначала в изотропном (3 цикла)

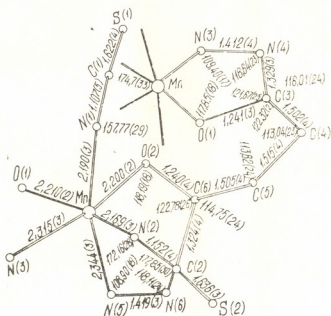


Рис. 2. Линейные (Å) и угловые (град) параметры координированной молекулы ДЯ в соединении Mn(DЯ)(NCS)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O

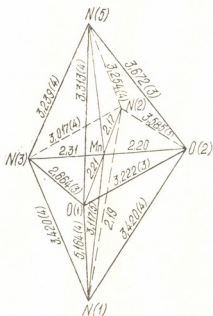


Рис. 3. Координационный полиэдр Mn(II) в структуре [Mn<sub>2</sub>(ДЯ)<sub>2</sub>(NCS)<sub>4</sub>]·H<sub>2</sub>O

затем в анизотропном (3 цикла) приближениях. Окончательное значение фактора недовостерности  $R = 0,171$ . Образец в процессе экспери-

мента разлагался, что отразилось и на факторе недостоверности и на точности определения линейных и угловых параметров. Тем не менее достигнутая точность достаточна для тех целей, которые мы ставили перед собой. Координаты (и параметры тепловых колебаний) атомов в структуре (атомы водородов не локализованы) приводятся в табл. 4.

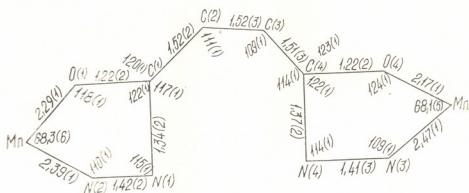


Рис. 4. Линейные (Å) и угловые (град) параметры координированной молекулы ДЯ I в соединении  $Mn(DFA)_2(ClO_4)_2$

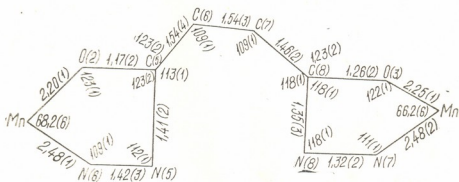


Рис. 5. Линейные (Å) и угловые (град) параметры координированной молекулы ДЯ II в соединении  $Mn(DFA)_2(ClO_4)_2$

Таблица 3

Линейные (Å) и угловые (град) параметры, характеризующие водородные связи в структуре  $Mn(DFA)(NCS)_2 \cdot H_2O$

Связь A . . . . NB	A . . . . B	A . . . . H	A . . . . H—B
S (1) . . . . O (3)	3,365 (3)	2,63 (3)	155 (2)
S (2) . . . . N (4)	3,357 (2)	2,57 (2)	171 (1)
O (3) . . . . N (5)	3,127 (3)	2,28 (2)	150 (1)
O (3) . . . . N (6)	2,945 (2)	1,96 (3)	167 (2)

Структура полимерного типа и построена из металлгидридных цепочек с восьмивершинными узлами состава  $Mn(DFA)_2 \cdot \{++$  и тетраэдрических перхлорат-анионов. Структура безводная.

В структуре ДЯ выполняет бис-бидентатную мостиковую функцию, координируя металл через O и NH<sub>2</sub> группы и создавая аналогичные найденным ранее [1—3] пятичленные «конверты». В структуре две независимые молекулы ДЯ, которые, выполняя одну и ту же структурную функцию, все же отличаются друг от друга своими геометрическими параметрами (рис. 4 и рис. 5). Во-первых, углы перегибов ди-

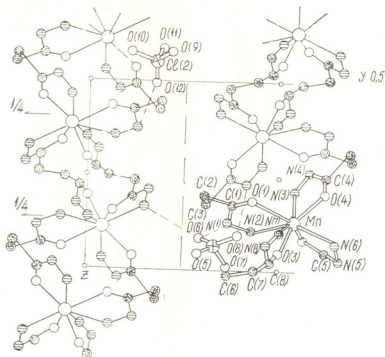


Рис. 6. Проекция структуры Mn(DJA)<sub>2</sub>(CIO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> на плоскость YZ

гидразидных молекул заметно отличаются друг от друга (62° — для молекулы 1 и 84° — для молекулы 2). Кроме того, если в молекуле 2 углы перегибов пятичленных «конвертов» близки друг к другу (угол перегиба MnO(2)C(5)N(5)N(6) цикла 14°, а MnO(3)N(7)N(8)C(8) цикла—19°), то в молекуле 1 они сильно отличаются (для

Таблица 4

Линейные параметры (Å), характеризующие форму полиэдра в структуре Mn(DJA)<sub>2</sub>(CIO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

P	h	t
2,92	3,15	2,
p/r	h/r	t
1,24	1,34	1,23

MnO(1)C(1)N(1)N(2) цикла — 16°, а для MnO(4)C(4)N(4)N(3) цикла—38°). Увеличение неравноценности расстояний Mn—O и Mn—NH<sub>2</sub> в металлоциклах данного типа обычно приписывается стерическим факторам, возникающим при координационном числе



металла больше 6 [5], хотя нужно отметить, что такая же неравномерность наблюдается и в цис-октаэдрической структуре  $Mn(II)$  с ДЯ:  $[Mn_2(ДЯ)_2(NCS)_4] \cdot 2H_2O$  [1]. Все линейные и угловые параметры координированных молекул ДЯ приводятся на рис. 4 и 5 (для молекулы 1 и молекулы 2 соответственно).

Таблица 5

Координаты атомов в структуре  $Mn(ДЯ)_2(ClO_4)_2$

Атом	x	y	z	$U_{экв}$
Mn	-0,0540 (3)	0,5406 (3)	0,7310 (3)	0,015
Cl(1)	0,5805 (4)	0,3414 (2)	0,8543 (5)	0,018
Cl(2)	0,5731 (4)	0,3449 (2)	0,3940 (4)	0,016
O(5)	0,538 (1)	0,703 (1)	0,153 (2)	0,052
O(6)	0,340 (2)	0,704 (1)	0,199 (3)	0,022
O(7)	0,339 (2)	0,642 (1)	0,021 (2)	0,023
O(8)	0,464 (2)	0,591 (1)	0,213 (1)	0,046
O(9)	0,046 (2)	0,800 (1)	0,144 (3)	0,062
O(10)	0,957 (2)	0,916 (1)	1,158 (3)	0,104
O(11)	0,839 (4)	0,817 (1)	1,148 (5)	0,072
O(12)	0,867 (3)	0,849 (2)	0,981 (3)	0,023
O(1)	0,485 (1)	0,0605 (6)	0,127 (1)	0,035
O(2)	0,304 (1)	-0,0714 (8)	0,326 (1)	0,028
O(3)	0,613 (1)	0,0060 (7)	0,403 (1)	0,031
O(4)	0,434 (1)	-0,1231 (7)	0,089 (1)	0,056
C(1)	0,464 (2)	0,1232 (8)	0,158 (2)	0,029
C(2)	0,517 (2)	0,192 (1)	0,109 (2)	0,031
C(3)	0,665 (2)	0,181 (1)	0,115 (2)	0,044
C(4)	0,663 (2)	0,127 (1)	0,012 (2)	0,062
C(5)	0,325 (2)	-0,121 (1)	0,398 (2)	0,028
C(6)	0,769 (2)	0,137 (1)	0,528 (2)	0,030
C(7)	0,836 (2)	0,064 (1)	0,507 (2)	0,040
C(8)	0,735 (2)	0,020 (1)	0,407 (1)	0,033
N(1)	0,408 (2)	0,1352 (8)	0,244 (1)	0,041
N(2)	0,351 (1)	0,0712 (8)	0,280 (1)	0,028
N(3)	0,214 (2)	-0,041 (1)	0,059 (2)	0,061
N(4)	0,219 (2)	-0,085 (2)	-0,041 (2)	0,062
N(5)	0,442 (2)	-0,169 (1)	0,429 (2)	0,051
N(6)	0,517 (2)	-0,1594 (8)	0,449 (2)	0,038
N(7)	0,685 (2)	-0,051 (1)	0,229 (2)	0,028
N(8)	0,726 (1)	0,493 (1)	0,184 (1)	0,040

Таблица 6

Угловые параметры, характеризующие форму полиэдра в структуре  $Mn(ДЯ)_2(ClO_4)_2$

Углы $\delta$ по ребрам типа 'b	Остальные углы $\delta'$	Угол $\phi$	Угол $w$	Полиэдр и тип изомера	
$\delta_1=2^\circ$ $\delta_2=53^\circ$	$\delta_3=54^\circ$ $\delta_4=32^\circ$	$36^\circ, 58^\circ, 26^\circ$ $32^\circ, 48^\circ$	$25^\circ$ $30^\circ$	$85^\circ$	$h_1h_1P_2P_2$ двухшапочная тригональная призма

Таблица 7

Расстояния атомов кислорода от атомов N дигидразидных молекул

Связь	$d(\text{Å})$	Связь	$d(\text{Å})$
O(11) . . . . N(7)	3,19 (5)	O(8) . . . . N(4)	3,07 (2)
O(6) . . . . N(6)	3,16 (2)	N(6) . . . . O(7)	3,19 (2)
O(12) . . . . N(1)	3,07 (3)	O(6) . . . . N(1)	3,13 (3)

Координационное число Mn (II) — 8. Для полиэдра были рассчитаны параметры, характеризующие его по критериям  $\delta$  и  $\gamma$  [6, 7], которые приводятся в табл. 5 и 6. По этим критериям полиэдр опи-

სვამება, როგორც ძალიან დაბალი  $n$  რიცხვის  $n$ -მედიანობის მქონე ტრიგონალური პრიზმა.

В структуре металлгидразидные полимерные цепочки направлены вдоль оси Z (рис. 6). Между полимерами контакт осуществляется только через  $(\text{ClO}_4)$  анионные группы, атомы кислорода которых находятся на расстояниях вандерваальсового взаимодействия от атомов N дигидразидных молекул. Предполагаемые контакты нанесены на рис. 6 пунктиром, а соответствующие расстояния приводятся в табл. 7.

Результаты структурного анализа позволяют заключить, что способ координации не зависит от природы ацидолигандов, хотя они и влияют на состав комплекса, соответственно меняя координационное число иона марганца.

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

Поступило 08.06.1985

ბ. ზორჯოლიანი, ა. შველავილი, ა. სობოლევი, თ. ვარდოსანიძე, ვ. სოკოლი

Mn(DS) $_n$ X $_2$ ·mH $_2$ O ტიპის კოორდინაციული ნაერთების სინთეზი და რენტგენსტრუქტურული კვლევა

რეზიუმე

სინთეზირებულია ქარვისმევა დიჰიდრაზიდის შემცველი Mn(DS) $_n$ X $_2$ ·mH $_2$ O ტიპის კოორდინაციული ნაერთები, სადაც n=1,2; m=0,1; X=NCS $^-$ , ClO $_4^-$ ; ჩატარებულია ამ კომპლექსნაერთების რენტგენსტრუქტურული კვლევა.

ღია ისაშნისფერი, გამჭვირვალე Mn(DS) $_2$ (NCS) $_2$ ·H $_2$ O კრისტალები მიეკუთვნება ტრიკლინურ სინგონიას. ელემენტარული უჯრედის პარამეტრებია: a=7,585(1)Å, b=8,724(1)Å, c=10,903(1)Å, საკვლევი ნაერთის სტრუქტურა შედგება [Mn $_2$ (DS) $_2$ (NCS) $_4$ ]-ის ჩაკეტილი კომპლექსისა და საკრისტალიზაციო წყლისაგან. ქარვისმევა დიჰიდრაზიდი კომპლექსში ასრულებს ბის-ბიდენტატურ-დიმერულ ფუნქციას.

Mn(DS) $_2$ (ClO $_4$ ) $_2$  კომპლექსნაერთის ელემენტარული უჯრედის პარამეტრებია: a=10,336(2)Å, b=17,924(2), c=11,543(2), პოლიმერულ-იონური ტიპის სტრუქტურა აგებულია Mn(DS) $_2$ {++ შედგენილობის რეკოორდინაციული კვანძების მეტალ-დიჰიდრაზიდული ჯაჭვებისა და ტეტრაედრული პერქლორატონებისაგან. ქარვისმევა დიჰიდრაზიდი ამ შემთხვევაშიც ამჟღავნებს ბის-ბიდენტატურ-ბიდურ ფუნქციას ხუთწევრა „კონვერტების“ წარმოქმნით. ნაერთში Mn(II)-ის საკოორდინაციო რიცხვია 8.

N. B. ZHORZHOLIANI, A. E. SHVELASHVILI, A. N. SOBOLEV,  
T. O. VARDOSANIDZE, V. I. SOKOL

SYNTHESIS AND X-RAY ANALYSIS OF THE COORDINATION COMPOUNDS Mn(DS) $_n$ X $_2$ ·mH $_2$ O

Summary

The coordination compounds Mn(DS) $_n$ X $_2$ ·mH $_2$ O (where n=1,2; m=0,1; X=NCS $^-$ , ClO $_4^-$ ; DS — dihydrazid of succinic acid) have been synthesized and X-ray investigation has been carried out.

The light-violet transparent crystals of the  $\text{Mn}(\text{DS})_2(\text{NCS})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  compound belong to triclinic syngony. The unit cell parameters are:  $a=7.585(1)\text{\AA}$ ,  $b=8.724(1)\text{\AA}$ ,  $c=10.903(1)\text{\AA}$ , spatial group  $P\bar{1}$ ,  $Z=2$ . The structure of the investigated compound consists of closed complexes  $\text{Mn}(\text{DS})_2(\text{NCS})_4$  and molecules of crystallized water. In this structure DS serves as a bis-bidentate dimer.

The unit cell of the compound  $\text{Mn}(\text{DS})_2(\text{ClO}_4)_2$  has the following parameters:  $a=10.336(2)\text{\AA}$ ,  $b=17.924(2)\text{\AA}$ ,  $c=11.543(2)\text{\AA}$ , spatial group  $P2_1/n$ ,  $Z=4$ . The structure belongs to polymeric-ion structures. It consists of metal-hydrazine chains with eight-apex nodes composed of  $\text{Mn}(\text{DS})_2^{++}$  and tetrahedral perchlorates. In this case again DS performs bis-bidentate bridge function creating five-membered „envelopes“. The coordination number of Mn(II) in the compound is 8.

#### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Жоржوليანი Н. Б., Вардосანიძე Т. О., Соболев А. Н. Тезисы докладов IV Всесоюзного совещания по химии координационных соединений марганца, кобальта, никеля, Тбилиси, 1983, с. 66.
2. Вардосანიძე Т. О., Швелашвили А. Е., Соболев А. Н., Порай-Кошиц М. А. Ж. неорг. химии, 1985, т. 30, вып. 2, с. 364—367.
3. Вардосანიძე Т. О., Сокол В. И., Соболев А. Н., Швелашвили А. Е., Порай-Кошиц М. А. Ж. неорг. химии, 1985, т. 30, вып. 7, с. 1745.
4. Burke-Laing M., Laing M., Acta Cryst., 1976, V. B. 32, № 12, p. 3216.
5. Агре В. М., Пангани В. С., Трунов В. К. Ж. коорд. химии, 1984, т. 10; вып. 1, с. 123—128.
6. Hoard I. L., Silverton I. V., Inorg. Chem., 1963, V. 2, № 2, p. 235—243.
7. Порай-Кошиц М. А., Асланов Л. А. Ж. струк. химии, 1972, т. 13, № 2, с. 266—276.





## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.313.661.253

Г. О. ЧИВАДЗЕ, Г. В. АНТОШИН, В. Г. МЕТРЕВЕЛИ

### ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДНОГО И МОДИФИЦИРОВАННЫХ КЛИНОПТИЛОЛИТОВ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ КСИЛОЛОВ

Использование природных цеолитов как катализаторов и носителей занимает важное место в катализе. Поэтому необходимо систематическое изучение природных цеолитов в разных реакциях.

Модифицированные образцы клиноптилолита изучались в реакциях окислительного дегидрирования метанола [1, 2] и алкилирования фенола и крезола [3], а также в других процессах [4].

Изучение катализаторов на основе модифицированного клиноптилолита в реакции окисления ксилолов расширяет возможности их применения.

Целью данной работы является изучение окислительных способностей природного (КлХ) и модифицированных (МКлХ) клиноптилолитов в реакции окисления о- и п-ксилолов.

В реакции использовались образцы клиноптилолита (месторождения Хекордзула), обработанные водными растворами  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{HCl}$ , как это описано в работе [5]. Далее для получения катализаторов образцы пропитывались растворами соответствующих солей. Характеристика и состав катализаторов приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Химический состав клиноптилолита КлХ и МКлХ, % вес.

Образец	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$
КлХ	8	12,70	1,40	3,02	1,38	5,40	1,20
МКлХ	14	6,50	1,08	2,20	0,58	4,00	0,03

Катализаторы перед опытами прогревали при  $450^\circ$  в течение 4—5 часов. Затем  $1 \text{ см}^3$  образца катализатора смешивали с  $2 \text{ см}^3$  битого стекла, далее эту смесь (фракции 2—3 мм) помещали в реактор.

Изучение окислительных свойств цеолита изучали в проточной установке при 200, 250, 300 и  $400^\circ$ . Воздух через вентиль тонкой регулировки подавали в моностаг, где он смешивался с парами ксилола. Отношение  $\text{ксилол}/\text{O}_2/\text{воздуха} = 80$ .

Реакционная смесь с объемной скоростью  $20\,000 \text{ ч}^{-1}$  поступала в реакторы, помещенные в печь. Скорость подачи реакционной смеси измеряли и контролировали реометрами.

Анализ продуктов окисления был проведен на хроматографе ЛХМ-8МД. Детектор—катарометр. Колонка длиной 1,5 м была заполнена порошком «Q» с размером зерен 60—80 меш. Температура колонки —  $180^\circ$ , скорость газа-носителя гелия 60 мл/мин.

Основные экспериментальные результаты даны в таблице 3. Активность катализаторов оценивали по конверсии ксилола.

Цеолитная фаза в природном минерале — около 80%. Из табл. 1 и 2, увеличение адсорбционной емкости после модифицирования природного клиноптилолита связано, в основном, с частичным декатионированием и деалюминированием. Удаление катионов из цеолита открывает доступ к окислительным центрам цеолита для окисления молекул ксилола. Если сравнить полученные результаты (табл. 3), увидим, что высокую каталитическую активность в окислении проявляют катализаторы, у которых имеется большая адсорбционная емкость.

Таблица 2

Характеристика катализаторов на основе клиноптилолита

№№ образцов	Состав катализаторов, %	Вещества, применяемые для приготовления катализаторов	Методы приготовления	Адсорбционная емкость по CO, ммоль/г
1	МКлХ Ni (9) + Cu (3)	P—p 0,5 N NH <sub>4</sub> Cl + 1,0 HCl Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 3H <sub>2</sub> O	Модифицирование раствором и пропитка солями	2,06
2	МКлХ Ag (2) + Cu (6)	P—p 0,5 N NH <sub>4</sub> Cl + 1,0 N HCl Ag NO <sub>3</sub> Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 3H <sub>2</sub> O	"	3,09
3	МКлХ Pt (2)	P—p 0,5 N NH <sub>4</sub> Cl + 1,0 HCl Pt Cl <sub>2</sub>	"	14,07
4	МКлХ Pd (0,25)	P—p 0,5 N NH <sub>4</sub> Cl + 1,0 HCl PdCl <sub>2</sub>	"	14,10
5	МКлХ	P—p 0,5 N NH <sub>4</sub> Cl + 1,0 HCl	Модифицирование раствором	12,16
6	КлХ Ni (9) + Cu (3)	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 3H <sub>2</sub> O	Пропитка природного клиноптилолита	1,58
7	КлХ	природный клиноптилолит		4,55

Введение в МКлХ (5) двух разных металлов (Ni и Cu) вызывает уменьшение адсорбционной емкости МКлХ (табл. 2). Видимо, после пропитки катионы занимают такие места, что препятствуют проникновению молекул адсорбата. Кроме того, фактически в цеолите происходит перегруппировка всего катионного состава.

Пропитка МКлХ катионами одного поливалентного благородного металла в малом количестве увеличивает адсорбционную емкость. Наверное, во время пропитки один поливалентный катион Pt или Pd замещает несколько одно- или двухвалентных катионов, т. е. происходит уменьшение общего количества катионов в катализаторе.

С удалением катионов из цеолита увеличивается доступ окисляемых молекул к окислительным центрам. Высокая каталитическая активность в конверсии ксилола для катализаторов 3 и 4 объясняется совокупностью ряда факторов. Во-первых, у этих катализаторов самая высокая адсорбционная емкость. Во-вторых, катионы Pt или Pd являются более активными в реакциях окисления углеводов.

В-третьих, вероятно, катионы Pt или Pd в цеолите занимают доступные места для окисляемых молекул.

Резкое увеличение каталитической активности катализаторов 4 можно объяснить и явлением миграции катионов Pt и Pd на поверхность цеолита при температурах выше 200° [6]. Видимо, выход катионов Pt и Pd ближе к поверхности увеличивает количество окислительных центров на поверхности цеолита, вслед за этим увеличивается активность катализатора и возрастает конверсия.

Низкая каталитическая активность катализатора 2, вероятно, связана с увеличением количества вводимой меди, которая блокирует катионы серебра и препятствует проникновению окисляемых молекул

Таблица 3

Превращение о- и п-ксилолов на природных модифицированных клиноптилолитах

Номер катализатора	Степень конверсии, %				
	200°С	250°С	300°С	350°С	400°С
о-ксилол					
1	32,98	43,02	17,30	51,14	71,66
2	1,67	7,20	4,14	30,02	60,63
3	10,81	87,46	80,54	82,66	89,89
4	12,48	87,70	86,77	92,74	94,55
5	13,96	31,91	30,40	69,20	84,79
6	14,98	21,95	19,57	30,53	70,22
7	8,13	30,28	4,63	33,89	40,62
п-ксилол					
1	43,78	79,12	83,15	87,27	88,14
2	31,11	41,35	55,12	63,27	70,27
3	15,27	83,31	84,15	89,11	90,29
4	16,11	85,21	87,22	90,27	94,52
5	14,12	28,21	45,22	77,06	84,34
6	1,03	1,15	2,20	28,86	45,30
7	6,05	14,22	22,11	34,22	41,27

ксилола. Увеличение каталитической активности катализатора-2 при высоких температурах можно объяснить миграцией серебра на поверхность цеолита, т. е. созданием новых, доступных окислительных центров.

Низкую каталитическую активность природного клиноптилолита (КлХ) в окислении ксилола можно объяснить тем, что диаметр молекулы ксилола больше кинетического диаметра КлХ (6), и она не может пробиться к окислительным центрам в глубь цеолита; кроме того, на поверхности концентрация окислительных центров низкая.

В окислении п-ксилола все модифицированные катализаторы проявляют более высокую каталитическую активность, чем в случае о-ксилола, что можно объяснить электронной структурой п-ксилола. Молекула п-ксилола легче пробивается через кинетический диаметр в глубь цеолита к окислительным центрам и подвергается более полному окислению.

Следует подчеркнуть, что, начиная уже с 250°, на всех катализаторах в основном идет парциальное окисление.

Парциальное окисление нельзя объяснить недостатком кислорода воздуха. Отношение паров ксилола и кислорода в реакционной смеси составляет 1:80, т. е. парциальное окисление происходит в избытке кислорода. Продуктами парциального окисления в случае катализато-

ров 3 и 4 являются органические кислоты, а в остальных случаях ароматические альдегиды.

Как известно из работы [4], клиноптилолит на порядок лучше адсорбирует азот по сравнению с кислородом. Поскольку окисление происходит в воздухе, можно предположить, что молекулы азота после адсорбции на поверхности цеолита легко проникают в глубь цеолита и частично препятствуют проникновению кислорода, т. е. тормозят создание окислительных центров. Та часть молекулы, которая попадает на окислительные центры, окисляется, т. е. происходит парциальное окисление с получением соответствующих продуктов, а часть оксида претерпевает глубокое окисление с образованием  $\text{CO}_2$ .

Модифицирование клиноптилолита растворами  $\text{HCl}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  вызывает увеличение конверсии, поскольку происходит декатионирование цеолита, расширение пор, и увеличивается доступ молекул ксилола к окислительным центрам. Это можно заключить при сравнении каталитической активности катализаторов 5 и 7 (табл. 3).

Модифицирование цеолита переходными металлами уменьшает конверсию. Внесение новых катионов существенно сужает кинетический диаметр окон цеолита. Это сужение подтверждается данными по адсорбции окиси углерода на природном и модифицированных образцах клиноптилолита (табл. 2).

Но если это так, то почему тогда после введения катионов переходных металлов в природный цеолит происходит увеличение конверсии ксилола, хотя адсорбционная емкость у катализатора 6 самая низкая? Возможно, в этом случае имеет место следующее явление: введенные катионы не могут проникнуть в глубь цеолита и располагаются где-то на поверхности, создавая при этом поверхностные центры окисления.

Поскольку молекула ксилола в основном адсорбирована на поверхности, то она подвергается окислению на этих окислительных центрах. По-видимому, количество таких окислительных центров не так уж велико.

В заключение можно сказать, что модифицирование природного клиноптилолита по методике [5] повышает каталитическую активность цеолита в окислении ксилола почти в 2 раза. По каталитической активности в конверсии ксилолов  $\text{MkX}$  не уступает платиновым и палладиевым пропиточным клиноптилолитовым катализаторам.

Адсорбционная емкость по окиси углерода и каталитическая активность в превращении ксилолов у образцов 3, 4 и 5 самые высокие.

Институт физической и органической химии им.

П. Г. Меликишвили АН ГССР

Поступило 24.05.1985

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР

ბ. ჩივაძე, ბ. ანტონინი, ბ. მებრეველი

ბუნებრივი და მოდიფიცირებული კლინოპტილოლითების გამოკვლევა კინოლოლის ქანავით რეაქციაში

რეზიუმე

ბუნებრივი კლინოპტილოლითის მოდიფიცირების საფუძველზე მომზადებულია კატალიზატორები, რომლებიც შესწავლილია ო—და 3—ქსილოლების ქანავის რეაქციაში. დადგენილია, რომ გარდამავალ მეტალთა შეტანი-

სას კლინოპტილოლითში მნიშვნელოვნად იზრდება მათი ქანგვითი უნარი და კონვერსიის ხარისხი.

კატალიზატორები შესწავლილია აგრეთვე  $\text{CO}_2$  მოცულობითი ადსორბციის საშუალებით. დადგენილია, რომ ადსორბციული მოცულობის ზრდასთან ერთად, მატულობს კატალიზატორების აქტივობა.



საქართველოს  
აკადემიის  
საქონლის

G. O. CHIVADZE, G. V. ANTOSHIN, B. G. METREVELI

## STUDY OF NATURAL AND MODIFIED CLINOPTILOLITES IN THE XYLENE OXIDATION REACTION

### Summary

On the basis of modification of natural clinoptilolite catalysts have been prepared which were studied in the o-and p-xylene oxidation reaction. It has been established that at introduction of transition metals into clinoptilolite their oxidation power considerably increases.

The catalysts were also studied by  $\text{CO}_2$  adsorption capacity. It has been established that the increase of the adsorption capacity leads to the rise of catalyst activity.

### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Чивадзе Г. О., Иоселiani Д. К., Арешидзе Х. И. Труды сов-болг. симпозиума, Тбилиси: Мецниереба, 1979, 310.
2. Арешидзе Х. И., Чивадзе Г. О., Иоселiani Д. К. Материалы второй Всесоюзной конференции «Применение цеолитов в катализе», М., 1981, 174.
3. Арешидзе Х. И., Чивадзе Г. О., Хахнелидзе В. В., Балахшвили Л. И. Нефтехимия, 1977, № 6, 853.
4. Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г., Киров Г. Н., Филозова Л. Д. Природные цеолиты, М.: Химия, 1985, 223 с.
5. Цицишвили Г. В., Кванталиани Л. Е., Гоголашвили Н. Г. Автор. СССР, № 988765, Бюллетень изобр. 1983, № 2.
6. Шпиро Е. С. Исследование состояния катионов в синтетических цеолитах методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Дисс., М.: ИОХ АН СССР, 1974, с. 161.
7. Дубини М. М., Ложкова И. С., Олусайтис Б. А. Клиноптилолит. Тбилиси: Мецниереба, 1977, 5.



УДК 547.914.4 : 658.567 : 615.322

М. Г. БЕЖУАШВИЛИ, Л. А. МУДЖИРИ, А. Д. ЛАШКИ

## ЛИГНИН ОБРЕЗКОВ ВИНОГРАДНОЙ ЛОЗЫ

В последнее время уделяется большое внимание переработке обрезков виноградной лозы — отходов виноградарства с целью их применения в различных областях народного хозяйства [1—3, 5, 6]. Для разработки технологии и эффективных методов конверсии сырья необходимо химический анализ основного полимерного комплекса. Исследован химический состав обрезков виноградной лозы, в результате чего выявлены технологичность и перспективность их переработки для получения растворимых углеводов и белков [4]. Что же касается лигнина виноградной лозы, то он мало изучен. Известно, что процесс конверсии лигнина связан с большими трудностями. Исходя из этого, изучение зависимости лигнина от различных реагентов и делигнификация сырья с целью последующей биотрансформации представляет собой важную задачу.

Объектом исследования являлись однолетние обрезанные побеги виноградной лозы сорта «Ркацители». Обрезки с 15% влажностью измельчали до порошкообразного состояния и проводили горячую экстракцию бензолом и ацетоном с целью извлечения липидов и фенольных соединений. Из проэкстрагированного и высушенного сырья выделяли две фракции лигнина: лигнин Класона [7] и лигнин Бьёркмана [8]. Выделение лигнина Бьёркмана осуществляли двумя путями: при комнатной температуре и горячим экстрагированием в условиях 40—100°C. В обоих случаях экстракцию проводили системой диоксан—вода (94—4), при постоянном перемешивании. Пробы для анализов отбирали в течение 5—48 часов.

Поскольку выделенный лигнин Бьёркмана также содержал углеводные компоненты, нами был проведен кислотный гидролиз этого препарата [9]. Качественный анализ восстанавливающих сахаров проводили при помощи тонкослойной хроматографии на пластинках силифола (ЧССР) и MERCK (ФРГ) в системе: бутанол—этилацетат—пропанол—уксусная кислота—вода (7—20—12—7—6), а количественное определение осуществляли методом Шомоди—Нельсона [10].

С целью изучения ароматической природы лигнина из обрезков виноградной лозы проводили нитробензолное окисление препаратов лигнина Бьёркмана и Класона, этанолиз и щелочной гидролиз. Нитробензолное окисление проводили методом Пеппера [11], этанолиз проводили по методу Гибберта [12], гидролиз в щелочной среде осуществляли по методу Ишихара и Кондо [13]. Для качественного определения продуктов нитробензолного окисления использовали тонкослойную хроматографию на пластинках силифола (ЧССР) в системе: бензол—ацетон (50—50), этанол—вода (60—40). Количественное содержание этих соединений проводили препаративной хроматографией на пластинках силикагеля MERCK (ФРГ).

Как показано на рисунке 1, при выделении лигнина Бьёркмана степень делигнификации обрезков в условиях горячей экстракции значительно выше, чем при экстракции в условиях комнатной темпе-

ратуры. При проведении холодной экстракции основная часть лигнина выделяется в течение 48 часов, после чего его количество возрастает незначительно. При горячей экстракции (100°) этот результат достигается после 10 часов. Количество лигнина Бьёркмана, выделенное в холодных условиях, составило 4,7% по отношению к объекту, а по отношению к лигнину Класона — 16,2%. Содержание лигнина Бьёркмана, выделенное в горячих условиях, составило 5,4 и 18,5% соответственно.

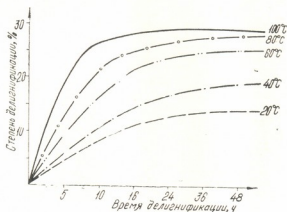


Рис. 1. Влияние температуры и времени на степень делигнификации обрезков виноградной лозы

Препараты лигнинов Бьёркмана, полученные в обычных условиях и горячей экстракцией, представляют собой фрагменты «лигноуглеводных» комплексов, что подтверждается в кислотных гидролизатах распадом легкогидролизуемых полисахаридов на глюкозу, арабинозу, маннозу, галактозу и ксилозу. В результате количественного анализа гидролизата выяснилось, что полученный холодной экстракцией лигнин Бьёркмана содержит 2,5% легкогидролизуемых полисахаридов, а в горячих условиях — 3,2%.

Таблица 1

Содержание продуктов нитробензольного окисления лигнинов Класона и Бьёркмана в обрезках виноградной лозы, мг %

Фракция лигнина	Кониферильный альдегид	Ванилин	Ванилиновья кислота	Сиреневый альдегид	п - оксибензойная кислота	Неидентифицированная часть
Лигнин Класона	15	40	18	8	5	14
Лигнин Бьёркмана	13	38	16	9	6	18

Из таблицы 1 следует, что продуктами нитробензольного окисления лигнинов Бьёркмана и Класона, в основном, являются кониферильный альдегид, ванилин, сиреневый альдегид, ванилиновая кислота и п-оксибензойная кислота. На основании литературных данных и полученных нами результатов можно заключить, что лигнин из обрезков виноградной лозы со своими составляющими ароматическими компонентами подобен лигнинам древесных растений лиственных пород [14—17].

Результаты этанолиза представлены на рисунке 2. Как видно из графика, динамика этанолиза лигнинов Бьёркмана и Класона развивается с одинаковой закономерностью. Вначале степень этанолиза возрастает, а после 30 часов прирост мономерных компонентов незначителен. Это обусловлено поликонденсацией образующихся мономеров. В этанолизе обнаружены кониферилловый альдегид, ванилин, сиреневый альдегид, ванилиновая кислота и п-оксибензойная кислота.

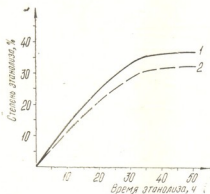


Рис. 2. Динамика этанолиза лигнина  
1. лигнин Класона, 2. лигнин Бьёркмана

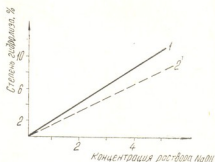


Рис. 3. Влияние концентрации NaOH на степень гидролиза лигнина. 1. лигнин Класона, 2. лигнин Бьёркмана

В результате проведения щелочного гидролиза выяснилось, что при  $180^{\circ}$  в течение одного часа с использованием 8%-ного раствора NaOH гидролиз протекает с образованием мономерных компонентов. В щелочном гидролизате обнаружены кониферилловый альдегид, ванилин, сиреневый альдегид, ванилиновая кислота и п-оксибензойная кислота. Из рисунка 3 видно, что в одном и том же промежутке времени при возрастании концентрации щелочи в условиях 1—5% NaOH значительно повышается степень гидролиза.

Таким образом, в результате проведенных нами экспериментов установлено, что делигнификация обрезков виноградной лозы системой диоксан—вода (96—4) лучше протекает в условиях горячей экстракции. Лигнин Бьёркмана представляет собой фрагмент «лигноуглеводного» комплекса, который содержит 2,5—3,2% легкогидролизуемых полисахаридов. Ароматическая природа лигнина обрезков виноградной лозы подтверждается полученной в результате нитробензольного окисления смесью ароматических альдегидов и кислот. То же самое подтверждается этанолизом и щелочным гидролизом.

НИИ садоводства, виноградарства  
и виноделия Госагропрома ГССР

Поступило 22.10.1985

მ. ბაქუაშვილი, ლ. მუჯირი, ა. ლაშხი

ვაზის ანახლავის ლიგნინი

რეზიუმე

გამოკვლეულია მევენახეობის ნარჩენის ვაზის ანახლავის ლიგნინის ფრაქციები. მიღებულია კლასონის და ბერკმანის ლიგნინის პრეპარატები. ჩატარებულია გამოყოფილი ფრაქციების ნიტრობენზოლური დაჟანგვა, ეთანოლი-





ში და ჰიდროლიზი ტუტე არეში, რის შედეგადაც მიღებულია არომატული ალდეჰიდების და მჟავების ნარევი: კონიფერილის ალდეჰიდი, ვანილინი, ვანილინის ალდეჰიდი, ვანილინის მჟავა და პ-ოქსიბენზოის მჟავა. მიღებული შედეგების საფუძველზე დადგენილია ვაზის ანასხლავის ლიგნინის არომატული ბუნება.

M. G. BEZHUASHVILI, L. A. MUDZHIRI, A. D. LASHKHI

INVESTIGATION OF LIGNIN OF VINE WASTE

Summary

The fractions of lignin of annual vine shoots after pruning (vicultural waste) have been investigated. The preparations of the Klasson and Berkman lignin are obtained. Nitrobenzolic oxidation, etanolysis and hydrolysis of the isolated fractions in alkali medium is carried out and as a result, a mixture of aromatic aldehydes and acids are obtained: coniferaldehyde, vanillin, lilac aldehyde, vanillic acid and n-oxybenzoic acid. On the basis of the results obtained the aromatic nature of the vine waste lignin is established.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Голивец Г. И., Величко Т. А., Шиннов Ю. И., Девакова А. П., Ермолаев О. В., Бейлин М. И., Семенов В. Ф. Научно-техн. реф. сб. ОНТИТЭИмикробиопром, гидролизное производство, 1976, № 9, вып. 87, с. 11—14.
2. Квеситадзе Г. И., Абесадзе Т. И., Хочолава Р. И., Квачадзе Л. Л., Сихарулидзе Н. Ш., Маманашвили Н. А., Хохашвили И. Л., Биотехнология, 1986, № 3, с. 39—45.
3. Мамедьяров М. А., Ганбаров Х. Г., Исмаилов Э. И., Алиева С. М. Биотехнология, 1986, № 3, с. 99—103.
4. Голивец Г. И., Дудкин М. С., Величко Т. А., Девакова А. П. Научно-техн. реф. сб. ОНТИТЭИмикробиопром, гидролизное производство, 1976, № 2, вып. 880, с. 21—23.
5. Канцер А. Н. Физиология и биохимия культурных растений, 1972, 4, 92.
6. Балтага С. В., Яроцкая Л. В. Изв. АН Молдавской ССР, 1975, № 5, с. 15—18.
7. Емельянова З. Химико-технический контроль гидролизных производств, М., Лесная промышленность, 1976, с. 72.
8. Грушников О. П., Елкин В. В. Достижения и проблемы химии лигнина, М.: Наука, 1973, с. 37.
9. Арасимович В. В., Балтага С. В. Биохимия винограда в онтогенезе, Кишинев: Штиинца, 1975, с. 95.
10. Somogy M. J. Biol. Chem. 1952, 195, 1. 19—23 p.
11. Pepper J. M., Sidegneffer H. Can. J. Chem., 1961, 39, 390—394.
12. West E, MacGregor W. S., Ewans T. N., Yew J., Hibbert H. J. Am. Chem. Soc., 1943, 65, 1176.
13. Ishihara. Kondo T. Bull. Agr. Chem. Soc., Japan, 1957, 21, 250.
14. Leopold B. Acta Chem. Scand., 1950, 4, 1523.
15. Резников В. М., Сенько И. В. Химия древесины, 1968, 1, 51.
16. Creighton H. J., Hibbert H. I. Am. Chem. Soc., 1941, 37.
17. Brown S. A., Neish A. C., Can. J. Biochem. and Physiol., 1956, 34, 769.

УДК 547.677+538.615

Н. И. ТАБАШИДЗЕ, Ш. Ш. БАРАБАДЗЕ, В. Г. ЦИЦИШВИЛИ,  
Т. Г. ЧИХЛАДЗЕ

### ДЕЙСТВИЕ ПЯТИБРОМИСТОГО ФОСФОРА НА 2- И 3-АЛКИЛФЕНАНТРЕНЫ

В предыдущих сообщениях [1, 2] было показано, что при действии пятибромистого фосфора на 9-алкилфенантрены алкильный заместитель направляет электрофильную атаку только в орто-положение, т. е. бромирование происходит в положении — 10. В случае бромирования 1-метил-7-изопропилфенантрена (ретена) —  $\text{PBr}_5$  одновременно получали 1-метил-7-изопропил-8-бром- и 1-метил-7-изопропил-2,8-дибромфенантрен [3].

Настоящая работа посвящена изучению действия пятибромистого фосфора на 2-и 3-алкилфенантрены с целью дальнейшего синтеза дипроизводных фенантрена, представляющих большой научный и практический интерес как модельные углеводороды для изучения вещественного состава нефти и нефтепродуктов.

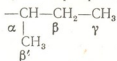
Действие пятибромистого фосфора на алкилпроизводные фенантрена исследовалось на следующих веществах: 2-этил-, 2-бутил-, 3-этил и 3-S-бутилфенантрена. При синтезе 2-этил- и 3-этилфенантрена в известную методику [4, 5] нами были внесены изменения в условия восстановления соответствующих ацетилфенантронов. Восстановление указанных кетонов проводилось по методу Кижнера, видоизмененному Хуан-Минлоном [6], что повысило выход целевых продуктов до 90—93%. 2-бутилфенантрен получали по методике, опубликованной в [6, 7], а 3-S-бутилфенантрен — по методу Руле [8].

Изучение реакции между пятибромистым фосфором и 2- или 3-алкилфенантренами показало ориентирующее в ортоположении влияние заместителей первого рода, обладающих положительными индуктивным и электромерным эффектами, по отношению к электрофильному реагенту (бromу).

При бромировании 3-этил- и 3-S-бутилфенантрена были получены соответственно 3-этил-2-бром- и 3-S-бутил-2-бромфенантрен. Бромирование происходит только в положении 2 вследствие того, что под действием алкильного заместителя в положении 3 электронная плотность у положения 2 меньше, чем у положения 4, и именно сюда направляется электрофильная атака. Положение брома было установлено при помощи ПМР- и УФ-спектров, данные которых приводятся ниже:

ПМР-спектр 3-этил-2-бромфенантрена: триплет  $\delta$  1,15;  $J = 6,5$  ( $\text{CH}^3$ -); квартет  $\delta$  2,58;  $J = 6,5$  Гц ( $-\text{CH}_2-$ ); мультиплетная полоса  $\delta$  6,9÷7,5 (ароматические протоны 6, 7, 8, 9 и 10); синглет  $\delta$  7,67 (протон 1); синглет (уширенный)  $\delta$  8,00 (протон 4); дублет дублетов  $\delta$  8,28;  $J_o = 9$  Гц,  $J_u = 2,5$  Гц (протон 5).

ПМР-спектр 3-S-бутил-2-бромфенантрена:





триплет  $\delta$  0,72;  $J=6,5$  Гц ( $\text{CH}_3-\gamma$ ); дублет  $\delta$  1,20;  $J=6,5$  Гц ( $\text{CH}_3-\beta'$ ); секстет  $\delta$  1,60;  $J=6,5$  Гц ( $-\text{CH}_2-\beta$ ); секстет  $\delta$  2,59;  $J=6,5$  Гц ( $-\text{CH}-\alpha$ )

Мультиплетная полоса  $\delta$  7,1÷7,5 (ароматические протоны в положениях 6, 7, 8, 9 и 10); синглет  $\delta$  7,83 (протон 1); уширенный синглет  $\delta$  8,20 (протон 4); дублет дублетов  $\delta$  8,45;  $J_0=9$  Гц,  $J_M=2,5$  Гц (протон 5).

В УФ-спектрах данных соединений наблюдается поглощение, характерное для соответствующих дизамещенных фенантрена с батрохромным сдвигом, вызванным наличием брома в заместителе.

В случае же взаимодействия пятибромистого фосфора с 2-алкилпроизводными фенантрена наблюдается другой ход реакции. При бромировании 2-этилфенантрена получаем 2-этил-1-бром- и 2-этил-3-бромфенантрен в соотношении 2:1 (по данным ПМР-спектров), а взаимодействие 2-бутилфенантрена с  $\text{PBr}_5$  дает только 2-бутил-3-бромфенантрен. Данное явление можно объяснить тем, что этильный радикал направляет атаку брома в оба ортоположения, причем положение 1 является более активным, а более объемистый бутильный радикал экранирует положение 1, и вследствие пространственного эффекта электрофильная атака ориентируется только в положение 3.

Положение брома устанавливалось также ПМР- и УФ-спектрами, данные которых приводятся ниже.

ПМР-спектральные данные для 2-этил-1-бром- и 2-этил-3-бромфенантронов:

триплет  $\delta$  1,24;  $J=6,5$  Гц ( $\text{CH}_3-$ ); квартет  $\delta$  2,95;  $J=6,5$  Гц ( $-\text{CH}-$ ); мультиплетная полоса  $\delta$  7,3÷7,9 (ароматические протоны 6, 7, 8, 9 и 10) 2-этил-3-бромфенантрен.

синглет  $\delta$  8,16 (протон 1); уширенный синглет  $\delta$  8,25 (протон 4); дублет  $\delta$  8,32;  $J=9,5$  Гц (протон 4)-2-этил-1-бром-(подтверждено экспериментом по ДЯМР); мультиплетная полоса  $\delta$  8,35÷8,45 (протоны 5).

Соотношение 2-этил-3-бром- и 2-этил-1-бромфенантронов, установленное по интегральным интенсивностям линии протонов, и составляет 1:2 (погрешность  $\pm 0,3$ ).

ПМР спектр 2-бутил-3-бромфенантрена:

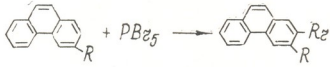
триплет  $\delta$  0,81;  $J=6,5$  Гц ( $\text{CH}_3-$ )  
 мультиплетная полоса  $\delta$  1,0÷1,5 ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ )  
 триплет  $\delta$  2,63;  $J=6,5$  Гц ( $-\text{CH}_2-$  в положении 2)  
 мультиплетная полоса  $\delta$  6,9÷7,5 (протоны 6, 7, 8, 9 и 10)  
 синглет  $\delta$  7,68 (протон 1)  
 синглет  $\delta$  8,00 (протон 4)  
 дублет дублетов  $\delta$  8,40;  $J_0=9$  Гц;  $J_M=2,5$  Гц (протон 5)

В УФ-спектре 2-бутил-3-бромфенантрена также наблюдается батрохромный сдвиг, вызванный бромом.

Таким образом, полученные результаты показывают, что алкильные заместители в положении 3 у фенантрена, независимо от размера, ориентируют электрофильную атаку только в положение 2, а ориентация атаки алкильными заместителями в положении 2 зависит от их объема.

Бромирование 3-алкил- и 2-алкилфенантронов проходит по следующей схеме:

а) в положении три



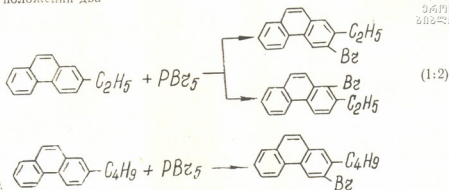
где  $R=\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $S-\text{C}_4\text{H}_9$

Физико-химические константы синтетических соединений

Производные фенантрена	Выход, %	т. пл. или т. кип. (р. жид)	Найдено, %			Формула	Вычислено, %			$d_{20}^{25}$	$n_D^{20}$	Мол. масса	
			C	H	Br		C	H	Br			Най- дено	Вычис- лено
2-этилф*)	93	60—61°	92,26	6,96	—	$C_{14}H_{18}$	93,20	6,79	—	—	—	202	206
3-этилф*)	90	169—171°(1)	93,20	6,43	—	$C_{14}H_{18}$	93,20	6,79	—	1,0668	1,669	203	206
2-этил-3-бром и 2-этил-1-бромф (смесь)	96	94—98°	67,20	4,89	27,90	$C_{14}H_{17}Br$	67,36	4,56	28,07	—	—	286	285
3-этил-2-бромф	94	194° (1)	67,20	4,71	27,80	$C_{14}H_{17}Br$	67,36	4,56	28,07	1,3886	1,6920	288	285
2-бутил-3-бромф	99,7	205—206°(1)	69,00	5,90	—	$C_{18}H_{22}Br$	69,61	5,43	25,55	1,2078	1,6642	314	313
3-8-бутил-2-бромф	94	223—227°(2)	69,27	5,50	25,22	$C_{18}H_{22}Br$	69,61	5,43	25,55	1,2871	1,6625	308	313

\*) Ф — фенантрен

б) в положении два



Выходы и физико-химические константы полученных веществ приведены в таблице 1.

УФ-спектры были записаны на спектрофотометре «Specord UVVIS». Спектры ПМР регистрировались для растворов в  $\text{CCl}_4$  с концентрацией 40–50%, внутренний эталон ТМС (тетраметилсилан), температура 37°. Спектрометр «R-32» фирмы Perkin—Elmer, резонансная частота 90 мГц.

Исходные продукты — 2- и 3-ацетилфенантрены получали по методу Мосетига действием на фенантрен ацетилхлоридом в среде нитробензола в присутствии безводного треххлористого алюминия [4], 2-бутирилфенантрен — по методу Фриделя-Крафтса, предложенному в [7]. Авторы получали два изомера (2-бутил- и 3-бутирил-), а мы получили только 2-бутирилфенантрен.

### 2-этил-, 3-этил- и 2-бутилфенантрены

21 г соответствующего кетона помещали в круглодонную колбу с обратным холодильником и добавляли 22 мл гидразин-гидрата, 16 г  $\text{NaOH}$  и 160 мл диэтиленгликоля. Смесь нагревали 1,5 часа до кипения. Реакционную смесь охлаждали, прибавляли воду и соляную кислоту до нейтрализации; затем смесь промывали водой и отгоняли растворитель. Остаток растворяли в петролейном эфире и хроматографировали на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . 2-этилфенантрен — кристаллическое вещество, а 3-этил и 2-бутилфенантрены перегоняли под вакуумом.

3-S-бутилфенантрен получали по методу Руле [8]. Изменили только катализатор при гидрировании. Вместо  $\text{Pd/C}$  брали  $\text{Ni}$  Ренея (давление 12 атм).

2-алкил-3-бром и 3-алкил-2-бромпроизводные фенантрена. Смесь 2-алкил- или 3-алкилфенантрена (где алкил —  $\text{C}_2\text{H}_5$ , и. —  $\text{C}_4\text{H}_9$ , S —  $\text{C}_4\text{H}_9$ ), 200 мл безводного бензола и 42 г мелко растертого пятибромистого фосфора оставляли на 48 ч при комнатной температуре. В течение этого времени весь пятибромистый фосфор переходил в раствор. Бензольный раствор промывали водой, 10%-ым водным раствором соды и снова водой до нейтральной реакции. Бензол отгоняли, остаток растворяли в петролейном эфире и хроматографировали на окиси алюминия. Смесь 2-этил-1-бром- и 2-этил-3-бромфенантрена — кристаллическое вещество (кристаллизуется из этилового спирта), а 3-этил-2-бром-, 2-бутил-3-бром- и 3-S-бутил-2-бромпроизводные фенантрена — маслянистые вещества, их перегоняли под вакуумом.

Поступило 12.03.1985

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

Республиканский центр спектроскопии  
ЯМР ГССР

რეზიუმე

შესწავლილია 2-ალკილ და 3-ალკილფენანტრენების ბრომირება ხუთბრომიანი ფოსფორით. პმრ და ულტრაიისფერი სპექტრების დახმარებით დადგენილია, რომ 3-ალკილფენანტრენების ბრომირება ხდება მხოლოდ ორ მდგომარეობაში. 2-ალკილფენანტრენების შემთხვევაში ბრომის ორიენტაცია დამოკიდებულია ალკილის ზომაზე. სახელდობრ, ეთილის რადიკალი იწვევს 2-ეთილ-1-ბრომ- და 2-ეთილ-3-ბრომფენანტრენების წარმოქმნას, ხოლო უფრო დიდი მოცულობის — ბუთილის რადიკალი ახდენს 1 მდგომარეობის ეკრანირებას, რის შედეგადაც მიიღება 2-ბუთილ-3-ბრომფენანტრენი.

N. TABASHIDZE, Sh. BARABADZE, V. TSITSISHVILI, T. CHIKHLADZE

THE EFFECT OF PHOSPHORUS PENTABROMIDE ON 2-AND 3-ALKYL PHENANTRENES

Summary

The reaction of bromination of 2-alkyl- and 3-alkyl phenantrenes with phosphorus pentabromide has been studied. The PMR- and UV-spectra made it possible to establish that bromination of 3-alkyl phenantrenes takes place only in position 2. At bromination of 2-alkyl phenantrenes the bromine orientation depends on the alkyl volume. For example, in case of ethyl radical, the mixture of 2-ethyl-1-bromo-2-ethyl-3-bromo-phenantrene is produced, while in case of voluminous butyl radical, the position 1 is screened and 2-butyl-3-bromo-phenantrene is produced.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Ногайдели А. И., Табашидзе Н. И., Абхазова И. И., ЖОрХ, т. 4, 1968, 104.
2. Ногайдели А. И., Табашидзе Н. И., ЖОрХ, 1969, т. 5, 732.
3. Табашидзе Н. И., Изв. АН ГССР, серия химич., 1976, 2, 234.
4. Mosettig F., Камп J., J. Am. Chem. Soc., 1933 55, 3442.
5. Mosettig E., Камп J., J. Am. Chem. Soc., 1930 52, 3704.
6. Нгуан-Миньонс., J. Am. Chem. Soc., 1930, 68, 2487.
7. Шуйкин Н. И., Комиссарова Н. Л., Изв. АН СССР, серия химич., № 1, 125, 1960.
8. Rule N. G., Hickinbottom W. J., J. Chem. Soc., 1959, 2517.



## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 536.77 + 541.451 + 546.65/66

А. А. НАДИРАДЗЕ, Г. Г. ГВЕЛЕСИАНИ

### ЭНЕРГИЯ ГИББСА ОКСИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Оксиды редкоземельных элементов и соединения на их основе находят все более широкое применение во многих областях современной науки и техники. Физико-химические и в том числе термодинамические свойства оксидов РЗМ изучены довольно подробно. В литературе имеются достоверные данные по их теплоемкостям, абсолютным энтропиям и стандартным энтальпиям образования [1—4]. Сказанное обуславливает возможность составления уравнений температурной зависимости энергии Гиббса реакций образования этих соединений из простых веществ. В монографии [2] для широкого интервала температур даны трехчленные уравнения  $\Delta G_T$  образования оксидов редкоземельных элементов без учета фазовых превращений металлов и их оксидов. Рассчитанные по этим уравнениям значения  $\Delta G$  при относительно высоких температурах отличаются (особенно в случаях фазовых превращений металлов) от таковых, полученных с помощью пятичленных уравнений.

Исходя из вышеизложенного, в настоящей работе была поставлена цель получения более точных уравнений  $\Delta G = f(T)$ . Для этого с учетом фазовых превращений редкоземельных элементов по методике, разработанной в [3], составлены трехчленные уравнения температурной зависимости энергии Гиббса образования их оксидов из простых веществ. Для расчетов были использованы наиболее достоверные данные (табл. 1). Получены искомые уравнения  $\Delta G = f(T)$ , коэффициенты которых представлены в табл. 2.

Исходные данные для расчета энергии Гиббса оксидов редкоземельных элементов

Вещество	$-\Delta H_{\text{окс}}$ ккал/моль	$S_{\text{окс}}$ кал/моль	Тир. пл., К	$\lambda$ пр. пл., кал	$C_p = a + 2bT - cT^{-2}$ кал/моль, К				Литер. источник
					a	b · 10 <sup>6</sup>	c · 10 <sup>-4</sup>	интервал температур, К.	
O <sub>2</sub>	—	49, 0 ± 0, 01(1)	—	—	7, 16	0, 5	0, 40	298—3000	[1]
Sc(α)	—	8, 28 ± 0, 05(2)	1608(2)	958(2)	6, 00	0, 55	—	298—1608	[2]
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	456, 16 ± 0, 5(2)	18, 43 ± 0, 06(2)	—	—	26, 79	3, 29	5, 01	298—1007, 4	[3]
Y(α)	—	10, 62 ± 0, 06(2)	1752 ± 6(2)	1193 ± 50(2)	6, 13	0, 75	—	273—1825	[2]
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	455, 45 ± 0, 54(2)	23, 60 ± 0, 07(2)	—	—	28, 34	1, 60	4, 26	298—1615	[3]
La(α)	—	13, 61 ± 0, 6(2)	583(2)	87 ± 30(2)	6, 98	1, 30	—	273—583	[2]
La(β)	—	—	1137(2)	746 ± 30(2)	7, 27	1, 50	—	583—1137	[2]
La(γ)	—	—	1193(2)	1481 ± 50(2)	10, 30	—	—	—	[2]
La(α)	—	—	—	—	8, 21 ± 0, 1	—	—	—	[4]
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	428, 82 ± 0, 18(2)	30, 82 ± 0, 2 (2)	—	—	28, 64	1, 71	3, 25	298—1625, 9	[3]
Ce(γ)	—	16, 6 ± 1, 0 (2)	1003(4)	700 ± 6(4)	7, 18	1, 475	—	273—1003	[2]
Ce(β)	—	—	1077(4)	1239 ± 9(4)	9, 05	—	—	1003—1077	[2]
Ce(α)	—	—	—	—	9, 35	—	—	—	[4]
CeO <sub>2</sub>	260 ± 2, 3(2)	14, 87 ± 0, 03(2)	—	—	16, 66	1, 37	2, 44	298—1623, 6	[3]
Pr(α)	—	17, 67 ± 0, 5(2)	1036 ± 3(2)	757 ± 50(2)	7, 16	1, 43	—	273—1035	[2]
Pr(β)	—	—	1208 ± 4(2)	1046 ± 106(2)	9, 19	—	—	1035—1208	[2]
Pr(α)	—	—	—	—	10, 27	—	—	—	[4]
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	435, 8 ± 1, 6 (2)	37, 17(2)	—	—	29, 08	3, 05	2, 40	298—1600	[2]
Nd(α)	—	16, 99 ± 1, 0(2)	1135(2)	733 ± 8(4)	7, 30	1, 245	—	273—1135	[2]
Nd(β)	—	—	1297(2)	1703 ± 70(4)	10, 65	—	—	—	[2]
Nd(α)	—	—	—	—	11, 66	—	—	—	[4]
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (α)	432, 1 ± 1, 2 (1)	37, 9 ± 0, 1(1)	1305(1)	140(2)	27, 67	3, 56	2, 84	298—1305	[1]
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (β)	—	—	—	—	37, 20	—	—	1305—1795	[1]
Sm(α)	—	16, 61 ± 0, 5(2)	1190(2)	744 ± 50(2)	12, 07	0, 48	—	273—1190	[2]



Вещество	$-\Delta H_{\text{рас}}$ ккал/моль	$S_{\text{рас}}$ кал/моль	Тер. пл. К	$\lambda$ пр. пл., кал	$C_p = a + bT - cT^{-2}$ кал/моль, К				Интервал температур, К.	Источник
					a	b · 10 <sup>4</sup>	c · 10 <sup>-4</sup>	температур, К.		
Sm( $\beta$ )	—	—	1345(2)	2000 ± 100(2)	11,22	—	—	1190—1345	[2]	
Sm( $\alpha$ )	—	—	—	—	14,0	—	—	—	[4]	
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> —B	435,86 ± 0,45(2)	36,12 ± 0,1(2)	—	—	29,60	3,32	3,22	298—1617,1	[3]	
Eu( $\alpha$ )	—	19,31 ± 0,5(2)	1090(2)	2202 ± 50(2)	7,29	2,0	—	—	[2]	
Eu( $\alpha$ )	—	—	—	—	9,11	—	—	—	[4]	
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	394,7 ± 2,8(2)	35,59(2)	—	—	32,24	3,03	4,11	298—1582,3	[3]	
Gd( $\alpha$ )	—	16,24 ± 0,2(2)	1537(2)	935 ± 50(2)	7,26	1,15	—	298—1537	[2]	
Gd( $\beta$ )	—	—	1585(2)	2400 ± 100(2)	10,3	—	—	1537—1695	[2]	
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> —B	433,94 ± 0,80(2)	37,47(2)	—	—	25,65	2,44	3,46	298—1613,3	[6]	
Tb( $\alpha$ )	—	17,52 ± 0,3(2)	1599(4)	1200 ± 50(2)	6,70	1,15	—	273—1569	[4]	
Tb( $\beta$ )	—	—	1637(4)	2580 ± 100(2)	10,30	—	—	1569—1637	[4]	
Tb( $\alpha$ )	—	—	—	—	11,23	—	—	—	[4]	
Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	436,8 ± 2,0 (1)	37,67(2)	—	—	28,88	2,55	2,46	298—1800	[2]	
Dy( $\alpha$ )	—	17,90 ± 0,2	1657(2)	1000 ± 100(2)	7,32	1,16	—	273—1657	[2]	
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	445,3 ± 3,0 (1)	35,8 ± 0,1(1)	—	—	30,46	1,20	3,01	298—1621,5	[3]	
Ho( $\alpha$ )	—	17,93 ± 0,4(2)	1701(1)	1120(2)	7,05	1,10	—	273—1773	[2]	
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	449,6 ± 2,0 (1)	37,8 ± 0,1(1)	—	—	30,40	0,85	2,77	298—1620,9	[3]	
Er	—	17,5 ± 0,15(1)	1795 ± 30(2)	4757(2)	7,26	1,10	—	273—1798	[2]	
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	453,6 ± 1,0 (1)	36,6 ± 0,1(1)	—	—	31,12	0,24	4,74	298—1625,3	[3]	
Tm	—	17,69 ± 0,05(2)	1818 ± 15(2)	4025 ± 40(2)	7,07	1,05	—	273—1873	[2]	
Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	451,4 ± 1,4 (2)	35,67(2)	—	—	27,99	2,32	1,31	298—1606,1	[3]	
Yb( $\alpha$ )	—	14,3 ± 0,06(1)	1033(1)	418 ± 15(2)	7,41	2,0	—	273—1033	[2]	
Yb( $\beta$ )	—	—	1097(1)	1820 ± 40(2)	10,30	—	—	1033—1097	[2]	
Yb( $\alpha$ )	—	—	—	—	8,79	—	—	—	[4]	
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	433,7 ± 1,5 (1)	31,8 ± 0,01(1)	—	—	30,80	0,61	3,19	298—1587,3	[3]	
Lu	—	12,18 ± 0,2(1)	1936(1)	4457 ± (2)	6,78	1,0	—	273—1936	[2]	
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	449,8 ± 3,0 (1)	26,3 — 0,2(1)	—	—	27,68	1,91	3,99	298—1602	[3]	

Коэффициенты уравнений температурной зависимости энергии Гиббса для реакций образования оксидов редкоземельных элементов  
1 кал=4,184 Дж

Реакция	$\Delta G = A + B \lg T + CT \pm \delta$				Интервал температур, К
	- A	- B	C	$\pm \delta$	
2 Sc <sub>ж</sub> + 3/2 O <sub>2</sub> = Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	457750	9,13	99,55	4300	298—1600
2 Y <sub>ж</sub> + 3/2 O <sub>2</sub> = Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	456670	8,09	95,16	4650	298—1600
2 La <sub>ж</sub> + 3/2 O <sub>2</sub> = La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	429140	2,24	76,82	1050	298—583
2 La <sub>ж</sub> + 3/2 O <sub>2</sub> = La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	428570	-0,47	68,34	1710	583—1137
2 La <sub>ж</sub> + 3/2 O <sub>2</sub> = La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	434020	—	74,57	1800	1136—1193
2 La <sub>ж</sub> + 3/2 O <sub>2</sub> = La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	438330	9,24	106,61	2350	1193—1600
Ce <sub>ж</sub> + O <sub>2</sub> = CeO <sub>2</sub>	260540	2,13	57,14	1230	298—1003
Ce <sub>ж</sub> + O <sub>2</sub> = CeO <sub>2</sub>	260210	—	50,42	1310	1003—1077
Ce <sub>ж</sub> + O <sub>2</sub> = CeO <sub>2</sub>	263960	5,41	70,30	1830	1077—1600
2 Pr <sub>ж</sub> + 3/2 O <sub>2</sub> = Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	436690	6,39	90,47	2670	298—1065
2 Pr <sub>ж</sub> + 3/2 O <sub>2</sub> = Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	434910	—	69,44	2800	1065—1208
2 Pr <sub>ж</sub> + 3/2 O <sub>2</sub> = Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	442910	9,60	105,64	3230	1208—1600
2 Nd <sub>ж</sub> + 3/2 O <sub>2</sub> = Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (α)	532940	5,37	85,68	3470	298—1135
2 Nd <sub>ж</sub> + 3/2 O <sub>2</sub> = Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (β)	431440	—	67,96	3800	1135—1297
2 Nd <sub>ж</sub> + 3/2 O <sub>2</sub> = Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (α)	434580	—	70,39	3990	1297—1395
2 Nd <sub>ж</sub> + 3/2 O <sub>2</sub> = Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (β)	435160	1,79	76,65	4790	1395—1795
2 Sm <sub>ж</sub> + 3/2 O <sub>2</sub> = Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	434860	-9,98	42,55	1650	298—1190
2 Sm <sub>ж</sub> + 3/2 O <sub>2</sub> = Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	440990	—	78,40	1820	1190—1345
2 Sm <sub>ж</sub> + 3/2 O <sub>2</sub> = Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	445200	—	81,53	2130	1345—1600
2 Eu <sub>ж</sub> + 3/2 O <sub>2</sub> = Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	395400	5,40	92,24	3890	298—1090
2 Eu <sub>ж</sub> + 3/2 O <sub>2</sub> = Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	404620	14,98	129,80	4400	1090—1600
2 Gd <sub>ж</sub> + 3/2 O <sub>2</sub> = Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	434000	-0,44	67,62	1470	298—1537
2 Gd <sub>ж</sub> + 3/2 O <sub>2</sub> = Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	436020	—	70,35	1500	1537—1585
2 Tb <sub>ж</sub> + 3/2 O <sub>2</sub> = Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	437980	8,50	95,86	2640	298—1599
2 Tb <sub>ж</sub> + 3/2 O <sub>2</sub> = Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	434520	—	66,45	2660	1599—1637
2 Tb <sub>ж</sub> + 3/2 O <sub>2</sub> = Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	439360	—	69,41	2720	1637—1800
2 Dy <sub>ж</sub> + 3/2 O <sub>2</sub> = Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	445630	3,49	83,24	3650	298—1600
2 Ho <sub>ж</sub> + 3/2 O <sub>2</sub> = Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	449740	2,62	78,51	3300	298—1600
2 Er <sub>ж</sub> + 3/2 O <sub>2</sub> = Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	453520	0,59	73,09	1800	298—1600
2 Tm <sub>ж</sub> + 3/2 O <sub>2</sub> = Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	451980	4,74	86,88	1560	298—1600
2 Yb <sub>ж</sub> + 3/2 O <sub>2</sub> = Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	433350	-1,76	64,77	1670	298—1033
2 Yb <sub>ж</sub> + 3/2 O <sub>2</sub> = Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	435380	—	72,04	1680	1033—1097
2 Yb <sub>ж</sub> + 3/2 O <sub>2</sub> = Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	441230	4,50	91,06	1790	1097—1600
2 Lu <sub>ж</sub> + 3/2 O <sub>2</sub> = Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	450290	3,39	81,59	3720	298—1600

Ин-т металлургии  
им. 50-летия СССР АН ГССР

Поступило 13.02.1985

ა. ნადირაძე, გ. გველესიანი

ოქსიდთა ელემენტების ფორმირების გონივრული

რეზიუმე

ორიგინალური მეთოდებით, ფართო ტემპერატურულ ინტერვალში, ფაზური გარდაქმნების მხედველობაში მიღებით პირველად შედგენილია იშვიათი ელემენტების ოქსიდების მარტივი ნივთიერებებიდან მიღების რეაქციებში გიბსის ენერჯის ტემპერატურული ცვალებადობის სამწვერა განტოლებები.

A. A. NADIRADZE, G. GVELESIANI

THE GIBBS ENERGY OF THE OXIDES OF RARE-EARTH ELEMENTS

Summary

On the basis of known data three-member equations of temperature variation of the Gibbs energy of rare-earth elements oxides formation from simple substances have been compared by original methods in a wide temperature range for the first time allowing for phase transformation.



საქართველოს  
აкадеმიის  
ბიბლიოთეკა

1. Kubaschewski O., Alcock C. B. Metallurgical Thermochemistry, Fifth Edition. Oxford: Pergamon Press, 1979, p. 449.
2. Гордиенко С. П., Феночка Б. В., Вихман Г. Ш. Термодинамика соединений лантаноидов. Киев: Наукова Думка, 1979, с. 373.
3. Гвелесиани Г. Г., Цагарейшвили Д. Ш., Надирадзе А. А. Термодинамика кислородных соединений редкоземельных металлов. Тбилиси: Мецниереба, 1983, с. 238.
4. Герасимов Я. И., Крестовников А. Н., Кузнецов Ф. А., Лаврентьев В. И., Ломов А. Л. Химическая термодинамика в цветной металлургии, т. VII, М.: Металлургия, 1975, с. 295.



УДК 661.186.6

Г. В. МАЙСУРАДЗЕ, Г. В. ЦИЦИШВИЛИ, Д. В. КЕКЕЛИЯ, Л. Д. ДОЛИДЗЕ,  
К. Г. МЕЛАДЗЕ

## ПОЛУЧЕНИЕ МЕДЬЗАМЕЩЕННЫХ ФОРМ ЦЕОЛИТА ТИПА Y

Модифицированные формы цеолитов находят все более широкое применение во многих химико-технологических процессах. В этой связи, получение модифицированных форм цеолитов — как синтетических, так и природных — является весьма актуальным. Ионообменное модифицирование обычно осуществляется длительной и многократной обработкой (в зависимости от требуемой степени замещения) исходного натриевого цеолита водным раствором соли, содержащей желаемый металл.

Ранее нами были разработаны методы, позволяющие получать модифицированные формы цеолитов [1, 2]. Электрохимический метод модифицирования цеолитов использован для получения водородных форм.

В работе [3] водородные формы цеолитов типа фожазита были приготовлены электрохимическим методом, в то время, как такие формы цеолита обычно получают при нагревании аммониевых форм или обработкой исходного цеолита кислотой.

Благодаря высокой каталитической активности, медьсодержащие цеолиты типа Y нашли применение в органическом синтезе, в частности, в процессе окисления углеродсодержащих соединений [4], в циклодимеризации бутадиена [5].

В работе [6] отмечается, что при катионном обмене катионы, имеющие одинаковую с компенсирующим катионом в цеолите внешнюю электронную оболочку, характеризуются наибольшим коэффициентом распределения.

Исходя из вышеуказанного, было интересно изучить процесс ионного обмена в цеолитах типа фожазита электрохимическим методом и сопоставить эти результаты с данными, полученными в процессе ионного обмена из растворов.

Электролиз. Устройство электролизера представлено на рис. 1. В стеклянный стакан 1, где находится катод (медная пластинка), помещали стеклянный цилиндр 2, дно которого представляло собой ионопроницаемую диафрагму 4. В цилиндре находился исходный цеолит и анод (медь), последний был помещен в чехол во избежание попадания механических примесей в цеолит. Электролизер заполняли электролитом определенной концентрации (раствор соли  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ). Исходная форма цеолита типа Y была получена из Горьковского опытного завода ВНИИ НП.

При электролизе из 3-х параметров (время, концентрация электролита, плотность тока) меняли один параметр, в то время как два остальных оставались постоянными. В табл. 1 даны результаты эксперимента. На приведенных кривых рис. 2 показана зависимость степени замещения ионов меди в цеолите NaY от времени проведения

процесса электролиза при концентрации электролита, равной 0,1 н. При сопоставлении кривых, которые соответствуют степени замещения ионов меди при механическом перемешивании и при электрохимическом методе, отчетливо видно преимущество электрохимического мето-



Таблица 1

Изменение степени замещения во времени в зависимости от силы тока и концентрации раствора электролита

Время, мин	Сила тока, А	Конц. раств., н	Na, %	Cu, %	% замещ.
30	0,06	0,1	6,21	3,16	33,05
45	0,06	0,1	6,21	3,6	37,65
60	0,06	0,1	5,27	4,1	42,88
90	0,06	0,1	5,2	4,3	44,97
5	0,26	0,1	6,61	2,63	27,51
15	0,26	0,1	6,09	3,35	35,04
30	0,26	0,1	4,98	4,46	46,65
45	0,26	0,1	4,62	4,51	47,17
60	0,26	0,1	4,73	4,53	47,38
90	0,26	0,1	4,03	4,61	49,56
5	0,6	0,1	3,4	5,25	61,19
15	0,6	0,1	2,78	6,4	66,90
30	0,6	0,1	2,6	6,9	72,17
45	0,6	0,1	2,6	6,9	72,17
15	0,06	0,5	4,52	4,9	51,25
30	0,06	0,5	4,02	5,5	57,53
45	0,06	0,5	2,85	6,25	65,37
60	0,06	0,5	2,76	6,45	67,46
90	0,06	0,5	2,76	6,45	67,46
30	0,26	0,5	2,91	6,3	65,89
45	0,26	0,5	2,8	6,5	67,99
60	0,26	0,5	2,8	6,6	69,03
90	0,26	0,5	2,8	6,6	69,03
5	0,6	0,5	2,9	6,2	64,25
15	0,6	0,5	2,7	6,7	70,08
30	0,6	0,5	1,75	6,9	72,17
45	0,6	0,5	2,1	7,0	73,22
60	0,6	0,5	2,0	7,3	76,35
90	0,6	0,5	2,0	7,4	77,40
5	0,06	1,0	3,7	5,45	57,00
15	0,06	1,0	2,8	6,4	66,94
30	0,06	1,0	2,7	6,4	66,94
45	0,06	1,0	2,7	6,4	66,94
60	0,06	1,0	2,4	6,9	72,17
90	0,06	1,0	2,4	6,9	72,17
30	0,26	1,0	2,8	6,6	69,08
45	0,26	1,0	2,8	6,7	70,08
60	0,26	1,0	2,1	7,0	73,22
90	0,26	1,0	2,1	7,0	73,22
90	0,6	1,0	2,61	6,69	69,98
45	0,6	1,0	2,5	6,82	71,33
60	0,6	1,0	2,3	7,1	74,26
90	0,6	1,0	1,85	7,3	76,59
5	1,0	1,0	2,2	6,8	71,12
15	1,0	1,0	2,1	7,0	73,22
30	1,0	1,0	1,85	7,2	75,31
45	1,0	1,0	2,1	7,4	77,40
60	1,0	1,0	2,1	7,7	80,54
90	1,0	1,0	2,1	7,7	80,54

да, который дает возможность получить степень замещения ионов меди в цеолите значительно большую, чем обычным методом. На рис. 2 кривые 2, 3 и 4 соответствуют степени замещения ионов меди в зависимости от силы тока и времени проведения электролиза при 0,1 н концентрации исходного электролита.

Из приведенного рисунка видно, что ход кривых при увеличении силы тока изменяется одинаково. В зависимости от увеличения силы тока значительно растет степень замещения; так если при силе тока, равной 0,06 А, максимальное значение степени замещения равно 44%, то при силе тока 0,6 А оно достигает 72% при одинаковых значениях концентраций исходного электролита. Кривая 1 соответствует ионному

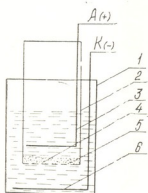


Рис. 1. Электролизер. 1—стеклянный стакан, 2—стеклянный цилиндр, 3—анод, 4—диафрагма, 5—цеолит, 6—катод

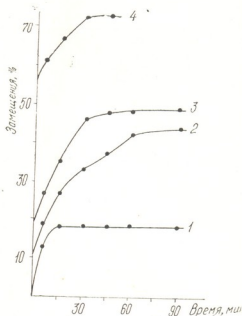


Рис. 2. Зависимость степени ионного обмена от времени при концентрации электролита 0,1 н. 1—обычное механическое перемешивание, 2—при силе тока 0,06 А, 3—при силе тока 0,26 А, 4—при силе тока 0,6 А

обмену ионов натрия на ионы меди по существующей методике модифицирования цеолитов из растворов. Ход кривой такой же, как и в других случаях, но в отличие от электрохимического метода, максимальное значение степени замещения, как видно из рис. 2, получается около 20%.

На рис. 3 также дана зависимость степени замещения от времени проведения электролиза, но в отличие от рис. 1, концентрация электролита равна 0,5 н. Как видно из рисунка, при 5 мин проведения электролиза происходит резкий скачок увеличения степени замещения ионов натрия на ионы меди. Если при силе тока 0,06 А максимальное значение степени замещения при концентрации электролита 0,1 н было равно 44%, то при концентрации электролита, равной 0,5 н, она достигает 62%. Максимальное же значение степени замещения в данных условиях достигает 76% при силе тока 0,6 А.

Рис. 4 характеризует изменение степени замещения в зависимости от времени проведения электролиза, что существенно отличается от тех кривых, которые показаны на рис. 1. В области значений степени замещения, равной 66—74%, характер изменения хода кривых указывает на неидентичность тех позиций, в которых в данном случае происходит ионный обмен. До 66%-ного замещения, по-видимому, проис-

ходит заполнение тех позиций, которые энергетически идентичны или близки друг к другу, после чего происходит перераспределение катионов, о чем свидетельствует стабильное значение изменения степени замещения от времени проведения электролиза. После окончания перераспределения катионов происходит увеличение степени замещения, о чем и свидетельствует ход кривой. Максимальная степень замещения в данных условиях достигает 82%. Изучение инфракрасных спек-

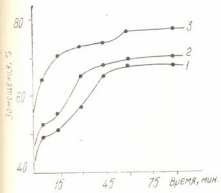


Рис. 3. Зависимость степени ионного обмена от времени при концентрации электролита 0,5 н. 1—при силе тока 0,06 А, 2—при силе тока 0,26 А, 3—при силе тока 0,6 А.

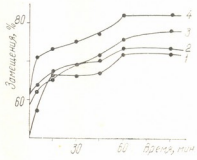


Рис. 4. Зависимость степени ионного обмена от времени при концентрации электролита 1 н. 1—при силе тока 0,06 А, 2—при силе тока 0,26 А, 3—при силе тока 0,6 А, 4—при силе тока 1 А.

тров и рентгеновский анализ образцов с максимальным замещением ионов натрия на ионы меди показывает сохранность кристаллической решетки цеолитов.

Нами была также получена медьзамещенная форма цеолита при помощи электролиза, причем, электролитом служил раствор соли (сульфат натрия), который не содержал ионы меди. Такая постановка эксперимента была предпринята для того, чтобы исключить возможность перехода ионов меди, находящихся в самом электролите, в цеолит. В рассмотренном случае вследствие растворения анода происходит направленное движение катионов, благодаря чему и протекает ионный обмен. Так при применении сульфата натрия в качестве электролита при 15 и 30 мин электролиза были получены 16% и 18%-ные медьзамещенные формы цеолита типа Y.

По данным [7, 8] в цеолитах X и Y электропроводность имеет ионный характер, и авторы различают два типа катионных позиций с различной потенциальной энергией.

Исходя из вышеизложенного, по нашим данным можно также судить о различных позициях катионов в цеолите типа Y.

### რეზიუმე

შესწავლილია ცეოლიტების მოდიფიცირებული ფორმების, კერძოდ, Y-ტიპის ცეოლითის სპილენძის ფორმების ელექტროქიმიური მეთოდით მომზადების შესაძლებლობა. ნაჩვენებია, რომ ელექტროქიმიური მეთოდით გაცილებით ადვილად შეიძლება მაღალი ჩანაცვლების ხარისხის მქონე კატიონჩანაცვლებული ფორმების მიღება, ვიდრე ჩვეულებრივი იონმიმოცვლის ხერხით. შესწავლილია ჩანაცვლების ხარისხის ცვლილების დამოკიდებულება პროცესის ხანგრძლივობაზე, ელექტროლიტის კონცენტრაციასა და დენის ძალაზე.

G. V. MAISURADZE, G. V. TSITSISHVILI, D. V. KEKELIA,  
L. D. DOLIDZE, K. G. MELADZE

## PRODUCTION OF COPPER-CONTAINING FORMS OF Y-TYPE ZEOLITE

### Summary

Electrochemically modified copper-containing Y-type zeolite forms have been studied. It is shown that compared to the conventional ion-exchange method this one makes it easier to produce cation substituted forms of zeolites with a higher percent of substitution.

The time dependence of the cation substitution degree at various electrolyte concentrations and current strength has been investigated.

### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г., Майсурадзе Г. В., Лаперашвили Л. Я. Авт. свидетельство № 582201, 1974. Бюлл. И. № 44 30.11.77 г.
2. Майсурадзе Г. В., Гвахария В. Г., Кобаладзе Е. В. Сообщения АН ГССР, 1979, 5, № 2, с. 169.
3. Kowalek S., Stukowski A., Wanierowicz Z. React. Kinet. Catal. Lett., 1979, V. 12, No. 2, 151—156.
4. Ritscher James S. (Union Carbide Corp.) USA Pat. 252/455, Z (BOI, j 29/00) N. 417057, 27.12.7, N. 864835, 9.10.79.
5. Maxwell J. E., Downing R. S., Van Langen S. A. J. Cat., 1980, 61, No. 2, 482—492.
6. Чернявская Н. Б. Журн. общ. химии, 1972, 42, 10, с. 2143—2145.
7. Freeman D. C., Stamires D. N. J. Chem. Phys., 1961, 35, 799.
8. Stamires D. N. J. Chem. Phys., 1962, 15, 3174.





УДК 549.674.3 (479.22)

Д. К. БЕНЕВ

## РЕНТГЕНОДИФРАКТОМЕТРИЧЕСКОЕ И ДЕРИВАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ — КЛИНОПТИЛОЛИТА И МОРДЕНИТА РАЗЛИЧНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ БОЛГАРИИ

С открытием крупных месторождений природных цеолитов в Болгарии и в других странах мира (СССР, США, Япония, Куба, Италия и др.) с высоким содержанием цеолита (клиноптилолит, морденит и др.) стало возможно их широкое применение в практике [1].

В ряде работ [2—4] даны рентгенографические характеристики природных цеолитов отдельных месторождений Болгарии. Однако в этом отношении практически не исследованы природные цеолиты некоторых перспективных месторождений Болгарии.

Исходя из вышеизложенного, целью нашей работы было определение рентгенодифрактометрических характеристик отдельных проб клиноптилолитов (Кл) месторождений «Железни врата-транс», «Бели пласт», «Голобрадово», «Морянци» и морденита месторождения «Лясковец».

Объектами исследования служили средние пробы\* вышеуказанных месторождений. Идентифицировать природные цеолиты обычными методами исследования весьма затруднительно, поскольку выделить их в мономинеральную фракцию практически почти невозможно. Они содержатся в туфах в виде мелких кристалликов размерами порядка 0,1—0,01 мм [5]. Поэтому для характеристики природных цеолитов применяли рентгеновскую дифрактометрию. Снятие порошковых диаграмм производилось на дифрактометре ТУР-М 61 фирмы «Карл Цейс» (ГДР) при следующих условиях:  $Cu$  — анод,  $Ni$  — фильтр,  $V = 35$  кВ,  $I = 20$  мА и скорость съемки дифрактограмм —  $1^\circ/мин$ . Интенсивность каждого дифракционного максимума выражалась в долях относительно максимума с наибольшей интенсивностью, что исключает влияние условий эксперимента на результаты анализа.

Дифференциальный термический анализ цеолитовых образцов проводили на Q — дериватографе фирмы MOM (ВНР). В качестве эталона (инертного вещества) брали  $\alpha-Al_2O_3$ , предварительно прокаленную до 1773К. Образцы исследовались в температурном интервале 293—1273К, при скорости нагревания  $10^\circ/мин$ . Все образцы перед проведением термического анализа выдерживались до равновесия с парами воды над насыщенным раствором хлористого аммония при комнатной температуре.

\* Автор выражает благодарность доц. Б. Алексиеву (Софийский ун-т) за представленные пробы цеолитов.



Полученные дифрактограммы (табл. 1) средних проб цеолитосодержащих туфов месторождений «Железны врата», «Бели пласт», «Голобраво» и «Морянци» свидетельствуют о том, что исследованные объекты представляют собой клиноптилолитсодержащие породы.

Таблица 1

Рентгенодифрактометрические данные порошкограмм природных клиноптилолитов Болгарии

Месторождения									
„Железны врата-транс“		„Бели пласт“		„Голобраво“		„Морянци“		„Гектор“ [6]	
$d_a, \text{Å}$	I	$d_a, \text{Å}$	I	$d_a, \text{Å}$	I	$d_a, \text{Å}$	I	$d_a, \text{Å}$	I
8,61	45	8,85	65	9,43	77	8,74	63	9,00	100
7,68	31	7,84	46	8,27	50	7,66	38	7,94	40
6,55	16	6,67	23	7,14	26	6,67	26	6,77	30
5,89	9	—	—	—	—	—	—	5,91	10
—	—	—	—	5,28	16	—	—	5,24	30
5,15	12	5,07	24	—	—	—	—	5,11	10
5,01	23	5,01	27	—	—	—	—	—	—
4,54	11	4,58	12	4,49	12	4,58	47	4,69	20
—	—	—	—	—	—	—	—	4,48	20
—	—	—	—	4,35	10	4,35кв	13	4,34	20
4,23кв	25	4,26кв	12	—	—	4,23	15	—	—
4,13кб	14	—	—	4,08кб	94	—	—	—	—
4,00кб	67	—	—	4,03кб	100	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	3,96	100
3,91	100	3,90	100	3,83	29	3,87	100	3,90	80
—	—	3,52	24	3,67	18	3,51	23	3,55	20
3,49	33	—	—	3,45	33	—	—	3,46	20
—	—	3,38	41	—	—	—	—	3,42	60
3,34кв	46	3,33кв	46	3,34кв	35	3,31кв	44	—	—
—	—	—	—	3,24фш	33	—	—	—	—
—	—	—	—	3,19фш	36	—	—	—	—
3,13	62	3,15	40	3,15	32	3,12	33	3,12	30
—	—	3,09	41	3,02	58	3,08	40	3,07	20
2,91	55	2,95	59	—	—	2,93	63	2,97	50
2,85	72	2,78	39	2,84	30	2,77	32	2,82	20

Примечание: кв — кварц; кб — кристобалит; фш — фельдшпатоиды

Как видно из табл. 1, помимо клиноптилолита на дифрактограммах идентифицированы пики, соответствующие кварцу  $d_a = 4,23-4,26, 3,31-3,34 \text{ Å}$ , кристобалиту  $d_a = 4,08-4,13 \text{ Å}; 4,00-4,03 \text{ Å}$ ; а также сравнительно слабые пики с  $d_a = 3,24; 1,19 \text{ Å}$ , которые соответствуют полевым шпатам: олигоклаза лабладор [5]. Необходимо отметить, что наблюдаемые сильные дифракционные максимумы, характерные для кристобалита, говорят о его большом содержании в клиноптилолитсодержащих туфах месторождений «Железны врата-транс» и «Голобраво». Для клиноптилолита месторождения «Голобраво», где, по-видимому, содержание кристобалита особенно велико, дифракционный максимум  $d_a = 4,03 \text{ Å}$  выходит широким пиком вместе с характерным сильным максимумом для клиноптилолита  $d_a = 3,91-3,96 \text{ Å}$ , вуалируя его.

Данные литературы для порошкограммы клиноптилолита месторождения «Гектор» (Калифорния) [6] и полученные результаты для клиноптилолитсодержащих туфов вышеуказанных месторождений хорошо согласуются.

На дериватограммах клиноптилолитсодержащих туфов наблюдается единичный эндотермический эффект в интервале температур 383—411 К (рис. 1). Общая потеря веса образцов в диапазоне 293—1273 К в зависимости от месторождения, следующая: 8,8% для Кл «Железны врата-транс»; 12,5% для Кл «Бели пласт»; 12,1% для Кл «Голобродово» и 12,7% для Кл «Морянци». Полученные результаты показывают, что по этому показателю природный клиноптилолит в значительной степени уступает синтетическим цеолитам типа X и A [7]. Физически адсор-

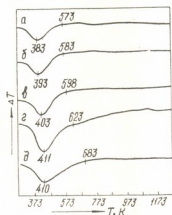


Рис. 1. ДТА — кривые природных цеолитов Болгарии: а — Кл «Железны врата-транс»; б — Кл «Бели пласт»; в — Кл «Голобродово»; г — Кл «Морянци»; д — морденит «Лясковец».

бированная вода в клиноптилолитсодержащих образцах выделяется плавно в температурном интервале 313—623 К. Предварительное определение содержания клиноптилолита, выполненное методом рентгенофазового количественного анализа [8], показало, что оно изменяется в ряду: Кл «Морянци» (90%) > Кл «Бели пласт» (88,8%) > Кл «Голобродово» (85,6%) > Кл «Железны врата-транс» (62,3%).

### Морденит

Рентгенографические данные порошкограмм морденитсодержащего туфа месторождения «Лясковец» приведены в табл. 2.

В табл. 2, наряду с рентгенодифрактометрическими данными, порошкограммы морденитсодержащего туфа месторождения «Лясковец» приведены данные порошка морденита из Шотландии [9]. Результаты исследований дают почти ту же картину и идентичный минералогический состав, за исключением дифракционных максимумов  $d_a = 4,31$ ;  $3,34 \text{ \AA}$ , соответствующих кварцу.

Для дифференциально-термической кривой морденитсодержащего туфа месторождения «Лясковец» (рис. 1, кривая «д») характерен глубокий эндотермический эффект дегидратации цеолита с максимумом при 410 К. Содержание морденита в породе, по предварительным данным, составляет около 54%.

В заключение необходимо отметить, что дифрактограммы термически обработанных образцов клиноптилолит- и морденитсодержащих туфов при 773 и 973 К практически не изменились. Рентгенографическим и дериватографическим методом анализа установлено, что термическая стабильность образцов находится в пределах 973°—1023 К.

Рентгенографические данные порошковрамм морденитсодержащего туфа месторождения „Лясковец“

М е с т о р о ж д е н и я

„Лясковец“		Морденит из Шотландии	
$d_{\alpha}, \text{Å}$	I	$d_{\alpha}, \text{Å}$	I [9]
13,20	20	13,70	50
8,90	60	9,10	90
6,55	65	6,61	90
—	—	6,68	40
—	—	6,10	50
5,78	40	5,79	50
5,01	20	5,03	10
—	—	4,87	20
4,48	30	4,52	80
4,31 <sub>кв</sub>	18	—	—
4,18	30	4,14	30
3,96	80	4,00	90
—	—	3,84	60
3,75	60	3,76	20
4,46	80	3,48	100
—	—	3,39	90
3,34 <sub>кв</sub>	70	—	—
3,22	100	3,22	100
2,96	30	3,10	20
2,87	40	2,89	60
2,72	15	2,74	10
2,62	11	2,64	10
2,54	35	2,51	40
—	—	2,52	50
2,49	28	2,46	20

Выявление больших запасов природных цеолитов [10] с повышенной концентрацией их в породе и высокой термической стабильностью предопределяет перспективность разработки, исследования и применения в практике цеолитов вышеуказанных месторождений.

Высший химико-технологический институт,  
г. Бургас, НРБ

Поступило 10.06.1985

დ. ბაგაძე

გულზარათის სხვადასხვა საბადოს გუნებრივი ცაოლითების —  
კლინოპტილოლითისა და მორდენიტის რანგაწარმოვანობისა და  
დადგინებისათვის კვლევა

რ ე ზ ი უ მ ე

რენტგენოგრაფიული რაოდენობრივი ანალიზის მეთოდით განსაზღვრულია კლინოპტილოლითის შემცველობა სხვადასხვა საბადოს მთის ქანებში. კლინოპტილოლითის შემცველობა „მორიანცის“ საბადოს ტუფებში შეადგენს 90%, „ბელი პლასტი“ — 88,8%, „გოლობრადოვოში“ — 85,6%, „უელენა ვრტაში“ (ტრანს) — 62,3%. „ლიასკოვეცში“ — მორდენიტის შემცველობა აღწევს ~54%. მინარევები ძირითადად წარმოდგენილია კრისტობალიტისა და მინდვრის შპატით.

დადგენილია, რომ განსაზღვრის მეთოდზე დამოკიდებულებით კლინოპტილოლიტის თერმომდგრადობის ზღვარი არის 773—973 K, მორდენიტისა — 973—1023 K. ფიზიკურად აღსორბირებული წყალი კლინოპტილოლიტის შემცველი ნიმუშებიდან მთლიანად დესორბირდება 383—400 K, მორდენიტისა — 410 K.

D. K BENEV

## ROENTGEN DIFFRACTOMETER AND DERIVATOGRAPHIC STUDIES OF NATURAL ZEOLITES (CLINOPTILOLITE AND MORDENITE) FROM DIFFERENT DEPOSITS IN BULGARY

### Summary

The clinoptilolite content in rocks from different deposits is determined by method of roentgenophase quantitative analysis. The content of clinoptilolite in tuffs from the Moryantsi deposit is 90%, from Beli Plast — 88,8%, from Golobradovo — 85,6% and from Zhelezni Vrata-trans — 62,3%. The content of mordenite in tuffs from the Lyaskovets deposit is ~54%. Admixtures are mainly presented by cristobalite and feldspar.

It is found that thermal stability limit of clinoptilolite depending on the method used for its determination, is 773 to 973K, and that of mordenite is 973 to 1023K. Physically, the adsorbed water is completely desorbed from samples containing clinoptilolite at the temperature of 383—400K, and from those containing mordenite at 410 K.

### ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Цицишвили Г. В., Сб. Природные цеолиты, Тбилиси: Мецниереба, 1979.
2. Филизова Л. Д., Киров Г. Н., Балко В. М. Геохим., минер. и пет., 1975, 2, 32.
3. Божинов Кр., Брънски, К., Строит. материалы и силикат. промышленность, 1979, 20, № 2, 5.
4. Начева Л., Попов Н., Дончева Ст. Рудодобив, 1981, 2, 6.
5. Амиров С. Т., Елчиев Я. М., Мамедов Х. С. Литология и полезн. ископаемые, 1976, 3, 143.
6. Сендеров Э. Э., Хитаров Н. И. Цеолиты, их синтез и условия образования в природе, М.: Наука, 1970.
7. Брек Д., Цеолитовые молекулярные сита, М.: Мир, 1976.
8. Патент США, № 3114603.
9. Дир У. А., Хаун Р. А., Зусман Дж. Породообразующие минералы, 1966, М.: Мир, т. IV.
10. Алексиев Б., Джурова Е. Годишник Софийского университета, 1976—1977, т. 69, кн. 1, 79.

УДК 547.6 + 543.42

Г. В. СЕМЬЯ, Н. Н. СХИРТЛАДЗЕ, Т. А. ТЕПЛИЦКАЯ

### ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ АЛКИЛ- И АРИЛ-ЗАМЕЩЕНИЯ В МОЛЕКУЛЕ АНТРАЦЕНА НА ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ

В настоящее время синтезировано значительное количество замещенных антрацена, и для большинства из них получены данные по электронным спектрам поглощения [1]. Ряд работ посвящен вопросу влияния на оптические свойства введения в антраценовое ядро различных заместителей и установлению корреляций между спектральными характеристиками и строением молекул [1—3].

Известно, что на спектры поглощения сильное влияние оказывают не только природа заместителей, но и их положение, а также степень замещения. Классификация эффектов замещения была разработана Джонсом еще в сороковых годах [2], и с тех пор регулярно публикуются работы, посвященные систематическому количественному сравнению спектров поглощения.

В данной работе исследуются электронные спектры поглощения тринадцати замещенных антрацена для проведения количественной оценки влияния алкил- и арилзамещения в молекуле антрацена на спектры и определения степени характеристичности спектров следующих веществ: 2-метилантрацен (I), 9-этилантрацен (II), 9-н-пропилантрацен (III), 9-циклогексилантрацен (IV), 9-трифенилметилантрацен (V), 9,10-диметилантрацен (VI), 9,10-ди-н-пропилантрацен (VII), 9,10-дибутилантрацен (VIII), 9,10-дигептилантрацен (IX), 9,10-дитолилантрацен (X), 9,10-дифенилантрацен (XI), 1,4-диметилантрацен (XII), 2,3-диметилантрацен (XIII). Спектры поглощения некоторых из них (II, III, VI, VII, XI) приведены в работах [1, 3], спектры поглощения остальных семи соединений публикуются впервые. Степень чистоты этих веществ была установлена параллельными исследованиями с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии и молекулярной масс-спектрометрии.

Электронные спектры поглощения были записаны на спектрофотометре «Spexord UV» при комнатной температуре. В качестве растворителя был использован н-гексан, предварительно очищенный путем пропускания через колонку, наполненную силикагелем. Длины волн максимумов поглощения и  $I_{90}$  приведены в таблице 1.

Вследствие того, что молекула антрацена обладает довольно высокой симметрией ( $D_{2h}$ ) сильное влияние на спектры поглощения наряду с природой заместителя оказывает также и положение заместителя, т. к. при замещении происходит нарушение симметрии основной молекулы. При сравнении спектров поглощения 2-метилантрацена, 9-этилантрацена и антрацена видно, что при замещении вдоль короткой оси молекулы (9-положение) происходит сдвиг всего спектра: незначительное смещение коротковолновой части (2—5 нм) и существенное смещение длинноволновой части (10—15 нм). Это согласуется с представлением о поперечной поляризации и полосы  ${}^1L_a$  и продольной поляризации полосы  ${}^1B_u$  антрацена. Данный позиционный эффект прак-

тически не проявляется при монозамещении вдоль длинной оси молекулы (2-положение).



Таблица 1

Характеристика электронных спектров поглощения ряда производных антрацена

Вещество	$\lambda$ макс., нм	$\lg \epsilon$	Вещество	$\lambda$ макс., нм	$\lg \epsilon$
Антрацен	247	5,0	9-н-пропил- антрацен (III)	250	4,9
	252	5,3		257	5,3
	310	3,0		(320)	(3,0)
	324	3,4		333	3,4
	340	3,7		349	3,7
	356	3,8		367	4,0
	(370)	3,5		383	3,6
	376	3,8		383	3,9
2 — метил- антрацен (I)	248	5,4	9-циклогексил- антрацен (IV)	(250)	(4,8)
	254	5,7		(258)	5,1
	(311)	(3,0)		(307)	(2,3)
	326	3,3		320	3,8
	341	3,5		333	3,3
	359	3,7		350	3,6
	379	3,6		368	3,5
9 — этилантра- цен (II)	250	4,2	9-трифенил- метилантрацен (V)	251	3,5
	257	4,5		(260)	(3,3)
	(270)	(2,3)		270	3,2
	320	1,9		295	2,1
	333	2,2		307	2,2
	350	2,4		322	2,1
	368	2,6		330	2,0
	(385)	(2,3)		370	2,1
	390	2,6		390	2,2
	9,10 — диметил- антрацен (VI)	253		5,4	9,10-дигептил- антрацен (IX)
261		5,7	260		
(328)		(3,1)	(328)	(3,0)	
342		3,5	340	3,4	
360		3,8	360	4,0	
378		4,0	378	4,2	
(394)		(3,8)	(394)	(3,9)	
400	4,0	399	4,2		
9,10-ди-н-про- пилантрацен (VII)	253	5,2	9,10-дитолил- антрацен (X)	260	5,0
	260	5,6		(327)	(3,2)
	(328)	(2,8)		340	3,5
	342	3,6		357	3,9
	358	3,9		375	3,9
	378	4,2		397	3,9
	400	4,2			
9,10-дибутил- антрацен (VIII)	253	4,6	9,10-дифенил- антрацен (XI)	259	5,2
	261	5,0		(325)	(3,3)
	(328)	(2,9)		338	3,6
	342	3,6		356	4,0
	360	3,6		374	4,2
	379	3,8		395	4,4
	400	3,8			
1,4-диметил- антрацен (XII)	256	4,6	2,3-диметил- антрацен (XIII)	249	4,9
	(296)	(3,1)		258	5,3
	317	3,6		298	3,1
	330	4,0		313	3,4
	346	4,3		327	3,8
	364	4,5		342	4,0
	385	4,4		360	4,1
				380	4,0



При увеличении степени замещения позиционный эффект усиливается. Так, в спектре поглощения 2,3 — диметилантрацена bathochromный сдвиг  ${}^1B_b$  полосы (6 нм) становится в два раза больше сдвига  ${}^1B_b$  полосы (2—4 нм). Замещение в положении 1,4 имеет такие же спектральные характеристики, как и в положении 9,10. Сдвиг  ${}^1B_b$  полосы при 1,4 замещении — 4 нм, а  ${}^1B_b$  — до 9 нм. При 9, 10 замещении bathochromное смещение  ${}^1B_b$  полосы — 9 нм, а  ${}^1L_a$  до 24 нм. При этом колебательная структура практически не изменяется, а интенсивность варьируется в малых пределах.

Для определения эффекта влияния природы заместителя на электронные спектры поглощения рассмотрим спектры ряда мезозамещенных антрацена. Спектры поглощения мезоарил- и мезоалкилзамещения антрацена сходны как между собой, так и со спектром поглощения незамещенного антрацена. Наибольшее влияние на сдвиг спектра оказывают алкильные заместители, причем величина сдвига практически постоянна для всех заместителей из одного гомологического ряда при одинаковой степени замещения, т. е. не зависит от молекулярного веса.

Различная степень замещения отчетливо выражена в изменении спектра. Введение в мезоположение антраценового ядра второй алкильной или арильной группы приводит к увеличению bathochromного сдвига приблизительно в 2 раза по сравнению с монозамещением. Подобная оценка сдвига приводится в работе [3] и теперь подтверждается на целом ряде новых замещенных соединений.

Все эти данные позволяют на основе электронных спектров поглощения выделить определенные группы внутри замещенных антраценового ряда, построить усредненные спектры и использовать их на одном из этапов идентификации сложных смесей, в частности, на этапе безэталонной идентификации типа молекулярных структур ароматических углеводов многокомпонентных природных и техногенных продуктов [4].

Все вышеперечисленные вещества синтезированы в лаборатории химии нефти Института физической и органической химии им. П. Г. Меликишвили АН ГССР.

Институт физической и органической химии  
им. П. Г. Меликишвили АН ГССР  
Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило 14.01.1985

ბ. სამია, ნ. სხირტლაძე, თ. ტყეშელაშვილი

ანტრაქენის მოლეკულაში ალკილ- და არილ-ჩანაცვლებების გავლენის  
შეფასება უთანეთის ელექტრონულ სპექტრებში

რეზიუმე

შესწავლილია ანტრაქენის 13 ალკილ- და არილ-ჩანაცვლებების უთანეთის ელექტრონული სპექტრები. ისეთი სიმეტრიული მოლეკულის შემთხვევაში, როგორც ანტრაქენია, ნაჩვენებია პოზიციური ეფექტის თავისებურებანი ჩანაცვლებისას და ეფექტები, რომლებიც გაპირობებულია გვერდითი ჩანაცვლებების ბუნებით. მიღებული მონაცემები საშუალებას გვაძლევს ავადგოთ ვასაშუალებული სპექტრის მოდელი, რომელიც გამოიყენება ზემოაღნიშნული ნაერთების ჭკუფური იდენტიფიკაციის კრიტერიუმად.



ASSESSMENT OF THE EFFECT OF ALKYL AND ARYL  
SUBSTITUTION IN ANTHRACENE ON ELECTRON ABSORPTION  
SPECTRA

Summary

Electron absorption spectra of thirteen substitutes of anthracene are studied. It is shown that when substitution proceeds along the anthracene short axis of symmetry a slight shift of the short-wave part of the spectrum and a considerable shift (10—15nm) of the long-wave part of the spectrum of the substituted structure are observed in comparison with the anthracene spectrum. This position effect is not practically observed at monosubstitution along the molecule long axis (position 2). The position effect increases with increasing degree of substitution.

The spectrum is most affected by alkyl substituents and at the same degree of substitution, the shift value does not depend on the molecular weight of substituents of the same homologous series.

The data given in this paper permitted to develop a model of averaged spectrum and to use it at the stage of group identification in the standardless method of analysis of molecular structures of previously unknown compounds.

ლიტერატურა — LITERATURA — REFERENCES

1. Friedel R. A., Orcsin M. Ultraviolet spectra of aromatic Compounds, John Willu and Sons, New-York, 1951.
  2. Jones R. N., J. Am. chem. soc., 1945, 67, 2127.
  3. Черкасов, Оптика и спектроскопия, 1959, т. 6, в. 4, 499.
  4. Алексеева, Т. А., Теплицкая, Т. А., Спектрофлуориметрические методы анализа ароматических углеводородов в природных и техногенных средах, Л.: Гидрометеонздат, 1981, 215.
-



## ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 546.27

Л. В. МАХАРАДЗЕ, О. М. МДИВНИШВИЛИ, Л. Я. УРИДИЯ

### ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ДИАТОМИТА В ОЧИСТКЕ КОНЬЯЧНОГО СПИРТА

Молодой коньячный спирт нередко содержит растворимые формы железа (III), которые не только ухудшают прозрачность и цветность коньяка, но и отрицательно влияют на процесс старения коньячного спирта в процессе его выдержки, образуя с дубильными веществами нерастворимые соединения. С целью удаления ионов железа из спирта в производстве коньяка применяется дорогостоящий фитин (кальций-магниевая соль инозитфосфорной кислоты), действие которого основано на образовании устойчивого комплексного соединения трехвалентного железа [1, 2].

В настоящей статье приводятся результаты опытов по обезжелезиванию коньячного спирта с использованием модифицированного диатомита и показана возможность замены применяемого для этих целей фитина.

Объектами исследования служили отдельные партии молодого коньячного спирта, поступившие на Тбилисский коньячный комбинат, с различным содержанием ионов железа. С целью изучения степени очистки спирта адсорбентами в отдельных партиях искусственно повышалось содержание ионов железа.

Определение содержания ионов трехвалентного железа до и после обработки проводилось по методике, принятой в заводских лабораториях. Для контроля полученных данных нами был использован также атомно-абсорбционный метод. Определения велись на приборе „Сатурн“ по линии 248,3 нм, при чувствительности 0,5 мкг/мл.

На рисунке 1 представлена кривая изменения количества ионов железа в спирте от количества адсорбента, используемого для его очистки. В качестве адсорбента был использован диатомит, модифицированный оксидом кальция (68,75% SiO<sub>2</sub>, 26,25% CaO), и диатомит, модифицированный фосфатом кальция (47,25% SiO<sub>2</sub>, 27,5% CaO, 23,4% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

Как видно на рисунке, модифицированный диатомит хорошо обезжелезивает спирт и, оптимальная доза адсорбента для максимальной сорбции ионов железа составляет 2 г/л. Установленная доза сорбента в известных пределах пригодна для очистки спирта с разным содержанием ионов железа (табл. 1), так как остаточное количество ионов железа не превышает требований кондиций (1 мг/л) [1].

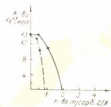


Рис. 1. Влияние количества адсорбента на степень очистки спирта от ионов железа. — диатомит, модифицированный оксидом кальция; --- диатомит, модифицированный фосфатом кальция

Из таблицы 1 видно, что диатомит, модифицированный оксидом кальция, полностью обезжелезивает молодой коньячный спирт, однако при этом наблюдается некоторое снижение титруемой кислотности, что является нежелательным при старении спирта, так как созревание и формирование коньяков лучше происходит при сравнительно высоких кислотностях.

Таблица 1

Очистка спирта, содержащего различные количества ионов железа, диатомитом, модифицированным оксидом кальция

Наименование образца	Доза сорбента, г/л	Время контактирования, мин	Fe, мг/л	Титруемая кислотность, мг/100 мл
Спирт 1	—	—	7	100
Спирт, обр. диатомитом, модифицированным оксидом кальция	2	30	0	68
Спирт 2	—	—	14	115
Спирт, обр. диатомитом, модифицированным оксидом кальция	2	30	0	75
Спирт 3	—	—	18,5	—
Спирт, обр. диатомитом, модифицированным оксидом кальция	2	30	0,2	—

Опыты по применению диатомита, модифицированного фосфатом кальция, для демеетализации спирта, показали возможность уменьшения оптимальной дозы сорбента при сохранении высокой степени обезжелезивания спирта и обеспечении, как и в случае использования фи-

Таблица 2

Содержание различных компонентов в исходном и в очищенном коньячном спирте

Наименование образца	мг/100 мл						Метанол, %	Железо, мг/л	Мель, мг/л	Олово, мг/л	Время обраб.,
	титруемая кисл.	летучая кисл.	альдегиды	эфиры	высшие спирты	фурурол					
Спирт до обработки	124,0	39,0	41,5	150,0	257,5	2,5	0,04	4,25	7,5	1,07	8
Спирт после обработки диатомитом, модифицированным фосфатом кальция	118,5	39,0	40,2	151,9	259,5	2,5	0,04	0,3	6,0	1,07	8
Спирт до обработки	138,0	19,3	12,5	168,0	258,1	2,1	0,06	7,0	2,9	2,4	8
Спирт после обработки диатомитом, модифицированным фосфатом кальция	131,5	19,0	12,5	168,3	257,2	2,0	0,06	1,0	1,2	2,4	8
Спирт до обработки	152,3	42,0	—	148,1	—	—	—	8,4	—	—	8
Спирт после обработки диатомитом, модифицированным фосфатом кальция	145,1	42,0	—	148,0	—	—	—	0,5	—	—	8
Спирт до обработки	138,0	19,3	—	168,0	258,0	—	0	7,0	—	—	24
Спирт после обработки фитином	132,0	19,1	—	168,1	257,0	—	0	0	—	—	24

тига, незначительного снижения титруемой кислотности. Минимальная доза сорбента для очистки спирта от ионов железа составляет 0,8 г/л (рис. 1). Время обработки по сравнению с фитином уменьшается с 24 до 8 часов.



Результаты очистки спирта диатомитом, модифицированным фосфатом кальция, приведены в таблице 2.

Определение вышеприведенных компонентов спирта проводилось по принятым для заводских лабораторий методикам [3—6]. В результате этих опытов установлено, что при достаточно эффективном снижении содержания ионов железа такая обработка не вызывает существенных изменений остальных компонентов спирта. Дегустационная комиссия сочла удовлетворительными органолептические данные очищенных спиртов, так как после обработки сорбентом спирт приобретает прозрачно-золотистую окраску, и никакого дополнительного привкуса не наблюдается.

Полученные данные и предварительные расчеты показывают, что использование в процессе демееталлизации молодого коньячного спирта диатомита, модифицированного фосфатом кальция, не только экономически более рентабельно, так как модифицированный диатомит на порядок дешевле фитина и время процесса очистки сокращается в 3 раза, но и более технологично, так как предлагаемый адсорбент является также хорошим фильтрующим материалом, что позволяет автоматизировать процесс очистки спирта.

Кавказский институт минерального сырья

Поступило 05.07.1985

ლ. მახარაძე, ო. მდივნისვილი, ლ. ურიდია

კონიაკის სპირტის გაწმენდა მოდიფიცირებული დიატომიტის დიატომიტის გამოყენებით

რ ე ზ ი მ ე

შესწავლილია კონიაკის მისაღებად განკუთვნილი სპირტის რკინის იონებისაგან გაწმენდა მოდიფიცირებული დიატომიტით. მიღებული მონაცემების განზოგადების შედეგად ნაჩვენებია, რომ სპირტის გაწმენდა კალციუმის ოქსიდით მოდიფიცირებული დიატომიტით რკინის იონების ამოღებისას იწვევს საერთო მჟავიანობის შემცირებას, რაც უარყოფითად მოქმედებს კონიაკის ფორმირებაზე. სპირტში რკინის იონების აღსორბირებისას საწყისი მჟავიანობის შენარჩუნების მიზნით მოწოდებულია კალციუმის ფოსფატით მოდიფიცირებული დიატომიტი, რომელიც თავისი თვისებებით სავსებით ცვლის კონიაკის წარმოებაში ამჟამად გამოყენებულ მალალი ღირებულების მქონე ფიტინს.

L. V. MAKHARADZE, O. M. MDIVNISHVILI, L. Ya. URIDIA

APPLICATION OF MODIFIED DIATOMITE FOR COGNAC ALCOHOL PURIFICATION

Summary

The removal of iron ions from cognac alcohol with modified diatomite has been studied. It is shown that diatomite modified with calcium oxide causes a decrease in total acidity producing an unfavorable effect on cognac formation.

Diatomite modified with calcium phosphate is offered to remove iron ions from alcohol. By its properties it completely replaces expensive phytin used in cognac production.

1. Герасимов М. Л. Технология вина. М.: Пищевая промышленность, 1964. с. 98—101.
  2. Захарина О. С., Бегунов Р. Д. Фитин—новое средство удаления железа из вин, павильон «Виноградарство и виноделие», отдел информации и печати ВДНХ СССР, 1960.
  3. ГОСТ—13195—73
  4. ГОСТ—13194—74
  5. ГОСТ—13193—75
  6. ГОСТ—14252—69
  7. ГОСТ—14139—76
  8. ГОСТ—14138—69
-



УДК 666.117.9

В. Л. ГОМЕЛАУРИ, Н. А. ПАПУНАШВИЛИ, Н. А. СИХАРУЛИДZE

## ФОТОХРОМНОЕ СТЕКЛО ДЛЯ СЕРДЦЕВИНЫ ОПТИЧЕСКОГО ВОЛОКНА

На современном этапе развития науки и техники все большее внимание исследователей привлекают к себе уникальные свойства фотохромных стекол и возможность их практического использования.

Волоконная оптика позволяет расширить область применения фотохромных стекол, поскольку остро стоит вопрос о необходимости получения оптически управляемых волоконных элементов. В этой связи, большой интерес вызывают оптические волокна, в которых фотохромное стекло использовано в качестве световедущей сердцевины. При этом появляется возможность преобразования светового потока за счет фотондуцированного изменения светопропускания сердцевинного волокна [1].

В отличие от стекол для обычной оптики, стекла для световодов должны обладать определенным комплексом физико-химических и технологических свойств [2—6]. Важнейшей характеристикой стекол для волоконной оптики является их прозрачность, которая вместе с числовой апертурой в первую очередь определяет выбор материала волокна.

Для обеспечения высокой числовой апертуры волокна стекло-сердцевина должна иметь высокий показатель преломления. У промышленных фотохромных силикатных стекол показатель преломления не превышает 1,51. В то же время, в работе [7] показано, что в системе  $BaO - PbO - Al_2O_3 - V_2O_5$  можно синтезировать фотохромные стекла с показателем преломления  $n \approx 1,65$ . Однако эти стекла характеризуются низкой прозрачностью в видимой области спектра, а для правильной цветопередачи нередко приходится пользоваться стеклами с большей прозрачностью и с менее высоким показателем преломления [6].

С целью улучшения светопропускания высокопреломляющих фотохромных стекол системы  $BaO - PbO - Al_2O_3 - V_2O_5$  было проведено исследование влияния фосфорного ангидрида на их свойства. За основу было выбрано стекло состава (в мол. %): 26,5 BaO; 12,0 PbO; 17,5  $Al_2O_3$ ; 44,0  $V_2O_5$ . Фосфорный ангидрид вводился в шихту двумя способами: сверх 100% основного состава (I серия) и взамен борного ангидрида (II серия). В качестве сырьевого материала для введения  $P_2O_5$  использовался метафосфат алюминия. Фотохромные добавки вводились в шихту также сверх 100% в следующих количествах (масс. ч.):  $Ag^+$  0,5÷1,0;  $Cl^-$ ,  $Br^-$  1,5÷4,0;  $CuO$  0,03.

Варка стекол производилась в основном при температуре 1100°. В некоторых случаях (при содержании фосфорного ангидрида в количестве 35 масс. ч. и больше) приходилось повышать температуру до 1200°. Наводка фотохромных свойств производилась в интервале температур 530 — 560° в течение 5—30 часов.

Фотохромные свойства изготовленных образцов стекол (толщиной 5 мм) исследовались на специальной установке (ИФС-2) с использованием в канале активации ксеноновой лампы ДКСШ 150. Освещенность

на образцах составляла 50 000 люкс. Показатель преломления стекла определялся иммерсионным методом. Спектры пропускания были сняты на спектрофотометре MPS-50 фирмы «Shimadzu».

Полученные результаты показали, что фосфорный ангидрид хорошо вводится в стекла I серии (до 30 масс. ч. включительно). Образцы при этом проявляют высокую степень потемнения под действием акти-

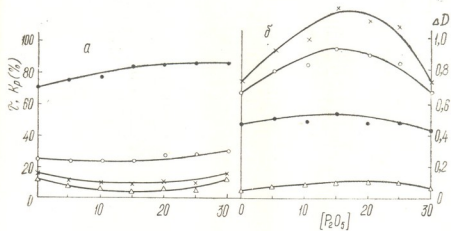


Рис. 1. Зависимость светопропускания (а), добавочной оптической плотности и скорости релаксации стекол (б) до (а, кривая 1) и после облучения за 30, 150 и 300 с (кривые 2, 3, 4) от содержания фосфорного ангидрида

вирующего излучения (табл. 1, рис. 1). При дальнейшем увеличении содержания  $P_2O_5$  в стекле фотохромный эффект исчезает. Вероятно, это связано с тем, что для синтеза таких стекол требуется более высокая температура варки ( $1200^\circ$ ), а с повышением температуры синтеза стекол растет потеря фотохромных добавок [8]. Увеличение в два раза содержания серебра и галогенов в шихте привело к появлению лишь незначительного эффекта, улучшить который не удалось изменением соотношения Ag/Hal (стекла № 519, 520).

В случае введения фосфорного ангидрида взамен  $V_2O_5$  (II серия) удалось получить фотохромное стекло, содержащее только 5 масс.%  $P_2O_5$  (табл. 2). Дальнейшее увеличение его концентрации в стекле так же, как и при введении его сверх 100%, требует повышения температуры синтеза стекол. При обычном соотношении Ag/Hal = 0,5/3,0 стекла не обладают фотохромизмом. Увеличение концентрации фотохромных добавок с сохранением прежнего соотношения Ag/Hal связано с появлением окраски коллоидными частицами серебра после дополнительной термообработки (наводки) стекол. Эта окраска становится более интенсивной с увеличением соотношения Ag/Hal. При этом фотохромный эффект исчезает, и на спектрах светопропускания обнаруживается нечеткий максимум в области 420 — 500 нм (рис. 2б). При снижении соотношения Ag/Hal окраска исчезает, однако стекло не проявляет фотохромного эффекта.

Во многих патентах [9—11] указывается, что введение фосфорного ангидрида в стекло приводит к улучшению фотохромных свойств: растет скорость процессов как потемнения, так и обесцвечивания. К сожалению, по нашим данным нельзя говорить об увеличении скоростей фотохромных процессов. Значительное увеличение добавочной оптической плотности с повышением концентрации  $P_2O_5$  в стекле обнаруживается только при длительной экспозиции (рис. 1б, кривые 2 и

Фотохромные свойства стекол системы  $\text{BaO} - \text{PbO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$ , содержащих  $\text{P}_2\text{O}_5$  (I серия)

№ образца стекла	[ $\text{P}_2\text{O}_5$ ]	Ag/NaI	Режим варки		Режим извода		$D_0$	Кинетические свойства				Показатель преломления, $n$
			t, °C	время, ч	t, °C	время, ч		$\Delta D_{300}$	$\Delta D_{350}$	$\Delta D_0$	Kp, 150, %	
510	—	0,5/3,0	1100	2	500	5	0,15	0,46	0,66	0,72	6	1,640
511	5	—	"	"	"	"	0,12	0,50	0,80	0,93	7	—
512	10	—	"	"	"	"	0,12	0,48	0,84	0,95	6	1,632
513	15	—	"	"	"	"	0,07	0,53	0,95	1,20	9	—
514	20	—	"	"	"	"	0,07	0,47	0,80	0,93	9	1,611
515	25	—	"	"	"	"	0,06	0,47	0,86	1,10	11	—
516	30	—	"	3	"	"	0,06	0,44	0,68	0,73	6	1,593
517	35	—	1200	2	"	"	0,21	—	—	—	—	—
519	35	1,0/6,0	"	"	"	"	0,24	0,11	0,14	0,14	40	1,580
520	35	1,0/8,0	"	"	"	"	0,23	0,12	0,12	0,12	50	—

Таблица 2

 Фотохромные свойства стекол системы  $\text{BaO} - \text{PbO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$ , содержащих  $\text{P}_2\text{O}_5$  (II серия)

№ образца стекла	[ $\text{P}_2\text{O}_5$ ]	Ag/NaI	Режим варки		Режим извода		$D_0$	Кинетические свойства				Примечание
			t, °C	время, ч	t, °C	время, ч		$\Delta D_{300}$	$\Delta D_{350}$	$\Delta D_0$	Kp, 150, %	
521	5	0,5/3,0	1100	2	530	5	0,15	0,30	0,37	0,38	8	—
522	10	0,5/3,0	"	2	"	"	0,21	—	—	—	—	спавли.
526	"	0,75/4,5	"	3	"	"	—	—	—	—	—	окрашено
527	"	1,0/3,0	"	4	"	"	—	—	—	—	—	фильтр. окраска
528	"	1,0/6,0	1200	2	"	"	—	—	—	—	—	не фотохромное



3). Что касается скорости обесцвечивания, можно отметить лишь незначительный рост (кривая 1).

В то же время, как и следовало ожидать [12], увеличение содержания фосфорного ангидрида в стекле сопровождается снижением показателя преломления (табл. 1).

На рис. 2а представлены спектральные кривые пропускания синтезированных нами стекол I серии. Из рисунка видно, что с увеличением концентрации  $P_2O_5$  в шихте сильно растет светопропускание сте-

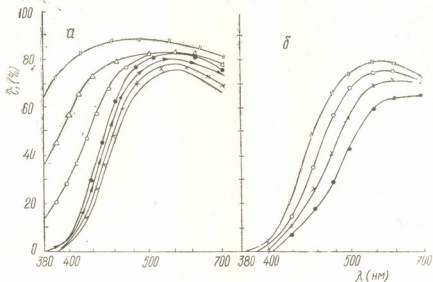


Рис. 2. Спектральные кривые пропускания стекол, содержащих фосфорный ангидрид, а — I серия (—184, —X— 511, → 512, —·— 515, —||— 517, —o— 519, —Δ— 520), б — II серия (—o— 521, —||— 522, —X— 526, —·— 527), таблицы 1 и 2

кол в видимой области спектра. Так, например, для исходного стекла максимальное пропускание при длине волны  $\lambda = 550$  нм составляет лишь 75%, а с введением фосфорного ангидрида оно увеличивается до 84%. Кроме того, рост концентрации  $P_2O_5$  в стекле вызывает смещение границы пропускания стекол в коротковолновую область спектра. Следовательно, стекла становятся чувствительными к излучению с более короткой длиной волны.

В этой связи можно отметить, что в [13] предлагаются стекла на основе фосфорного ангидрида для повышения чувствительности в коротковолновой части спектра. В то же время, в [14] отмечается, что введение фосфорного ангидрида в натриевоалюмоборосиликатное стекло вызывает смещение границы поглощения в длинноволновую область спектра. Отсюда следует, что влияние  $P_2O_5$  на спектральные свойства стекол в первую очередь зависит от состава исходного стекла. Что же касается его влияния на фотохромные свойства, то во всех системах (боратной, боросиликатной) наблюдается улучшение фоточувствительности стекол.

Таким образом, введение фосфорного ангидрида в стекло системы  $BaO - PbO - Al_2O_3 - B_2O_3$  приводит к улучшению фотохромных свойств и, в то же время, к повышению их прозрачности. Это дает возможность использовать данные стекла в качестве сердцевин оптического волокна, несмотря на некоторое снижение показателя преломления ( $n \approx 1,60$ ).



რეზიუმე

გამოკვლეულია ოპტიკური ბოჭკოს გულარისათვის საჭირო ფოტოქრომული მინების სინთეზის შესაძლებლობა.

დადგენილია, რომ ფოსფორის ანჰიდრიდის შეყვანა  $BaO-PbO-Al_2O_3-B_2O_3$  სისტემის მინაში იწვევს ფოტომგრძობიარობისა და სინათლის გამტარობის გაზრდას სპექტრის ხილულ უბანში და გარდატეხის მაჩვენებლის შემცირებას; ამავე დროს შეინიშნება გაშავებისა და გაუფერულობის სიჩქარეების რამდენადმე გაზრდა.

მიღებული მონაცემების განზოგადების შედეგად შეიძლება დავასკვნათ, რომ  $BaO-PbO-Al_2O_3-B_2O_3-P_2O_5$  სისტემაში შესაძლებელია ფოტოქრომული მინების სინთეზი ოპტიკური ბოჭკოს გულარისათვის შემდეგი მახასიათებლებით: ოპტიკური სიმკვრივის ნაზრდი  $\Delta D \geq 1,0$ ; გამტარობის კოეფიციენტი (550 ნმ ტალღის სიგრძეზე)  $\tau \leq 80\%$ , გარდატეხის მაჩვენებელი  $n \leq 1,60$ .

V. L. GOMELAURI, N. A. PAFUNASHVILI, N. A. SIKHARULIDZE

PHOTOCHROMIC GLASSES FOR THE CORE OF OPTICAL FIBER

Summary

A possibility of synthesis of photochromic glasses for the core of optical fiber is investigated.

It is established, that the introduction of phosphoric anhydride into the glass of the system  $BaO-PbO-Al_2O_3-B_2O_3$  augments photosensitivity and lightconductivity in the visible spectrum; at the same time it reduces refractive index; with this, velocities of darkening and fading increase.

The obtained results allow to synthesize photochromic glasses for the core of optical fiber in the system  $BaO-PbO-Al_2O_3-B_2O_3-P_2O_5$  having high values of additional optical density of saturation ( $\Delta D \geq 1,0$ ), lightconductivity (at the wave-length of 550 nm)  $\tau \geq 80\%$  and refractive index ( $n \geq 1,60$ ).

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Барачевский В. А., Лашков Г. И., Цехомский В. А. Фотохромизм и его применение, М.: Химия, 1977, 270 с.
2. Полухин В. Н. Стекла для волоконной оптики, ОМП, 1968, № 9, с. 34.
3. Капани Н. С. Волоконная оптика, М.: Мир, 1969, 464 с.
4. Вейнберг В. Б., Саттаров Д. К. Оптика световодов, Л.: Машиностроение, 1969, 312 с.
5. Саттаров Д. К. Волоконная оптика, Л.: Машиностроение, 1973, 280 с.
6. Лисица М. П., Бережинский Л. И., Валах М. Я. Волоконная оптика, Киев: Техника, 1968, 278 с.
7. Папуашвили Н. А. Физ. и хим. стекла, 1982, т. 8, № 6, с. 731.

8. Папунашвили Н. А. Исследование влияния состава на фотохромные свойства щелочно-боратных стекол, Автореферат канд. дисс., Л.: 1974, 18 с.
  9. Пат. ГДР, 1973, № 101375.
  10. Пат. Японии, 1974, № 49—32644.
  11. Заявка Франции, 1972, № 2085971.
  12. Аппен А. А. Химия стекла, Л.: Химия, 1970, 352 с.
  13. Цехомский В. А., Красиков В. К. Авт. свид. СССР № 210611, 1976. Б. И. № 33, 1976.
  14. Туниманова И. В. Исследование фотохромных стекол на основе галогенидов серебра с целью использования их в запоминающих устройствах, Автореф. канд. дисс., 1973, 21 с.
- 



КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

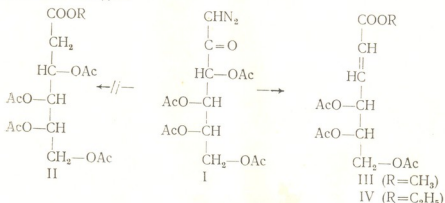
УДК 547.45

Р. А. ГАХОКИДЗЕ, ЧАН ВАН ТАН

**АНОМАЛЬНЫЙ ПРОДУКТ ПЕРЕГРУППИРОВКИ ВОЛЬФА 3,4,5,6-ТЕТРА-О-АЦЕТИЛ-1-ДЕЗОКСИ-1-ДИАЗОКЕТО-L-ФРУКТОЗЫ**

При каталитическом действии оксида серебра α-дiazокетоны перегруппировываются в кислоты с тем же числом углеродных атомов (перегруппировка Вольфа) [1]. Так как α-дiazокетоны обычно готовятся из хлорангидридов кислот и diaзoметана, то перегруппировка Вольфа является одной из стадий синтеза Арида-Эйстерта [2] — важного метода удлинения углеродного скелета карбоновых кислот.

Нами обнаружено, что при действии оксида серебра на 3, 4, 5, 6-тетра-О-ацетил-1-дезоксид-1-дiazокето-Л-фруктозы (I) в метаноле или этаноле вместо ожидаемых продуктов — эфиров 3, 4, 5, 6-тетра-О-ацетил-2-дезоксид-Л-арабино-гексоновой кислоты (II) получаются аномальные продукты реакции — метиловый (III) и этиловый (IV) эфиры 4,5,6-три-О-ацетил-2,3-дидезокси-Л-эритро-гекс-2-еновой кислоты с высоким выходом.



О протекании аномальной реакции свидетельствует появление в спектре ЯМР <sup>13</sup>C резонансных сигналов SP<sup>2</sup> гибридизованных ядер углерода 123,9 м. д. и 140,0 м. д. для соединения (IV) вместо ожидаемого характерного для дезоксигруппировок резонансного поглощения в области 34—40 м. д. О транс-расположении заместителей относительно C<sub>2</sub>—C<sub>3</sub> двойной связи свидетельствуют значения констант спин-спинового взаимодействия J<sub>2,3</sub> в ЯМР <sup>1</sup>H спектрах, которые составляют 16,0 Гц для соединения (III) и 14,2 Гц для соединения (IV).

В масс-спектре соединения (IV) наблюдаются характерные пики с м/е: 98 (—СНОАс—СН=СН—)<sup>+</sup>, 126 (—СНОАс—СН=СН—СО—)<sup>+</sup> и молекулярный ион 316 (M)<sup>+</sup>. Эти данные подтверждают наличие двойной связи между C<sub>2</sub> и C<sub>3</sub>.

Метиловый эфир 4,5,6-три-О-ацетил-2,3-дидезокси-Л-эритро-гекс-2-еновой кислоты (III). К раствору 1,2 г соединения (I) [3] в 4 мл абсолютного метанола и 8 мл безводного бензола прибавляли 0,3 г свежеприготовленного оксида серебра. Реакционную смесь

квипატილი ვადა 1 საათი. კატალიზატორი აფილტრავდა, ფილტრატს აბრატავდა აქტივირებულ ჯგუფს და ხსნარს აუარავდა  $40^{\circ}$  ვაკუუმში (ჰიდროსტრუქციური ხაზი). მიიღეს 1 გ სიროპი (98,8%). ნივთი კარგად ხსნარდება სპირტში, ბენზოლში, აცეტონში, ქლოროფორმში და აფირში. ტონკოსტრუქციური ქრომატოგრაფია  $\text{Siulufol UV-254}$  აფირში  $R_f = 0,80$ ;  $[\alpha]_D^{18} = 19,8^{\circ}$  (C 2,24,  $\text{CHCl}_3$ ).

მიიღეს, %: C 50,93; H 6,53.  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_8$ . გამოთვლილი, %: C 51,65; H 5,96.

სპექტრი  $^1\text{H}$  (ბ. მ. დ.): 4,16 dd და 4,22 dd (2H ატომები  $\text{C}^6$ ), 5,25 მ (H ატომები  $\text{C}^5$ ), 5,65 მ (H ატომები  $\text{C}^4$ ), 6,85 dd (H ატომები  $\text{C}^3$ ), 6,00 d (H ატომები  $\text{C}^2$ ), 3,75 s (3H, —  $\text{OCH}_3$ ), 2,05 t (9H, —  $\text{COCH}_3$ ).  $J_{2,3} = 16$  გც.

ეთილური აფირი 4, 5, 6-ტრი-*ო*-აცეტილ-2, 3-დიდეოქსი-*ლ*-ერიტრო-გეკს-2-ენოვი კისლონი (IV). კარგად ხსნარდება 1,2 გ ნივთი (I) 4 მლ აბსოლუტური ანოლი და 8 მლ ანოვი ბენზოლი დაემატა 0,3 გ ახლად მომზადებული ანოლი სიბრტყის ნივთი. რეაქციური ნივთი აბრუნდა 1 საათი. შემდეგ ანოლი ნივთს (III) მიიღეს 0,98 გ სიროპი (92,7%). ნივთი კარგად ხსნარდება ქლოროფორმში, აცეტონში და სპირტში.  $[\alpha]_D^{18} = 24,3^{\circ}$  (C 1,  $\text{CHCl}_3$ ).

მიიღეს, %: C 53,05; H 6,24.  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_8$ . გამოთვლილი, %: C 53,16; H 6,37.

სპექტრი  $^1\text{H}$  (ბ. მ. დ.): 4,15 dd და 4,25 dd (2H ატომები  $\text{C}^6$ ), 5,25 მ (H ატომები  $\text{C}^5$ ), 5,65 მ (H ატომები  $\text{C}^4$ ), 6,80 კვ (H ატომები  $\text{C}^3$ ), 6,00 კვ (H ატომები  $\text{C}^2$ ), 4,20 მ (2H, —  $\text{OCH}_3$  —), 1,20 t (3H, —  $\text{CH}_3$ ), 2,05 t (9H —  $\text{COCH}_3$ ).  $J_{2,3} = 14,2$  გც.

$^13\text{C}$  სპექტრი (ბ. მ. დ.): 164,91 ( $\text{C}^1$ ), 123,87 ( $\text{C}^2$ ), 140,00 ( $\text{C}^3$ ), 70,37 ( $\text{C}^4$ ), 70,82 ( $\text{C}^5$ ), 60,27 ( $\text{C}^6$ ).

მას-სპექტრი (მ/ე): 73 ( $\text{CH}_2\text{OAc}$  —)<sup>+</sup>, 98 (—  $\text{CHOAc}$  —  $\text{CH}=\text{CH}$  —)<sup>+</sup>, 126 (—  $\text{CHOAc}$  —  $\text{CH}=\text{CH}$  —  $\text{CO}$  —)<sup>+</sup>, 145 ( $\text{CH}_2\text{OAc}$  —  $\text{CHOAc}$  —)<sup>+</sup> 316 (M)<sup>+</sup>

$^1\text{H}$ -სპექტრები მიღებულია „Bruker WM-250“ აპარატზე, მას-სპექტრი — აპარატზე „Varian MAT CH-6“.

თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

მიიღეს 22.12.1986

რ. ბახრაძე, ჩან ვან ბანი

3,4,5,6-ტეტრა-*ო*-აცეტილ-1-დეოქსი-1-დიდეოქსი-*ლ*-  
ერიტრო-გეკს-2-ენის ანოლიური პროდუქტი

რეზიუმე

მიიღეს ანოლიური პროდუქტი 3,4,5,6-ტეტრა-*ო*-აცეტილ-1-დეოქსი-1-დიდეოქსი-*ლ*-ერიტრო-გეკს-2-ენის ანოლიური პროდუქტის დადგენილია, რომ მოსალოდნელი დეოქსი-1-დიდეოქსი-*ლ*-ერიტრო-გეკს-2-ენის ანოლიური პროდუქტები — უფრო მეტი ნივთი: 4,5,6-ტრი-*ო*-აცეტილ-2,3-დიდეოქსი-*ლ*-ერიტრო-გეკს-2-ენის ანოლიური პროდუქტი და მისი ეთერი, რომელიც აგებულია დადგენილია კვლევის თანამედროვე ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდების გამოყენებით.

AN ANOMALOUS PRODUCT OF THE WOLF-REARRANGEMENT OF  
3,4,5,6,-TETRA-O-ACETYL-1-DESOXY-1-DIAZOKETO-L-FRUCTOSE

## Summary

By heating 3,4,5,6-tetra-O-acetyl-1-desoxy-1-diazoketo-L-fructose in ethanol and methanol using silver oxide as a catalyst, instead of the expected ethyl and methyl esters of the 3,4,5,6-tetra-O-acetyl-2-desoxy-L-arabino-hexonic acid, anomalous products of the reaction—ethyl and methyl esters of the 4,5,6-tri-O-acetyl-2,3-dideoxy-L-erythro-hex-2-enoic acid in high yield have been obtained.

## ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Wolff L., Ann., 1912, 394, 23.
2. Arndt F., Eistert B., Ber., 1935, 68, 200.
3. Жданов Ю. А., Дорофеев Г. Н., Корольченко Г. А., Богданова Г. В. Практикум по химии углеводов, М.: Высшая школа, 1973, с. 20.



УДК 543.544

Ц. Н. ГУДУШАУРИ, Ф. И. БРОУЧЕК, Р. А. АБУЛАДЗЕ

**ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ МЕДИ(II) И НИКЕЛЯ (II) НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИХ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ НА КЛИНОПТИЛОЛИТЕ**

Ранее нами был разработан хроматографический метод разделения меди (II) и никеля (II) на клиноптилолите месторождения Хекордула Грузинской ССР при содержании этих металлов в хроматографируемом растворе в количествах по 1 мг [1].

В настоящей работе приводятся результаты изучения влияния соотношения концентраций меди (II) и никеля (II) на эффективность их хроматографического разделения на клиноптилолите.

С этой целью был изучен ряд модельных смесей меди (II) и никеля (II), в которых соотношения концентраций этих металлов лежали в пределах 1 : 200.

Сущность метода разделения указанных выше модельных смесей состоит в следующем: после предварительной сорбции смеси ионов меди (II) и никеля (II) на модифицированном катионами натрия клиноптилолите (высота слоя сорбента 6,5 см, диаметр колонки 1,6 см,

Таблица 1

Результаты определения меди (II) и никеля (II) в модельных смесях после хроматографического разделения

Взято, мг		Определено в элюате, мг		Абсолютная ошибка, мг		Относительная ошибка, %	
Cu <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>
2,0	2,0	1,999	2,001	-0,001	0,001	-0,05	0,05
2,0	1,0	1,999	1,005	-0,001	0,005	-0,05	0,5
2,0	0,5	1,999	0,501	-0,001	0,001	-0,05	0,2
2,0	0,2	1,999	0,195	-0,001	-0,005	-0,05	-2,5
2,0	0,1	1,999	0,095	-0,001	-0,005	-0,05	-5
2,0	0,05	1,999	0,054	-0,001	0,004	-0,05	8,0
2,0	0,02	1,999	0,014	-0,001	-0,006	-0,05	30,0
2,0	0,01	1,999	0,006	-0,001	-0,004	-0,05	40,0
1,0	2,0	1,001	2,001	0,001	0,001	0,1	0,05
0,5	2,0	0,495	2,001	-0,005	0,001	-1,0	0,05
0,2	2,0	0,199	2,001	-0,001	0,001	-0,5	0,05
0,1	2,0	0,094	2,001	-0,006	0,001	-6,0	0,05
0,05	2,0	0,042	2,001	-0,008	0,001	-16,0	0,05
0,02	2,0	0,018	2,001	-0,002	0,001	-10,0	0,05
0,01	2,0	0,002	2,001	-0,008	0,001	-80,0	0,05

размер зерен 0,25—1,0 мм) разделение указанных выше катионов производится их селективным элюированием, в частности, меди (II) — 0,5%-ным раствором тиосульфата натрия, а никеля (II) — 1%-ным раствором оксалата аммония.

Соответствующие элюаты отбираются фракциями по 10 мл, в которых количественное содержание меди (II) и никеля (II) определяется фотометрическими методами [2].

Таблица 2  
Коэффициенты хроматографического разделения (R) меди (II) и никеля (II) в модельных смесях на клиноптилолите

Состав модельного раствора, мг		V <sub>max</sub> , мл		W, мл		Коэффициенты разделения, R
Cu <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	V <sub>1 max</sub> (Cu <sup>2+</sup> )	V <sub>2 max</sub> (Ni <sup>2+</sup> )	W <sub>1</sub> (Cu <sup>2+</sup> )	W <sub>2</sub> (Ni <sup>2+</sup> )	
2,0	2,0	20	270	210	180	1,28
2,0	1,0	20	270	210	120	1,51
2,0	0,5	20	270	210	150	1,38
2,0	0,2	20	270	210	100	1,61
2,0	0,1	20	270	210	100	1,61
2,0	0,05	20	270	210	50	1,92
2,0	0,02	20	270	210	30	2,08
2,0	0,01	—	260	210	20	2,18
1,0	2,0	20	270	180	180	1,44
0,5	2,0	20	170	100	180	1,14
0,2	2,0	10	170	80	180	1,23
0,1	2,0	10	120	50	180	1,04
0,05	2,0	10	130	40	180	1,09
0,02	2,0	10	130	40	180	1,09
0,01	2,0	10	120	10	180	1,1

На основании полученных данных были построены выходные кривые элюирования, которые представлены на рис. 1—3.

Экспериментальный материал обработан статистически [3]; рассчитаны абсолютные и относительные ошибки для изученных модель-

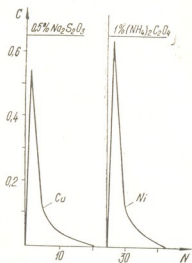


Рис. 1. Выходные кривые элюирования меди (II) и никеля (II) при их соотношении в модельной смеси 1 : 1

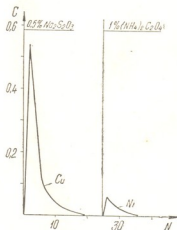


Рис. 2. Выходные кривые элюирования меди (II) и никеля (II) при их соотношении в модельной смеси 10 : 1

ных смесей, которые представлены в табл. 1. По выходным кривым рассчитывались коэффициенты разделения модельных смесей [4], которые представлены в табл. 2.



Как видно из табл. 1, при хроматографическом разделении меди (II) и никеля (II) на колонке с клиноптилолитом (при указанных выше условиях разделения) оптимальные соотношения их концентраций лежат в пределах 1:1—20:1 и 1:1—1:20. При таком соотношении концентраций относительная ошибка конечного определе-

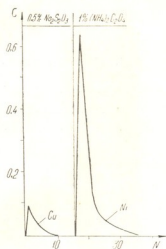


Рис. 3. Выходные кривые элюирования меди (II) и никеля (II) при их соотношении в модельной смеси 1:10

ния примененными нами фотометрическими методами составляет 5—6%. При изменении соотношений в сторону уменьшения или увеличения относительная ошибка возрастает до 40% и более.

Что же касается эффективности хроматографического разделения меди (II) и никеля (II), как видно из табл. 2, для параметров указанной выше хроматографической колонки коэффициент разделения при всех соотношениях концентраций разделяемых ионов превышает единицу, что свидетельствует о практически полном разделении и высокой эффективности разработанной методики.

Грузинский политехнический институт им. В. И. Ленина

Поступило 05.07.1985

ც. ლუღუღაშვილი, ფ. ბარუჩაძე, რ. აბულაძე

სპილენძისა (II) და ნიკელის (II) კონცენტრაციათა თანაფარდობის გავლენა მათი კლინობტილოლითზე ქრომატოგრაფიული დაცილების

რეზიუმე

დინამიკურ პირობებში შესწავლილია კონცენტრაციათა თანაფარდობის გავლენა სპილენძისა (II) და ნიკელის (II) ქრომატოგრაფიული დაცილების ეფექტურობაზე ნატრიუმის იონებით მოდიფიცირებულ ზეკორქულას საბადოს კლინობტილოლითზე (სორბენტის ფენის სიმაღლე — 6,5 სმ, სვეტის დიამეტრი — 1,6 სმ, მარცვლის ზომა — 0,25—1,0 მმ) ექსპერიმენტული მასა-

ლა დამუშავებულია სტატისტიკურად და გამოთვლილია აბსოლუტური და ფარდობითი ცდომილებები შესწავლილი მოდელური ნარევებისათვის. აღებულია ელუირების გამოსავალი მრუდები, რომლის მიხედვითაც გამოთვლილია დაცილების კოეფიციენტები. კონცენტრაციათა ყველა თანაფარდობისას დაცილების კოეფიციენტი 1-ზე მეტია, რაც მეტყველებს დაყოფის პრაქტიკულ სისრულეზე და შემუშავებული მეთოდის მაღალ ეფექტურობაზე.

TS. N. GUDUSHAURI, F. I. BROUCHEK, R. A. ABULADZE

THE INFLUENCE OF COPPER (II) AND NICKEL (II) RATIO  
CONCENTRATION ON THE EFFECTIVENESS OF THEIR  
CHROMATOGRAPHIC SEPARATION ON  
CLINOPTILOLITE

Summary

The influence of copper (II) and nickel (II) concentration ratio on the effectiveness of their chromatographic separation was investigated in dynamic conditions on the clinoptilolite from the Khekordzula area (Georgian SSR) modified by sodium cations.

The thickness of sorbent layer—6.5 cm, the column diameter — 1.6 cm, grain size—0.25÷1.0 mm.

The experimental material was statistically treated and absolute and relative mistakes were calculated for the studied model mixtures.

Coefficients of separation for the above mentioned column were calculated by the method of elution yield-curves, which exceed 1 at all ratios of the separated ions concentrations.

This indicates complete separation and high effectiveness of the worked out method.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Гудушаури Ц. Н., Броучек Ф. И. Изв. АН ГССР, сер. химич. 1977, т. 3, № 3.
2. Марченко З. Фотометрическое определение элементов, М.: Мир, 1965.
3. ერისთავი დ., ცანცაძე გ., ბროუჩეკი ფ., ხუციშვილი ც. ანალიზის ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდები, თბილისი, სპი, 1972.
4. Мархол М. Ионнообменники в аналитической химии, М., Мир, ч. I, 1985.

## К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

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

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

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

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

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

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

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

В начале статьи (слева сверху) пишется индекс УДК, справа сверху указывается раздел журнала, в котором должна быть опубликована статья, затем следуют инициалы и фамилия 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 написаны четко и аккуратно от руки чернилами или тушью. Особое внимание следует обратить на тщательное изображение индексов и показателей степеней. Во избежание ошибок следует делать ясное различие между прописными и строчными буквами латинского алфавита: заглавные буквы подчеркнуть снизу двумя черточками, а строчные — сверху; греческие буквы обвести красным карандашом.

7. Рисунки должны быть исполнены на белой бумаге или на кальке тушью, с минимальным количеством обозначений. В тексте следует обязательно указать место для рисунков, указав номер рисунка на волю. На обороте каждого рисунка карандашом должны быть написаны фамилия авторов, заглавие статьи, к которой относится рисунок. Рисунки и таблицы должны быть представлены в двух экземплярах (в наглядном 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 «СГС». Кроме них можно использовать лишь единицы, допускаемые к применению наравне с единицами СИ.

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

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 опубликовано 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.

618/117

Цена 90 коп.

Индекс

