

CHEMICAL SERIES

784-
1989



ISSN-0132-6070

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

ქიმიკა

სერია
СЕРИЯ

ХИМИЧЕСКАЯ

1989 N1 · თბილისი · თბილისი · თბილისი
· TBILISI · TOM · VOL.

15

ავტორთა საყურადღებოდ

1. ჟურნალში „საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია“ იბეჭდება წერილები ძირითადად ქართულ და რუსულ ენებზე, რომლებშიც ასახულია თეორიულ და ექსპერიმენტულ კვლევათა შედეგები თანამედროვე ქიმიისა და ტექნოლოგიის მიმართულებათა მიხედვით და მოიხილეთი სამეცნიერო წერილები.
პერიოდულად თავსდება ქრონიკა რესპუბლიკაში ჩატარებული კონფერენციების, თათბირების, სემინარებისა და სხვა სამეცნიერო-საორგანიზაციო ღონისძიებათა შესახებ.
2. წერილის მოცულობა ცხრილებით, ნახატებით (სამი ნახატი უტოლდება ერთ გვერდს), ნახატების ქვემო წარწერებით, დამოწმებული ლიტერატურის ნუსხით, რეზიუმეებით (ქართულ, რუსულ და ინგლისურ ენებზე) არ უნდა აღემატებოდეს მანქანაზე ნაბეჭდ 12 გვერდს, 3 სმ სიგანის მინდვრით მარცხენა კიდეზე.
რეზიუმეები, ლიტერატურის ნუსხა, დასათურებული ცხრილები და ნახატების ქვეწარწერები სრულდება ცალ-ცალკე ფურცელზე.
3. მოკლე წერილის მოცულობა არ უნდა აღემატებოდეს მანქანაზე ნაბეჭდ 4 გვერდს. წერილი შეიძლება ილუსტრირებული იყოს 1—2 ნახატით. მას თან უნდა ერთვოდეს რეზიუმეები.
4. სამუშაო უნდა წარმოდგინდეს ორ ცალად, მას უნდა ახლდეს დაწესებულების ნებართვა, სამეცნიერო საბჭოს (კათედრის, განყოფილების, ლაბორატორიის) გადაწყვეტილება მის გამოქვეყნებაზე, საექსპერტო კომისიის დასკვნა.
პირველ გვერდზე ზემო მარცხენა კუთხეში თავსდება უნივერსალური აბოზითი კლასიფიკაციის ინდექსი, ხოლო ზემო მარჯვენა კუთხეში კი მიეთითოს ჟურნალის განყოფილება, ტექსტს უნდა უძღვოდეს ავტორთა ინიციალები, გვარები და წერილის დასახელება. სტატიის ბოლოს, მარცხნივ—დაწესებულია, სადაც შესრულდა შრომა, წერილს ხელს აწერს ყველა ავტორი. წერილის ბოლოს სრულად უნდა იყოს აღნიშნული ავტორთა სახელი, მამის სახელი და გვარი, ბინისა და სამსახურის მისამართი და ტელეფონის ნომერი.
5. ექსპერიმენტულ ნაწილს წინ ერთვის მოკლე შესავალი, რომელშიც ასახულია სამუშაოს მიზანი, მზოლოდ მას შემდეგ მიღებული შედეგების განიხილა და დასკვნა. ცხრილები უნდა დასათურდეს.
6. ფორმულები და ასოითი აღნიშვნები ჩაიწეროს გარკვევით, შავი მელნით ან ტუშით. ყურადღება მიექცეს ინდექსებისა და ხარისხის მაჩვენებლების გამოსახვას. მკაფიოდ უნდა განსხვავდებოდეს ლათინური და ბერძნული ანბანის მთავრული და ნუსხური ასოები.
7. ნახატები უნდა შესრულდეს თეთრ ქაღალზე ან კალკაზე ტუშით. ყველა ნახატი უკანა მხატეს ფანქრით უნდა ეწეროს ავტორთა გვარები და სტატიის სათური. ნახატები და ცხრილები წარმოდგება ორ ეგზემპლარად.
8. დამოწმებული ლიტერატურა იბეჭდება ცალკე ფურცელზე. ავტორთა გვარები წერილის ტექსტში მოცემული უნდა იყოს ძირითადი ტექსტის, ხოლო ლიტერატურის ნუსხაში კი ორიგინალის დაწერილობით. დაცული იქნეს ასეთი თანმიმდევრობა: ავტორის გვარი, ინიციალები, თუ დამოწმებულია საერთაშორისო შრომა, ეუჩენეთ ჟურნალის სახელწოდება, გამოცემის წელი, ტომი, ნომერი და გვერდები; თუ დამოწმებულია წიგნი, აუცილებელია ეუჩენეთ მისი სახელწოდება, ქალაქი, გამომცემლობა, წელი და გვერდები. დამოწმებული ლიტერატურა უნდა დალაგდეს დამოწმების შესაბამისი თანმიმდევრობით. გამოუქვეყნებელი მასალების ციტირება (გარდა დისერტაციებისა) დაუშვებელია.
9. ფიზიკური ერთეულების აღნიშვნა უნდა შეესაბამებოდეს საერთაშორისო ერთეულების სისტემას.
10. ხელნაწერები, რომლებიც არ პასუხობენ აღნიშნულ პირობებს, რედაქციის მიერ არ მიიღება.
11. ჟურნალში წერილები იბეჭდება რედაქციაში შემოსვლის რიგის მიხედვით. თუ წერილი მოითხოვს გადამუშავებას, მისი რიგი იკარგება და წერილი შესწორების შემდეგ ახალი რიგით იბეჭდება. ჟურნალის ერთ ნომერში შეიძლება დაიბეჭდოს ავტორის ერთი სტატია და ერთი მოკლე წერილი.
12. რედაქცია ავტორს უთანამშებს კორექტურას. ავტორს უფლება აქვს შეასწოროს მხოლოდ სტამბის შეცდომები.
ავტორს უფასოდ ეძლევა წერილის 12 ამონაბეჭდი.



საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე
 (Сакартвелос ССР მეцნიერებათა академиის
 мацне, химиის სერია)
 ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИНСКОЙ ССР

ქიმიის სერია
СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ტომი 15, № 1
 Том

ქურონალი დაარსდა 1975 წლის იანვარში
 Журнал основан в январе 1975 года
 გამოდის წელიწადში 4-ჯერ
 Выходит 4 раза в год

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

Известия АН ГССР, серия химическая
(на грузинском, русском и английском языках)

სარედაქციო კოლეგია

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

პასუხისმგებელი მდივანი ვ. შუბლაძე

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

Ответственный секретарь В. В. Шубладзе

EDITORIAL BOARD

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

Executive Secretary V. V. Shubladze

79107

შ ი ნ ა ა რ ს ი

პარამბანული და ანალიზური ძივია

შველაშვილი ა., ცეკტიშვილი მ., მიქაძე ი., სულდანილაძეების შენ-
ცველი Co (III)-ის ეთილენდიამინიანი კომპლექსნაერთები 14

ოსიპოვა ნ., კვერნაძე თ. ქალცედონის გამოყენება მყარ სარჩულად გაზურ-
თხველ ქრომატოგრაფიაში 19

მოდებაძე მ. სამარუმისა და ნიკელის ოქსალატების ერთობლივი დადგენის კვლევა
ქორბენაძე რ., მარჩენკოვა თ. ნიკელის (II) და კობალტის (II) 2-ამინო-4-
მეთილპირიდინისა და 2-ამინო-5-მეთილპირიდინთან წარმოქმნილი კომპლექსების
სპექტროფოტომეტრიული გამოკვლევა წყალ-ეთანოლიან გამსხნელებში 27

ანჯაფარიძე დ., ტორონჯაძე დ. კობალტის განსაზღვრა ექსტრაქტიულ-ფო-
ტომეტრიული მეთოდით ზოგიერთ ბუნებრივ ობიექტში 31

ორბანული ძივია

სამსონია შ., შოგენოვი ვ., კოზლოვი გ., შიკიტაძევი ა. თერმომედები
პოლიმერული აფსკების ნიმუშებში მაკრომოლეკულების კონფიგურაცისა და
დაშლამდე წარძელებას შორის კავშირი 35

ფიზიკური ძივია

ანდრონიკაშვილი თ., კაკრიაშვილი ნ., გოგიტიძე ნ. სხვადსხვა კლა-
სის ნერთთა ქრომატოგრაფიული ელუირების თავისებურებანი ფორიანი პოლა-
მერული სორბენტის კატიონმოდიფიცირებულ ფორუმებზე 42

მაისურაძე ჯ., მახაშვილი ნ., დევაძე ლ., ოსეფაშვილი ნ., შიშკი-
ნი ლ., ჯაფარიძე კ. ფოტომეტრიული სპიროქრომენები ტეტრაპილროქსი-
ლინის ბაზაზე 44

კაციტაძე მ., ძოწენიძე ზ., მუსეირაძე მ., ცანაფა რ. ორი ინიპიტორის,
ერთობლივი მოქმედების შესწავლა წყალბად-ჟანგბადის ნარევის აალებია პირ-
ველ ზღვარზე 52

სარჯველაძე გ., საღინაძე ჯ., ბირკაია გ., კერვალიშვილი გ. სი-
ლიციუმით და ალუმინით მაგნიუმის, კალციუმისა და ცერეუმის ფტორილული ნა-
ერთებიდან აღდგენის რეაქციების თერმოდინამიკური ანალიზი 57

გასვიანი ნ., გასვიანი ს., ლომაძე ი., ქურდაძე შ. კალციუმის მეტაფ-
ნადატის ელექტროაღდგენის კინეტიკის შესწავლა KCl—NaCl ლობილში 64

მქედლიშვილი გ., სარიშვილი ი., მდიენიშვილი ო., გორსკო-
ვი ვ., ლაპინი ს. დიატომიტით, ცარცითა და აეროსილით შეესებული მაკერ-
მეტიზებელი კომპოზიციების რეოლოგიური კვლევა 67

ბამელოვია

აბაშიძე თ., ჯაფარიძე ჯ., ცისკარიშვილი პ. დადგენის ზარისხის გავლენა
ფისოვანი ლიტობიოლითის კონცენტრატისა და მისი პლასტიფიკატის თვისე-
ბებზე 73

ძივია და მკოლოვია

ჩხიკვაძე ლ., კულჯანიშვილი გ., ათანელიშვილი ლ., მესხიშვი-
ლი ი. ქ. თბილისის ნიადაგების თანამედროვე მდგომარეობა 77

მკოლე ფერილები

გეწაძე გ., ბუღეიშვილი მ. ეთანოლში და ეთანოლ-წყლის ნარევი ლიი-
უმის ბრომილის ხსნარების პოლითერმული კონდენტირებული გამოკვლევა 79

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Швелашвили А. Е., Цкитишвили М. Г., Микадзе И. И. Этилен-диаминовые комплексные соединения Со (III), содержащие сульфаниламиды	7
Осипова Н. А., Квернадзе Т. К. Применение халцедона в качестве носителя и газожидкостной хроматографии	16
Модебадзе М. Е. Исследование совместного осаждения оксалатов самария и никеля	20
Джорбенадзе Р. Ф., Марченкова Т. Г. Спектрофотометрическое исследование комплексов никеля (II) и кобальта (II) с 2-амино-4-метилпиридином и 2-амино-5-метилпиридином в водно-этанольных растворах	24
Анджaparидзе Д. И., Торонджадзе Д. Д. Экстракционно-фотометрическое определение кобальта в некоторых природных объектах	29

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Самсония Ш. А., Шогенов В. Н., Козлов Г. В., Микитаев А. К. Связь между удлинением до разрушения и конфигурацией макромолекул в пленочных образцах термостойких полимеров	32
---	----

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Андроникашвили Т. Г., Какришвили Н. Д., Гогитидзе Н. М. Особенности хроматографического элюирования веществ различных классов на катиономодифицированных формах пористого полимерного сорбента	37
Майсурадзе Дж. П., Махашвили Н. И., Девадзе Л. В., Сенашвили И. О., Шишкин Л. П., Джапаридзе К. Г. Фотохромные спирохромоны на базе тетрагидрохинолина	47
Кацитадзе М. М., Даоценидзе Э. Г., Мусеридзе М. М., Цанава Р. А. Изучение совместного действия двух ингибиторов на первый предел воспламенения водород-кислородной смеси	49
Сарджвеладзе Г. Э., Сагинадзе Д. И., Биркая Г. Г., Кервалишвили Г. Г. Термодинамический анализ реакций восстановления магния, кальция и цезия кремнием и алюминием из фторидных соединений	54
Гасвиани Н. А., Гасвиани С. Г., Ломадзе И. А., Курдадзе Ш. М. Изучение кинетики электровосстановления литванадата кальция в расплаве KCl—NaCl	59
Мchedlishvili Г. С., Саришвили И. Г., Мдивнишвили О. М., Горшков В. С., Лапин С. А. Реологические исследования герметизирующей композиции, наполненной диатомитом, мелом и аэросилом	66

ТЕХНОЛОГИЯ

Абашидзе Т. Г., Джапаридзе К. К., Цискаришвили П. Д. Влияние степени измельчения на свойства концентрата смоляного лигнобиолита и его пластификата	71
--	----

ХИМИЯ И ЭКОЛОГИЯ

Чхиквадзе Л. К., Кулджанишвили Г. С., Атаелишвили Л. И., Месхишвили И. И. Современное состояние загрязненности почвы г. Тбилиси	74
---	----

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Гецадзе Г. Я., Булейшвили М. И. Политермическое кондуктометрическое исследование растворов бромида лития в этаноле и смесях этанол—вода	78
---	----

CONTENTS

INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

Shvelashvili A. E., Tskitishvili M. G., Mikadze I. I. Complex compounds of Co(III) ethylenediamines containing sulphanilamides	15
Osipova N. A., Kvernadze T. K. The use of chalcidony as a solid carrier in gas-liquid chromatography	19
Modbadze M. E. The study of simultaneous precipitation of samarium and nickel oxalates	23
Jorbenadze R. P., Marchenkova T. G. Spectrophotometric determination of nickel (II) and cobalt (II) complexes with 2-amino-4-methyl-pyridine and 2-amino-5-methylpyridine in aqueous-ethanol solvents	27
Anjaparidze D. I., Toronjadze D. D. Extraction-photometric determination of cobalt in some natural objects	31

ORGANIC CHEMISTRY

Samsonia Sh. A., Shogenov V. N., Kozlov G. V., Mikitaev A. K. Correlation between the configuration and longing till destruction for the samples of layers of the thermostable polymers	36
---	----

PHYSICAL CHEMISTRY

Andronikashvili T. G., Kakriashvili N. D., Gogitidze N. M. Peculiarities of chromatographic elution of compounds of different classes on cation-substituted forms of porous polymer sorbents	42
Maisuradze J. P., Makhashvili N. I., Devadze L. V., Sepashvili N. O., Shishkin L. P., Japaridze K. G. Photochromous spirochromens on the base of tetrahydroquinoline	48
Katsitadze M. M., Dzotsenidze Z. G., Museridze M. D., Tsanava R. A. Study of the simultaneous effect of two inhibitors on the first ignition limit of hydrogen-oxygen mixture	53
Sarjveladze G. E., Saginadze D. I., Birkaya G. G., Kervalishvili G. G. Thermodynamic analysis of reduction reaction of magnesium, calcium and cerium by silicon and aluminium from fluorides	57
Gasviani N. A., Gasviani S. G., Lomadze I. A., Kurdadze Sh. M. The study of kinetics of calcium methavanadat electroreduction in KCl—NaCl melt	64
Mchedlishvili G. S., Sarishvili I. G., Mdivnishvili O. M., Gorshkov V. S., Lapin S. A. Reological investigations of hermetised compositions filled with diatomite, chalk and aerosil	67

TECHNOLOGY

Abashidze T. G., Japaridze K. K., Tsiskarishvili P. D. The effect of the degree of grinding on the properties of the tarry' liptobiolith concentrate and its plasticization products	73
--	----

CHEMISTRY AND OECOLOGY

Chkhlkvadze L. K., Kuljanishvili G. S., Atanelishvili L. I., Meskhishvili I. J. The present state of soil contamination in Tbilisi	77
--	----

SHORT COMMUNICATIONS

Getsadze G. Ya., Buleishvili M. I. Polythermal conductometric investigations of LiBr in ethanol and ethanol—water mixtures	89
--	----



НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.49 : 546.733

А. Е. ШВЕЛАШВИЛИ, М. Г. ЦКИТИШВИЛИ, И. И. МИКАДЗЕ

ЭТИЛЕНДИАМИНОВЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ Co (III), СОДЕРЖАЩИЕ СУЛЬФАНИЛАМИДЫ

Нами проводятся систематические исследования разнолигандных соединений ионов 3d элементов с биологически активными органическими лигандами. Настоящая работа является продолжением исследования взаимодействия сульфаниламидов с цис- и транс-[Coen₂Cl₂]Cl.

Ранее [1] нами были получены координационные соединения Co (III) с этилендиамином и сульфаниламидами (АН) — сульфадимезином (SH), норсульфазолом (LN), сульфадиметоксином (FN) и сульфациназолом (RN). Представляло интерес получение аналогичных соединений и с другими сульфаниламидами — стрептоцидом (TN), альбуцидом (BN), букарбаном (KN) и бутамидом (EN), изучение их физико-химических свойств и влияния на них природы сульфаниламида, а также изучение кинетики образования [Coen₂(АН)Cl]Cl₂ для выяснения механизма процесса. В том случае, если подобные реакции для сульфаниламидов протекают по одинаковому механизму, то сопоставление кинетических данных может способствовать оценке взаимного влияния координированных лигандов [1].

Синтез [Coen₂(АН)Cl]Cl₂. 0,58 г транс-[Coen₂Cl₂]Cl растворяли в 15 мл воды, а 0,34 г TN (или 0,42 г BN или 0,54 г KN) растворяли в 10 мл воды с добавлением 1 мл конц. аммиака (молекулярное соотношение 1:1). При смешивании этих растворов зеленый цвет раствора транс-[Coen₂Cl₂]Cl постепенно (а при нагревании — быстрее) переходил в красный цвет. Раствор выпаривали на водяной бане почти досуха. Промывали ацетоном и высушивали на воздухе.

Синтез [Coen(АН)₂]Cl₃. 0,58 г транс-[Coen₂Cl₂]Cl растворяли в 15 мл воды, а сульфаниламид отдельно растворяли в 15 мл воды с добавлением конц. аммиака (молекулярное соотношение 1:2). Полученные растворы смешивали, и раствор красного цвета выпаривали на водяной бане. Выделенный осадок промывали ацетоном и высушивали на воздухе.

Результаты химического анализа приведены в табл. 1.

При взаимодействии цис-[Coen₂Cl₂]Cl с сульфаниламидами (TN, BN, KN) фиолетовый раствор исходного соединения кобальта сразу принимал красный цвет, а затем вышеописанными методами получались соединения красного цвета. Исключение составляли только соотношения 1:1 для букарбана и 1:2 — для стрептоцида. В этих случаях получались сиреневые соединения. Химический анализ показал, что при соотношениях 1:1 и 1:2 из цис- и транс-[Coen₂Cl₂]Cl действием одного и того же сульфаниламида получают соединения одинакового состава. Предполагается, что при синтезе в обоих изомерах [Coen₂Cl₂]Cl происходит перегруппировка лигандов во внутренней сфере комплекса, и образуются соединения с одинаковыми конфигурациями, преимущественно цис-изомер, потому что, как известно, транс-[Coen₂Cl₂]Cl в водном растворе легко переходит в цис-конфи-

Таблица 1

Результаты химического анализа и физико-химические свойства соединений Co (III) с
этилендиамном и сульфаниламидами

Соединения	Найдено, %						Вычислено, %						μ , Ом ⁻¹ ·см ⁻² ·моль ⁻¹	T _{раз.} , °C	уд. вес
	Co	S	C	H	N	Cl	Co	S	C	H	N	Cl			
[Coen ₂ (TH)Cl]Cl ₂	13,07	6,90	26,13	5,01	18,46	23,03	12,83	6,98	26,23	5,26	18,29	23,18	256,7	195	1,61
[Coen ₂ (TH) ₂]Cl ₂	9,16	10,25	29,79	5,27	17,14	16,77	9,33	10,22	30,50	5,11	17,74	16,86	349,9	246	1,66
[Coen ₂ (BH)Cl]Cl ₂	10,91	6,40	29,48	5,67	16,66	21,58	10,78	6,41	28,80	5,24	17,01	21,28	252,0	250	1,87
[Coen ₂ (BH) ₂]Cl ₂	8,12	9,23	35,44	4,73	15,30	14,95	8,26	8,98	35,03	5,08	15,70	14,92	372,4	238	1,58
[Coen ₂ (KH)Cl]Cl ₂	10,42	5,91	32,07	5,70	17,16	18,91	10,55	5,74	32,25	5,95	17,55	19,07	261,5	240	1,75
[Coen ₂ (KH) ₂]Cl ₂	7,17	7,75	37,97	6,89	16,01	12,76	7,12	7,72	37,63	6,07	16,88	12,83	353,1	255	1,83

гурацию. Вышесказанное, вероятно, вызвано тем, что ТН, ВН, КН, подобно RH, SH, FH и LH, не могут претерпевать таутомерные превращения, занимать по два координационных места и образовывать соединения состава: $[\text{Coen}_2\text{A}]\text{Cl}_2$ и $[\text{Coen}_2\text{A}_2]\text{Cl}$ [1]. В соединениях, полученных как из транс-, так и из цис-изомеров, ТН, ВН, КН являются нейтральными лигандами и занимают одно координационное место.

Нами была предпринята попытка внедрить во внутреннюю сферу $[\text{Coen}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ и бутамид (ЕН) — $n\text{-CH}_3\text{C}_9\text{H}_{17}\text{SO}_2\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_4\text{H}_9$, однако соединения типа $[\text{Coen}_2(\text{ЕН})\text{Cl}]\text{Cl}_2$ и $[\text{Coen}_2(\text{ЕН})_2]\text{Cl}_2$ получить не удалось.

Синтезированные соединения $[\text{Coen}_2(\text{АН})\text{Cl}]\text{Cl}_2$ (1) и $[\text{Coen}_2(\text{АН})_2]\text{Cl}_2$ (2), (где АН — ТН, ВН, КН) являются трех- и четырехионными электролитами соответственно, на воздухе устойчивы, при нагревании свыше 200° разлагаются, хорошо растворяются в воде, этаноле, диметилформамиде, диметилсульфоксиде (табл. 1).

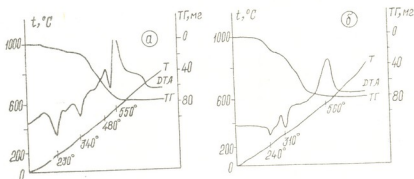


Рис. 1. Термограммы а) $[\text{Coen}_2(\text{ВН})\text{Cl}]\text{Cl}_2$ б) $[\text{Coen}_2(\text{ВН})_2]\text{Cl}_2$

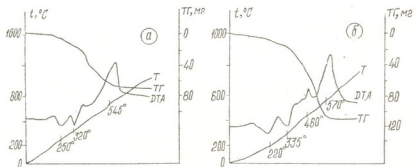


Рис. 2. Термограммы а) $[\text{Coen}_2(\text{КН})\text{Cl}]\text{Cl}_2$ б) $[\text{Coen}_2(\text{КН})_2]\text{Cl}_2$

Изучено термическое разложение полученных нами некоторых соединений: $[\text{Coen}_2(\text{ВН})\text{Cl}]\text{Cl}_2$; $[\text{Coen}_2(\text{ВН})_2]\text{Cl}_2$ (рис. 1) и $[\text{Coen}_2(\text{КН})\text{Cl}]\text{Cl}_2$; $[\text{Coen}_2(\text{КН})_2]\text{Cl}_2$ (рис. 2) на дериватографе системы Паулик, Паулик, Эрдей. Скорость нагрева 5° в минуту; навеска 79 — 120 мг.

По данным термограмм, соединения (1) и (2) при эндотермических эффектах — (220—250°) и (310—340°) — отщепляют одну и две молекулы этилендиамина соответственно, а затем при экзотермических эффектах — (460—480°) и (545—570°) — молекулы сульфаниламида. По всей вероятности, конечным продуктом разложения является оксид кобальта (Co₃O₄), что подтверждается анализом на кобальт (табл. 2).

Таблица 2

Термическая устойчивость соединений Co (III) типов
[Coen₂(АН)Cl]Cl₂ и [Coen₂(АН)₂]Cl₃*

Соединения	Разложение								
	t _{энд.} , °C		Убыль массы, %		t _{экз.} , °C		Убыль массы, %		Co, %
	I	II	I	II	III	IV	III	IV	IV
[Coen ₂ (ВН)Cl]Cl ₂	240	310	14,02	23,37	—	560	—	84,11	73,50
			12,17	24,33				85,02	73,43
[Coen ₂ (ВН) ₂]Cl ₃	230	340	8,24	17,06	480	550	47,06	88,24	73,16
			8,53	17,06			46,94	89,51	73,43
[Coen ₂ (КН)Cl]Cl ₂	250	320	10,76	21,52	—	545	—	86,71	73,20
			10,90	21,80				86,58	73,43
[Coen ₂ (КН) ₂]Cl ₃	220	335	7,50	15,00	460	570	46,67	91,67	73,65
			7,34	14,68			47,38	90,97	73,43

* В числителе — найдено; в знаменателе — вычислено

Для решения вопроса о способе координации сульфанилкарбамидов и стрептоцида в комплексах были сняты и изучены ИК-спектры поглощения соединений Co (III) с этилендиамином и сульфаниламидами (ТН, ВН, КН) типов [Coen₂(АН)Cl]Cl₂ и [Coen₂(АН)₂]Cl₃ в области 400—4000 см⁻¹. Отнесения колебательных частот (см⁻¹), найденных в ИК-спектрах комплексов и свободных сульфаниламидов, приведены в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что в комплексных соединениях обоих типов валентные колебания ν_s(SO₂), ν_{ас}(SO₂), ν(CO) по сравнению с валентными колебаниями свободных лигандов имеют не очень высокие значения: Δν(CO) равна 10—15 см⁻¹; Δν_s(SO₂) (10—18 см⁻¹) > Δν_{ас}(SO₂) (2—7 см⁻¹). Это свидетельствует об отсутствии связей кобальт—сульфанилкарбамид и кобальт—стрептоцид через донорные атомы этих групп.

В области 3000—3600 см⁻¹ в спектрах смешанных вышеотмеченных соединений Co (III) наблюдаются сложные полосы поглощения, относящиеся к валентным колебаниям связей NH₂-групп этилендиамина и сульфаниламидов, а также аминогрупп сульфамидного и карбамидного остатков ν(NH). Идентифицированы по возможности отдельные компоненты ν(NH), ν_{ас}(NH₂) и ν_s(NH₂) [2, 3].

Частоты валентных колебаний ν(NH) карбамидного остатка (3350 см⁻¹) практически не изменяются, а сульфамидного остатка (3275—3290 см⁻¹) смещены в сторону больших значений частот на 10—17 см⁻¹. Указанные изменения дают основание заключить, что атомы азота SO₂НН- и CONH-групп не связаны непосредственно с атомом кобальта.

Соединения	Отнесение									
	$\nu(\text{NH}_2)$ $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4$	$\nu(\text{NH})$ SO_2NH_2	$\nu(\text{NH})$ карбамид	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\delta(\text{NH}_2)$	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$	$\delta(\text{SO}_2)$	$\nu(\text{S}-\text{N})$	$\nu(\text{Co}-\text{N})$
ТН	3485) 3370)	3273	—	—	1630	1317	1149	570	902	—
$[\text{Coen}_2(\text{ТН})\text{Cl}]\text{Cl}_2$	3260	3288	—	—	1610	1330	1156	580	897	550
$[\text{Coen}_2(\text{ТН})_2]\text{Cl}_3$	3240	3290	—	—	1615	1325	1152	575	900	565
КН	3490) 3390)	3260	3355	1670	—	1315	1158	570) 595)	900	—
$[\text{Coen}_2(\text{КН})\text{Cl}]\text{Cl}_2$	3248) 3150)	3270	3350	1685	—	1330	1162	585	898	570
$[\text{Coen}_2(\text{КН})_2]\text{Cl}_3$	3250) 3145)	3265	3352	1680	—	1330	1160	580	900	545
ВН	3480) 3390)	3260	—	1690	—	1320	1160	580) 590)	910	—
$[\text{Coen}_2(\text{ВН})\text{Cl}]\text{Cl}_2$	3240) 3157)	3275	—	1704	—	1335	1165	590	908	560
$[\text{Coen}_2(\text{ВН})_2]\text{Cl}_3$	3240) 3160)	3275	—	1703	—	1335	1162	580	905	555

Смещение полос аминогруппы в низкочастотную область, которое равно $105-170 \text{ см}^{-1}$, по нашему мнению, относится не только к аминогруппе этилендиамина, но и к аминогруппе стрептоцида и сульфанилкарбамидов, которые с кобальтом (III) связаны через атом азота ароматической аминогруппы по типу $\text{Co}-\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}-\text{R}$ (где $\text{R}-\text{H}$; $-\text{COCH}_3$; $-\text{CONHC}_4\text{H}_9$), а не сульфамидной и карбамидной аминогрупп. Подтверждением этого служит тот факт, что бутамид (ЕН), хотя в его молекуле имеются и сульфамидная и карбамидная аминогруппы, не внедряется в $\text{trans}-[\text{Coen}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$, так как в молекуле бутамида у бензольного кольца находится не амино-, а CH_3 -группа. Существование связи металл-азот подтверждается появлением полос $\nu(\text{Co}-\text{N})$ в области $545-570 \text{ см}^{-1}$, хотя такое отнесение нельзя считать окончательным.

Исследования [1] показали, что при взаимодействии $\text{trans}-[\text{Coen}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ с различными сульфаниламидами (молекулярное соотношение 1:1) происходит внедрение последнего по уравнению:

$\text{trans}-[\text{Coen}_2\text{Cl}_2]\text{Cl} \rightarrow [\text{Coen}_2(\text{АН})\text{Cl}]\text{Cl}_2$ (1) вследствие выхода хлор-иона из внутренней сферы комплекса.

В данной работе изучена кинетика, определены константы скорости, а также другие кинетические величины реакции (1) по методике, описанной в работе [1]. Концентрацию сульфаниламидов определяли потенциометрическим титрованием исследуемого кислого (2N HCl) раствора $0,1\text{N}$ раствором NaNO_2 [4]. Необходимо отметить, что внутрисферный сульфаниламид не титруется раствором NaNO_2 , что подтверждено опытами. Потенциометрическое титрование проводилось при помощи рН-метра типа рН-673.

Для выяснения возможности количественного определения сульфаниламидов этим методом нами были проведены опыты по потенциометрическому титрованию различных количеств АН раствором

NaNO₂, что подтверждено опытами. Потенциометрическое титрование проводилось при помощи рН-метра типа рН-673.

Для исследования брали транс-[Coen₂Cl₂]Cl и АН одинаковой концентрации — 5·10⁻³ моль/л, каждое из которых сперва растворяли отдельно в 50 мл воды, а потом смешивали при комнатной температуре. Опыты проводили при температурах 25, 35, 45, 55° (±0,1°). Изменение концентрации сульфаниламида начиналось с 25°.

При вычислении констант скорости применяли уравнения для мономолекулярных реакций [1].

Полученные результаты даны в табл. 4.

Таблица 4

Константы скорости (K·10 ⁻³ мин ⁻¹) реакции (1)				
АН	25°	35°	45°	55°
ТН	3,81	5,07	6,68	8,83
ВН	2,64	3,27	4,10	5,12
КН	2,29	2,85	3,51	4,35

Погрешность определения ± (0,04—0,06)·10⁻³

На рис. 3 показана экспоненциальная зависимость для временного протекания процесса в случае стрептоцида. Для стрептоцида, как и для других сульфаниламидов, кривая прямолинейна. Отсюда

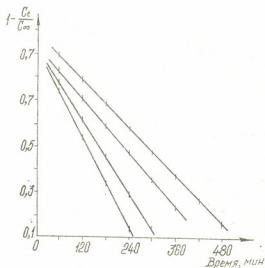


Рис. 3. Влияние температуры на скорость реакции замещения хлор-иона на стрептоцид в транс-[Coen₂Cl₂]Cl

видно, что изучаемая реакция описывается уравнением кинетики первого порядка. Температурный коэффициент $\gamma \approx 1,3$ показывает, что процесс замещения иона хлора сульфаниламидом мало зависит от температуры (табл. 5).

На основе полученных значений констант скорости вычисляли энергию активации (E) и предэкспоненциальный множитель (lgZ) (табл. 5). Последний рассчитывали с помощью уравнения

$$\ln K = \ln Z - \frac{E}{RT},$$

где Z — число активных соударений.

Установлено, что исследуемые реакции относятся к реакциям первого порядка относительно концентрации комплексного катиона.

Таблица 5

Некоторые кинетические величины реакции (1)

АН	$\tau_{1/2}$, мин ⁻¹				E, кДж/ /моль	lgZ, мин ⁻¹	γ	ΔH^\ddagger , кДж/ /моль	ΔS^\ddagger , э. е.
	25°	35°	45°	55°					
RH*	—	—	—	—	—	6,513	—	50,48	37,64
SH	—	—	—	—	—	4,890	—	41,76	44,75
FH	—	—	—	—	—	5,946	—	32,77	51,74
LH	—	—	—	—	—	2,247	—	26,74	57,42
TH	181,9	136,7	103,8	78,5	22,98	1,604	1,32	20,35	60,05
BH	262,6	212,0	169,1	135,4	18,14	0,595	1,25	15,51	64,05
KH	302,7	243,2	197,5	159,4	17,55	0,431	1,24	14,76	65,61

* Значения $\tau_{1/2}$, E и γ для RH, SH, FH, LH приведены в работе [1]

* Рассмотрение данных кинетики реакции (1) позволяет сделать ряд заключений: скорость процесса обмена увеличивается с ростом температуры; величина энергии активации уменьшается в ряду: RH > SH > FH > LH > TH > BH > KH, а энтропия активации (ΔS^\ddagger) отрицательна и увеличивается в обратном направлении (RH < SH < FH < LH < TH < BH < KH), что, вероятно, обусловлено уменьшением жесткости структуры активированного комплекса; найденное отрицательное значение энтропии активации возникает в результате увеличения заряда в переходном состоянии ($[\text{Coen}_2\text{Cl}_2]^+ \rightarrow [\text{Coen}_2\text{Cl}]^{2+} + \text{Cl}^-$), который перекрывает положительный энтропийный эффект, связанный с появлением новой частицы.

Так как скорость протекания реакции (1) соизмерима, то малое значение предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса компенсируется значением энергии активации. Замена одного хлора на АН в ряду RH, SH, FH, LH, TH, BH, KH уменьшает константу скорости реакции, что происходит как за счет снижения энергии активации, так и за счет снижения предэкспоненциального фактора (табл. 4 и 5).

Из табл. 5 видно, что для BH и KH значения γ и E приблизительно одинаковы, TH по сравнению с ними обладает повышенной реакционной способностью, а, со своей стороны, все вышеуказанные сульфаниламиды более реакционноспособны, чем RH, SH, FH, LH [1] (получается ряд: TH > BH > KH > RH > SH > FH > LH), что, вероятно, обусловлено сравнительно малым размером TH, BH и KH. Наличие в молекулах RH, SH, FH, LH гетероцикла препятствует вхождению сульфаниламида во внутреннюю сферу комплекса.

Значения энергии активации (E) и lgZ не зависят от температуры и имеют близкие значения, что подтверждает мономолекулярность реакции (1).

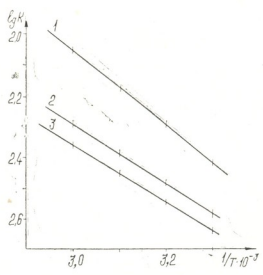
Зависимость между константой скорости и температурой приведена на рис. 4, в координатах Аррениуса. Для всех изученных сульфаниламидов эта зависимость прямолинейна, т. е. эти реакции подчиняются уравнению Аррениуса.

Отрицательное значение ΔS^\ddagger указывает на протекание реакции по S_N1 механизму. Из литературы [6] известно, что при этом механизме образуется промежуточное соединение с координационным числом 5, стабилизации которого благоприятствует наличие у лигандов неподеленных пар электронов. Склонность отдавать электроны возрастает в следующем порядке: Cl⁻ < OH⁻ < NH₂. Исходя из вышесказан-



ნოგო, მონო ზაკლუჩიტი, ჭო ვ ტრანს- $[\text{Coen}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ ვ კოორდინატე Cl $\text{Co}-\text{Cl}$ ჭლო რეგო ზამეჯიეა NH_2 -გუპიუ სულფანილამიდა, კოტორაა სვიაჯიეაა ს კობალტო ჭეზ ატომ აზოთა.

ტაკიმ ობრამ, ვ ვოდნომ რაწვორე პრი ვზაიმოდეიწვი ტრანს- $[\text{Coen}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ ს ან იმეე ჭეზმენიე ვნუტრისფერნო ჭლორა



რის. 4. ვაჯიეაჯიე ლოგარიფმა კონსტანტა სკოროტი რეაქციი ზამეჯიეა ჭლორ-იონა სულფანილამიდომ ვ ტრანს $[\text{Coen}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ ო $1/T$ (1— TH ; 2— BH ; 3— KH)

სულფანილამიდომ. ტაკ კაკ ვ ვოდნოი სრედე ზამეჯიენო ანიონა ვსეგდა პრედესტუეა აქვატაცია [5], მონო ბოლო დოპუსტიე, ჭო პერვიჩნომ ეტაპომ რეაქციი (1) ეაჯიეაე ობრამონიე აქვაპრომეჯუტოჩნო კომპლესნო იონა $[\text{Coen}_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$. ოდნაკო ექსპერიმენტალნიე დანიე (რის. 3 ვ ტაბლ. 4) [1] პოკაჯიეააე, ჭო ზდეე იდეტ პროცეს ნეპოსრედსტენნო ზამეჯიენიე ჭლორ-იონა სულფანილამიდომ, კოტორი პროტეაკეაე პო კინეტიკესკომო ურავნიუო დღეა ნეკონსეკუტივნიო რეაქციი [6]. ეტო, პო ვსეი ვეროაქნიოტი, ობუსლოვნიეაეაე დონორნიე სვოიწვათა სულფანილამიდოვ ი ობრამონიე პროჩნოხ $\text{Co}-\text{N}$ სვიაჯეი.

ინსტიტუტ ფიზიკესკოი ი ორგანიკესკოი ჭიმიი იმ. პ. გ. მელიკიშვილი ან ოსსრ პოსტუპილო 20.03.87

ბ. შველაშვილი, ა. ცვიტიშვილი, ი. გიქაძე

სულფანილამიდაჯიე სეაქციეაი Co (III)-ის ეთილენდიამინიანიე კომპლესნაეარეაჯიე

რეზიუმე

$[\text{Coen}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ -ის იზომერებდიან 1:1 და 1:2 მოლეკულური შეფარდების დროს სინთეზირებულია Co (III)-ის ახალი შერეული ტიპის კომპლექსნაერთები ეთილენდიამინთან და სულფანილამიდებთან საერთო ფორმულებით: $[\text{Coen}_2(\text{AN})\text{Cl}]\text{Cl}_2$ და $[\text{Coen}_2(\text{AN})_2]\text{Cl}_2$, სადაც ან სტრუბტოციდის (TH), ალბუციდის (BH) და ბუკარბანის (KH) ნეიტრალური მოლეკულებია. ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდებით შესწავლილია მათი თვისებები.



დადგენილია ტრანს-[Coen₂Cl₂] Cl-ში ქლორ-იონის სულფანილამიდებით ჩანაცვლების რეაქციის კინეტიკა სხვადასხვა ტემპერატურაზე. განსაზღვრულია კინეტიკური პარამეტრები.

რეაქცია მიეკუთვნება პირველი რიგის რეაქციებს და მიმდინარეობს S_N1-მექანიზმით. კინეტიკური სიდიდეების მნიშვნელობათა მიხედვით ნავარაუდვია სულფანილამიდების შემდეგი რიგი: TH>BH>KH>RH>SH>FH>LH.

A. E. SHVELASHVILI, M. G. TSKITISHVILI, I. I. MIKADZE

COMPLEX COMPOUNDS OF CO (III) ETHYLENDIAMINES CONTAINING SULPHANILAMIDES

Summary

The new mixed complex compounds of Co(III) with ethylenediamines and sulphonylamides have been synthesised from the isomers of [Coen₂Cl₂]Cl, with molecular ratio [1:1 and 1:2, and general formulas: [Coen₂(AH)Cl]Cl₂ and [Coen₂(AH)₂]Cl₂, where AH are neutral molecules of streptocide (TH), albucide (BH) and bucarban (KH).

The properties of the obtained compounds have been studied by physico-chemical methods.

Kinetics of substitution reaction of chlor-ion by sulphonylamides in trans-[Coen₂Cl₂]Cl at different temperatures and molecular [ratio 1:1 has been studied and kinetic parameters have been determined.

It has been established, that the studied reaction [is of the first order and proceeds by S_N1-mechanism.

According to kinetic data [sulphonylamides can be arranged in the following order.



ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Швелашвили А. Е., Цкитишвили М. Г., Микаладзе И. И., Чрелашвили М. В., Изв. АН ГССР, серия хим.; сб. химия и химич. техн., 1988, 3—11.
2. Аблов А. В., Проскина Н. Н., Шафранский В. Н. ЖНХ, 1965, 10, 6, 1355.
3. Шафранский В. Н., Фусу И. Л., ЖНХ, 1972, 17, 5, 1394.
4. Краткая химическая энциклопедия, М.: Советская энциклопедия, 1965, т. 4, 1073.
5. Современная химия координационных соединений (под ред. Дж. Льюиса и Р. Уилкинса), М.: ИЛ, 1963, 96.
6. Эмануэль Н. М., Киорре Д. Г., Курс химической кинетики, М.: Высшая школа, 1969.



УДК 543.544

Н. А. ОСИПОВА, Т. К. КВЕРНАДЗЕ

ПРИМЕНЕНИЕ ХАЛЦЕДОНА В КАЧЕСТВЕ ТВЕРДОГО НОСИТЕЛЯ В ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

В последнее время ассортимент твердых носителей практически остался неизменным [1]. Он в основном ограничен материалами, приготовленными на основе природных диатомитов или органических полимеров [2]. Для тех и других носителей характерны как положительные, так и отрицательные свойства, и они поэтому полностью не могут удовлетворять всем требованиям газовой хроматографии. В связи со все возрастающим развитием хроматографии, потребность создания более универсальных твердых носителей становится прямой необходимостью.

В ряде работ была предпринята попытка изготовления твердых носителей недиадомитового происхождения [3—5].

Целью нашего исследования было изучение возможности использования халцедона (микрористаллическая разновидность кварца SiO_2) месторождений БНР в качестве твердого носителя. Халцедону, в отличие от диатомитовых носителей, свойственно очень высокое содержание SiO_2 с минимальным количеством примесей, особенно окислов железа и алюминия, отрицательно влияющих на свойства твердых носителей. Ниже приведен усредненный химический состав халцедона: SiO_2 — 97,64; TiO_2 — отсутствует, Fe_2O_3 — 0,11; Al_2O_3 — 0,08; CaO — 0,45; MgO — отсутствует, P — следы, влага — 0,43%, потери при прокаливании — 0,62% [6].

Халцедон сам по себе непосредственно не может быть использован в качестве твердого носителя из-за сравнительно высокой адсорбционной активности. Для получения более инертного материала халцедон был подвергнут термической обработке при температуре 1000° в течение 8 часов. Перед проведением эксперимента сорбент прогревали в колонке в потоке газа-носителя при температуре 160°C в течение двух часов.

В результате такого модифицирования, по-видимому, имеет место уменьшение количества мелких пор и удельной поверхности, а также концентрации адсорбционно-активных групп на поверхности твердых носителей. Неподвижной фазой служил Аписзон L, нанесенный в количестве 10% как на исходный, так и на модифицированный образец халцедона зернением 0,12—0,25 мм.

Для сравнения в идентичных условиях были испытаны такие стандартные твердые носители, как Хромосорб W, Цветохром ИК, а также твердый носитель, приготовленный на основе вулканического шлака месторождения ГССР.

Опыты проводились на универсальном хроматографе марки ЛХМ 8МД с детектором по теплопроводности. Расход газа-носителя (гелия) 50 мл/мин. Длина колонки 1,5 м, диаметр 0,003 м, температура нагрева колонки 140°. Для ряда соединений были определены коэффициенты асимметричности S [7], дающие представление об адсорбционной способности твердого носителя (табл. 1).



Коэффициенты асимметрии для различных сорбатов
НЖФ — апезон L (10%)

19107

Сорбаты,	Исходный халцедон	Прокаленный халцедон	Хромосорб W	Цветохром ИК	Вулканический шлак
Гексан	1,0	1	1	1	1
Октан	2,0	1	1	1	1
Декал	2,0	1	1	1	1
Бензол	1,2	1	1	1	1
Толуол	1,3	1	1	1	1
Псевдокумол	1,5	1	1	1	1
П-ксилол	1,3	1	1	1	1
О-ксилол	1,3	1	1	1	1
Метанол	1,6	1	1	1	1
Гептиловый спирт	2,8	1	1	1	1
Двадцатый спирт	3,0	1	1	1	1
Ацетон	1,5	1	1	1	1
Метил—этилкетон	3,8	1	1	1	1
Этил—метилкетон	3,8	1	1	1	1

Как видно из табличных данных (табл. 1), термическое модифицирование халцедона оказывает большое влияние на величину коэффициентов асимметрии, так, асимметричные зоны ($S > 3,0$) при переходе от необработанного к модифицированному халцедону становятся более симметричными ($S = 1$), если прокалывание твердого носителя осуществляется при температуре 1000° .

Для определения эффективности предложенных нами твердых носителей было вычислено число теоретических тарелок на метр колонки для всех исследованных соединений (табл. 2). Полученные данные были сравнены с числом теоретических тарелок на метр колонки тех же соединений, вычисленных для стандартных твердых носителей.

Таблица 2

Число теоретических тарелок на метр колонки для некоторых соединений

Соединения	Хромосорб W	Цветохром ИК	Вулкан. шлак	Исходный халцедон	Модифицированный халцедон
Гексан	2100	1610	1819	980	2039
Гептан	2100	1819	1825	980	2021
Октан	2715	1819	1825	978	2417
Нонан	2880	1971	2112	712	3011
Декал	3375	1600	2101	712	3981
Бензол	1890	1050	1905	810	1902
Толуол	1745	1801	1747	779	1569
Этилбензол	1745	1882	1511	779	1617
Кумол	2075	1871	1421	602	2115
Псевдокумол	2085	1662	1718	609	2018
П-ксилол	1745	1871	1611	601	1891
М-ксилол	1745	1851	1611	601	1891
О-ксилол	1745	1851	1611	601	1891
Этанол	3018	3005	2110	—	2891
Пропанол	3026	2510	2110	—	2891
Бутанол	3102	2221	2110	—	2891
Ацетон	3115	2222	2190	—	3201
Метил—этилкетон	3102	2010	2020	—	3201

Из полученных данных следует, что по своей эффективности колонка, заполненная модифицированным халцедоном, не уступает, а в некоторых случаях превосходит колонки, заполненные твердыми носителями Хромосорб W, Цветохром ИК и твердым носителем на основе вулканического шлака. Что касается исходного халцедона, то его

Критерий равномерности $\bar{\Delta}$, величины λ , $L_{k=1}$, $t_{k=1}$ для смеси ароматических и предельных углеводородов в зависимости от природы твердого носителя (неподвижная фаза 10% апиезон L)

Соединения	Расч. парам.	Хромосорб W	Вулканический шлак	Халцедон	Цистохром КК
Ароматические углеводороды	$\bar{\Delta}$	0,220	0,489	0,511	0,177
	λ	$3,8 \cdot 10^{-2} c^{-1}$	$5,8 \cdot 10^{-2} c^{-1}$	$6,1 \cdot 10^{-2} c^{-1}$	$5,4 \cdot 10^{-2} c^{-1}$
	$L_{k=1}$ $t_{k=1}$	0,62 338	0,48 265	0,42 720	1,22 444
Предельные углеводороды	$\bar{\Delta}$	0,220	0,485	0,486	0,189
	λ	$2,9 \cdot 10^{-2} c^{-1}$	$6,0 \cdot 10^{-2} c^{-1}$	$5,9 \cdot 10^{-2} c^{-1}$	$3,7 \cdot 10^{-2} c^{-1}$
	$L_{k=1}$ $t_{k=1}$	1,02 238	0,49 248	0,48 252	1,67 1300
Ароматические и предельные углеводороды	$\bar{\Delta}$	0,226	0,391	0,399	0,109
	λ	$2,9 \cdot 10^{-2} c^{-1}$	$2,8 \cdot 10^{-2} c^{-1}$	$2,6 \cdot 10^{-2} c^{-1}$	$3,8 \cdot 10^{-2} c^{-1}$
	$L_{k=1}$ $t_{k=1}$	1,85 331	1,47 308	1,42 308	2,30 1509
Спирты	$\bar{\Delta}$	0,201	0,195	0,392	1,105
	λ	$0,29 \cdot 10^{-2} c^{-1}$	$0,3 \cdot 10^{-2} c^{-1}$	$3,1 \cdot 10^{-2} c^{-1}$	$0,35 \cdot 10^{-2} c^{-1}$
	$L_{k=1}$ $t_{k=1}$	2,00 433	2,00 468	1,31 468	2,50 568

эффективность относительно исследованных соединений почти в несколько десятков раз ниже модифицированных образцов. Эффективность колонки, заполненной необработанным халцедоном, во много раз уступает модифицированному халцедону.

Для оценки меры разделения ряда многокомпонентных смесей был определен критерий равномерности [7], величина которого изменяется в пределах от 0 до 1. Причем, чем больше величина этого критерия, тем более компактна хроматограмма, и ширина пиков отдельных соединений мало отличается друг от друга. Этот критерий был вычислен для модельных смесей предельных, ароматических углеводородов и спиртов (табл. 3). В этой же таблице приведены коэффициенты бысродействия (λ), позволяющие дать представления о качестве и скорости хроматографического разделения многокомпонентной смеси [7], данные о длине колонки ($L_{k=1}$), необходимой для полного разделения наихудшим образом разделяемой пары, и время анализа соответствующей смеси в указанных условиях эксперимента ($t_{k=1}$).

Как видно из таблицы 3, по всем показателям модифицированный халцедон несколько превосходит стандартные твердые носители, на нем можно осуществлять более полное разделение смесей, используя более короткие колонки, за меньший промежуток времени.

Таким образом, модифицированный халцедон может быть предложен в качестве твердого носителя в газожидкостной хроматографии.

რეზიუმე

შესწავლილია ბულგარეთის ადგილმდებარეობის ქალცედონის მყარ სარჩულად გამოყენების შესაძლებლობა გაზურ-თხევად ქრომატოგრაფიაში.

იდენტურ პირობებში შესადარებლად აღებული იყო სტანდარტული მყარი სარჩულები „ქრომოსორბი W“, „ცვეტოქრომი IK“, აგრეთვე საქართველოს საბაღოს ვულკანური წიდებისაგან მომზადებული მყარი სარჩული.

უძრავ თხევად ფაზად გამოყენებული იყო აპიეზონი L, დაფენილი 10%-ის რაოდენობით მყარი სარჩულის საერთო მასიდან.

ნაჩვენებია, რომ აქტივირებული ქალცედონი შეიძლება წარმატებით გამოვიყენოთ მყარ სარჩულად გაზურ-თხევად ქრომატოგრაფიაში.

N. A. OSIPOVA, T. K. KVERNADZE

THE USE OF CHALCEDONY AS A SOLID CARRIER IN GAS—LIQUID CHROMATOGRAPHY

Summary

The view of the investigation—was possibility of chalcedony use as a solid carrier, the named being tempered at 1000°C during 8 hours (microcrystal variety of quartz SiO₂). Such standard solid carriers, as Chromosorb W, Tsvetochrom IK, as well as a solid carrier prepared on the base of vulcanic slag from GSSR, were tapped in identical conditions, for comparison.

Apiezon L, in 10% quantity, was used as a stable phase.

The tempered chalcedony was suggested as a standard solid carrier in gas—liquid chromatography.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Сакодынский К. И. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1983, 28, № 1, с. 34.
2. Березкин В. Г., Пахомов В. П., Сакодынский К. И. Твёрдые носители в газовой хроматографии, М.: Химия, 1975, 200 с.
3. Андроникашвили Т. Г., Окуджава Н. Г., Крупеникова А. Ю., Магლაперидзе А. Н., Ахазашвили Р. Г. В сб.: Газовая хроматография, Тбилиси: Мецниереба, 1982, с. 19—20.
4. Андроникашвили Т. Г., Лаперашвили Л. Я., Квернадзе Т. К. Изв. АН ГССР, сер. хим., 7, № 3, 1981, с. 224—229.
5. Андроникашвили Т. Г., Схиртладзе Н. И., Лаперашвили Л. Я., Квернадзе Т. К. Изв. АН ГССР, сер. хим., 1980, т. 6, № 4, с. 332—334.
6. Минеральные ресурсы Грузинской ССР. Гостехиздат Грузии. Техника და შრომა, 1933, 1, 136 с.
7. Вигдергауз М. С. Расчёты в газовой хроматографии, М.: Химия, 1978, с. 30.



УДК 548.659.74:547.461.2

М. Е. МОДЕБАДЗЕ

ИССЛЕДОВАНИЕ СОВМЕСТНОГО ОСАЖДЕНИЯ ОКСАЛАТОВ САМАРИЯ И НИКЕЛЯ

В предлагаемой работе представлены результаты изучения совместного осаждения ионов самария и никеля оксалатами лития и аммония в широком интервале соотношений реагирующих компонентов. Практическое значение такого исследования заключается в том, что на основании метода остаточных концентраций в системе указанного типа можно сделать выводы о возможности разделения указанной пары элементов, а также получить новые смешанные соли с ценными техническими свойствами.

Из проведенной работы установлено, что взаимодействие в системах происходит сложно, в несколько стадий, с образованием средних, смешанных и комплексных оксалатов самария и никеля, условия выделения и устойчивость которых в основном зависят от природы щелочного металла, входящего в состав осаждаемого оксалата, от его концентрации и pH реакционной среды.

Для исследования систем применяли метод остаточных концентраций. Твердые фазы дополнительно изучались методами химического, термографического и термogravиметрического анализов.

Рабочие смеси из растворов $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{M}_2\text{C}_2\text{O}_4$ составлялись с таким расчетом, чтобы в каждой серии опытов при постоянном содержании нитратов самария и никеля, равном по 0,01 г-ион/л, концентрация $\text{M}_2\text{C}_2\text{O}_4$ изменялась постепенно, доходя до насыщенного раствора. Смеси перемешивались в воздушном термостате при 25°C в течение 2 ч и отстаивались при той же температуре. После отстаивания осадка (~48 ч), растворы фильтровались, и в aliquотной части фильтрата определялось содержание самария, никеля и оксалат-ионов.

При совместном присутствии самария и никеля после отделения самария -аммиаком никель определяли комплексонометрическим методом [1]. Определение самария заканчивали оксалатным методом, осаждением его щавелевой кислотой и взвешиванием в виде Sm_2O_3 . Оксалат-ионы определяли титрованием KMnO_4 . Так как количество взятых компонентов было известно, то разность между взятыми количествами и найденными в растворе соответствовала составу осадка.

Воздушно-сухие твердые фазы, выделенные из систем, анализировались на содержание Sm^{3+} , Ni^{2+} , Li^+ , NH_4^+ , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и гидратной воды.

Результаты определения остаточных концентраций в системе $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 - \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 - \text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C с постоянным содержанием самария и никеля по 0,01 г-ион/л представлены в табл. 1.

Как следует из данных табл. 1, при действии $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ на раствор, содержащий смесь нитратов самария и никеля 1:1 при малых значениях n ($n = \text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4 : [\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2]$), в основном осаждаются самарий в виде среднего оксалата — $\text{Sm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ с незначительной примесью NiC_2O_4 .



В области $p=1,25-1,50$ концентрации ионов самария и никеля в равновесном растворе становятся практически равными нулю, и оба металла почти полностью переходят в твердую фазу с отношением 1:1. На этой стадии ($p=1,5$), по данным химического анализа, %: $\text{Sm}^{3+}-23,68$; $\text{Ni}^{2+}-9,03$; $\text{Li}^{+}-1,14$; $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}-40,71$; $\text{H}_2\text{O}-25,16$, состав твердой фазы можно выразить следующей брутто-формулой $\text{LiNiSm}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, для которого вычислено, %: $\text{Sm}^{3+}-23,42$; $\text{Ni}^{2+}-9,14$; $\text{Li}^{+}-1,08$; $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}-41,13$; $\text{H}_2\text{O}-25,23$.

Таблица 1

Остаточные концентрации в системе $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 - \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 - \text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$, 25°
(Постоянное содержание $[\text{Sm}^{3+}] = [\text{Ni}^{2+}] = 0,01$ г-ион/л)

В исходной смеси		В растворе над осадком, г-ион/л · 100			Выпало в осадок, г-ион/л · 100			Состав твердой фазы
$\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, г-ион/л · 100	Sm^{3+}	Ni^{2+}	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	Sm^{3+}	Ni^{2+}	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	
$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (n)								
0,50	1,00	0,37	0,93	н/обн.	0,63	0,07	1,00	$\text{Sm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot m\text{NiC}_2\text{O}_4$ m < 1
1,00	2,00	н/обн.	0,68	0,10	1,00	0,32	1,90	
1,25	2,50	"	н/обн.	0,02	1,00	1,00	2,48	
1,50	3,00	"	"	0,05	1,00	1,00	2,95	
1,75	3,50	"	0,19	0,87	1,00	0,81	2,63	
								$\text{Sm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{NiC}_2\text{O}_4$ "
								$\text{Li}[\text{Sm}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{NiC}_2\text{O}_4$ "
								$\text{Li}[\text{Sm}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot m\text{NiC}_2\text{O}_4$ m < 1
2,00	4,00	"	0,44	1,46	1,00	0,56	2,54	" " "
2,50	5,00	"	0,63	2,65	1,00	0,37	2,35	" " "
3,00	6,00	"	1,00	4,03	1,00	нет	1,97	$\text{Li}[\text{Sm}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ "
4,00	8,00	"	1,00	6,00	1,00	"	2,00	" " "
5,00	10,00	"	1,00	8,04	1,00	"	1,96	" " "
7,00	14,00	"	1,00	12,06	1,00	"	1,94	" " "
20,00	40,00	"	1,00	38,00	1,00	"	2,00	" " "

В дальнейшем, с увеличением p концентрация никеля в равновесном растворе снова начинает увеличиваться вследствие растворения его в избытке $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$. При $p=2,0$ состав твердой фазы отвечает формуле $\text{LiNi}_{0,5}\text{Sm}(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, для которой найдено, %: $\text{Sm}^{3+}-28,11$; $\text{Ni}^{2+}-5,62$; $\text{Li}^{+}-1,42$; $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}-41,15$; $\text{H}_2\text{O}-23,35$; вычислено, %: $\text{Sm}^{3+}-28,22$; $\text{Ni}^{2+}-5,51$; $\text{Li}^{+}-1,31$; $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}-41,31$; $\text{H}_2\text{O}-23,65$.

Как видно из данных табл. 1, при $p=3,0$ все взятое количество никеля переходит в раствор в виде комплексной соли, а самарий остается в осадке в виде $\text{Li}[\text{Sm}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ по следующей реакции:



Дериватограмма $\text{LiNiSm}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, представленная на рис. 1а, показала, что термолит этой соли протекает сложно и носит многоступенчатый характер. На кривой ДТА наблюдаются два эндотермических эффекта с экстремальными температурами 180 и 280°. Согласно кривой ТГ, при первом эндозэффекте потеря массы составляет 13,68%, что соответствует 5 молекулам гидратной воды. При 280° теряются остальные 4 молекулы воды. Безводная соль существует до 350°, после чего начинается ее разложение, чему соответствуют резкое падение кривой ТГ и экзотермический пик при 380°C на ДТА. Потеря массы при этом составляет 11,58%. При втором экзоэффекте в интервале температур 400—490° теряются еще 15% массы, а окончательное превращение $\text{LiNiSm}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в LiNiSmO_3 происходит уже при ~900°. Остаток по ТГ составляет 57%, а смешанному оксиду LiNiSmO_3 теоретически соответствует 58,88%.

Результаты, полученные при исследовании системы $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3-\text{Ni}(\text{NO}_3)_2-(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4-\text{H}_2\text{O}$ методом остаточных концентраций, приведены в табл. 2. Как видно из этих данных, в этой системе так же, как и в предыдущей, реакция взаимодействия между компонентами протекает в несколько стадий. Вначале в узком интервале p происходит образование среднего оксалата самария $-\text{Sm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$. От $p=1,0$ наряду с самарием начинает осажаться и никель, полное осаждение которого происходит при $p=1,25$. В интервале $p=1,25-1,75$ оба металла находятся в твердой фазе с отношением 1:1.

Химический анализ осадка, выделенного при $p=1,5$, дал следующие результаты.

Найдено, %: $\text{Sm}^{3+}-25,69$; $\text{Ni}^{2+}-9,98$; $\text{NH}_4^+-3,26$; $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}-45,43$; $\text{H}_2\text{O}-15,63$.

Для $\text{NH}_4\text{NiSm}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ вычислено, %: $\text{Sm}^{3+}-25,87$; $\text{Ni}^{2+}-19,10$; $\text{NH}_4^+-3,11$; $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}-45,43$; $\text{H}_2\text{O}-15,49$.

Таблица 2
Остаточные концентрации в системе $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3-\text{Ni}(\text{NO}_3)_2-(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4-\text{H}_2\text{O}$, 25°
(Постоянное содержание $[\text{Sm}^{3+}]=[\text{Ni}^{2+}]=0,01$ г-ион/л)

В исходной смеси		В растворе над осадком, г-ион/л · 100			Выпало в осадок, г-ион/л · 100			Состав твердой фазы
$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, г-ион/л · 100	Sm^{3+}	Ni^{2+}	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	Sm^{3+}	Ni^{2+}	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	
$\frac{\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2}{n}$								
0,50	1,00	0,33	1,00	н/обн.	0,67	нет	1,00	$\text{Sm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$
0,75	1,50	н/обн.	1,00	"	1,00	"	1,50	
1,00	2,00	"	0,60	0,10	1,00	0,40	1,90	$\text{Sm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \text{ m NiC}_2\text{O}_4 \text{ m} < 1$
1,25	2,50	"	н/обн.	0,06	1,00	1,00	2,44	$\text{Sm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{NiC}_2\text{O}_4$
1,50	3,00	"	"	0,06	1,00	1,00	2,94	$\text{NH}_4[\text{Sm}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{NiC}_2\text{O}_4$
1,75	3,50	"	"	0,49	1,00	1,00	3,01	
2,00	4,00	"	0,14	1,06	1,00	0,86	2,94	$\text{NH}_4[\text{Sm}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{mNiC}_2\text{O}_4 \text{ m} < 1$
3,00	6,00	"	0,90	3,90	1,00	0,10	2,10	
4,00	8,00	"	1,00	6,00	1,00	нет	2,00	$\text{NH}_4[\text{Sm}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$
10,00	20,00	"	1,00	18,00	1,00	"	2,00	"

В дальнейшем, с увеличением p количество оксалата никеля в твердой фазе постепенно уменьшается, о чем свидетельствует увеличение концентрации никеля в равновесном растворе и при $p=4,0$

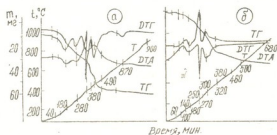


Рис. 1. Дериватограммы: а. $\text{LiNiSm}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
б. $\text{NH}_4\text{NiSm}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

все взятое количество никеля переходит в раствор в виде $(\text{NH}_4)_2[\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$, а в осадок остается самарий в виде $\text{NH}_4[\text{Sm}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$.

На дериватограмме $\text{NH}_4\text{NiSm}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (рис. 16) эндотермический эффект при 180°C обусловлен дегидратацией соединения. По

данным химического анализа и расчету по гравиметрической кривой потеря составляет 15,63%, а теоретически для $5\text{H}_2\text{O}$ рассчитано 15,49%. Дальнейшее нагревание образца вызывает разложение оксалата (экзоэффект при 270°) и образование $\text{NiSmO}_{2,5}$ ($\sim 500^\circ$). Остаток при этом составляет 43,25%, а для $\text{NiSmO}_{2,5}$ рассчитано 42,35%.

На основании полученных результатов установлено, что оксалат никеля легко растворяется в избытке осадителя, а самарий при этом количественно остается в осадке. Различие в растворимости оксалатов исследованных металлов послужило поводом для разработки аналитического метода разделения самария и никеля с помощью оксалатов лития и аммония.

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

Поступило 20.03.87

ა. მოდებაძე

სამარიუმისა და ნიკელის ოქსალატების ერთდროულად
დალექვის კვლევა

რეზიუმე

წარჩენ კონცენტრაციათა მეთოდით შესწავლილია $\text{Sm}^{3+} + \text{Ni}^{2+}$ -ის ურთიერთქმედება ლითიუმისა და ამონიუმის ოქსალატებთან 25° ტემპერატურაზე წყალხსნარებში.

დადგენილია, რომ კომპონენტებს შორის რეაქცია მიმდინარეობს სტადიებად, სამარიუმისა და ნიკელის საშუალო, კომპლექსური და შერეული ოქსალატური ნაერთების წარმოქმნით, რომელთა შედგენილობა, არსებობის ზღვრები და ხსნადობა დამოკიდებულია გამოსავალ ხსნარში დამლექავის კონცენტრაციაზე, მასში შემავალი კატიონის ბუნებაზე და სარეაქციო არის pH^{H^+} -ზე.

გამოყოფილია მყარი ფაზები ბრუტო-ფორმულებით — $\text{Li Ni Sm}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ და $\text{NH}_4 \text{Ni Sm}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ და ჩატარებულია მათი თერმული ანალიზი.

M. E. MODEBADZE

THE STUDY OF SIMULTANEOUS PRECIPITATION OF SAMARIUM AND NICKEL OXALATES

Summary

The interaction of $\text{Sm}^{3+} + \text{Ni}^{2+}$ with lithium and ammonium oxalates in aqueous solutions at 25°C has been studied by method of residual concentrations.

It was ascertained, that the reaction between the components proceeds stepwise with the formation of medium, complex and mixed oxalates of samarium and nickel.

The structure, the area of existence and solubility of which depend on concentration of precipitant in the initial mixture, the nature of the cation, in the precipitant composition and the PH of the reaction medium.

Solid phases with gross-formulas- $\text{LiNiSm}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NH}_4\text{NiSm}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ have been obtained and their chemical and thermal analysis carried out.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Пршибил Р. Комплексоны в химическом анализе. М.: ИЛ, 1955.

УДК 546.42:547.82

Р. П. ДЖОРБЕНАДЗЕ, Т. Г. МАРЧЕНКОВА

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ (II) И КОБАЛЬТА (II) С 2-АМИНО-4-МЕТИЛПИРИДИНОМ И 2-АМИНО-5-МЕТИЛ- ПИРИДИНОМ В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Исследование явления комплексообразования позволяет выяснить природу химической связи и структуру вещества в растворах [1].

Одноатомные спирты, использованные в качестве одного из компонентов растворителя, обладают более слабой по сравнению с водой способностью координироваться вокруг ионов. Однако при определенных условиях они, вероятно, могут конкурировать с молекулами воды за место в координационной сфере. Поэтому было интересно рассмотреть возможность влияния этанола на состав изучаемых комплексов.

Данная работа посвящена изучению комплексообразования ионов никеля(II) и кобальта(II) с 2-амино-4-метилпиридином (Am4mpy) и 2-амино-5-метилпиридином (Am5mpy) в водном и водно-этанольных растворителях спектрофотометрическим методом.

Определение состава комплексных ионов проводили на основании анализа спектров поглощения растворов. Разложение спектров на индивидуальные полосы, относящиеся к определенному виду комплексных ионов, проводили с учетом степени образования этих ионов в растворах и их устойчивости. Константы устойчивости определяли методом Бьеррума [2]. Уточнение констант и разложение спектров поглощения проводили методом самосогласованного поля на ЭВМ ЕС-1040.

Спектры поглощения комплексов никеля(II) имеют три полосы, а спектры поглощения комплексов кобальта(II) имеют две полосы поглощения, характерные для октаэдрических комплексов [3]. С увеличением функции образования интенсивности полос поглощения увеличиваются, а их максимумы смещаются в коротковолновую область.

С добавлением этанола в водные растворы интенсивность полос также увеличивается, а максимумы полос поглощения сдвигаются.

Для вычисления приближенных значений констант устойчивости определяли функции образования и равновесные концентрации лигандов. Величины значений функций образования и характер кривых свидетельствуют о том, что Am4mpy и Am5mpy с ионами никеля(II) в водных и водно-этанольных растворах образуют комплексы следующего состава $[\text{NiR}_5\text{L}]^{2+}$, $[\text{NiR}_4\text{L}_2]^{2+}$, $[\text{NiR}_3\text{L}_3]^{2+}$, а с ионами кобальта(II) — гидратные комплексы типа $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}\text{L}_n]^{2+}$, где L — молекула лиганда.

Значения логарифмов констант устойчивости комплексов, образующихся в исследуемых системах, даны в табл. 1.

Значения логарифмов констант устойчивости комплексов никеля (II) и кобальта (II) с Ам4тпу и Ам5тпу

Комплексы Ni (II)	Этанол, об. %	
	0	50,0
$[NiR_5Am4tпу]^{2+}$	$2,21 \pm 0,11$	$2,30 \pm 0,11$
$[NiR_4Am4tпу_2]^{2+}$	$1,78 \pm 0,09$	$1,80 \pm 0,09$
$[NiR_3Am4tпу_3]^{2+}$	$1,54 \pm 0,08$	$1,59 \pm 0,08$
$[NiR_5Am5tпу]^{2+}$	$2,15 \pm 0,10$	$2,20 \pm 0,11$
$[NiR_4Am5tпу_2]^{2+}$	$1,70 \pm 0,08$	$1,75 \pm 0,09$
$[NiR_3Am5tпу_3]^{2+}$	$1,50 \pm 0,07$	$1,58 \pm 0,08$
Комплексы Co (II)		
	0	40,0
$[CoR_5Am4tпу]^{2+}$	$1,54 \pm 0,08$	$1,60 \pm 0,58$
$[CoR_4Am4tпу_2]^{2+}$	$1,26 \pm 0,08$	$1,32 \pm 0,07$
$[CoR_3Am5tпу]^{2+}$	$1,51 \pm 0,07$	$1,54 \pm 0,08$
$[CoR_4Am5tпу_2]^{2+}$	$1,23 \pm 0,06$	$1,30 \pm 0,06$

R — молекула растворителя

Из табл. 1 следует, что устойчивость комплексов никеля и кобальта с Ам4тпу и Ам5тпу практически не изменяется при переходе от водного к водно-этанольному раствору.

По значениям констант устойчивости были рассчитаны степени образования α_n индивидуальных комплексных ионов никеля(II) и кобальта(II) в разных растворителях.

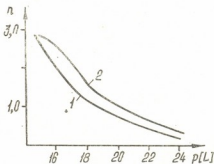


Рис. 1. Кривые образования систем: Ni(II) — Ам4тпу — вода (1) и Ni(II) — Ам4тпу — вода — этанол (50,0 об. %) (2)

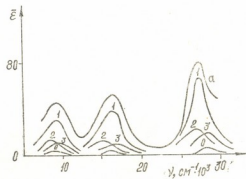


Рис. 2. Спектры поглощения системы Ni(II) — Ам4тпу — вода — этанол (50,0 об. %) компоненты его разложения (а) при $\bar{n} = 0(0); 0,47(1); 1,51(2)$ и $2,49(3)$

В качестве примера на рис. 1 приведены кривые образования систем: никель(II) — Ам4тпу — вода и никель(II) — Ам4тпу — вода — этанол (50,0 об. %).

Максимумы полос поглощения комплексов $[NiR_{6-n}L_n]^{2+}$, где R — молекула растворителя, закономерно смещаются в коротковолновую область по мере увеличения концентрации лиганда в растворе.

При добавлении этанола 50,0 об. % положение максимумов полос



поглощения гидратного комплекса $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ практически не меняется.

Установлено, что комплексы никеля(II) с Am4mpy и Am5mpy-ном, как и с Ampy в водных и водно-этанольных (50,0 об.%) растворах имеют октаэдрическую структуру, а электронным переходам, осуществляемым в системе термов этого иона, соответствуют полосы, которые имеют вид нормального распределения. Поэтому спектры комплексов никеля(II) с изучаемыми лигандами подвергались обычно гауссовскому анализу (рис. 2).

Максимумы полос поглощения комплексов $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_x\text{S}_y\text{L}_z]^{2+}$ и $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_x\text{S}_y\text{L}_z]^{2+}$ смещаются в длинноволновую область довольно значительно ($\sim 400 \text{ см}^{-1}$) (табл. 2). Наличие смещения полос поглощения свидетельствует о частичной замене во внутренней сфере комплексов молекул воды на молекулы этанола. Это, очевидно, связано с влиянием лигандов производных 2-аминопиридина, заключающемся в перераспределении электронной плотности в соответствующих комплексных ионах. Отсутствие аналогичного смещения полос поглощения комплексного иона $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3\text{L}_3]^{2+}$ объясняется, по-видимому, значительными стерическими препятствиями, возникающими из-за присутствия в комплексе трех молекул лиганда, которые препятствуют замене молекул воды на большие по размеру молекулы этанола.

Таблица 2

Положение логарифмов полос поглощения индивидуальных комплексных ионов $[\text{NiR}_{6-n}(\text{Am4mpy})_n]^{2+}$ в растворах

Комплексы Ni (I)	Электронный переход	Положение максимумов	
		в воде	50,0 об. % этанола
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ (F)	9000	9100
	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ (F)	15500	15400
	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ (P)	25400	25900
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_5\text{S}_y\text{L}_z]^{2+}$	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ (F)	9500	9100
	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ (F)	15500	15100
	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ (P)	21600	25500
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4\text{S}_y\text{L}_z]^{2+}$	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ (F)	9600	9300
	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ (F)	16200	16000
	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ (P)	26800	26000
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3\text{L}_3]^{2+}$	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ (F)	10100	10100
	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ (F)	16700	16500
	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ (P)	27300	27500

S — молекула этанола

Суммируя данные по изучению комплексообразования нитратов никеля(II) и кобальта(II) с Am4mpy и Am5mpy в водных и водно-этанольных растворах и сравнивая их с данными изученных ранее систем с 2-аминопиридином, можно отметить, что значения констант устойчивости очень близки, однако комплексные ионы никеля(II) и кобальта(II) с 2-аминопиридином устойчивее, чем с Am4mpy и Am5mpy-ном. Этот факт объясняется большими стерическими препятствиями, возникающими при замене молекул растворителя на молекулы Am4mpy или Am5mpy, имеющие более громоздкое геометрическое строение, чем Ampy.

Введение неводного растворителя — этанола (до 40,0 об.%), практически не изменяет устойчивости комплексов в растворе. Значения логарифмов констант устойчивости комплексов кобальта(II) с Am4mpy и Am5mpy в водных и водно-этанольных (40,0 об.%) рас-



ვორაზ ბლიკნი მებუდუ სობოი. ვ სილუ თეხ ჯე სტერიკესკიხ ოსლოჯილ სტუპენი $[Co(H_2O)_5Am4mpy]^{2+}$ უსტოიკოვუტუ კომპლესოვ პერვოი სტუპენი $[Co(H_2O)_5Am5mpy]^{2+}$ ი $[Co(H_2O)_5Am5mpy]^{2+}$ ვიშე ჯემ კომპლესოვ ვტოროი სტუპენი $[Co(H_2O)_4(Am4mpy)_2]^{2+}$ ი $[Co(H_2O)_4(Am5mpy)_2]^{2+}$.

იზმენიე პოლოჟენიი იზ «4» ვ «5» მეთილნიო ჯამესტილუ ვ სტრუქტურე ლიგანდა ნე ვლიეტ ია უსტოიკოვუტუ სოოტვესტვოიუხი კომპლესოვ Co(II).

სმენიე პოლეს პოგლოშენი ვ ვოდნი-ეტანოლნიხ რასტვორახ ვ დლინოვოლნოვუ ობლასტ, თ. ე. პრიბლიჟენი კ პოლესამ პოგლოშენი ვ ეტანოლნიხ რასტვორახ, ნაბლუდესია ლიშ პრი კონცენტრაციი ეტანოლა ვიშე 40,0 ობ. % დია კომპლესოვ ვ იზუჯამეხ სისტემახ. იხ კოორდინაციონიი სფერა იმეეტ სლოჟნიი სოსავ, თაკ თაკ ვ ნეე კრემე მოლეკულ ლიგანდოვ ი ვოდი ვოხდიატ მოლეკულუ ეტანოლა.

თოტ ფაქტ, ჯო პერესოლვატიაცია (ჯამენა მოლეკულ ვოდი ია სპირტ) ვ კომპლესახ კობალტა ნაბლუდესია პრი ბოლეს ნიჟიკი კონცენტრაციიხ სპირტოვ, ჯემ ვ კომპლესახ ნიკელა(II), ია იაშ ვიჯლად, მოჟო ობიუჟსიტი ისკაჟენიემ ოქტაედრიკესკიი კონფიგურაციი კომპლესოვ კობალტა ს პრივოდნიხ 2-ამინოპირიდინა.

ინსტიტუტ იეორგანიკესკიი ხიმიი
ი ელექტროხიმიი ან გსსრ
ინსტიტუტ პრობლემ კომპლესოვო
ოსვოენიი ნედრ ან სსსრ

პოსტუჟილო 24.02.87

რ. ჯორბენადზე, თ. მარჩენკოვა

ნიკელი (II) დო კობალტის (II) 2-ამინო-4-მეთილპირიდინის
და 2-ამინო-5-მეთილპირიდინთან წარმოქმნილი კომპლესების
სპექტროფოტომეტრიული გამოკვლევა წყალ-ეთანოლიან გამხსნელებში

რეზიუმე

შესწავლილია ნიკელის (II) და კობალტის (II) ნიტრატებსა და 2-ამინოპირიდინის წარმოებულების (2-ამინო-4-მეთილპირიდინი, 2-ამინო-5-მეთილპირიდინი) შორის კომპლექსწარმოქმნის პროცესი წყალ-ეთანოლიან გამხსნელებში სპექტროფოტომეტრიული მეთოდით.

მდგრადობის კონსტანტების დაზუსტებასა და სისტემების მათემატიკის სპექტრების დაშლას ინდივიდუალურ კომპონენტებად ვაწარმოებდით მოდელირების საშუალებით ე გ მ EC-1040-ზე.

დადგენილია, რომ ეთანოლის — 50% (მოც.) შემცველობისას ნიკელის (II) კომპლექს იონებში მიმდინარეობს წყლის მოლეკულის ეთანოლის მოლეკულით ნაწილობრივი შეცვლა, ხოლო 2-ამინოპირიდინის წარმოებულები კობალტთან (II) წარმოქმნიან პიდრატინებს, ეთანოლი (~40,0 მოც. %) არ შედის კომპლექსების შიგა კოორდინაციულ სფეროში, ეთანოლის წყალთან შედარებით ნაკლები კოორდინაციის უნარის გამო.

R. P. JORBENADZE, T. G. MARCHENKOVA

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF NICKEL (II) AND COBALT (II) COMPLEXES WITH 2-AMINO-4-METHYLPYRIDINE AND 2-AMINO-5-METHYLPYRIDINE IN AQUEOUS-ETHANOL SOLVENTS

Summary

The process of complexing of [nickel and cobalt nitrates with 2-amino-4-methylpyridine (Am4mpy) and 2-amino-5-methylpyridine in aqueous-ethanol solvents has been investigated by spectrophotometric method. Constants of stability have been determined by Bjerrum method.



Specification of stability constants and decomposition of absorption spectra on individual components were carried out by selfcoordinated-field method on ECM ES—1040.

Isolation and identification of absorption stripes of individual complexes make possible to give a conclusion on the structure and configuration of these complexes.

It has been shown that in nickel complexes if ethanol content is of 500 v. percent order, a partial substitution of ethanol molecules for water takes place in complex ions.

2--aminopyridine-cobalt (II) derivatives (2) form hydrated complex ions with similar values of stability constants; ethanol (up to 400 v. percent) cannot enter the inner sphere because of its less coordination ability in comparison with water.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Горбачев С. В., Марченкова Т. Г., Тимофеева Ж. физ. химии, 1975, 49, 1112.
2. Бьеррум Я. Образование аминов металлов в водном растворе, М.: ИЛ, 1961.
3. Бальхаузен К. Введение в теорию поля лигандов. М.: Мир, 1964.
4. Марченкова Т. Г., Джашиашвили Т. К., Джорбенадзе Р. П., Харитонов Ю. Я. Координационная химия, 1983, 9, 11, 1536.

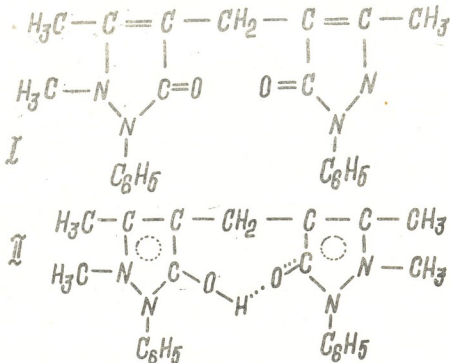
УДК 546.733:542.61

Д. И. АНДЖАПАРИДЗЕ, Д. Д. ТОРОНДЖАДЗЕ

**ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
 КОБАЛЬТА В НЕКОТОРЫХ ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТАХ**

Кобальт и его соединения играют важнейшую роль в обменных процессах, происходящих в живых организмах. Поэтому разработка новых чувствительных и избирательных методов определения малых количеств этого элемента в природных объектах имеет практическое значение.

Некоторые производные пиразолона, в том числе диантипирилметан (ДАМ) I, хорошо растворяются в минеральных и органических кислотах, в ацетоне, хлороформе, не поглощают в видимой области спектра [1, 2].



В кислых растворах происходит образование катиона диантипирилметана (II), так как протон присоединяется к атому кислорода С-О группы молекулы реагента, и возникает прочная внутримолекулярная водородная связь со второй карбонильной группой диантипирилметана.

Полученный органический катион дает с комплексными и простыми анионами соединения типа ионных ассоциативов [3].

По данным литературы роданидный комплекс кобальта с диантипирилметаном полностью экстрагируется хлороформом [3]. Экстракт окрашен в голубой цвет. Кривая светопоглощения образовавшегося экстракта имеет максимум при 650 нм.

Область оптимальной кислотности среды, где оптическая плотность хлороформного экстракта комплекса сохраняет максимальное значение, — 0,5 ÷ 2,0 N по HCl.



Установлено, что для полного переведения 5—110 мкг кобальта в комплекс достаточно добавить 1 мл 10-го % раствора диантипирилметана. Методом сдвига равновесия установлено соотношение $Co^{2+} : CNS = 1 : 4$, а $Co^{2+} : [ДАМ] = 1 : 2$. Состав полученного комплекса можно выразить формулой $(ДАМН)_2 [Co(CNS)_4]$. Оптическая плотность экстракта практически не изменяется в течение нескольких часов, что указывает на большую прочность комплекса во времени. Увеличение объема водной фазы более чем на 30 мл вызывает резкое уменьшение оптической плотности. Поэтому объем водной фазы мы не увеличивали более чем на 20 мл. Закон Бера соблюдается для 5—110 мкг кобальта. Определению кобальта указанным методом не мешают Mg^{2+} , K^+ , NH_4^+ , Ba^{2+} , Na^+ , Zn^{2+} , Al^{3+} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} . Не мешают также трехвалентный ион железа и двухвалентный ион меди, если к анализируемому раствору добавить аскорбиновую кислоту и тиомочевину. Результаты определения кобальта в присутствии других элементов приведены в таблице 1.

Метод был применен для определения микроколичеств кобальта в донных осадках и в стандартных образцах почвы. Навеску пробы (3 г) сплавляли с 18 г Na_2CO_3 .

Плав растворяли в 10—15 мл концентрированной соляной кислоты. Полученный раствор выпаривали досуха [4].

Таблица 1

Экстракционно-фотометрическое определение кобальта в присутствии других элементов (взято 115 мкг Co)

Введено, мг	Найдено Co, мкг	Ошибка,		Введено, мг	Найдено Co, мкг	Ошибка,	
		мкг	%			мкг	%
60 } 120 } 720 } Mg^{2+}	115 115 116	0,0 0,0 1,0	0,0 0,0 +0,8	100 } 600 } Al^{3+}	115 115	0,0 0,0	0,0 0,0
390 } 1170 } K^+	117 114	2,0 1,0	+1,6 -0,8	115 } 1150 } SO_4^{2-}	114 115	0,8 0,0	-0,8 0,0
120 } 900 } NH_4^+	115 114	0,0 1,0	0,0 -0,8	115 } 1150 } PO_4^{3-}	115 115	0,0 0,0	0,0 0,0
340 } 1020 } Ba^{2+}	116 117	1,0 2,0	+0,8 +1,6	103 } 618 } Fe^{2+}	117 116	2,0 1,0	+1,6 +0,8
140 } 700 } Zn^{2+}	115 116	0,0 1,0	0,0 +0,8	100 } 600 } Cu^{2+}	115 114	0,0 1,0	0,0 -0,8

Сухой остаток растворяли в 1N HCl, раствор переносили в 100 мл мерную колбу и доводили до метки 1N раствором HCl. Для определения кобальта 10 мл полученного раствора переносили в делительную воронку, добавляли несколько кристаллов аскорбиновой кислоты и тиомочевины, 1 мл 10N раствора KCNS, 1 мл 1%-го раствора диантипирилметана, объем водной фазы доводили до 20 мл, 1N раствором HCl и экстрагировали 10 мл хлороформа. Оптическую плотность измеряли на спектрофотометре СФ-4А по сравнению с чистым хлороформом. Процентное содержание кобальта в донных осадках колеблется в пределах $(2,5—5,0) \cdot 10^{-3}\%$, а в образцах почвы — $(1,0—1,7) \cdot 10^{-3}\%$.

Статистическая обработка результатов экстракционно-фотометрического определения кобальта в донных осадках приведена в таблице 2.

Таблица 2
Статистическая обработка результатов экстракционно-фотометрического определения кобальта в дождевых осадках (n=6)

\bar{x}	S	$s = \frac{t(Pf)S}{\sqrt{n}}$	$Sr = \frac{S}{\bar{x}}$
0,0026	0,0001	0,00023	0,0382
0,0043	0,00022	0,00049	0,0512
0,0021	0,0001	0,00023	0,0476
0,0052	0,00026	0,00063	0,0500
0,0011	0,0001	0,00023	0,0909
0,0014	0,00026	0,00063	0,1857

Полученные данные говорят о том, что экстракционно-фотометрический метод определения кобальта с помощью диантипирилметана можно успешно применять для определения микроколичеств этого элемента в природных объектах.

Тбилисский государственный университет

Поступило 09.02.87

დ. ანჯაფარიძე, დ. ტორიჯაძე

კობალტის განსაზღვრა ექსტრაქციულ-ფოტომეტრიული მეთოდით
ზოგიერთ ბუნებრივ ობიექტში

რ ე ზ ი უ მ ე

როდანიდიონების თანაობისას დიანტიპირილმეთანის გამოყენებით შეიძლება განისაზღვროს კობალტი 15—110 მკგ-ის რაოდენობით.

დადგენილია კომპლექსის წარმოქმნის ოპტიმალური პირობები და პირველადაა ნაჩვენები კობალტის რაოდენობრივი განსაზღვრის შესაძლებლობა აღნიშნული მეთოდით ზოგიერთი ტიპის ნიადაგსა და ლამებში.

ანალიზის შედეგების მათემატიკური სტატისტიკის მეთოდით დამუშავების საფუძველზე ნაჩვენებია კობალტის განსაზღვრის შერჩეული მეთოდის მაღალი სიზუსტე, რის საფუძველზეც დიანტიპირილმეთანის გამოყენებით განისაზღვრება კობალტის მიკრორაოდენობა, როგორც სწრაფი, ზუსტი და შესასრულებლად მარტივი მეთოდი, რომელიც მოწოდებულია კობალტის რაოდენობრივი განსაზღვრისათვის სხვადასხვა ბუნებრივ ობიექტებში.

D. I. ANDJAPARIDZE, D. D. TORONJADZE

EXTRACTION-PHOTOMETRIC DETERMINATION OF COBALT IN SOME NATURAL OBJECTS

Summary

15—110 mkg. of cobalt can be determined with the help of dianthipyrlmethane in the presence of CNS ions. The optimal conditions for the complex formation were created.

Method of mathematical statistics has shown, that extraction-photometric method of cobalt determination with the help of dianthipyrlmethane can be successfully applied for the determination of microquantities of this elements in natural objects.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Бусев А. И., Акимов В. К., Гусев С. И. Усп. химии, 1965, 34, 3, с. 565.
2. Бусев А. И., Зайцев Б. Е., Акимов В. К. Ж. общей химии, 1965, 35, 6, с. 1548.
3. Акимов В. К., Бусев А. И. Ж. аналит. химии, 1965, 26, 5, с. 964.
4. Аринушкина Е. В. В сб.: Руководство по химическому анализу почв, М.: изд. МГУ, 1961.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

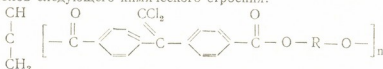
УДК 541.64:539.3

Ш. А. САМСОНИЯ, В. Н. ШОГЕНОВ, Г. В. КОЗЛОВ, А. К. МИКИТАЕВ

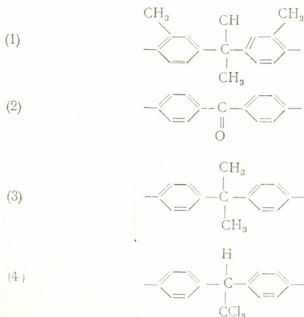
СВЯЗЬ МЕЖДУ УДЛИНЕНИЕМ ДО РАЗРУШЕНИЯ И КОНФИГУРАЦИЕЙ МАКРОМОЛЕКУЛ В ПЛЕНОЧНЫХ ОБРАЗЦАХ ТЕРМОСТОЙКИХ ПОЛИМЕРОВ

В работе [1] представлены данные, свидетельствующие о существовании линейной корреляции между удлинением до разрушения ϵ_p и температурой стеклования T_g для ряда термостойких полимеров. Ее характерной особенностью является то, что величина ϵ_p уменьшается по мере возрастания T_g . В настоящей работе предпринята попытка выяснить физическую природу этой зависимости.

Объектами исследования служили пленочные образцы серии стеклообразных аморфных полиэфиров, синтезированных на основе дихлорангидрида 1,1-дихлор-2,2-ди(п-карбоксифенил)этилена и ряда бисфенолов следующего химического строения:



где R:



Все полиэфиры получены акцепторно-каталитической поликонденсацией в растворе [2], пленки — путем полива 5%-ных растворов полимеров в хлороформе на горизонтальную стеклянную подложку. Для удаления влаги и растворителя их выдерживали в вакууме в течение

2 суток при температуре $\sim 373\text{K}$. Приведенная вязкость 0,5%-ных растворов полимеров в хлороформе, определенная на вискозиметре Уб-белюде при 298K, составляла $\sim 0,1 \text{ м}^3/\text{кг}$. Для механических испытаний использовали пленочные образцы толщиной $\sim 0,1 \text{ мм}$, шириной 10 мм и базовой длиной 35 мм. Испытания на растяжение проводены с постоянной скоростью деформации $0,015 \text{ с}^{-1}$ при температуре 295K на машине модели МРС-500. Кривые изменения теплоемкости для исследуемых полимеров получены на калориметре модели Du-Ront при скорости нагрева 20 град/мин. Величины T_c определяли на полувысоте скачка теплоемкости ΔC_p на термограммах дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Рассмотрим некоторые теоретические предпосылки, которые послужили основой для экспериментально полученной корреляции между величинами T_c и ϵ_p [1]. В работе [3] показана возможность существования взаимосвязи между величиной скачка теплоемкости при температуре стеклования и удлинением полимеров до разрушения. Наличие такой зависимости представляется не случайным явлением. В соответствии с современными взглядами на вопросы, связанные с молекулярной подвижностью в полимерах [4], величина ΔC_p в значительной мере определяется конфигурационным вкладом, обусловленным изменением формы макромолекул. Чем большей жесткостью обладают цепи полимера, тем выше вероятность того, что их конфигурация будет приближаться к «стержнеподобной» (предельно вытя-

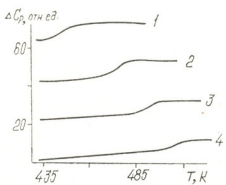


Рис. 1. Термограммы ДСК (цифровые обозначения соответствуют номерам, под которыми приведены формулы, характеризующие химическое строение исследуемых полимеров).

нутой). Это относится и к полимерам, макромолекулы которых в разбавленных растворах могут проявлять достаточную гибкость. В твердом состоянии цепи стеклообразных полимеров теряют гибкость, так как при этом возможность для ее проявления значительно ограничена (например, молекулы полиимида). Этот вывод следует из корреляции между T_c и термодинамической жесткостью макромолекул [5]. По мере увеличения жесткости цепи величина ΔC_p уменьшается и для жесткоцепных термостойких полимеров ярко выраженного скачка на кривой изменения теплоемкости не наблюдается (во всяком случае такого, какой имеет место в случае гибкоцепных полимеров, например, полистирола [3]). Данные, представленные на рис. 1, полностью подтверждают сказанное выше. На рис. 1 приведены кривые



ДСК для четырех исследуемых полиэфиров, из которых видно, что увеличение жесткости макромолекул приводит к росту T_c и соответствующему уменьшению ΔC_p .

Известно [6], что абсолютная величина избытка энтальпии стеклообразного полимера возрастает при его отжиге ниже T_c и это отражается в виде появления пика ΔC_p на термограммах ДСК. В свою очередь, это явление сопровождается и изменением механического поведения полимера, — происходит увеличение его хрупкости. И наоборот, закалка (аморфизация) стеклообразного полимера, увеличивая пластичность, способствует снижению величины или даже устранению пика ΔC_p на кривой изменения теплоемкости [6]. Другими словами, механическое поведение жесткоцепных полимеров должно быть своего рода аналогом поведения закаленного гибкоцепного полимера при механических испытаниях. В работе [7] предложена эмпирическая зависимость, связывающая величины T_c и ΔC_p : $\Delta C_p \cdot T_c \approx 105$ кДж/кг. Как свидетельствуют результаты, представленные на рис. 2, в нашем случае также наблюдается линейная корреляция между этими параметрами, подобная приведенной в [7].

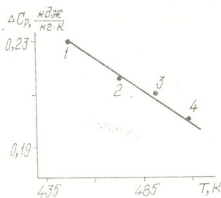


Рис. 2. Зависимость изменения теплоемкости ΔC_p от температуры стеклования T_c (обозначения соответствуют обозначениям рис. 1).

Ранее [3] было показано, что степень деформируемости связи в полимере может «истощиться» в процессе его предварительной ориентации. Иначе говоря, возможность конфигурационных изменений исчерпывается по мере искусственного приближения формы макромолекул гибкоцепного полимера к «стержнеподобной», характерной для жесткоцепного полимера. Таким образом, ориентация полимера и увеличение жесткости его цепей могут давать аналогичный эффект в отношении механического поведения полимера.

Есть еще один аспект влияния степени жесткости цепи полимера на его поведение при механических испытаниях. Известно [8], что при вынужденно-эластической деформации возможно однородное и неоднородное (с образованием так называемой шейки) деформирование. На кривой «напряжение-деформация (σ - ϵ)» появление шейки отражается в снижении напряжения за пределом вынужденной эластичности («зуб текучести»). В работе [3] явление образования шейки было связано со структурой полимера или, более конкретно, со степенью жесткости его макромолекул. Полимеры, цепи которых свернуты в виде спирали, образуют шейку при вытяжке, тогда как полимеры, обладающие «жесткими» макромолекулами, деформируются за

пределом вынужденной эластичности однородно. На рис. 3 приведены кривые $\sigma-\varepsilon$ для четырех исследуемых полимеров, внешний вид которых является еще одним доказательством вышесказанных соображений.

В заключение вернемся к результатам работы [1]. Исходя из рассмотренной концепции, можно сделать следующий вывод. По мере деформирования полимера происходит изменение формы макромолекул, которая постепенно приобретает «стержнеподобную» конфигу-

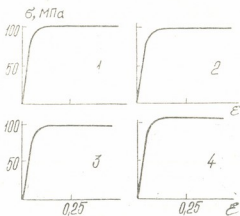


Рис. 3. Кривые «напряжение-деформация» ($\sigma - \varepsilon$) (обозначения соответствуют обозначениям рис. 1.).

рацию, прежде чем наступает разрыв макроцепей и последующее за ним разрушение образца. Чем более вытянутую форму имеет молекула в недеформированном полимере, тем меньше величина деформации, необходимой для достижения такого состояния. Мерами степени деформируемости макромолекул в полимере могут служить взаимосвязанные параметры T_e и ΔC_p . Вероятно, зависимость, показанная в работе [1], справедлива только для группы полимеров сходного химического строения. Наличие подобной корреляции для гибкоцепных полимеров [3] предполагает качественную общность выведенной зависимости, однако конкретный вид функции $\varepsilon_p = f(T_e)$ или $\varepsilon_p = f(\Delta C_p)$, возможно, будет различаться для разных групп полимеров.

Тбилисский государственный университет

Кабардино-Балкарский госуниверситет,

г. Нальчик

Поступило 23.07.87

უ. სახოონია, ვ. შოგენოვი, ზ. კოზლოვი, ა. მიქიტაძე

თერმომედიკი პოლიმერული ავსკაპის ნიმუშებზე მაკრომოლეკულური კონფიგურაციისა და დაშლამდე წაგრძელებას შორის. საკვლევ ობიექტებად გამოყენებულია 1,1-დიქლორ-2,2-დი-(პ-ოქსიკარბონილფენილ) ეთილენისა და სხვადასხვა აგებულების ბისფენოლების ბაზაზე მიღებული ავსკეპი. მაკრომოლეკულურ დეფორმირებადობის ხარისხის მაჩვენებლად გამოყენებულია ისეთი პარამეტრები, როგორცაა გამინების ტემპერატურა და თბოტეადობის ცვლილება.

რეზიუმე

ნაჩვენებია ხაზოვანი კორელაციის არსებობა თერმომედიკი პოლიმერული ავსკეპის ნიმუშებში მაკრომოლეკულურ კონფიგურაციისა და დაშლამდე წაგრძელებას შორის. საკვლევ ობიექტებად გამოყენებულია 1,1-დიქლორ-2,2-დი-(პ-ოქსიკარბონილფენილ) ეთილენისა და სხვადასხვა აგებულების ბისფენოლების ბაზაზე მიღებული ავსკეპი. მაკრომოლეკულურ დეფორმირებადობის ხარისხის მაჩვენებლად გამოყენებულია ისეთი პარამეტრები, როგორცაა გამინების ტემპერატურა და თბოტეადობის ცვლილება.



Sh. A. SAMSONIA, V. N. SHOGENOV, G. V. KOZLOV, A. K. MIKITAEV
 CORRELATION BETWEEN THE CONFIGURATION AND LONGING
 TILL DESTRUCTION FOR THE SAMPLES OF LAYERS OF THE
 THERMOSTABLE POLYMERS

Summary

The linear correlation between the configuration and longing till fracture for the samples of thermostable polymer layers has been shown. 1,1-dichloro-2,2-di-(n-oxycarbonylphenol) ethylenes and some layers on the base of bisphenols have been investigated. The glassing temperature and changing of thermal capacity were used as a degree of deformation of macromolecules.

ҚҰБҒАҚАҒАҒА — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Козлов Г. В., Кехарсаева Э. Р., Шогенов В. Н., Берикетов А. С., Хараев А. М., Микитаев А. К. Высокомолек. соед., Б, 1986, т. 28, № 1, с. 3.
2. Хараев А. М., Кехарсаева Э. Р., Шустов Г. Б., Дорофеев В. Т. В сб.: Поликонденсационные процессы и полимеры, Нальчик, изд. КБГУ, 1984, с. 51.
3. Haward R. N., Hay J. N., Parsons I. W., Adam G., Owadh A. A., Boxnyak C. P., Aref-Azaf A., Cross A. Colloid and Polymer Sci., 1980, 258, 6, p. 643.
4. DiMarzio E. A., Dowell F. J. Appl. Phys. 1979, v. 50, 10, p. 6061.
5. Липатов Ю. С. Успехи химии, 1978, т. XLVII, № 2, с. 332.
6. Matsuoka S., Bair H. E. J. Appl., Phys., 1977, v. 48, 10, p. 4058.
7. Boyer R. F. Macromol. Sci. Phys., 1973, v. B 7, 3, p. 487
8. Owadh A. A., Parsons I. W., Hay J. N., Haward R. N. Polymer, 1978, v. 19, 3, p. 386.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 544.543

Т. Г. АНДРОНИКАШВИЛИ, Н. Д. КАКРИАШВИЛИ, Н. М. ГОГИТИДZE

ОСОБЕННОСТИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ЭЛЮИРОВАНИЯ ВЕЩЕСТВ РАЗЛИЧНЫХ КЛАССОВ НА КАТИОНМОДИФИЦИРОВАННЫХ ФОРМАХ ПОРИСТОГО ПОЛИМЕРНОГО СОРБЕНТА

Развитие газо-адсорбционного варианта газовой хроматографии во многом связано с разработкой новых специфических и высокомолекулярных сорбентов.

Использование специфических полимерных сорбентов избавляет исследователя от необходимости модифицировать неспецифические сорбенты полярными неподвижными фазами, и тем самым, от недостатков газо-жидкостного варианта хроматографии, связанного с летучестью неподвижных фаз и трудностью применения высокочувствительных детекторов.

С этой точки зрения значительный интерес представляет применение в практике газовой хроматографии в качестве сорбентов макропористых ионообменных смол. Обладая всеми свойствами пористых полимерных сорбентов, они также могут быть переведены в ионные формы без существенного изменения полимерной матрицы в процессе модификации.

Исследованы хроматографические свойства пористого полимерного сорбента 895 G-15-91-Sp*, синтезированного на основе глицидилметакрилата и этилендиметакрилата [1] с последующим сульфированием [2], для получения сильнокислотного катионообменного полимера.

Исследуемый сорбент с удельной поверхностью 117,2 м²/г, катионной емкостью 0,468 ммоль/г, пористостью 61,8% переводился в различные катионные формы путем обработки в динамических условиях 5%-ными растворами солей: CoCl₂, CdCl₂, NiCl₂, FeCl₃, LaCl₃; CrCl₃. После обработки полимер (зернение 180—250 м) промывался дистиллированной водой и высушивался. Затем сорбент помещался в хроматографическую колонку, где подвергался окончательной термической активации при 170°C в течение 24 часов в потоке газа-носителя.

Газохроматографические исследования проводились на хроматографе ЛХМ-8МД (детектор — катарометр, длина хроматографической колонки 0,5 м, внутренний диаметр 0,3 см, скорость газа-носителя гелия 50 мл/мин, температура колонки 150°C).

Для характеристики хроматографических свойств исследуемых сорбентов из экспериментальных данных были рассчитаны относительные времена удерживания веществ различных классов (время удерживания n-пентана принято за стандарт), индексы Ковача, критерий равномерности, а также эффективность хроматографических колонок (ВЭТТ).

* Полимер 895 G-15-91-Sp получен в Институте макромолекулярной химии АН ЧССР.



Индексы Ковача некоторых соединений на полимере 895G-15-91-Sp, T--150°

Катион - модификатор	Ацетонитрил	Этанол	Бензол	Пиридин	М. э. кетон
H ⁺	525	587	715	478	722
Ni ²⁺	571	634	568	534	704
Co ²⁺	608	600	657	600	672
Cd ²⁺	600	603	666	581	698
Fe ³⁺	710	590	685	597	675
La ³⁺	634	613	649	не вых.	695
Cr ³⁺	583	673	670	не вых.	673
Хромосорб 104	855	690	835	1025	850
Сквалан	—	357	650	702	531

В табл. 1 приведены индексы Ковача некоторых эталонных стандартов. Из данных таблицы следует, что значения индексов удерживания для большинства исследуемых соединений на катионмодифицированных формах катионита 895 G-15-91-Sp заметно ниже, чем на Хромосорбе 104, но больше, чем на сквалане. Таким образом, исследуемый катионит и его катионмодифицированные формы являются сорбентами средней полярности. Исключение составляет пиридин, который на катионмодифицированных формах элюируется между пентаном и гексаном, тогда как на сквалане он выходит после гептана. Значительная разница в индексах удерживания на исследованных сорбентах и сквалане наблюдается для молекулы метанола. По-видимому, в этом случае значительное влияние оказывает водородная связь, возникающая между полярной молекулой спирта и катионной поверхностью сорбента.

На величины индексов Ковача определенное влияние оказывает природа катиона полимера, что сказывается на изменении последовательности элюирования компонентов в зависимости от катионмодифицированной формы. Например, на H⁺-форме катионита последовательность элюирования следующая: пиридин-ацетонитрил-этанол-бензол-метил-этил кетон, а на Fe³⁺-форме этанол-пиридин-метил-этил кетон-бензол-ацетонитрил, на La³⁺- и Cr³⁺-формах пиридин прочно удерживается адсорбентом, тогда как из колонок, заполненных другими формами сорбента, это соединение элюируется первым.

Наличие в полимерной матрице исследуемых адсорбентов эфирных функциональных групп влияет на характер межмолекулярного взаимодействия сорбентов с разделяемыми компонентами и обуславливает специфичность их взаимодействия с полярными молекулами.

В табл. 2 значения относительных времен удерживания полярных соединений на исследуемом сорбенте сравнены с соответствующими значениями на неполярном сорбенте Полисорб-1. В отличие от Полисорба-1 удерживание на исследуемом сорбенте зависит не только от величины общей полярности молекул, но и от величины дипольного момента и способности соединений образовывать водородные связи с активными центрами поверхности сорбента. Если для неполярного сорбента относительные времена удерживания возрастают с общей полярностью молекул, то на катионмодифицированных формах исследуемого сорбента максимальные значения наблюдаются для ацетонитрила и ацетона, молекулы которых обладают значительным дипольным моментом, и этанола, способного образовывать водородные связи с поверхностью адсорбента. Все это способствовало изменению последовательности вымывания вышеуказанных соединений.

Величина удерживания непредельных соединений (табл. 2) на полярных сорбентах зависит от особенностей их локальной электронной

Таблица 2

Относительные времена удерживания ионных соединений в предельных и непредельных углеводородах на полимере 895 G - 15-91-Sp, T-150°C

Сорбат	$\alpha, \text{Å}^3$	$\nu, \text{Д}$	$T_{\text{кип}}, \text{°C}$	Мол.ж. вес	Катион - модификатор							Полисорб I
					H ⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Cd ²⁺	Fe ²⁺	Li ³⁺	Cl ²⁺	
Вода	1,43	1,84	100	18,0	0,80	—	1,37	1,52	1,28	1,25	1,61	0,12
Метанол	3,23	1,67	64,7	32,0	1,00	1,62	2,73	3,80	2,35	1,32	1,66	0,19
Ацетонитрил	4,48	3,94	81,6	41,1	0,21	2,05	2,52	2,03	2,64	2,18	2,17	0,60
Ацетон	6,33	2,73	56,2	58,1	2,30	2,25	2,03	2,31	2,35	3,42	2,11	0,60
Диптил. эфир	9,02	1,17	35,6	74,1	1,53	1,34	1,47	1,48	1,47	1,73	1,34	0,87
n-Пентан	9,95	0,00	36,1	72,1	1,00	1,00	1,60	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Гексан	11,9	0,08	68,7	86,2	2,30	2,72	2,35	2,36	2,39	2,56	2,29	
Гексен-1	—	—	63,5	84,2	2,35	2,36	2,36	2,03	2,45	3,10	2,68	
n-Гексан	11,0	0,00	61,4	84,2	2,80	2,30	2,50	3,72	2,67	4,01	2,56	
Бензол	10,4	0,00	80,1	78,1	3,72	2,31	3,92	4,16	4,04	4,06	5,10	
Октан	15,6	0,00	125,7	114,23	16,38	13,91	14,56	17,5	15,88	18,16	17,74	
Октен-1	—	—	121,3	112,23	14,87	18,75	11,54	24,44	12,98	51,28	20,69	



структуры. В отличие от неполярных сорбентов характер элюирования непредельных соединений определяется в основном количеством незанятых насыщенных связей в молекуле.

При сравнении данных, полученных на катионмодифицированных формах, содержащих двух- и трехвалентные катионы, видно, что большую специфичность проявляют трехвалентные катионы. Исключение составляют H^+ -форма для пары октан-октен-1 и Ni^{2+} -форма для углеводов, содержащих шесть атомов углерода. Значительная разница во временах удерживания предельных и непредельных углеводов получена на La^{3+} и Cr^{3+} катионмодифицированных формах.

В табл. 3 приведены относительные времена удерживания нор-

Таблица 3

Относительные времена удерживания нормальных и изомерных спиртов на катионмодифицированных формах полимера 895 G-15-91-Sp, T—150°

Сорбат	Молекулярный вес	$T_{кип}$, °C	катион - модификатор						
			H^+	Ni^{2+}	Co^{2+}	Cd^{2+}	Fe^{3+}	La^{3+}	Cr^{3+}
Метанол	32,0	64,7	1	1,62	2,73	3,80	2,35	1,32	1,66
Этанол	46,1	78,4	2,12	2,95	2,26	2,41	2,13	2,85	5,16
Пропанол	60,1	97,2	5,89	9,16	5,86	7,31	5,65	3,74	13,89
Бутанол	74,1	117,5	18,27	13,38	14,47	33,61	16,83	14,10	28,80
Амил. спирт	88,15	137,8	—	—	39,05	53,02	22,40	46,83	—
Пропанол-2	60,10	82,2	3,84	3,47	3,52	3,97	3,45	5,03	5,59
изо-бутанол	74,1	106,0	11,66	12,80	11,69	16,07	12,69	18,05	15,23
втор. бутанол	74,1	99,5	9,35	8,68	9,05	12,58	8,52	11,85	10,56
тр. бутанол	74,1	82,8	0,64	5,38	5,79	7,58	5,66	6,85	3,09
изо-амил. спирт	88,15	132	—	—	31,13	27,41	21,28	—	—

мальных и изомерных алифатических спиртов C_1-C_5 . Характер удерживания спиртов несколько отличается от удерживания нормальных углеводов. При элюировании смеси спиртов из колонок, заполненных катионмодифицированными формами исследуемого сорбента, на времена удерживания, кроме Ван-дер-Ваальсовых сил взаимодействия, определенное влияние оказывает водородная связь, возникающая между атомом водорода гидроксильной группы спирта и катионной поверхностью полимера. Как видно из табл. 3, в большинстве случаев n-спирты элюируются из колонок соответственно температур кипения. Исключение составляет метанол, который на $Ni^{2+}-Co^{2+}-Cd^{2+}$ и Fe^{3+} -катионзамещенных формах элюируется после этанола [3, 4]. По-видимому, в этом случае возрастает роль водородной связи сорбент-сорбат.

На всех сорбентах для изомерных спиртов наблюдается уменьшение времени удерживания с ростом разветвленности.

Для оценки равномерности разделения многокомпонентных модельных смесей отдельных гомологических рядов (n-алканы C_5-C_{10} , ароматические углеводороды — бензол, толуол, этилбензол, кумол, псевдокумол, одноатомные алифатические спирты C_5-C_{10}) были вычислены — критерий равномерности Δ , характеризующие разделение пиков на хроматограмме, коэффициенты быстройдействия λ , позволяющие дать представление о качестве и скорости хроматографического разделения многокомпонентной смеси, а также данные о длине колонки L_{k+1} , необходимой для полного разделения наилучшим образом разделяемой пары, и о времени анализа соответствующей смеси в указанных условиях эксперимента t_{k+1} (табл. 4) [5].



Таблица 4

Критерий равномерности $\bar{\Delta}$, величины λ , $t_{k=1}$, $L_{k=1}$ для смесей n-углеводородов и спиртов на полимере 895 G-15-91-Sp, T-150°

Ионная форма	Расчитанные параметры	С м е с ь		
		n-алканы	ароматические углеводороды	n-спирты
H ⁺	$\bar{\Delta}$	0,115	0,219	0,542
	λ , с ⁻¹	0,18·10 ⁻²	0,15·10 ⁻²	0,38·10 ⁻²
	L, м	1,50	1,50	0,56
	t, с	1430	1492	489
Co ²⁺	$\bar{\Delta}$	0,204	0,118	0,427
	λ , с ⁻¹	0, 2·10 ⁻²	0, 2·10 ⁻²	0,32·10 ⁻²
	L, м	1,00	1,20	0,60
	t, с	1020	1250	516
Cd ²⁺	$\bar{\Delta}$	0,201	0,115	0,219
	λ , с ⁻¹	0,18·10 ⁻²	0,17·10 ⁻²	0,27·10 ⁻²
	L, м	0,98	1,56	1,30
	t, с	1119	1719	2005
Ni ²⁺	$\bar{\Delta}$	0,387	0,205	0,419
	λ , с ⁻¹	0,29·10 ⁻²	0,23·10 ⁻²	0,31·10 ⁻²
	L, м	0,46	0,65	0,92
	t, с	817	1023	1192
La ³⁺	$\bar{\Delta}$	0,102	0,201	0,327
	λ , с ⁻¹	0,11·10 ⁻²	0,18·10 ⁻²	0,28·10 ⁻²
	L, м	1,78	0,42	1,00
	t, с	2015	1015	2115
Fe ³⁺	$\bar{\Delta}$	0,209	0,215	—
	λ , с ⁻¹	0,19·10 ⁻²	0,19·10 ⁻²	—
	L, м	1,20	1,25	—
	t, с	987	1017	—
Cr ³⁺	$\bar{\Delta}$	0,103	0,119	0,479
	λ , с ⁻¹	0,10·10 ⁻²	0,12·10 ⁻²	0,38·10 ⁻²
	L, м	1,92	0,201	0,56
	t, с	2119	2415	816

Как видно из таблицы, для n-алканов наилучшей является Ni²⁺-форма катионита, на которой разделение указанной смеси осуществляется на более коротких колонках и за меньший промежуток времени.

Для ароматических углеводородов наилучшее разделение достигается на H⁺- и Fe³⁺-катионзамещенных формах. В случае спиртов наибольшей селективностью характеризуются H⁺- и Cr³⁺-катионзамещенные формы.

Для характеристики эффективности колонок рассчитано число теоретических тарелок (N) для некоторых соединений различных классов (табл. 5). Значения этих величин указывают на достаточно высокую эффективность хроматографических колонок. На величину (N) значительное влияние оказывает природа катиона полимера (табл. 5). Кривые разделения модельных смесей на исследуемых полимерных сорбентах характеризуются относительной симметричностью. Коэффициенты асимметрии для большинства соединений равны 0,6—1.

Таким образом, исследуемый пористый полимерный сульфокатионит, синтезированный на основе глицидилметакрилата и этилендиаме-



Эффективность колонок, заполненных различными катионмодифицированными формами пористого полимерного катионита 895 G-15-91-Sp, T—150°
 (длина колонки 1м)

Сорбат	Количество теоретических тарелок						
	H ⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Cd ²⁺	Fe ³⁺	La ³⁺	Cr ³⁺
Гептан	710	399	915	625	399	566	781
Бензол	2176	1110	1071	1598	2842	625	630
Ацетон	544	623	1007	2598	710	824	715
Метил-этил-кетон	1876	1214	915	1734	1598	1020	981
Диэтил. эфир	1343	899	1110	1876	1324	1110	1015
Дибутилов. эфир	522	513	697	493	542	—	—
Метанол	544	1598	715	1343	999	725	814
Пропанол	710	815	729	719	829	819	729
Изо-пропанол	899	827	812	922	912	923	818

такрилата, характеризуюсь как универсальностью, так и селективностью по отношению к разделяемым компонентам, достаточно высокой эффективностью, с успехом может быть применен для разделения веществ различных классов.

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

Поступило 17.03.87

თ. ანდრონიკაშვილი, ნ. კაკრიაშვილი, ნ. გოგიტიძე

სხვადასხვა კლასის ნაერთთა ქრომატოგრაფიული ელუირების
 თავისებურებანი ფორიანი კოლიმერული სორბენტის
 კატიონმოდფიცირებულ ფორმებზე

რ ე ზ ი ე მ ე

შესწავლილია გლიციდილმეტაკრილატისა და ეთილენდიმეტაკრილატის საფუძველზე სინთეზირებული მაკროფორიანი პოლიმერული სორბენტის 895 G-15-91-Sp და მისი Co²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺, Fe³⁺, La³⁺, Cr³⁺ -კატიონმოდფიცირებული ფორმების ქრომატოგრაფიული თვისებები.

ექსპერიმენტული მონაცემების საფუძველზე გათვლილია სხვადასხვა კლასის ნაერთთა შეფარდებითი შეკავების დროები, კოეჩის ინდექსები, თანაბრადგანაწილების კრიტერიუმები და ქრომატოგრაფიული სვეტების ეფექტურობა.

ნაჩვენებია შესწავლილი ფორიანი პოლიმერული სორბენტის გაზურ ქრომატოგრაფიაში გამოყენების პერსპექტიულობა.

T. G. ANDRONIKASHVILI, N. D. KAKRIASHVILI, N. M. GOGITIDZE

PECULIARITIES OF CHROMATOGRAPHIC ELUTION OF COMPOUNDS OF DIFFERENT CLASSES ON CATION-SUBSTITUTED FORMS OF POROUS POLYMER SORBENTS

Summary

The chromatographic properties of Co²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺, Fe³⁺, La³⁺, Cr³⁺-cation - substituted forms of macroporous copolymer 895 G-15-91-Sp, synthesised on the base of glycidylmethacrylate and ethylenedimethylacrylate have been studied.

The relative retention time for compounds of different classes, Kovats indices, uniformity criteria and effectiveness of chromatographic columns were calculated on the basis of chromatographic data.

Potential utilization of macroporous polymer sorbent 895 G-15-91-SP in gas chromatography is shown.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Ribeiro C. M. A. et al. *Angew Macromol. Chem.*, 87, 1980, 119.
2. Hradil I., Sveč F., *Polymer Bulletin*, 6, 1982, 556—570.
3. Сальникова Т. М., Яшин Я. И. Сб.: Газовая хроматография, М., НИИТЭ-ХИМ, вып. 9, 1969, 35.
4. Keulemans A., Kwantes A., Zaal P., *Analytical chemical Acta*, 1955, 13, 4, 357.
5. Вигдергауз М. С., *Расчеты в газовой хроматографии*. М.: Химия, 1978, 10—11.

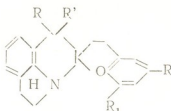
УДК 547.752816.07 : 543.422.6 : 541.128.1

ჟ. მანუშაკიძე, ნ. მახარაძე, ლ. დეგაძე, ნ. ოსოვნიკი,
 ლ. შიშკინი, კ. ჯავახიძე

ფორმარეაქციული სპიროქრომინები ძიარაპირფორმინის ბაზაზე

სპიროქრომინების ფორმარეაქციული თვისებების გაუმჯობესება მოითხოვს სხვადასხვაგვარი აგებულების ნაერთების მიზანდასახულ სინთეზს. ჩამნაცვლებლების ელექტრონული ბუნების გავლენა სპიროქრომინების მახასიათებლებზე კარგადაა შესწავლილი, ხოლო მათი გეომეტრიული ფაქტორების გავლენა კი — ნაკლებად. სპიროქრომინების (A) და მათი იზომერული პეროციანინების (B) აგებულების თავისებურებები გვეკარნახობს გარკვეულ მოსაზრებებს, რომელთა შემოწმება საჭიროებს ახალი ნაერთების მიღებას.

ასეთი თვალსაზრისით საინტერესოდ მივიჩნიეთ ახალი ტიპის რიგი ნაერთების სინთეზი:



$R=R'=CH_3$ (a); $(-CH_2-)_4$ (b); $(-CH_2-)_5$ (c)

I a, b, c, $R_1=H$, $R_2=NO_2$; II a, b, c, $R_1=Br$, $R_2=NO_2$;

III a, b, c, $R_1=OCH_3$, $R_2=NO_2$; IV a, b, c, $R_1=NO_2$, $R_2=Cl$.

აღრე ნაჩვენები იყო, რომ N-ალკილური რადიკალების სიგრძე მნიშვნელოვან გავლენას ახდენს სპიროქრომინების ისეთ თვისებებზე, როგორცაა ფორმარეაქცია კრისტალურ მდგომარეობაში, ხსნადობა და ფორმარეაქციის ეფექტურობა [1], რაც აისხნება ალკილის რადიკალის ჯაჭვის სიგრძითა და მოქნილობით. ამ თვალსაზრისის შესამოწმებლად საჭიროდ ჩავთვალეთ სპიროქრომინების სინთეზი ტეტრაპირფორმინის საფუძველზე. ასეთი ტიპის ნაერთებში ალკილის რადიკალი შეცვლილია ციკლური ფრაგმენტით.

მოსალოდნელი იყო, რომ ექვსწევრიანი ციკლი მოლეკულის ჩონჩხის სახისტეს გაზრდიდა, რასაც თავის მხრივ უნდა გამოეწვია პეროციანინული ფორმის სტაბილიზაცია და გრძელტალღოვანი შთანთქმის მაქსიმუმის ბატოქრომე-



ლი წანაცვლება. მოსალოდნელი სპექტრული ცვლილებები უმნიშვნელო აღმოჩნდა — სპექტრმა ბატოქრომულად წაინაცვლა მხოლოდ 5—10 ნმ-ით (ტაბ. ცხრ. 1). ამ ნაერთების თერმოინამიკური მახასიათებლები იმაზე მეტყველებენ, რომ დამატებითი ციკლური ფრაგმენტი ინდოლინურ ანალოგთან შედ-

ცხრილი 1

სპიროქრომენების სპექტრალურ-კინეტიკური მახასიათებლები

№	ნივთიერება	გამხსნელი	ფოტონდუ- ცირებული ფორმის, λ_{max}	k_{AB} 25°C, $\text{წმ}^{-1} \cdot 10^6$	k_{BA} 25°C, $\text{წმ}^{-1} \cdot 10^3$	აქტივაციის ენერგია E_{BA} , კჯ/მოლი
1	I—a	ეთანოლი	540	1,12	0,056	21,4
		ტოლუოლი	610	4,4	44	17,8
2	I—b	ეთანოლი	540	1,09	0,056	21,5
		ტოლუოლი	610	5	50	18,1
3	I—c	ეთანოლი	540	1,11	0,056	21,5
		ტოლუოლი	610	5	50	18,2
4	II—a	ეთანოლი	580	0,04	0,04	26,8
		ტოლუოლი	610	25,6	6,4	28,0
5	II—b	ეთანოლი	580	0,04	0,04	27,1
		ტოლუოლი	610	28,6	6,9	21,8
6	II—c	ეთანოლი	580	0,04	0,04	27,2
		ტოლუოლი	610	11,2	2,8	21,9
7	III—a	ეთანოლი	588	—	—	22
		ტოლუოლი	608	—	20,8	17,6
8	III—b	ეთანოლი	588	—	—	21,6
		ტოლუოლი	608	—	22	—
9	III—c	ეთანოლი	588	—	—	22,0
		ტოლუოლი	608	—	22,4	18,0
10	IV—a	ეთანოლი	570	—	—	22,1
		ტოლუოლი	630	—	59	—
11	IV—b	ეთანოლი	670	—	—	22,1
		ტოლუოლი	630	—	60	—
12	IV—c	ეთანოლი	570	—	—	—
		ტოლუოლი	630	—	60	—
13	I—a-ს ინდოლი- ნური ანა- ლოგი	ეთანოლი	540	0,014	0,63	22,0
		ტოლუოლი	600	0,125	47	16,0

რებით მეროციანინული ფორმის მნიშვნელოვან სტაბილიზაციას იწვევს (იხ. ცხრ. 2).

ფუძე თვისებების გაზრდა მოლეკულის მარცხენა ნაწილში იწვევს წონასწორობის წანაცვლებას შეფერილი ფორმისაკენ [2, 3]. კინეტიკური მახასიათებლები გვაჩვენებს, რომ ტოლუოლში საკვლევი ნივთიერებების თავისთავადი გაუფერულების სიჩქარის მუდმივები პრაქტიკულად იდენტურია ინდოლინური ანალოგების: $K_{ნმ} = (47 \pm 4,7) \cdot 10^{-3} \text{ წმ}^{-1}$, $K_{აქ} = (44 \pm 4,4) \cdot 10^{-3} \text{ წმ}^{-1}$, ხოლო ეთანოლში კი თითქმის რიგითაა განსხვავებული $K_{ნმ} = (0,63 \pm 0,06) \cdot 10^{-3} \text{ წმ}^{-1}$

$$K_{აქ} = (0,056 \pm 0,006) \cdot 10^{-3} \text{ წმ}^{-1}$$



ექსწვერიანი ციკლი, რომელიც მოიცავს აზოტის ატომს, იწვევს სპიროქრომენის ჩონჩხის სიხისტის გაზრდას, რასაც თან სდევს ფოტოქიმიური გაფერულების საგრძნობი გაზრდა (1,5—2-ჯერ).

სპიროქრომენის ჩონჩხის კიდევ უფრო გასახისტებლად, მივიღეთ ნაერთები ციკლური ფრაგმენტებით 3,3' მდგომარეობაში (ხუთ და ექსწვერიანი ციკლები).

ექსწვერიანმა ციკლმა სპიროქრომენების მახასიათებლები პრაქტიკულად არ შეცვალა, ხოლო ხუთწვერიანმა ციკლმა გამოიწვია შეფერილა ფორმის მცირე სტაბილიზაცია 3,3' — დიმეთილ-ანალოგებთან შედარებით.

სპიროქრომენების შთანთქმის სპექტრის მაქსიმუმი მკვეთრად და მოკიდებული გამსხნელის პოლარობასთან. პოლარობის ზრდა იწვევს სპექტრის მაქსიმუმის წანაცვლებას: ბატოქრომულს — უფერო (A) ფორმისათვის და ჰიპსოქრომულს — შეფერილი (B) იზომერისათვის. სპექტრული მონაცემების და

ცხრილი 1

სპიროქრომენების თერმოდინამიური მახასიათებლები

№	ნივთიერება	გამსხნელი	ΔH , კკალ/მოლი	ΔF (25°C), კკალ/მოლი	TAS (25°C), კკალ/მოლი	K (25°C), წონასწორული
1	I-a	ეთანოლი	0,80	1,29	0,49	0,2
		ტოლუოლი	0,43	2,97	2,54	1,10 ⁻³
2	II-c	ეთანოლი	0,66	0,04	0,62	1,06
		ტოლუოლი	0,57	1,83	1,26	4,10 ⁻²

კვანტურ-ქიმიური გათვლის შედეგად მიღებული ძირითადი მდგომარეობის დიპოლური მომენტების საფუძველზე, ცნობილი მეთოდებით [4], გამოვიტვალეთ დიპოლური მომენტები აგზნებული მდგომარეობებისათვის:

$$\mu_g^A = 6 \text{ D}, \mu_g^A = 9,6 \text{ D}; \mu_g^B = 11 \text{ D}, \mu_g^B = 6,6 \text{ D}$$

ახსარიმეცნიერული ნაწილი

სინთეზირებული ნაერთების უფერო და შეფერილი ფორმების სპექტრები და სპექტრალურ-კინეტიკური მახასიათებლები განსაზღვრულ იქნა სპექტროფოტომეტრზე „Specord“ UV-Vis ($C=5 \cdot 10^{-3}$ მოლი/ლ).

1,7-ტრიმეთილენ-2-მეთილენ-3-სპირო-1'-ციკლოპენტან ინდოლინი მივიღეთ 5,6 გ (0,035 მოლი) 1-ამინო-1, 2, 3, 4-ტეტრაპიროქინოლინისა და 4,6 გ (0,04 მოლი) მეთილციკლოპენტოკეტონისაგან. ნარევეს ვაცხელებდით 2 საათის განმავლობაში წყლის აბაზანაზე უკუმაცივრით. წყლის მოცილების შემდეგ, ვაკუუმში გამოვხადეთ რეაქციაში შესვლელი კეტონი. დარჩენილ მასას დაეუმატეთ 40 მლ 12% ცხელი ვოგირდმჟავა და ვაცხელებდით წყლის აბაზანაზე 3 საათის განმავლობაში. ვაცივების შემდეგ ნარევი გავანეიტრალეთ NaOH-ით, გამოვწვლილეთ ეთერით, გავაშრეთ KOH-ზე და შემდეგ გამოვხადეთ. მივიღეთ ყვითელი ზეთისებური მასა $t_{\text{მზე}} 170-177^\circ\text{C}$ 3 მმ ვ. წ. ს., გამოსავალი 71%.

1. 6-ნიტრო-2H-ქრომენ-2-სპირო-2'-1', 7'-ტრიმეთილენინდოლინი-3'-სპირო-1''-ციკლოპენტანი. 0,312 გ (0,0013 მოლი) 1,7-ტრიმეთილენ-2-მეთილენ-3-სპირო-1'-ციკლოპენტან ინდოლინი გავხსენით 10 მლ ეთანოლში და დაეუმატეთ 0,237 გ (0,0014 მოლი) 5-ნიტროსალიცილის ალდეჰიდი. მიღებული ქო-

ლოსფერი ნარევი ვაღუღეთ უკუმაცივრით 0,5 საათი. სსნარი დავაყვენეთ სიბ-
ნელეში დღე-ღამის განმავლობაში. გამოიყო მუქი მოწითალო კრისტალები
 $t_{\text{მ.}} 166-167^{\circ}\text{C}$. გამოსავალი ახლოა რაოდენობრივთან.

II. 6-ნიტრო-8-ბრომ-2H-ქრომენ-2-სპირო-2'-1', 7'-ტრიმეთილენინდოლინ-
3'-სპირო-1''-ციკლოპენტანი მივიღეთ I-ის ანალოგიურად 0,312 გ (0,0013 მო-
ლი) 1,7-ტრიმეთილენ-3-სპირო-1''-ციკლოპენტანინდოლინისა და ეკვიმოლური
რაოდენობა 3-ბრომ-5-ნიტროსალიცილის აღდებინისაგან. თითქმის რაოდე-
ნობრივად გამოიყო მუქი მწვანე კრისტალები. $t_{\text{მ.}} 205-207^{\circ}\text{C}$.

III. 6-ნიტრო-8-მეთოქსი-2H-ქრომენ-2-სპირო-2'-1', 7'-ტრიმეთილენინდო-
ლინ-3'-სპირო-1''-ციკლოპენტანი მივიღეთ I-ის ანალოგიურად 2-მეთილენ-3-
სპირო-1''-ციკლოპენტანინდოლინისა და ეკვიმოლური 3-მეტოქსი-5-ნიტროსა-
ლიცილის აღდებინისაგან. თითქმის რაოდენობრივად გამოიყო მოყავისფრო
კრისტალები. ბენზოლში გადაკრისტალების შემდეგ $t_{\text{მ.}} 180-181^{\circ}\text{C}$.

IV. 6-ქლორ-8-ნიტრო-2H-ქრომენ-2-სპირო-2'-1', 7'-ტრიმეთილენინდო-
ლინ-3'-სპირო-1''-ციკლოპენტანი მივიღეთ I-ის ანალოგიურად 0,312 გ (0,0013
მოლი) 1,7-ტრიმეთილენ-2-მეთილენ-3-სპირო-1''-ციკლოპენტანინდოლინისა და
ეკვიმოლური რაოდენობა 5-ქლორ-3-ნიტროსალიცილის აღდებინისაგან. თით-
ქმის რაოდენობრივად გამოიყო მომწვანო-მოყავისფრო კრისტალები. ჰებტანში
გადაკრისტალების შემდეგ $t_{\text{მ.}} 112-113^{\circ}\text{C}$.

საქ. სსრ მეცნიერებათა აკადემიის
კიბერნეტიკის ინსტიტუტი

შემოვიდა 31.07.87

Дж. П. МАЙСУРАДЗЕ, Н. И. МАХАШВИЛИ, Л. В. ДЕВАДЗЕ,
Н. О. СЕПАШВИЛИ, Л. П. ШИШКИН, К. Г. ДЖАПАРИДЗЕ

ФОТОХРОМНЫЕ СПИРОХРОМЕНЫ НА БАЗЕ ТЕТРАГИДРОХИНОЛИНА

Резюме

На базе тетрагидрохинолина синтезированы спирохромены ново-
го типа. Изучены их спектрально-кинетические и термодинамические
характеристики. Сравнение с индолиновыми спирохроментами пока-
зало, что включение атома азота в циклический фрагмент незначи-
тельно влияет на спектральные характеристики, константа скорости
самопроизвольного обесцвечивания в спиртовом растворе уменьшает-
ся почти на порядок, скорость фотохимического обесцвечивания уве-
личивается в 1,5—2 раза.

MAISURADZE J. P., MAKHASHVILI N. I.,
DEVADZE L. V., SEPASHVILI N. O., SHISHKIN L. P., JAPARIDZE K. G.

PHOTOCHROMIC SPIROCHOMENS ON THE BASE OF TETRAHYDROQUINOLINE

Summary

New types of spirochromens have been synthesized on the base of
tetrahydroquinoline. Spectro-kinetic and some thermodynamic characteris-
tics have been studied. It is shown that the inclusion of nitrogen atom into the

cyclic fragment of the molecule displaces thermodynamic equilibrium morocianin form, slightly influencing the spectro-kinetic characteristics. The increase of rigidity of the fragment including nitrogen atom provokes an appreciable increase of photochemical decoloration rate (1,5—2 times).

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Джапаридзе К. Г., Майсурадзе Дж. П., Гачечиладзе Г. Г., Гомелаური Э. С. ХГС, 1971, № 6, с. 775.
 2. Гугава М. Т., Джапаридзе К. Г., Майсурадзе Дж. П., Павленишвили И. Я. Тезисы докладов IX Всесоюзного совещания по квантовой химии. Иваново, 1985, с. 118.
 3. Джапаридзе К. Г. Спирохромены. Тбилиси: Мецниереба, 1979, с. 110.
 4. Бахшиев Н. Г. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Л.: Наука, с. 263, 1972.
-



УДК 541.124/128

М. М. КАЦИТАДЗЕ, З. Г. ДЗОЦЕНИДЗЕ, М. М. МУСЕРИДЗЕ, Р. А. ЦАНАВА

ИЗУЧЕНИЕ СОВМЕСТНОГО ДЕЙСТВИЯ ДВУХ ИНГИБИТОРОВ НА ПЕРВЫЙ ПРЕДЕЛ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ВОДОРОД- КИСЛОРОДНОЙ СМЕСИ

В работах [1, 2] было показано, что одноступенчатые ингибиторы, в частности, простые амины, при совместном воздействии на первый предел воспламенения гремучей смеси проявляют неаддитивность ингибирующего эффекта. При этом характер неаддитивности, синергизм или антагонизм, зависит от условий проведения опытов. Если первый предел определяется с выжиданием задержки воспламенения (t_1), то в этом случае реализуется антагонизм ингибирования [1]. Если же предел определяется без выжидания времени t_1 , а за меньшее время, соответствующее периоду индукции (τ_0), неингибированной гремучей смеси ($\tau_0 \ll t_1$), то в опытах наблюдается эффект синергизма ингибирования [2]. В [2] эффект синергизма объясняется наличием гиперболической зависимости первого предела воспламенения P_1 от молярной доли (f) добавленного ингибитора. Выдержка же до воспламенения горючей смеси с ингибиторами в нагретом реакционном сосуде в течение нескольких секунд (t_1), вероятно, приводит к превращению ингибиторов и взаимодействию продуктов превращения, чем и объясняется наблюдаемый эффект антагонизма [3]. К тому же было показано, что даже при выжидании воспламенения с временем $t_1 < \tau_0$ некоторые амины не проявляют полную ингибирующую способность, которую следовало ожидать, исходя из значения константы скорости элементарной стадии, ответственной за эффективность ингибирования.

Снижение реальной ингибирующей эффективности проявляется тем значительнее, чем сильнее ингибитор. Это наблюдение подтверждается тем, что при совместном действии пар ингибиторов чем сильнее один из партнеров, тем больше разница между теоретически рассчитанным максимальным эффектом синергизма и экспериментально наблюдаемым значением.

Таким образом, был сделан вывод, что чем более реакционноспособна молекула ингибитора, тем больше будет отклонение при ее использовании в качестве партнера другого ингибитора от эффекта синергизма и тем больше будет проявляться антагонизм ингибирования. Для проверки этого предположения в последующих исследованиях в качестве ингибиторов были проверены простые спирты, которые являются более реакционноспособными в процессах окисления и горения по сравнению с аминами. По сделанным прогнозам это должно было в большей мере подтвердить факт значительного расходования ингибиторов даже за период $t_1 < \tau_0 < 1$ с.

Эксперименты были проведены методом пределов воспламенения в интервале температур 863—943 К в кварцевом реакционном сосуде ($d=7,6$ см), покрытом изнутри оксидом магния.

Результаты экспериментов приведены на рис. 1 и 2. Как видно из рис. 1 и табл. 1, в случае добавок 0,35% этилового спирта и 0,3%

этиламина, при всех температурах наблюдается эффект синергизма. В случае добавок 0,25% C_2H_5OH и 0,2% $C_2H_5NH_2$ при всех температурах за исключением наивысшей (943 К) также наблюдается синергизм. То есть, повышение первого предела при совместном добавле-

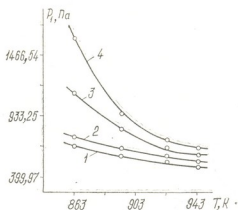


Рис. 1. Зависимость первого предела воспламенения от температуры для смесей следующего состава: 1— $2H_2+O_2$; 2— $2H_2+O_2+0,35\% C_2H_5OH$; 3— $2H_2+O_2+0,30\% C_2H_5NH_2$; 4— $2H_2+O_2+0,35\% C_2H_5OH+0,3\% C_2H_5NH_2$.

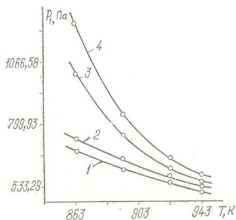
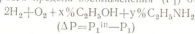


Рис. 2. Зависимость P_1 от температуры для смесей следующего состава: 1— $2H_2+O_2$; 2— $2H_2+O_2+0,25\% C_2H_5OH$; 3— $2H_2+O_2+0,2\% C_2H_5NH_2$; 4— $2H_2+O_2+0,25\% C_2H_5OH+0,2\% C_2H_5NH_2$.

нии обоих ингибиторов больше, чем сумма превышений ΔP в результате отдельных действий ингибиторов. При 943 К, при совместном действии обоих ингибиторов ΔP равняется сумме смещений P_1 и P_2 , полученным при раздельном ингибировании (табл. 2).

Исходя из выводов работы [2], аддитивный результат ингибирования следует считать антагонизмом ингибирования. Как видно из рис. 1, 2 и таблиц 1, 2, эффект синергизма резко уменьшается при повышении температуры, а в одном случае даже переходит в антагонизм ингибирования.

Зависимость первого предела воспламенения (P_1) от состава смеси


T_1 К	0%	0,35% x		0,30% y		0,65% / ₀ (x+y)	
	P_1	$P_1^{\text{ин}}$	ΔP	$P_1^{\text{ин}}$	ΔP	$P_1^{\text{ин}}$	ΔP
863	674,61	753,27	78,66	1133,24	458,63	1619,86	945,25
893	593,28	653,27	59,99	819,93	226,65	946,59	353,31
923	533,28	587,95	54,67	655,94	122,66	726,605	193,33
943	491,96	543,95	51,99	589,28	97,32	655,94	163,98

С учетом значений констант скоростей взаимодействия атомов водорода с этими ингибиторами [4] в наших экспериментах должны были наблюдаться одинаковые ингибирующие эффекты для амина и спирта. Однако, как видно из таблиц 1 и 2, амины ингибируют при

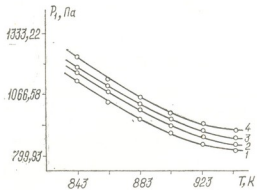


Рис. 3. Зависимость первого предела воспламенения от температуры для смесей следующего состава: 1 — $2\text{H}_2 + \text{O}_2$; 2 — $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 0,25\% \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; 3 — $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 2,56\% \text{CH}_3\text{OH}$; 4 — $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 0,25\% \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2,56\% \text{CH}_3\text{OH}$.

всех температурах сильнее, чем спирты, хотя в области высоких температур эта разница немного сглаживается. Это, по нашему мнению, указывает на то, что спирт за короткий промежуток времени до воспламенения расходуется в значительной степени, и поэтому его ингибирующая способность в эксперименте значительно занижена.

Как уже было сказано, спирты и амины значительно отличаются по своей реакционной способности в процессах окисления. К тому же в случае спиртов исключается в результате выгорания образование оксида азота (II), который согласно [5] может регенерировать активный центр цепи.

С этой целью было исследовано совместное воздействие метилового и этилового спиртов на первый предел воспламенения стехиометрической водород-кислородной смеси в интервале температур 843—943 К в кварцевом реакционном сосуде ($d=5,2$ см). Ингибиторы брали в соотношении $f_{\text{CH}_3\text{OH}}/f_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 10$, с расчетом на равенство скоростей реакций $\text{H} + \text{CH}_3\text{OH}$ и $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в наших экспериментальных

условиях, основываясь на значениях соответствующих констант скорости [4].

Результаты экспериментов приведены на рис. 3. Вопреки расчету, этиловый и метиловый спирт ингибируют неодинаково. В частности, ясно видно, что этиловый спирт ингибирует первый предел слабее метилового спирта и расчетного значения, что подтверждает предположение о выгорании этилового спирта до воспламенения. Будучи более реакционноспособным, чем метиловый спирт, он и выгорает в большей степени.

Таблица 2

Зависимость первого предела воспламенения (P_1) от состава смеси
 $2H_2 + O_2 + x\% C_2H_5OH + y\% C_2H_5NH_2$
 $(\Delta P = P_1^{in} - P_1)$

T, K	0%/	0,25%/ x		0,20%/ y		0,45%/ (x+y)	
	P ₁	P ₁ ⁱⁿ	ΔP	P ₁ ⁱⁿ	ΔP	P ₁ ⁱⁿ	ΔP
863	674,61	726,605	51,99	1002,58	327,97	1213,23	538,62
893	593,28	642,61	49,33	739,94	146,66	826,66	233,32
923	533,28	566,62	33,34	599,95	66,67	646,61	113,33
943	491,96	515,96	24,0	546,62	54,66	573,29	81,32

Данные рис. 3 показывают, что наблюдается антагонизм ингибирования. В отличие от абсолютного антагонизма [1], заключающегося в том, что совместное действие двух ингибиторов слабее, чем действие каждого из них, в данном случае антагонизм проявляется в том, что совместное действие ингибиторов хотя и сильнее, чем действие каждого из них в отдельности, однако меньше, чем сумма действия каждого из них.

Видимо, также быстрым выгоранием спиртов до воспламенения следует объяснить отсутствие времен задержки воспламенения на первом пределе воспламенения водород-кислородной смеси в присутствии спиртов.

Таким образом, можно заключить, что наличие и степень проявления эффектов синергизма или антагонизма ингибирования зависят от скорости расходования ингибиторов до воспламенения.

Тбилисский государственный университет

Поступило 20.03.87

ა. ბაგიტაძე, ზ. ძოწინიძე, მ. მუსხერიძე, რ. ცანავა

ორი ინჰიბიტორის ერთობლივი მოქმედების შესწავლა
 უსაზღვარ-შანგავლის ნარევის აალების პირველ ზღვარზე

რეზიუმე

შესწავლილია ერთი ჰომოლოგიური რიგის (C₂H₅OH, C₂H₅OH) და სხვადასხვა ჰომოლოგიური რიგის (C₂H₅NH₂, C₂H₅OH) ინჰიბიტორების ერთობლივი მოქმედება წყალბად-ჟანგბადის ნარევის აალების პირველ ზღვარზე. ნაჩვენებია, რომ ინჰიბიტორთა არაადიტიური მოქმედების ხასიათი აალებამდე დამოკიდებულია გაცხელებულ სარეაქციო ჭურჭელში საცვლელი ნარევის დაყოვნების (t₁) დროზე. თავის მხრივ, ეს დრო განისაზღვრება მოცემული ინჰიბიტორით აალების დაყოვნების (τ₀) პერიოდით.

STUDY OF THE SIMULTANEOUS EFFECT OF TWO INHIBITORS ON
THE FIRST IGNITION LIMIT OF HYDROGEN-OXYGEN MIXTURE

Summary

The joint effect of two inhibitors from one homologous line (CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) and from different lines ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) on the first ignition limit (P_1) of hydrogen-oxygen mixture has shown, that the character of non-additive joint effect of inhibitors mostly depends on exposure time of mixture (t_1) in the heated reactor up to ignition.

This time (P_1) in its turn is determined by period of ignition delay (τ_0) with the help of the given inhibitor.

As a rule, this period is more than the period of ignition induction (τ_0) of inhibitorless hydrogen-oxygen mixture. Synergism of inhibitors takes place, when $t_1 < \tau_0$ while antagonism—at $t_1 > \tau_0$; the first is explained by dependence character P_1 on the concentration of the added inhibitors, and antagonism—by chemical reduction of a part of inhibitors up to ignition.

The last conclusion is confirmed by numerous experimental data.

ՀՈՅՈՒՆՆԵՐՈՒՄ — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Кацитадзе М. М., Мусеридзе М. Д., Дзотсенидзе З. Г. Сообщения АН ГССР, 1975, т. 78, № 1, 105—108.
2. Katsitadze M. M., Dzotsenidze Z. G., Museridze M. D., Azatian V. V. React. Kinetic Catal. Letters, 1978, v. 9, 2, p. 119—124.
3. Кацитадзе М. М. Канд. диссертация, ТГУ, 1983, 170 с.
4. Кондратьев В. Н. Константы скорости газофазных реакций (справочник); М., 1970, 351 с.
5. Дзотсенидзе З. Г., Мусеридзе М. Д., Кацитадзе М. М., Кобаладзе Р. Г. Сообщения АН ГССР, 1984, т. 116, № 1, 109—112.

УДК 669.054.86 : 669.721.37

Г. Э. САРДЖВЕЛАДЗЕ, Д. И. САГИНАДЗЕ, Г. Г. БИРКЯЯ,
 Г. Г. КЕРВАЛИШВИЛИ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РЕАКЦИЙ ВОССТАНОВЛЕНИЯ МАГНИЯ, КАЛЬЦИЯ И ЦЕРИЯ КРЕМНИЕМ И АЛЮМИНИЕМ ИЗ ФТОРИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

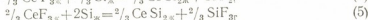
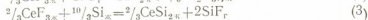
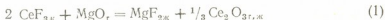
При металлотермическом процессе получения комплексных магнийсодержащих лигатур образующиеся реальные шлаки многокомпонентны и содержат в основном SiO_2 , CaO , MgO , Al_2O_3 . Увеличение в них содержания глинозема до определенного количества несколько разжижает шлак и незначительно снижает температуру их плавления.

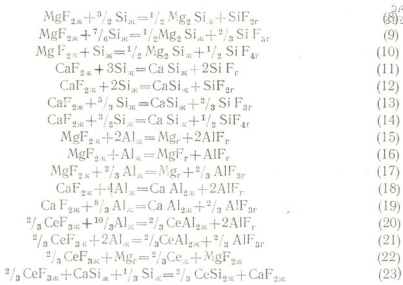
Значительное снижение температуры плавления шлака достигается при использовании галогенидов, среди которых наиболее распространены фторид кальция CaF_2 [1, 2]. Снижение температуры плавления шлака определенным образом сказывается на выплавке магнийсодержащих лигатур. В частности, легкоплавкие фтористые шлаки благоприятно влияют на процесс получения сплава с более высоким содержанием магния и других легковозгоняемых элементов.

В связи с положительным влиянием фторида кальция на показатели металлотермического процесса, представляет интерес обоснование возможности и целесообразности применения фторидов редкоземельных металлов (РЗМ) при выплавке комплексных магнийсодержащих лигатур. Однако с применением фторидов РЗМ в процессе ведения плавки возможно образование токсичных соединений SiF_4 и AlF_3 , которые могут ухудшить санитарно-гигиенические условия труда. Поэтому исследование физико-химических закономерностей восстановления магния щелочноземельных металлов (ЩЗМ) и РЗМ из фторидов и других галогенидов кремнием и алюминием имеет большое теоретическое и практическое значение. Сведения по этому вопросу весьма ограничены.

Термодинамический анализ реакции взаимодействия фторидов и хлоридов магния и РЗМ с кремнием выполнен в работе [3]. Показано, что восстановление магния, церия, неодима и лантана из фторидов маловероятно. Возможность восстановления указанных металлов алюминием мало изучена.

Для определения термодинамических условий восстановления магния, кальция и церия кремнием и алюминием рассмотрим следующие реакции:





Необходимые для расчетов исходные данные, взятые из работ [4—6], представлены в таблице 1.

Результаты расчетов показали (рис. 1), что из двух обменных реакций фторида церия с оксидами магния (реакция 1) и кальция (реакция 2) возможна только вторая.

Процессы восстановления металлов из фторидов кремнием маловероятны. Вероятность образования газообразных фторидов кремния в системах $\text{MgF}_2\text{—Si}$, $\text{CaF}_2\text{—Si}$, $\text{CeF}_3\text{—Si}$ убывает в ряду: $\text{SiF}_3 > \text{SiF}_4 > \text{SiF}_2 > \text{SiF}$ (реакции 3—14).

Таблица 1

Температуры фазовых превращений и изменение свободной энергии магния, кальция, алюминия, кремния, церия и их некоторых соединений

Элемент или соединение	Т пл., К	Т кип., К	кДж при температуре		Литература
			1800 К	2000 К	
1	2	3	4	5	6
Mg _г	923	1378	154,70	191,82	[4]
Ce _ж	1077	3743	177,24	204,21	[4]
Al _ж	932	2723	109,69	128,48	[4]
Si _ж	1685	3492	78,66	97,61	[4]
Mg ₂ Si _ж	1373	1700	364,05	420,65	[4]
CaSi _ж	1513	—	337,24	374,84	[4,5]
CaAl _{2ж}	1353	—	535,68	593,81	[4,5]*
CeAl _{2ж}	1738	—	521,51	585,23	[4,5]*
CeSi _{2ж}	1700	—	505,36	567,85	[4,5]*
MgO _г	3098	3533	729,48	752,74	[4]
CaO _г	2888	—	731,35	818,33	[4]
Ce ₂ O _{3г+ж}	1963	—	2210,16	2275,98	[4,6]
MgFr	—	—	676,03	733,58	[4]
MgF _{2ж}	1536	—	1363,53	1411,35	[4]
CaF _{2ж}	1691	—	1487,16	1537,43	[4]
AlFr	—	—	701,97	758,05	[4]
AlF _{3г}	—	1553	1812,76	1896,85	[4]
SiFr	—	—	471,19	529,57	[4]
SiF _{2г}	—	—	1165,68	1236,70	[4]
SiF _{3г}	—	—	1749,85	1833,95	[4]
SiF _{4г}	—	—	2279,22	2371,04	[4]
CeF _{3ж}	1710	—	2133,02	2195,65	[4,5]

*) ΔG_г при температуре 1800 и 2000 К рассчитаны авторами с использованием данных [4,5].

Отмеченное авторами работы [7] выделение токсичных веществ при взаимодействии фторидов РЗМ с кремнием может быть связано с более высокой температурой процесса (2073К).

Термодинамические условия восстановления металлов из фторидов алюминием более благоприятны, чем кремнием (реакции 15—23).

Восстановление кальция алюминием должно сопровождаться образованием алюмината кальция и монофторида алюминия (реакция 18). Взаимодействие фторида кальция с алюминием с образованием трехфтористого алюминия маловероятно (реакция 19).

При температуре 1873 К и выше возможно восстановление магния из фторида алюминием с образованием паров магния и газооб-

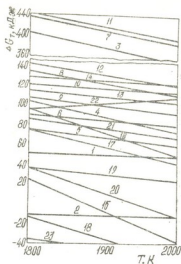


Рис. 1. Изменение свободной энергии реакций восстановления магния, кальция и церия из фторидов кремнием и алюминием (цифры—номера реакций)

разного монофторида алюминия (реакция 15). Взаимодействие фторида магния с алюминием, в результате которого образуются монофторид магния или трехфтористый алюминий, маловероятны (реакция 16,17).

Восстановление церия из фторида алюминием становится возможным при температуре 1940К и выше с образованием монофторида алюминия (реакция 20). Восстановление церия с образованием трехфтористого алюминия маловероятно (реакция 21). При температуре 2000К процессы взаимодействия фторида церия с алюминием и оксидом кальция равновероятны (реакции 20,2).

Восстановление церия из фторида магнием маловероятно (реакция 22). Термодинамические условия восстановления церия силицидом кальция благоприятны (реакция 23).

В отличие от систем MgF_2-Si , CaF_2-Si , CeF_3-Si при взаимодействии фторидов металлов с алюминием вероятность образования AlF выше, чем AlF_3 . При взаимодействии указанных фторидов с алюминием восстановимость металлов убывает от кальция к церию. Восстановимость магния занимает промежуточное положение.

Выделение фторида алюминия в газовую фазу может ухудшить санитарно-гигиенические условия выплавки сплавов. Для уменьшения вероятности протекания реакций 15 и 20 следует ограничивать температуру процесса соответственно ниже 1873 и 1940К.

Таким образом, выделение и возгонка при силикоалюминотермическом процессе токсичных соединений фторидов кремния и алюми-



ნია, которые могут ухудшить экологические условия, исключаются из-за невысокой температуры процесса ведения плавки (до 1853—1873К).

При использовании в качестве восстановителя силицида кальция протекала реакция 23, поэтому выделение соединения фтора в газовую фазу не наблюдали. Преимущественное развитие реакции 23 будет тормозить протекание конкурирующей реакции 2, так как общим продуктом этих реакций является фторид кальция.

Следует отметить, что рассмотренные реакции являются лишь модельным представлением условий восстановления металлов из фторидных соединений. Эти реакции не учитывают сложный характер изменения активности компонентов в металлическом и шлаковом расплавах в процессе восстановления и представляют предельный случай, когда активности равны 1. Поэтому в реальном процессе восстановления условия протекания, например, реакции 18 будут менее благоприятными вследствие относительно низкой концентрации фторида кальция в шлаковом расплаве и резкого снижения содержания алюминия в сплаве по ходу процесса.

Таким образом, анализ термодинамических свойств металлических и шлаковых расплавов, образующихся при выплавке комплексных магнийсодержащих сплавов, позволил выбрать наиболее устойчивые комплексы для составления реакций восстановления магния, кальция и церия из фторидных соединений. Показана возможность восстановления металлов алюминием из фторидных соединений. Полученные данные могут быть использованы при разработке силико-алюминотермической технологии выплавки комплексных магнийсодержащих сплавов с редкоземельными элементами.

Институт металлургии

им. 50-летия СССР АН ГССР

Поступило 10.10.87

ბ. სარჯველაძე, ვ. საღინაძე, ბ. ბირკაია, გ. კერვალიშვილი

სილიციუმით და ალუმინით მაგნიუმის, კალციუმისა და ცერის

ფტორიდული ნაერთებიდან აღდგენის კინეტიკისა და თერმოდინამიკის

თერმოდინამიკური ანალიზი

რეზიუმე

ჩატარებულია სილიციუმით და ალუმინით მაგნიუმის, კალციუმისა და ცერის ფტორიდული ნაერთებიდან აღდგენისა და ამ რეაქციების შედეგად მიღებული ლითონური და წილური ნალობების თერმოდინამიკური ანალიზი. შერჩეულია მეტად მდგრადი კომპლექსები ამ რეაქციების შესადგენად. ნაჩვენებია ალუმინით ამ ელემენტთა ფტორიდული ნაერთებიდან აღდგენის შესაძლებლობა და პირობები.

მიღებული მონაცემები შეიძლება გამოვიყენოთ მაგნიუმისა და იშვიათმიწათა ლითონების შემცველი კომპლექსური შენადნობების მიღების ტექნოლოგიის შესამუშავებლად.

G. E. SARJVELADZE, D. I. SAGINADZE, G. G. BIRKAYA,
G. G. KERVALISHVILI

THERMODYNAMIC ANALYSIS OF REDUCTION REACTION OF MAGNESIUM, CALCIUM AND CERIUM BY SILICON AND ALUMINIUM FROM FLUORIDES

Summary

Thermodynamic analysis of reduction reactions of magnesium, calcium and cerium by silicon and aluminium from fluorides and metallic slag melts, has been conducted, the last ones—formed at smelting of complex magnesium-containing alloys.

The most stable complexes were selected for these reactions.

The possibility of reduction of these elements by aluminium from fluorides has been shown.

The obtained data can be used when working out silicoaluminothermal technology of smelting of complex magnesium-containing alloys with rare-earth metals.

ඹඹඹඹඹඹඹ — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Атлас шлаков (пер. с нем. Г. И. Жмойдина, под ред. И. С. Куликова), М.: Металлургия, 1985, 208 с.
2. Физические свойства расплавов системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaF}_2$. Справочник, М.: Металлургия, 1987, 143 с.
3. Волощенко М. В., Компаниченко В. М., Полтавцева Н. С. Физика и химия обработки материалов, 1969, № 3, с. 33—37.
4. Varin I., Knacke O. Thermochemical Properties of Inorganic Substances. Berlin, New York, Dusseldorf: Springer-Verlag, Heidelberg, Verlag Stahleisen m. b. n., 1973. 921 p.
5. Туркдоган Е. Т. Физическая химия высокотемпературных процессов, М.: Металлургия, 1985, 344 с.
6. Куликов И. С. Раскисление металлов, М.: Металлургия, 1975, 504 с.
7. Шедровицкий В. Я., Рябчиков Н. В., Блинов Г. А., Получение сплавов с редкоземельными металлами металлургическим восстановлением из фторидов. В кн.: Теория и технология металлургических процессов, Новосибирск: Наука, 1974, с. 199—202.

УДК 541.138.143

Н. А. ГАСВИАНИ, С. Г. ГАСВИАНИ, И. А. ЛОМАДЗЕ, Ш. М. КУРДАДЗЕ

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕТАВАНАДАТА КАЛЬЦИЯ В РАСПЛАВЕ KCl—NaCl

Для развития новой техники важное значение имеют тугоплавкие металлы Mo, W, Ta, Nb, Cr, V и другие. Получение тугоплавких металлов в компактном виде или покрытие и легирование этими металлами конструкционных материалов является важной проблемой электрохимии новых расплавов. Непосредственное применение для этих целей дешевых и легкодоступных кислородсодержащих соединений весьма выгодно. Целью данного исследования являлось изучение электрохимического поведения метаванадат-иона в расплавленных хлоридных системах.

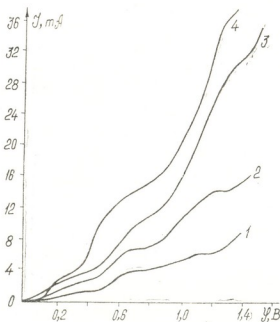


Рис. 1. Полярограммы расплава KCl—NaCl на платиновом катоде, скорость развертки — 240 мВ/мин, концентрация $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$ (мол/см³): 1 — $2 \cdot 10^{-5}$, 2 — $5 \cdot 10^{-5}$, 3 и 4 — $1 \cdot 10^{-4}$, температура процесса: 1—3—700°, 4—800°.

Вольтамперные измерения проводились на потенциостате П-5848 в трехэлектродной ячейке в потенциодинамическом режиме в стационарных условиях поляризации при температуре 700 и 800°. Катодом была взята платиновая игла ($\varnothing = 0,5-0,8$ мм). Анод представлял со-

бой платиновую пластинку с площадью поверхности, намного превосходящей площадь катода. Поляризация электрода измерялась относительно свинцового электрода сравнения [1]. Используемые соли квалификации х.ч. и ос.ч. предварительно высушивались и переплавлялись. Ввиду того, что вольтамперным измерениям предшествовало потенциометрическое изучение реакции образования ванадатов, константы устойчивости соответствующих анионов были известны.

При добавлении $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$ в расплав $\text{KCl}-\text{NaCl}$ на вольтамперных зависимостях в стационарных условиях поляризации в основном наблюдаются три волны — при потенциалах 0,2—0,3, 0,45—0,6 и 0,95—1,15 В.

При съемке в нестационарном режиме поляризации на вольтамперных зависимостях наблюдается наличие пиков (рис. 2).

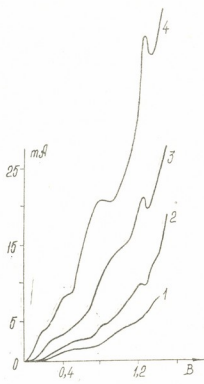


Рис. 2. Полярограммы расплава $\text{KCl}-\text{NaCl}$ при 800°C на платиновом катоде; скорость развертки 4800 мВ/мин, концентрация $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$ (мол/см³): 1— $1 \cdot 10^{-5}$, 2— $2 \cdot 10^{-5}$, 3— $4 \cdot 10^{-5}$, 4— $1 \cdot 10^{-4}$.

Наблюдаемые волны характеризуются следующими особенностями:

1. В стационарных условиях поляризации они появляются лишь при довольно высоких концентрациях ванадата.
2. Между наблюдаемым предельным током и концентрацией ванадата нет линейной зависимости (рис. 3а).
3. Числовые значения поверхностных кинетических констант, которые являются простейшей характеристикой способа доставки реагирующего вещества к поверхности электрода, меньше диффузионной константы для любого числа электронов, участвующих в электродной реакции. При этом с ростом концентрации ванадата отношение $\text{In}/n\text{FC}$ уменьшается (табл. 1.2).



При увеличении температуры до 800° наблюдается увеличение предельного тока (рис. 1, кривая 4).

Судя по данным литературы [2, 3], в расплавленных хлоридных электролитах нижним пределом диффузионной константы следует считать $(1 \div 2) \cdot 10^{-3}$ см/с.

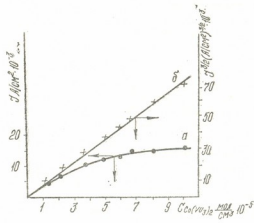


Рис. 3. Зависимость предельного тока Π волны от концентрации $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$ в расплаве $\text{KCl}-\text{NaCl}$ при 700°: а—для i_n ; б—для $i_n^{3/2}$.

Таблица 1

Значения поверхностных кинетических констант процесса электровосстановления $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$ в расплаве $\text{KCl}-\text{NaCl}$ ($t=700^\circ$, $V=240$ мВ/мин, первая волна)

Концентрация $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$, 10^{-5} мол/см ³	10^{-3} А/см ²	$K = \frac{D}{\delta} = \frac{i_n}{nFC} \cdot 10^{-3}$ см/с		
		n=1	n=2	n=3
1	2,5	2,59	0,86	0,51
2	6,5	3,36	1,12	0,67
3	7,5	2,59	0,86	0,50
5	12,1	2,48	0,83	0,50
7	13,0	1,93	0,64	0,38
8	14,4	1,87	0,62	0,37

Таблица 2

Значения поверхностных кинетических констант процесса электровосстановления $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$ в расплаве $\text{KCl}-\text{NaCl}$ ($t=700^\circ$, $V=240$ мВ/мин, вторая волна)

Концентрация $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$, 10^{-5} мол/см ³	10^{-3} А/см ²	$K = \frac{D}{\delta} = \frac{i_n}{nFC} \cdot 10^{-3}$ см/с		
		n=1	n=2	n=3
1	4,0	4,14	2,07	1,38
2	7,0	3,62	1,81	1,20
5	11,5	2,38	1,19	0,79
6	12,8	2,20	1,10	0,73
8	15,0	1,94	0,94	0,64
10	16,2	1,67	0,83	0,59

Исходя из вышеизложенного, очевидно, что катодный процесс с участием VO_3^- не является чисто диффузионным.

При сопоставлении данных литературы [4, 5] видно, что в расплавленных хлоридах, нитратах и карбонатах коэффициенты диффузии являются величинами порядка 10^{-5} см²/с, они примерно на порядок выше, чем коэффициенты диффузии в водных растворах.

Допустим, однако, что катодный процесс с участием VO_3^- является чисто диффузионным. Для стационарного режима поляризации по первой волне вычисляем коэффициент диффузии по формуле

$$D = \frac{i_n \delta}{nFAC},$$

где i_n — предельный ток, δ — вязкость расплава, n — число электронов, участвующих в процессе заряда, A — площадь электрода, C — концентрация деполаризатора.

Для вычисления коэффициента диффузии необходимо знать величину диффузионного слоя d . В работах [4, 5] показано, что в различных расплавах, содержащих полярографические концентрации деполаризатора, толщина диффузионного слоя на твердом электроде равна величине порядка 10^{-3} см.

Вычисленные коэффициенты диффузии приведены в табл. 3. Из таблицы видно, что хотя экспериментально полученные значения коэффициентов диффузии и расходятся между собой, они на порядок

Таблица 3
Коэффициенты диффузии в расплаве $\text{KCl}-\text{NaCl}$

Концентрация VO_3^- , мол/см ³	Коэффициенты диффузии, $D = \frac{i_n \delta}{nFAC} \cdot 10^{-6}$ см ² /с	
	700°	800°
$2 \cdot 10^{-5}$	5,0	3,9
	4,4	3,6
	3,4	3,4
$5 \cdot 10^{-5}$	3,0	5,3
$8 \cdot 10^{-5}$	1,5	5,3
$1 \cdot 10^{-4}$	2,1	4,7

ниже, чем это предполагается в [4, 5] для чисто диффузионных процессов в хлоридных расплавах.

Полярографические закономерности для кинетических волн с учетом реакции донорно-акцепторного перехода иона кислорода предложены в [6, 7]. Авторы рассмотрели практически наиболее вероятные схемы электродного процесса, когда кислотно-основные взаимодействия предшествуют элементарному акту переноса заряда. Здесь же рассматривается случай, когда кислородные ионы, образовавшиеся во время электролиза, сдвигают кислотно-основную реакцию в сторону образования электрохимически неактивных частиц — исходных ионов, т. е. происходит автоингибирование процесса. Такое предположение является бесспорным, особенно, при электровосстановлении кислородсодержащих анионов, в том числе и ванадатов VO_3^- и VO_4^{3-} .

При электровосстановлении кислородсодержащих анионов между током и потенциалом имеет место следующая зависимость:

$$\varphi = \varphi_x - \frac{RT}{\alpha n_a} \cdot \ln \frac{i^2}{i_n^{3/2} - i^{3/2}},$$

где φ_x — характеристический потенциал. Для условий опыта ($t = 700^\circ$) эта формула имеет вид:

$$\varphi = \varphi_x - \frac{0,19}{\alpha n_a} \lg \frac{i^2}{i_n^{3/2} - i^{3/2}},$$

где α — коэффициент переноса, n_a — число электронов, участвующих в потенциалоопределяющей стадии.

На рис. 4 представлен анализ волн в координатах $\varphi, \lg \frac{i}{i_n - i}$ и $\varphi, \lg \frac{i^2}{i_n^{3/2} - i^{3/2}}$. В случае непосредственного необратимого восстановления

ванадат-иона последняя зависимость должна иметь линейный характер. Как видно из рис. 4, полярограмма более удовлетворительно описывается уравнением, предложенным в [7]. Анализ экспериментальных данных по этому уравнению (рис. 3) показывает, что большинство точек удовлетворительно укладывается на линейной зависимости $i_n^{3/2} - C_{VD3}$.

Полученное значение $\alpha n_a = 0,9$ указывает на необратимость реакции переноса заряда, что обычно и характерно для электровосстановления кислородсодержащих анионов и оксидов.

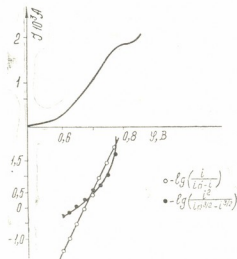


Рис. 4. Анализ полярограммы метаванадата кальция ($1 \cdot 10^{-4}$ мол/см²) в расплаве KCl — NaCl при 700° ; скорость развертки 240 мВ/мин

Об обратимости электродных процессов можно также судить на основании величин потенциалов полувольт ($\varphi_{1/2}$), или по разностям потенциалов анодного и катодного пиков осциллополярограмм, совпадение или близость этих величин свидетельствуют об обратимости соответствующих электродных реакций.

Для установления необратимости процесса были сняты циклические осциллополярограммы. Из рис. 5 видно, что $\varphi_k - \varphi_a = 0,58$ В. Это указывает на необратимость катодного процесса электровосстановления метаванадат-иона.

Как показали исследования, процесс электровосстановления ванадата довольно сложен. Судить по полученным данным о механизме электровосстановления считаем преждевременным. Для окончатель-

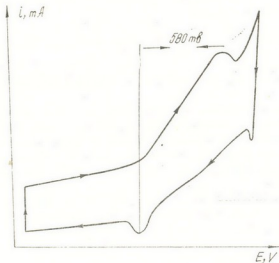


Рис. 5. Циклическая осциллополярграмма электровосстановления $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$ в расплаве $\text{KCl}-\text{NaCl}$ при 700°C ; скорость развертки $0,5 \text{ V/s}$.

ного установления механизма процесса необходимо изучить его также и другими методами и обобщить полученные результаты.

Институт неорганической химии
и электрохимии АН ГССР

Поступило 25.02.87

ბ. გასვიანი, ს. გასვიანი, ი. ლომაძე, შ. მურდაძე

კალციუმის მეთავანადატის ელექტროდრედაქციის კინეტიკის
შესწავლა $\text{KCl}-\text{NaCl}$ ლაშობილში

რეზიუმე

როგორც სტაციონალურ, ასევე არასტაციონალურ პირობებში კალციუმის მეთავანადატის დამატებისას $\text{KCl}-\text{NaCl}$ ლაშობილებში ვოლტამპერულ მახასიათებლებზე შეინიშნება ძირითადად 3 ტალღა (0,2—0,3), (0,45—0,6), (0,3—1,15) ვოლტზე. ექსპერიმენტული შედეგები მიუთითებენ, რომ მეთავანადატის ელექტროქიმიური აღდგენა შეუქცევადი პროცესია და მიმდინარეობს კინეტიკური შეზღუდვებით.

N. A. GASVIANI, S. G. GASVIANI, I. A. LOMADZE, Sh. M. KURDADZE
THE STUDY OF KINETICS OF CALCIUM METHAVANADAT ELECTRO-
REDUCTION IN $\text{KCl}-\text{NaCl}$ MELT

Summary

Electrochemical behaviour of calcium methavanadat in $\text{KCl}-\text{NaCl}$ melt has been investigated.

The existence of three waves is observed on voltamper characteristics in stationary and non-stationary conditions of polarization.



The analysis of these characteristics proves, that the process of electrochemical reduction of methavanadat-ions goes on with kinetic difficulties and is irreversible.

The last is indicated by great discrepancy (580mv) of potentials of anode and cathode peaks and the experimental meanings of α_n .

ՄՈՇՈՑԱԾՅՈՒՆ — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Алабышев А. Ф., Лентратов М. Ф., Морачевский А. Г. Электроды сравнения для расплавленных солей, М.: Metallurgia, 1965.
2. Делимарский Ю. К., Шаповал В. И., Грищенко В. Ф., Зарубицкая А. И. ДАН СССР, 1972, 205, 879.
3. Делимарский Ю. К., Шаповал В. И., Грищенко В. Ф., Зарубицкая А. И. Сб.: Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов, ч. II, Свердловск, 1973, 35.
4. Делимарский Ю. К., Бойко К. М., Андреев В. Н. Укр. хим. ж., 1979, 31, 3, 240.
5. Rolin M. I. Four electr. et indust. electrochem., 1953, 83, 6.
6. Делимарский Ю. К., Шаповал В. И. Теорет. и экспер. химия, 1972, 8, 459.
7. Шаповал В. И., Делимарский Ю. К. Теорет. и экспер. химия, 1973, 9, 748.

УДК 541.183

Г. С. МЧЕДЛИШВИЛИ, И. Г. САРИШВИЛИ, О. М. МДИВНИШВИЛИ,
В. С. ГОРШКОВ, С. А. ЛАПИН

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ГЕРМЕТИЗИРУЮЩЕЙ КОМПОЗИЦИИ, НАПОЛНЕННОЙ ДИАТОМИТОМ, МЕЛОМ И АЭРОСИЛОМ

В связи с огромным развитием сборного панельного и блочного домостроения и непрерывным ростом объема строительства увеличивается потребность в герметиках для уплотнения стыков наружных стеновых панелей [1].

Возможность получения герметизирующих полимерных материалов с высокими физико-механическими и эксплуатационными свойствами сочетается с экономической эффективностью их использования, обусловленной меньшим расходом основного полимерного компонента за счет дешевых минеральных наполнителей [2]. Из природных минеральных наполнителей наиболее подходящим по строению и свойствам является диатомит Кисатибского месторождения ГССР [3]. Поэтому проведены исследования в области получения нового герметизирующего композиционного материала, содержащего диатомитовый наполнитель.

Технология использования герметиков в практике строительства в значительной степени определяется их реологическими свойствами. Особенно важную роль играют тиксотропные свойства герметика, так как в процессе использования он должен легко разжижаться при механическом воздействии и быстро загустевать после нанесения на поверхность строительных деталей. Поэтому влияние наполнителя на реологические свойства герметика требует особого изучения.

Были изучены реологические свойства герметизирующей композиции, содержащей в качестве наполнителя различные образцы диатомита. Эталонном служила композиция, содержащая в качестве наполнителей мел и аэросил.

Реологические исследования герметизирующих композиций проводились на ротационном вискозиметре «Реотест» (ГДР) в интервале скоростей сдвига от 0,33 до 3,00 с⁻¹ при температуре 30, 40 и 50°.

Степень тиксотропного разрушения структуры при любой скорости сдвига определяли по формуле:

$$S = \frac{\eta_n - \eta_k}{\eta_n} \cdot 100\%,$$

где η_n — начальная вязкость при заданной скорости сдвига при увеличении скорости вращения ротора;

η_k — конечная вязкость при этой же скорости сдвига при понижении скорости вращения ротора.

Общую степень тиксотропного разрушения структуры определяли суммированием всех величин степеней разрушения [4].

Как показывают результаты исследования, представленные композиции являются высоковязкими псевдопластичками. Наибольшей

вязкостью обладает композиция с аэросилом, характер течения которой с изменением температуры от 30 до 50°C не меняется.

Замена аэросила на природный диатомит приводит к значительному уменьшению вязкости. Наиболее характерное понижение вязкости наблюдается у системы с природным диатомитом и мелом. При температуре 40°C и скорости сдвига 1,0 с⁻¹ вязкость композиции с природным диатомитом и мелом в 4 раза и композиции только с природным диатомитом — в 2,3 раза меньше, чем у композиции с аэро-

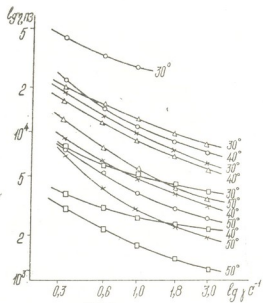


Рис. 1. Зависимость эффективной вязкости композиций от скорости сдвига. ○ — Аэросил + мел; × — Диатомит; □ — Диатомит + мел; △ — Диатомит, модифицированный при 1000°

силем. Здесь более близко к эталону подходит герметик, содержащий тонкодисперсный, прокаленный при 1000° диатомит (в 1,2 раза меньше, чем у композиции с аэросилом). При повышении температуры до 50° изменяется характер течения композиции с диатомитом, вязкость заметно приближается к вязкости композиции с аэросилом, а в случае тонкодисперсного прокаленного диатомита — даже превышает ее.

Как видно из табл. 1, наибольшим тиксотропным эффектом обладает композиция с аэросилом. Введение природного и прокаленного диатомита незначительно снижает степень полного тиксотропного разрушения герметиков (на 9 и 6% соответственно), а для смеси мел+диатомит — существенно (на 20%).

Таким образом, исследования показали, что замена мела и аэросила на диатомит позволит практически сохранить тиксотропный эффект композиции.

Дальнейшие исследования были направлены на изучение реологических свойств полимерных композиций с различным содержанием диатомита (от 10 до 20%) при различном гранулометрическом составе.

Из табл. 2 видно, что при увеличении процентного содержания диатомита от 10 до 20% увеличивается степень полного тиксотропного разрушения, однако вязкость герметиков также возрастает. Оптимальным является герметик с содержанием диатомита 15%, так как



Оценка тиксотропии композиции по разрушению структуры (при 40°)

	Скорость сдвига, с ⁻¹	Вязкость начальная, пз	Вязкость конечная, пз	Степень тиксотропного разрушения при одной скорости сдвига, %
Аэросил + мел	0,33	22680	14280	37
	0,60	14560	10269	29
	1,00	11200	8960	20
	1,80	8870	7784	12
	3,00	7280	6906	5
Степень полного тиксотропного разрушения: 103%				
Диатомит + мел	0,33	4992	3744	25
	0,60	3207	2630	18
	1,00	2704	2236	17
	1,80	2458	2082	15
	3,00	2240	2053	8
Степень полного тиксотропного разрушения: 83%				
Диатомит	0,33	9204	6552	29
	0,60	6415	5207	19
	1,00	4836	4212	19
	1,80	3970	3425	14
	3,00	3220	2800	13
Степень полного тиксотропного разрушения: 94%				
Диатомит, модифицированный при 100°	0,33	13250	8878	33
	0,60	10410	8328	20
	1,00	8740	7167	18
	1,80	7290	6269	14
	3,00	6560	5773	12
Степень полного тиксотропного разрушения: 97%				

Таблица 2

Реологические характеристики композиций с различным содержанием диатомита

Содержание диатомита, масс. %	Температура, °С	Вязкость η при скорости сдвига 1,0 с ⁻¹ , пз	Индекс течения „n“	Степень полного тиксотропного разрушения при t=40°
10	30	12180	0,68	81
	40	7340	0,59	
	50	5130	0,48	
15	30	13430	0,56	97
	40	8740	0,48	
	50	5930	0,52	
20	30	25920	0,45	102
	40	18320	0,40	
	50	11560	0,30	

в интервале от 10 до 15% вязкость герметика увеличивается незначительно (на 10%), а тиксотропные свойства изменяются существенно. При увеличении процентного содержания диатомита до 20%, вяз-



кость системы возрастает в два раза, что затрудняет переработку и нанесение герметика; при этом тиксотропные свойства герметика изменяются мало.

Исследования влияния гранулометрического состава наполнителя на реологические и тиксотропные свойства герметиков показывают, что с увеличением дисперсности наполнителя тиксотропные свойства увеличиваются при незначительном увеличении вязкости герметиков (при переходе от фракций $>0,3$ мм к фракциям $<0,1$ мм). Поэтому целесообразно использовать тонкодисперсный наполнитель.

Кавказский институт
минерального сырья, Тбилиси
Всесоюзный научно-исследовательский
и проектно-конструкторский институт
полимерных строительных материалов, Москва

Поступило 27.03.87

გ. მხედლიშვილი, ი. სარიშვილი, ო. მდივნისხვილი
ვ. გორშკოვი, ს. ლაპინი

დიატომიტით, ცარციით და აეროსილით შევსებული
მაკერამიკული კომპოზიციების რეოლოგიური კვლევა

რეზიუმე

შესწავლილია მოდიფიცირებული დიატომიტით და საკონტროლო (ეტალონური) ნიმუშით შევსებული მაკერამიკული კომპოზიციების რეოლოგიური თვისებები.

ნაჩვენებია, რომ აღნიშნული კომპოზიციები წარმოადგენენ მაღალი სიბლანტის მქონე ფსევდოპლასტიურ მასალებს. თვისებების მიხედვით, საკონტროლო ნიმუშს ყველაზე მეტად უახლოვდება პერმეტოკა, რომელიც შეიცავს 1000° -ზე გამომწვარ დისპერსულ დიატომიტს. კომპოზიციაში აეროსილის და ცარცის მოდიფიცირებული დიატომიტით შეცვლა საშუალებას აძლევს მთლიანად შენარჩუნებული იქნას მისი ტექსტორობიული თვისებები.

დადგენილია, რომ მოდიფიცირებული დიატომიტის ოპტიმალური შემცველობა, რომელიც უზრუნველყოფს მიღებული მაკერამიკული კომპოზიციისათვის აუცილებელ საექსპლუატაციო თვისებებს, შეადგენს მთლიანი მასის 15%-ს.

G. S. MCHEDLISHVILI, I. G. SARISHVILI, O. M. MDIVNISHVILI,
V. S. GORSHKOV, S. A. LAPIN

REOLOGICAL INVESTIGATIONS OF HERMETISED COMPOSITION,
FILLED WITH DIATOMITE, CHALK AND AEROSIL

Summary

Reological properties of hermetised composition with fillers of diatomite modified and standard type have been studied.

It has been shown, that the studied compositions are highly-viscid pseudoplastics.

Hermetic, containing thin-dispersed, tempered at 1000°C diatomite, is similar to that of control type.

The simultaneous replacement of chalk and aerosil by modified diatomite makes possible to preserve textotropic properties of the composition.

It was ascertained, that the most optimal filler in the composition of solidifying hermetic is 15% modified diatomite.

1. Клей и герметики (под ред. Д. А. Кардашова), М.: Химия, 1978, с. 177.
2. Мдивнишвили О. М. Сб. ст.: Сырьевая база кремнистых пород СССР и их использование в народном хозяйстве, М.: Недра, 1976, с. 32—34.
3. Мchedlishvili G. S., Mdivnishvili O. M., Saryshvili I. G. Применение диатомита Кисатибского месторождения в качестве наполнителя герметизирующей полимерной композиции. Экспресс-информация. Сер. 6, вып. 3. Отечественный опыт, ВНИИЭСМ, М., 1984, с. 2—5.
4. Шапиро Т. М., Шашкова Л. К., Горшков В. С. Исследование тиксотропии поливинилхлоридных пластизолов. Сб. тр. ВНИИНСМ, Полимерные строительные материалы. Вып. 35, М.: 1973, с. 40—45.

ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 662.7.662.8

Т. Г. АБАШИДЗЕ, К. К. ДЖАПАРИДЗЕ, П. Д. ЦИСКАРИШВИЛИ

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ НА СВОЙСТВА КОНЦЕНТРАТА СМОЛЯНОГО ЛИПТОБИОЛИТА И ЕГО ПЛАСТИФИКАТА

В различных технологических процессах уголь используется в измельченном виде, причем степень измельчения может колебаться в значительных пределах. Экспериментальные данные свидетельствуют о сложном характере явлений, сопровождающих процесс измельчения углей. Поэтому установление изменений, происходящих при этом процессе, является важной предпосылкой для рационального построения технологических схем переработки углей.

Измельчению в стандартной фарфоровой шаровой мельнице емкостью 3 л подвергался концентрат смоляного липтобиолита со средним диаметром зерен 1—3 мм. Продолжительность времени измельчения — от 1 до 6 ч. Полученные продукты экстрагировались кипящим бензолом. Продолжительность экстрагирования — 1 ч. Полученные экстракты после отгонки растворителя и доведения до постоянной массы обрабатывались петролейным эфиром (с концом кипения 70°) с целью выделения из них асфальтенов [1].

Известно, что механическое воздействие на полимерные высокомолекулярные вещества приводит к изменению их химической структуры, молекулярной массы, образованию свободных радикалов и т.д.

Подобные явления наблюдались и в случае твердых горючих ископаемых. В процессе измельчения угля, как указывается [2], может происходить деструкция макромолекул, образование ненасыщенных фрагментов — радикалов, взаимодействующих между собой и с молекулами окружающей среды.

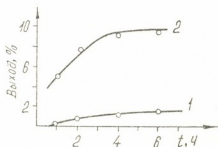


Рис. 1. Изменение выхода: 1 — бензольного экстракта из измельченного концентрата, 2 — асфальтенов из бензольного экстракта

Однако, взаимодействие между вновь образующимися продуктами механодеструкции угля при низких температурах осуществляется в сравнительно мягких условиях, что и способствует увеличению его растворимости в бензоле.



Одновременно в бензольном экстракте концентрата смоляного липтобиолита увеличивается содержание асфальтенов.

Чем глубже происходит измельчение угля, тем интенсивнее протекают эти процессы (рис. 1).

Кроме вышеизложенного, нами была осуществлена термическая пластификация концентрата различной степени измельчения при 400°, со скоростью подъема температуры 7—8°/мин.

Полученные пластификаты экстрагировали бензолом. Бензольные экстракты после отгонки растворителя и доведения до постоянной массы обрабатывались петролейным эфиром (с концом кипения 70°). Выделенные таким образом мальтены разделялись методом адсорбционной хроматографии на оксиде алюминия. Отношение адсорбента к разделяемому продукту 10:1, в качестве десорбента применялся петролейный эфир. Результаты этих опытов приведены в таблице 1.

Таблица 1

Характеристика продуктов термопластификации измельченного концентрата

Продолжительность измельчения концентрата, ч	Конечная температура пластификации, °С	Выход пластификата, %	Экстракт			Масла			
			Выход из пластификата, %	асфальтены, %	мальтены (по разности), %	Выход из мальтенов, %	n_D^{20}	d_4^{20}	молекулярная масса
—	400	87,6	28,3	51,5	49,5	47,0	1,5250	0,9669	344
2	400	85,5	23,6	46,7	53,3	50,0	1,5285	0,9618	320
4	400	86,5	17,5	42,2	57,8	56,3	1,5230	—	340
6	400	84,3	12,0	41,4	58,6	57,3	1,5350	—	353

Как видно из данных таблицы, с повышением степени измельчения концентрата, в отличие от данных на рис. 1, растворимость его термопластификаторов при 400° уменьшается; понижается и содержание асфальтенов в экстрактах этих пластификатов.

Молекулярная масса масел определялась по методу [3].

Установлено [4], что при нагревании углей с применением внешнего давления увеличивается время пребывания внутри угольного зерна выделяющегося при этом водорода и других низкомолекулярных газов, что способствует большей стабилизации образующихся свободных радикалов посредством насыщения водородом свободных связей.

При термическом разложении частиц угля меньшего размера для удаления первичных низкомолекулярных продуктов требуется меньшее время, и вероятность взаимодействия этих продуктов с частично разложившимся веществом угля в зерне уменьшается. В связи с этим, общий выход газа и содержание в нем водорода при тонком измельчении угля должны быть больше, чем при крупном.

Действительно, как это видно из таблицы 1, с увеличением степени измельчения общий выход газа из концентрата при его термообработке увеличивается. С другой стороны, быстрое удаление газов из угольных зерен обуславливает взаимодействие образующихся при термообработке концентрата ненасыщенных фрагментов, т. к. они не могут в достаточной мере насыщаться водородом. Это способствует в условиях повышенной температуры образованию нерастворимых в органических растворителях веществ.

В результате протекания таких процессов, наряду с другими (расщепление, улетучивание и т. д.), растворимость пластификатов, концентрата и содержание асфальтенов в экстрактах этих пластификатов с увеличением степени измельчения концентрата уменьшаются.



Таким образом, измельчение угля оказывает ощутимое влияние на свойства как сырого концентрата ткибульского смоляного угля, так и на выход и свойства продуктов его термообработки.

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

Поступило 03.03.87

თ. აბაშიძე, კ. ჯაპარიძე, პ. ცისკარიშვილი

დაფქვის ხარისხის გავლენა ფისოვანი ლიპობიოლითის კონცენტრატისა და მისი პლასტიფიკატის თვისებებზე

რეზიუმე

დადგენილია, რომ ტყიბულის ფისოვანი ლიპობიოლითის კონცენტრატის დაფქვის ხარისხის ზრდით იზრდება მისი ბენზოლში ხსნადობა და ასფალტენების შემცველობა ხსნად ნაწილში.

დაფქვილი კონცენტრატის 400°-მდე ხურებით მიღებულია მისი თერმოპლასტიფიკატები.

კონცენტრატის დაფქვის ხარისხის ზრდით მცირდება მისი თერმოპლასტიფიკატების ბენზოლში ხსნადობა და ხსნად ნაწილში ასფალტენების შემცველობა.

T. G. ABASHIDZE, K. K. JAPARIDZE, P. D. TSISKARISHVILI

THE EFFECT OF THE DEGREE OF GRINDING ON THE PROPERTIES OF THE TARRY 'LIPTOBIOLITH CONCENTRATE AND ITS' PLASTICIZATION PRODUCTS

Summary

The solubility of Tkibuli tarry liptobiolith concentrate in benzene and the content of asphaltenes in the soluble part, increase with the growth of grinding degree.

The solubility of its thermoplasticization products, got as a result of the concentrate thermal treatment up to 400°C, decreases, when the grinding degree of the concentrate is increased.

The content of asphaltenes in the extracts of thermoplasticization products decreases.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Рыбак Б. М. Анализ нефти и нефтепродуктов, М.: Гостоптехиздат, 1962, с. 467.
2. Джапаридзе П. Н., Ландау И. Н., Адас В. И. Химия твердого топлива, 1967, № 4, с. 63—70.
3. Михельсон В. Я. Сб. статей по химии и химической технологии, Таллин, 1968, № 263, с. 59—70.
4. Аронов С. Г., Скляр М. Г., Тютюнников Ю. В. Комплексная химико-технологическая переработка углей, Киев: Техника, 1968, с. 34—48.



ХИМИЯ И ЭКОЛОГИЯ

УДК 502.7+628.516

Л. К. ЧХИКВАДЗЕ, Г. С. КУЛДЖАНИШВИЛИ, Л. И. АТАНЕЛИШВИЛИ,
И. И. МЕСХИШВИЛИ

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ЗАГРЯЗНЕННОСТИ ПОЧВЫ г. ТБИЛИСИ

В настоящее время проблема охраны природы и рационального использования ее ресурсов приобрела огромное государственное значение.

В современном мире ежегодно на каждого человека в среднем приходится до 5 т органических и минеральных отходов и отходов. Эти вещества загрязняют воду, воздух и почвенный покров, который, принимая и отдавая взвешенные и растворенные вещества, взаимодействуют с атмосферой и гидросферой [1].

Загрязнение почвы тяжелыми металлами происходит в основном в результате накопления на ее поверхности выпадающих из атмосферы аэрозолей, выбрасываемых промышленными источниками. ЦК КП Грузии и ГКНТ ГССР поручили Закавказскому НИ гидрометеорологическому институту разработать научно-технические мероприятия по предотвращению отрицательного воздействия хозяйственной деятельности человека на окружающую среду г. Тбилиси.

В статье даны результаты изучения содержания и распределения тяжелых металлов в почве некоторых районов, а также изменений концентраций токсичных веществ в почве г. Тбилиси и составление рекомендаций по предотвращению отрицательного воздействия на окружающую среду различных источников загрязнения.

Изучено количественное содержание и распределение тяжелых металлов, в жилых массивах, в промышленных районах и в местах отдыха г. Тбилиси (за 5 лет).

В качестве фона в с. Пасанаури были взяты образцы с 0—20 см слоя почвы. Кроме верхнего слоя почвы отбирались образцы и в почвенных разрезах по генетическим горизонтам. Всего в г. Тбилиси сделано шесть почвенных разрезов.

Разрез № 1. Территория парфюмерного завода.

Разрез № 2. Территория завода им. Димитрова.

Разрез № 3. Газоны на пр. Важа-Пшавела.

Разрез № 4. Жилой массив в Глдани.

Разрез № 5. Территория парка Победы.

Разрез № 6. Территория фтизиатрической больницы.

Для изучения физических свойств в образцах почвы определены механический состав (%), объемный вес (мг/см^3), удельный вес, влажность почвы (%), гумус (%), реакция почвы (рН).

Исследования физических свойств почвы опытных объектов показали, что по механическому составу почва г. Тбилиси принадлежит к тяжело-глинистым. Количество физической глины $< 0,01$ мм превышает 70%. Для этих почв характерным является большое содержание илистой фракции $< 0,001$ мм — 45—50%. Почва богата вторичными глинистыми минералами, что указывает на твердую микроагрегатность почвы.



Данные анализа показывают, что объемный вес верхнего горизонта исследуемых почв высокий — 1,29 мг/см³, с глубиной этот показатель увеличивается до 1,39—1,40 мг/см³, удельный вес тоже высокий — 2,74—2,85.

Для характеристики степени загрязненности почвы г. Тбилиси изучалось наличие металлов в образцах (0—20 см) и в почвенном профиле.

Экспериментальные работы были выполнены согласно «Методическим указаниям по контролю загрязнения почв» [2].

Ежегодные данные спектральных анализов указывают на увеличение концентрации свинца, марганца, меди, никеля, хрома в зоне промышленных предприятий и в жилых массивах. В городе максимальная концентрация свинца обнаружена на территории Заводского района, набережной им. Сталина, клуба им. Плеханова. В этих районах отмечается активное движение автотранспорта, что является одним из факторов, способствующих увеличению количества свинца в почве.

Из полученных данных видно, что среднее содержание некоторых элементов из года в год увеличивается, а некоторые — уменьшается, особенно в промышленной зоне и в жилых массивах.

Кроме того, экспериментальные данные показывают, что в зоне отдыха содержание свинца, цинка, меди невысокое в сравнении с никелем, марганцем и, особенно, ванадием.

Особо важное значение в изучении миграции тяжелых металлов имеют исследования вертикальной миграции металлов и их распределение в почвенном профиле. Данные почвенных разрезов показывают, что тяжелые металлы в основном концентрируются в 0—40 см в слое с наиболее высокими показателями на 0—10 см слое почвы (табл. 1).

Из данных спектральных анализов в образцах профиля почвы видно увеличение концентрации металлов в верхних горизонтах почвенного профиля и два максимума концентрации металлов по разрезу. Верхний гумусовый горизонт (20—40 см) содержит большое количество никеля, меди, марганца, чем нижний. На распределение и подвижность этих элементов большое влияние оказывает реакция почвы (рН), окислительно-восстановительные условия среды и наличие органических веществ.

В верхних горизонтах почвы происходит постепенное увеличение концентрации свинца за счет сорбции почвенно-поглощающим комплексом и связывания органическим веществом — гумусом.

В верхней части профиля почвы в гумусовом слое происходит биологическая аккумуляция тяжелых металлов. Органические вещества почвы взаимодействуют с тяжелыми металлами в сложных комплексных соединениях, закрепляющих и способствующих их аккумуляции. В нижних слоях почвы содержание металлов доходит до минимума.

Результаты анализов показывают, что миграция и распределение тяжелых металлов в почвенном профиле отражают особенности почвенного типа и условия его образования. Распределение тяжелых металлов подчиняется закономерности и зависит от сочетания процессов выноса и биологической аккумуляции, а также деятельности человека. Содержание тяжелых металлов уменьшается сверху вниз. Максимальные концентрации тяжелых металлов в почве г. Тбилиси отмечаются в зоне промышленной территории и в жилых массивах, загрязняя почву вблизи промышленных объектов и на несколько километров от основного источника.

Минимальные значения изучаемых элементов показывают чистоту тех мест, где были взяты почвенные образцы (зона отдыха). Исходя из этого, можно выделить чистые и загрязненные районы города.



Как следует из результатов анализа, в почве отмечаются повышенные концентрации металлов по сравнению с фоном (с. Пасанаур, контрольный вариант). Поэтому необходимы регулярные режимные наблюдения за источниками поступления этих элементов, уровнем их содержания в почвах, продуктах питания и в питьевой воде.

Изучение процессов миграции и распределения тяжелых металлов в почве дает возможность проследить миграцию и распределение этих элементов в почве и воздухе, в зависимости от их подвижности, растворимости, почвенно-климатических факторов, влажности почвы, температуры почвы и воздуха, выпадающих осадков и др.

В связи с повышенным содержанием тяжелых металлов в почве и возможным поступлением их с промышленными отходами, минеральными удобрениями, возвратом из атмосферы в почву большое значение имеет научное обоснование миграции этих веществ в контактирующую с почвой среду — воздух.

Таблица 1

Данные спектральных анализов в профиле почвы г. Тбилиси

Место взятия почвенных образцов	Глубина почвы, см	Содержание тяжелых металлов, мг/кг							
		никель	цинк	марганец	хром	цинк	медь	ванадий	олово
Разрез № 1	0—20	80,0	25,0	800,0	92,0	70,0	80,0	180,0	4,0
	20—50	68,0	23,0	420,0	68,0	30,0	50,0	76,0	следы
	50—70	50,0	н/об	300,0	45,0	следы	27,0	54,0	н/об.
Разрез № 2	0—10	50,0	25,0	640,0	85,0	58,0	78,0	120,0	5,0
	10—20	43,0	20,0	315,0	60,0	20,0	40,0	68,0	2,0
	20—30	42,0	следы	195,0	52,0	следы	31,0	56,0	следы
	30—60	41,0	н/об	160,0	20,0	н/об	следы	25,0	н/об
60—100	37,0	н/об	110,0	н/об	н/об	н/об	16,0	н/об	
Разрез № 3	0—30	60,0	34,0	435,0	37,0	110,0	60,0	95,0	7,2
	30—60	50,0	следы	155,0	31,0	46,0	36,0	55,0	2,0
	60—90	30,0	н/об	150,0	30,0	следы	22,0	34,0	следы
Разрез № 4	0—10	50,0	24,0	650,0	64,0	82,0	64,0	160,0	5,4
	10—30	52,0	18,0	215,0	45,0	35,0	25,0	104,0	следы
	30—60	46,0	н/об	128,0	38,0	следы	16,0	50,0	н/об
Разрез № 5	0—20	55,0	23,0	320,0	40,0	81,0	50,0	51,0	8,0
	20—50	45,0	следы	280,0	26,0	25,0	32,0	32,0	следы
	50—70	40,0	н/об	125,0	20,0	следы	10,5	10,0	н/об
Разрез № 6	0—20	50,0	20,0	650,0	84,0	50,0	53,0	100,0	6,2
	20—40	47,0	35,0	215,0	45,0	24,0	28,0	82,0	н/об
	40—70	43,0	следы	128,0	28,0	н/об	18,0	39,0	н/об

При изучении перехода химических веществ из почвы в атмосферу определяли допустимую концентрацию химического вещества в почве по величине его миграции в атмосферу.

Результаты проведенных экспериментов свидетельствуют о том, что в струю воздуха, пропущенную в течение часа, азот в нитратной форме перешел в количестве 0,0037 мг/л, а в образцах из населенного массива было 0,0043 мг/л.

Установлено, что между средами происходит не вызывающий опасности переход минеральных форм азота, а марганец и фосфор из почвы в атмосферу не мигрируют.

Целью эксперимента являлось обоснование условий миграции в атмосферный воздух изучаемых элементов, а также зависимость перехода азота, фосфора и марганца в атмосферу.



На основе проведенных исследований составлены карты о загрязнении почвы тяжелыми металлами в различных районах города Тбилиси, по которым можно объективно оценить современное состояние почвы, содержание, накопление и распределение в ней изучаемых вредных веществ.

С точки зрения санитарно-гигиенической оценки и согласно комплексно оценочным показателям, почва г. Тбилиси загрязнена, но не на угрожающем уровне. Приостановление или удержание его на одном уровне требует принятия кардинальных мер. Одной из важнейших задач становится объективная информация о фактическом экологическом состоянии природы.

ЗакНИГМИГ

Поступило 20.07.87

ლ. ჩხიკვაძე, ზ. კულჯანიშვილი, ლ. ათანელიშვილი, ი. მესხიშვილი

ა. თბილისის ნიადაგის თანამედროვე მდგომარეობა

რეზიუმე

ქალაქის ტერიტორია პირობითად დაყოფილია სამ ზონად: სამრეწველო, საცხოვრებელი და დასვენების. შესწავლილია ნიადაგის ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები, მშიმე მეტალების (Pb, Ni, Cu, Mn, V, Co) რაოდენობრივი განაწილება ნიადაგში, როგორც ჰორიზონტალურად, ისე სიღრმეში.

მიღებული შედეგები და რეკომენდაციები ადასტურებენ საკითხის აქტუალობას ბუნების დაცვაში.

L. K. CHKHIKVADZE, G. S. KULJANISHVILI, L. I. ATANELISHVILI,
I. I. MESKHISHVILI

THE PRESENT STATE OF SOIL CONTAMINATION IN TBILISI

Summary

Organic and mineral wastes contaminate water, air and soil, which reacts with atmosphere and hydrosphere absorbing and giving back suspended and solved substances. The contamination of soil with heavy metal takes place mainly as a result of accumulation on its surface of aerosols, acated by industrial enterprises and falling then down from the atmosphere.

The quantitative content and distribution of heavy metals (Pb, Cu, Mn, V, Co, Ni) in the soil of some industrial regions, residential districts and recreation places of Tbilisi were studied.

The samples of phone were taken in Pasanauri from 0—20 sm layer of soil.

The samples of six-soil-sections as well as genetic ones, taken in Tbilisi were investigated.

The work presents the result of investigation of chemical and physical properties of soil, vertical migration of metals and their distribution in the soil—section.

The results of the work are of great importance for the fight against nature contamination.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Аснатин Л. П., Благосклонов К. Н. Охрана природы. М.: «Колос», 1984.
2. Методические указания по контролю загрязнения почв. Гидрометеонздат, М., 1977, с. 33—34.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.135.21

Г. Я. ГЕЦАДЗЕ, М. И. БУЛЕИШВИЛИ

ПОЛИТЕРМИЧЕСКОЕ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ БРОМИДА ЛИТИЯ В ЭТАНОЛЕ И СМЕСЯХ ЭТАНОЛ—ВОДА

Проведено кондуктометрическое исследование растворов бромида лития в этаноле и в смесях этанол—вода различного состава при температурах 273,15; 298,15; 308,15; 323,15 К.

Удельная электрическая проводимость растворов электролита измерялась с помощью цифрового моста переменного тока Р5016, на частоте 1000 Гц, ячейка была выполнена из стекла «Пирекс», электроды — из гладкой платины. Константа ячейки определена по разбавленным водным растворам хлорида калия. Показано, что погрешность измерений не превышает 0,02%. Для регулирования температуры использовали электронный регулятор, обеспечивающий постоянство температуры в ячейке с точностью $\pm 0,002$ К при всех четырех температурах. Измерения выполнены в области концентраций соли 10^{-4} — 10^{-3} кмоль/м³ раствора.

Бромид лития марки х.ч. очищался по методикам, приведенным в работе [1]. Этиловый спирт («ректификат») сушили 24 ч свежeproкаленной окисью кальция. Дальнейшее обезвоживание проводилось по методике [2]. Отбирали средние фракции, точно соответствующие температуре кипения спирта при данном давлении. Таким образом был получен спирт с электропроводностью $(1-9) \cdot 10^{-7}$ См/м.

Для приготовления растворов использовалась дважды дистиллированная вода, перегоняемая в кварцевых аппаратах.

Экспериментальные значения эквивалентной электропроводности при бесконечном разбавлении растворов и логарифмы констант ассоциации бромида лития в индивидуальных и смешанных растворителях при всех исследованных температурах представлены в таблице 1.

Для расчета константы ассоциации и предельной эквивалентной электропроводности было применено трехпараметровое уравнение Фуосса—Онзагера—Скиннера [3] на ЭВМ ЕС-1050.

Трехпараметровое уравнение характеризуется сложностью обработки с применением математических методов нахождения оптимальной зависимости взаимосвязи между параметрами в уравнении электропроводности, однако математическая зависимость, лежащая в его основе, достаточно легко может быть реализована на ЭВМ.



Эквивалентные электропроводности (См.м².кмоль⁻¹) при бесконечном разбавлении растворов и логарифмы констант ассоциации бромида лития в безводном этаноле (C₂H₅OH) и в смесях этанол—вода, в интервале температур 273,15 — 323,15 К

Температура, К	λ_0	$\ln K_A$
C ₂ H ₅ OH		
273,15	23,71	4,18
298,15	40,12	4,70
308,15	48,34	5,05
323,15	62,90	5,68
1,03 мол. % H ₂ O		
273,15	23,40	4,08
298,15	39,76	4,49
308,15	48,14	4,90
323,15	62,88	5,55
3,36 мол. % H ₂ O		
273,15	23,07	3,46
298,15	39,65	3,74
308,15	48,02	4,26
323,15	62,67	4,88
4,68 мол. % H ₂ O		
273,15	22,89	2,85
298,15	39,65	3,52
308,15	47,99	3,92
323,15	62,60	4,52
8,96 мол. % H ₂ O		
273,15	22,37	2,59
298,15	39,39	2,73
308,15	47,87	3,12
323,15	65,52	3,62

Во всех случаях зависимости $\ln K_A$ от $1/T$ являются линейными, то есть энтальпия ΔH_A и энтропия ΔS_A процесса ионной ассоциации не зависят от температуры.

Научно-производственное
объединение
«Исари», г. Тбилиси

Поступило 30.12.87

ბ. ბაჩაძე, მ. ბუღიძე

ეთანოლში და ეთანოლ — წყლის ნარევი ლითიუმის ბრომიდის
ხსნარების პოლითერმული კონდუქტივობის ტემპერატურაზე

რ ე ზ ი მ ე

ჩატარებულია ლითიუმის ბრომიდის ხსნარების კონდუქტივობის ტემპერატურაზე ეთანოლსა და ეთანოლ — წყლის სხვადასხვა თანაფარდობის ნარევიში 273,15; 298,15; 308,15 და 323,15 K ტემპერატურებზე.

მიღებულია ინდივიდუალური და შერეულ გამხსნელებში ლითიუმის ბრომიდის ზღვრული ელექტროგამტარობისა და ასოციაციის კონსტანტის მნიშვნელობანი.

POLYTHEMAL CONDUCTOMETRIC INVESTIGATIONS OF LiBr IN
ETHANOL AND ETHANOL—WATER MIXTURES

Summary

Conductometric investigation of LiBr solutions has been carried out in ethanol and in ethanol water mixtures of different compositions at temperatures: 273,15; 298,15; 308,15; 323,15 K.

The values of equivalent conductivity and logarithms of association constants of LiBr were received in individual and mixed solvents at all investigated temperatures.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Broadwater T. L., Kay R. L. J. Phys. Chem., 1970, 74, 3802—3807.
2. Юрьев Ю. К. Практические работы по органической химии. М.: Изд. МГУ, 1964.
3. Fuoss R. M., Onsager L., Skinner F., J. Phys. Chem., 1965, 69, 2581.

Корректор Н. Ахобадзе

Сдано о набор 17.01.89. Подписано в печать 15.02.89. УЭ 04140. Формат 70 x 108^{1/16}. Бумага № 1. Высокая печать. 7,0 усл. печ. л. 7,53 кр - отт. 5,8 уч.-изд. л. Тираж 1000 экз. Заказ 204. 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

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

1. В журнале «Известия АН Грузинской ССР, серия химическая» публикуются статьи в основном на грузинском и русском языках, в которых содержатся результаты исследований теоретического и экспериментального характера по ведущим направлениям современной химии и технологии, а также обзорные статьи.

Периодически публикуется 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, русском и английском языках, не должен превышать 12 страниц машинописного текста, отпечатанного через два интервала. С левой стороны оставляются поля шириной 3 см.

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

3. Объем кратких сообщений не должен превышать 4 страницы машинописного текста. Сообщения могут быть иллюстрированы 1—2 рисунками.

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

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

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

6. Формулы и буквенные обозначения должны быть вписаны тушью. Особое внимание следует обратить на изображение индексов и показателей степеней. Во избежание ошибок следует делать ясное различие между прописными и строчными буквами латинского и греческого алфавита.

7. Рисунки должны быть исполнены на белой бумаге или на кальке тушью. На обороте каждого рисунка карандашом пишутся фамилии авторов, заглавие статьи. Рисунки и таблицы должны быть пронумерованы и представлены в двух экземплярах.

8. Цитируемая литература приводится на отдельной странице. Все ссылки даются в написании оригинала. Иностранные фамилии в статье даются в транскрипции основного текста.

Цитируемая литература приводится в следующем порядке:

а) для журнальных статей: фамилии и инициалы авторов, название журнала, год, том, номер (серия), страница;

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

Ссылки на неопубликованные работы (кроме диссертаций) не допускаются. Используемая литература должна быть расположена в порядке последовательности цитирования.

9. Обозначение и сокращение физических величин должны соответствовать Международной системе единиц.

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

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

12. Редакция согласовывает с автором одну корректуру статьи, в которой исправлению подлежат только ошибки типографии, никакие дополнения или изменения первоначального текста не допускаются.

Редакция бесплатно выдает авторам 12 отдельных оттисков статьи.

Цена 40 коп.

Индекс

7620

ИЗДАТЕЛЬСТВО
ХИМИЧЕСКОЕ

ISSN - 0132-6074 Изв. АН СССР, сер. химическая, 1989, т. 15, № 1, 1-80