



784/
1991/2

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИИ
PROCEEDINGS OF THE ACADEMY OF SCIENCES
OF GEORGIA

CHEMICAL SERIES

ქიმიკის

სერია
СЕРИЯ

ХИМИЧЕСКАЯ

642

784

1991 N3

თბილისი - თბილი
Tbilisi - TOM
TBILISI VOL.

17



ავტორთა საყურადღებოდ

1. ჟურნალში „საქართველოს 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 მიმოხილვითი სამეცნიერო წერილები.
2. პერიოდულად თავსდება ქრონიკა რესპუბლიკაში ჩატარებული კონფერენციების, თაბიკების, სემინარებისა და სხვა სამეცნიერო-საორგანიზაციო ღონისძიებათა შესახებ.
3. წერილის მოცულობა ცხრილებით, ნახატებით (სამი ნახატი უტოლდება ერთ გვერდს), ნახატების ქვემო წარწერებით, დამოწმებელი ლიტერატურის ნუსხით, რეზიუმეებით (ქართულ, რუსულ და ინგლისურ ენებზე) არ უნდა აღემატებოდეს მანქანაზე ნაბეჭდ 12 გვერდს, 3 სმ სიგანის მინდვრით მარცხენა კიდეზე.
4. რეზიუმეები, ლიტერატურის ნუსხა, დასათურებული ცხრილები და ნახატების ქვეწარწერები სრულდება ცალ-ცალკე ფურცელზე.
5. მოკლე წერილის მოცულობა არ უნდა აღემატებოდეს მანქანაზე ნაბეჭდ 4 გვერდს. წერილი შეიძლება ილუსტრირებული იყოს 1—2 ნახატით. მას თან უნდა ერთვოდეს რეზიუმეები.
6. სამუშაო უნდა წარმოდგინდეს ორ ცალად, მას უნდა ახლდეს დაწესებულების ნებართვა, სამეცნიერო საბჭოს (კათედრის, განყოფილების, ლაბორატორიის) გადაწყვეტილება მის გამოქვეყნებაზე, საექსპერტო კომისიის დასკვნა.
7. პირველ გვერდზე ზემო მარცხენა კუთხეში თავსდება უნივერსალური ათობითი კლასიფიკაციის ინდექსი, ხოლო ზემო მარჯვენა კუთხეში კი მივითითოს ჟურნალის განყოფილება, ტექსტს უნდა უძღვოდეს ავტორთა ინიციალები, გვარები და წერილის დასახელება. სტატიის ბოლოს, მარცხნივ—დაწესებულება, 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.
8. ექსპერიმენტულ ნაწილს წინ ერთვის მოკლე შესავალი, რომელშიც ასახულია სამუშაოს მიზანი, მზოლად მას შემდეგ მიღებული შედეგების განხილვა და დასკვნა. ცხრილები უნდა დასათაურდეს.
9. 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.
10. ნახატები უნდა შესრულდეს თეთრ ქაღალზე ან კალკაზე ტუშით. ყველა ნახატს უკანა მხარეს ფანქრით უნდა ეწეროს ავტორთა გვარები და სტატიის სათაური. ნახატები და ცხრილები წარმოდგება ორ ეგზემპლარად.
11. 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 საყურნალო შრომა, ვუჩვენოთ ჟურნალის სახელწოდება, გამოცემის წელი, ტომი, ნომერი და გვერდები; თუ დამოწმებულია წიგნი, აუცილებელია ვუჩვენოთ მისი სახელწოდება, ქალაქი, გამომცემლობა, წელი და გვერდები. დამოწმებული ლიტერატურა უნდა დალაგდეს დამოწმების შესაბამისი თანმიმდევრობით. გამოუქვეყნებელი მასალების ციტირება (გარდა დისერტაციებისა) დაუშვებელია.
12. ფიზიკური ერთეულების აღნიშვნა უნდა შეესაბამებოდეს საერთაშორისო ერთეულების სისტემას.
13. ხელნაწერები, რომლებიც არ პასუხობენ აღნიშნულ პირობებს, რედკოლეგიის მიერ არ მიიღება.
14. ჟურნალში წერილები იბეჭდება რედაქციაში შემოსვლის რიგის მიხედვით. თუ წერილი მოითხოვს გადამუშევრებას, მისი რიგი იკარგება და წერილი შესწორების შემდეგ ახალი რიგით იბეჭდება. ჟურნალის ერთ ნომერში შეიძლება დაიბეჭდოს ავტორის ერთი სტატია და ერთი მოკლე წერილი.
15. რედაქცია ავტორს უთანხმებს კორექტურას. ავტორს უფლება აქვს შეასწოროს მხოლოდ სტამბის შეცდომები.
16. ავტორს უფასოდ ეძლევა წერილის 12 ამონაბეჭდი.

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე
(Сакартвелос მეцნიერებათა академиის мацне)
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИИ



ქიმიის სერია СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ტომი 17, № 3
Том

ჟურნალი დაარსდა 1975 წლის იანვარში
Журнал основан в январе 1975 года

გამოდის წელიწადში 4-ჯერ
Выходит 4 раза в год

თბილისი
ТБИЛИСИ

• „მეცნიერება“
«МЕЦНИЕРЕБА» •

• 1991

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

© Известия АН Грузии
Серия химическая, 1991

რედაქციის მისამართი:

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

Адрес редакции:

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

Корректор Б. Григалашвили

თ. ანდრონიკაშვილი (რედაქტორი), თ. აგლაძე, ა. ავალიანი, ი. ბარათაშვილი,
ფ. ბროუჩეკი (სწავლული მდივანი), გ. გველესიანი, ვ. ერისთავი, შ. სიღამონიძე,
ე. ქემერტელიძე, გ. ცაგარეიშვილი, გ. ცინცაძე (რედაქტორის მოადგილე), გ. ცი-
ციშვილი, ლ. ხანანაშვილი, კ. ჭაფარიძე (რედაქტორის მოადგილე), ლ. ჭაფარიძე

პასუხისმგებელი მდივანი ვ. შუბლაძე

19.805

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Т. Г. Андроникашвили (редактор), Т. Р. Агладзе, А. Ш. Авалиани,
И. Б. Бараташвили, Ф. И. Броучек (ученый секретарь), Г. Г. Гвелеси-
ани, К. Г. Джапаридзе (зам. редактора), Л. Н. Джапаридзе, Э. П. Ке-
мертелидзе, Ш. И. Сидамонидзе, Л. М. Хананашвили, Г. В. Цицишвили,
Г. В. Цинцадзе (зам. редактора), Г. В. Цагареишвили, В. Д. Эристави.

Ответственный секретарь В. В. Шубладзе

EDITORIAL BOARD

T. G. Andronikashvili (Editor), T. G. Agladze, A. Sh. Avaliani, I. B.
Baratashvili, F. I. Brouchek (Scientific Secretary), G. G. Gvelesiani, K. G.
Japaridze (Associate Editor), L. N. Japaridze, E. P. Kemertelidze, Sh. I.
Sidamonidze, L. M. Khananashvili, G. V. Tsitsishvili, G. V. Tsintsadze,
(Associate Editor), G. V. Tsagareishvili, V. D. Eristavi

Executive Secretary V. V. Shubladze

ჟურნალის სპონსორია ს/გ „სამთო ქიმი“

Спонсор журнала ПО «Грузгорнохимпром»



სარობანული და ანალიზური ძიება

შველაშვილი ა., ცქიტიშვილი მ., მიქაძე ი., ჭრელაშვილი მ.
ზოგიერთი გარდამავალი ლითონის შერეული ტიპის ნაერთები ასპირინთან და
სულფანლაშიმდებთან 167

ბროუჩეკი ფ., კარიაული მ., ბიბილაშვილი მ., გოზალოვი ა.,
რუდნევა ვ., გაგნიძე ნ., შარაბიძე ც. ანიონტების EDTA — ფორმე-
ბიდან სპილენძის (II) დესორბციის პროცესის შესწავლა 179

გასპარიანი ს., ანდრონიკაშვილი თ., კანკანიანი ა. სორბენტის თხელ
ფენაში იონების მოძრაობის სინქარის კვლევა 190

ოსიპოვა ნ., ბურკიაშვილი ნ., საკოდინსკი კ. მოძრავი ფაზის შედგენი-
ლობის გავლენა კარბომაქავეების ნარევის დაყოფაზე თხევადი ქრომატოგრა-
ფიის მეთოდით 194

ინჯია მ., გურგენიშვილი ლ., სუხიაშვილი ლ., გიგაური რ. მან-
განუშის (II) პილარარსენატის სინთეზი 199

ორბანული ძიება

კარამიანი რ., ერციანი მ., ცომაია ნ., ხანანაშვილი ლ. ბისჩა-
ნაცვლებული სიმ-ტრაზინის ციკლის შემცველი სილიციუმორგანული ნაერთები
ბეჟუაშვილი მ., მუჯირი ლ. ვაზის ლიგნინის არაერთგვაროვნება 205

ფიზიკური ძიება

რუბინშტეინი გ. სიერციით არაიზოტროპულ არეთა რეფრაქტომეტრიის პრინციპების
და რეფრაქტომეტრული ანალიზის კვანტური დასაბუთება 217

ანდრონიკაშვილი თ., ეპრიკაშვილი ლ., აბულაშვილი ე., ლე-
ონიძე ნ., კორძაბია ნ. ქრომოსორბ-103-ის ქრომატოგრაფიული თვი-
სებების შესწავლა ზედაპირულ-ფენოვანი სორბენტის ვარიანტში 222

ანელი ჯ., ფადავა დ. ელექტროგამტარი პოლიმერული კომპოზიციების მიკრო-
სტრუქტურის გამოკვლევა სპინური ზონდის მეთოდით 228

ტექნოლოგია

ულანოვა ა., ხოფერია თ. ჰიპოფოსფიტის ან პილარაზინის მეოხებით მიღე-
ბული Ni, Ni-P და Ni-Re-P დანაფარების მაგნიტური თვისებების გამოკვლევა 234

გოკლე წერილები

ბროუჩეკი ფ., კარიაული მ., ბიბილაშვილი მ., გოზალოვი ა.,
რუდნევა ვ., გაგნიძე ნ., შარაბიძე ც. კობალტის (II) სორბცია
EDTA-ფორმის ანიონტებზე წყალბადის ზეჟანგის თანაობისას 236

ძრონება

СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Швелашвили А. Е., Цкитишвили М. Г., Микадзе И. И., Чрелашвили М. В. Некоторые соединения металлов смешанного типа с аспириним и сульфаниламидами	176
Броучек Ф. И., Кариаули М. М., Бибилашвили М. Ш., Гозалов А. Л., Руднева В. И., Гагидзе Н. В., Шарабидзе Ц. Т. Изучение процесса десорбции меди (II) из ЭДТА-форм анионитов	183
Гаспарян С. Е., Андроникашвили Т. Г., Канканын А. Г. Исследование скорости движения ионов в тонком слое сорбента	185
Осипова Н. А., Буркиашвили Н. О., Сакодынский К. И. Влияние состава подвижной фазы на характер разделения смеси карбоновых кислот методом жидкостной хроматографии	192
Инджия М. А., Гургенишвили Л. В., Сухиашвили Л. Т., Гигаური Р. Д. Синтез гидроарсената марганца (II)	196

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Карамян Р. А., Ерицян М. Л., Цомая Н. И., Хананашвили Л. М. Кремнийорганические соединения, содержащие бисзамещенные симметричные циклы в молекуле	201
Бежуашвили М. Г., Муджири Л. А. Неоднородность лигнина виноградной лозы	207

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Рубинштейн Г. М. Квантовое обоснование принципов рефрактометрии и рефрактометрический анализ пространственно неизотропных сред	210
Андроникашвили Т. Г., Эприкашвили Л. Г., Абулашвили Е. И., Леонидзе Н. М., Кордзахия Т. Н. Исследование хроматографических свойств хромсорба-103 в варианте поверхностно-слоистого сорбента	222
Анели Дж. Н., Пагава Д. Г. Исследование микроструктуры электропроводящих полимерных композиций методом спинового зонда	224

ТЕХНОЛОГИЯ

Уланова А. В., Хоперия Т. Н. Исследование магнитных свойств Ni, Ni—P и Ni—Re—P, нанесенных с помощью восстановления гипофосфитом или гидразином	229
---	-----

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Броучек Ф. И., Кариаули М. М., Бибилашвили М. Ш., Гозалов А. Л., Руднева В. И., Гагидзе Н. В., Шарабидзе Ц. Т. Сорбция кобальта (II) на ЭДТА-формах анионитов в присутствии пероксида водорода	238
--	-----

ХРОНИКА

CONTENTS

INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

Shvelashvili A. E., Tskitishvili M. G., Mikadze I. I., Chrelashvili M. V. Some mixed type compounds of metals with aspirin and sulphanilamides	177
Brouchek F. I., Kariauli M. M., Bibilashvili M. Sh., Gozalov A. L., Rudneva V. I., Gagnidze N. V., Sharabidze Ts. T. The study of copper (II) desorbition process from EDTA-form of anionites	183
Gasparian S. E., Andronikashvili T. G., Kankanian A. G. The investigation of motion velocity of the ions in the thin layer of the sorbent	190
Osipova N. A., Burkiashvili N. O., Sakodinskiy. The influence of mobile phase composition on the character of separation of carboxylic acids by method of liquid chromatography	195
Injia M. A., Gurgenishvili L. V., Sukhiashvili L. T., Gigaauri R. D. The synthesis of manganese hidroarsenate (II)	199

ORGANIC CHEMISTRY

Karamian R. A., Eritsian M. L., Tsomaia N. I., Khananashvili L. M. Bis-substituted sim.-triazincycles containing organo-silicon compounds	205
Bezhuashvili M. G., Mudjiri L. A. Nonhomogeneity of vine plant lignin	209

PHYSICAL CHEMISTRY

Rubinshtein G. M. Quantum substantiation of the refractometries principles and refractometric analyses of the space nonisotropic media	217
Andronikashvili T. G., Eprikashvili L. G., Abulashvili E. I., Leonidze N. M., Kordzakhia T. N. The investigation of chromatographic properties of chromosorb-103 in the variant of surface-layer sorbent	219
Aneli J. R., Pagava D. G. The investigation of microstructure of electroconductive polymer compositions by spin probe method	228

TECHNOLOGY

Ulanova A. V., Khoperiya T. N. The investigation of magnetic properties of Ni, Ni-P and Ni-Re-P, coatings applied by reduction of hypophosphite of hydrazine	234
--	-----

SHORT COMMUNICATIONS

Brouchek F. I., Kariauli M. M., Bibilashvili M. Sh., Gozalov A. L., Rudneva V. I., Gagnidze N. V., Sharabidze Ts. T. Cobalt sorbtion on EDTA - forms of anionites in the presence of hydrogen peroxide	238
--	-----

CHRONICLE

არარგბანული და ანალიზური ქიმია

შპა 541.49:546.7

ა. შვილაშვილი, ა. ციტიშვილი, ი. მიჰაძე, მ. ზრელაშვილი

 ზოგიერთი გარდამავალი ლითონის შერეული ტიპის ნაერთები
 ასპირინთან და სულფანილამიდებთან

მედიცინაში გამოიყენება არა მარტო ასპირინი (AspH) და სულფანილამიდები (AH), არამედ მათი ლითონებთან ნაერთებიც [1—7]. სინერგიზმის ეფექტის გამოვლენის მიზნით შრომაში დასახულია შერეულ ლიგანდებიანი კომპლექსნაერთების სინთეზი და მათი ფიზიკურ-ქიმიური დახასიათება. ამ მიზნით ჩავატარეთ შემდეგი რეაქციები: 1) $M(\text{Asp})_2 + \text{AH}$; 2) $\text{MA}_2 + \text{AspH}$ (ამ ორ შემთხვევაში მოლური შეფარდება 1:1); 3) $\text{MX}_2 + \text{AspH} + \text{AH}$ (მოლური შეფარდება იყო 1:1:1, 1:2:1 და 1:1:2). პირველ ორ შემთხვევაში ვთვლიდით, რომ მოხდებოდა ლიგანდების ურთიერთჩანაცვლება და მიიღებოდა ნაერთები შეფარდებით 1:1:1, ან მიერთება და მივიღებდით ნაერთებს 1:2:1 და 1:1:2 შეფარდებით. აღმოჩნდა, რომ სამივე შემთხვევაში მიიღებოდა 1:1:1 შედგენილობის ერთიდაიგივე ტიპის ნაერთი, ე. ი. ექსპერიმენტულად დადასტურდა ასპირინისა და სულფანილამიდების თანაარსებობა.

1) $M(\text{Asp})_2 + \text{AH} - 0,84\text{g } M(\text{Asp})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($M - \text{Cu, Co, Ni}$)-ს მყარ მდგომარეობაში დავამატეთ 0,5 — 0,6g AH (LH — ნორსულფაზოლი, SH — სულფადიმეზინი, FH — სულფადიმეტოქსინი, RH — სულფაპირიდაზინი) გახსნილი 15—20 მლ წყალში 5 მლ კონც. ამიაკის დამატებით. $M(\text{Asp})_2$ გარდაიქმნა სხვა ფერის ნაერთად. დავაცოვნეთ და გავფილტრეთ, ჩავრეცხეთ სპირტით, გავაშრეთ ჰაერზე.

2) $\text{MA}_2 + \text{AspH} - \text{MA}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($M - \text{Cu, Co, Ni, Zn, Cd}$; $A^- - \text{S}^-, \text{F}^-, \text{L}^-, \text{R}^-$)-ის 1,2—1,54g გავხსენით 20—40მლ დიმეტილფორამილში გაცხელებით. ცალკე 0,36g AspH გავხსენით 10მლ წყალში 5მლ კონც. ამიაკის დამატებით. ამ ხსნარების შერევისას ნაერთები გამოიყო სხვადასხვა დროის შემდეგ (მაშინვე, ორი, შვიდი დღის, ერთი, სამი, ხუთი თვის შემდეგ). მიღებული ნაერთები გავფილტრეთ, ჩავრეცხეთ სპირტით და გავაშრეთ ჰაერზე.

3) $\text{MX}_2 + \text{AspH} + \text{AH} - M(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($M - \text{Co, Ni, Cu, Zn, Cd}$)-ის 0,4 — 0,54g გავხსენით 10—15მლ წყალში. ცალკე 0,36g AspH და 0,51 — 0,62g AH-ის (SH, FH, LH, RH) ნარევი გავხსენით 20მლ წყალში ~5მლ კონც. ამიაკის დამატებით. ხსნარების შერევისთანავე გამოიყო ნალექი, რომელიც დავაცოვნეთ მეორე დღემდე, გავფილტრეთ, ჩავრეცხეთ სპირტით, გავაშრეთ ჰაერზე. ამ შემთხვევაში შეფარდება იყო $M : \text{AspH} : \text{AH} = 1:1:1$.

ანალიზურად ჩავატარეთ რეაქცია 1:2:1 და 1:1:2-ის შემთხვევაშიც.

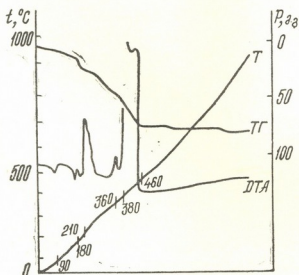
ხუთივე შემთხვევაში თითოეული ლითონისათვის მიიღებოდა ერთნაირი ფერის ნაერთი: ნიკელისათვის — ცისფერი, კობალტისათვის — იასამნისფერი, სპილენძისათვის — მწვანე, თუთიისა და კადმიუმისათვის — თეთრი.

მიღებული ნაერთების ქიმიური ანალიზის შედეგები მოტანილია 1 ცხრილში.

ქიმიური ანალიზის შედეგები

ნაერთი	ნაპოვნია, %					გამოთვლილია, %				
	M	C	H	N	S	M	C	H	N	S
Ni AspE·4H ₂ O	9,28	40,99	4,78	9,30	5,35	9,48	40,73	4,40	9,05	5,18
Co AspF·3H ₂ O	10,15	43,10	4,38	9,71	5,82	10,12	43,23	4,32	9,60	5,49
Cu AspF·4,5H ₂ O	10,26	40,25	4,79	8,80	5,19	10,04	40,00	4,46	8,85	5,07
Zn AspF·2H ₂ O	11,41	42,86	3,80	9,60	5,89	11,12	42,75	3,93	9,50	5,44
Cd AspF·H ₂ O	18,15	41,01	3,57	9,15	5,25	18,16	40,75	3,42	9,05	5,18
Ni AspL·2H ₂ O	11,22	41,12	3,90	8,16	12,10	11,11	40,94	3,63	7,82	11,93
Co AspL·2,5H ₂ O	10,79	40,86	3,80	7,92	12,17	10,97	40,24	3,75	7,82	11,93
Cu AspL·5H ₂ O	10,96	36,86	4,41	7,05	11,82	10,80	35,83	4,29	7,16	10,93
Zn AspL·H ₂ O	12,56	41,90	3,53	8,25	12,24	12,65	41,84	3,32	8,13	12,41
Cd AspL·H ₂ O	19,69	38,22	3,34	7,33	11,34	19,93	38,35	3,04	7,45	11,38
Ni AspS·6H ₂ O	9,36	40,68	5,20	9,56	5,36	9,42	40,48	5,02	9,00	5,15
Co AspS·3H ₂ O	10,41	44,44	4,44	10,01	5,70	10,35	44,30	5,42	9,84	5,63
Cu AspS·1,5H ₂ O	11,50	46,25	4,19	10,23	5,48	11,62	46,12	4,06	10,25	5,86
Zn AspS·1,5H ₂ O	12,04	46,19	4,16	10,55	6,03	11,91	45,97	4,04	10,21	5,84
Cd AspS·2H ₂ O	18,49	41,53	3,86	9,58	5,15	18,58	41,70	3,83	9,26	5,32
Ni AspR·5H ₂ O	10,13	38,66	4,23	8,84	5,26	9,93	38,43	4,51	8,96	5,13
Co AspR·2H ₂ O	10,17	42,24	3,92	9,98	5,54	10,31	42,04	3,88	9,81	5,61
Cu AspR·H ₂ O	11,48	42,91	3,75	10,02	5,82	11,39	43,05	3,61	10,04	5,87
Zn AspR·2,5H ₂ O	11,19	41,20	4,06	9,78	5,35	11,14	40,94	3,95	9,55	5,46
Cd AspR·H ₂ O	18,88	39,78	3,27	9,65	5,63	18,52	39,59	3,32	9,23	5,28

MAspA·nH₂O-ის ტიპის ნაერთები წყალში ცუდად იხსნებიან, არაელექტროლიტებს წარმოადგენენ. მათი $\mu = 36,2-62,5$ ომ·სმ²მოლი⁻¹-ს, pH = 7,2-7,8-ს ხვედრითი წონა 1,84-1,95-ის, ხოლო დაშლის ტემპერატურა 180-235°-ის ფარგლებშია,



ნახ. 1. Ni AspF·4H₂O-ის თერმოგრამა

პაულიკ, პაულიკ, ერდვის სისტემის დერივატორაფზე შესწავლილია NiAspF·4H₂O, CoAspF·3H₂O და CuAspL·2,5H₂O-ის თერმული მდგრადობა. გახურების სიჩქარეა 5გრად/წთ, წონა კი—37-79 მგ.

ზემოთ აღნიშნული ნაერთების თერმოგრამები გვიჩვენებენ, რომ კობალტისა და ნიკელის ასპირინ-სულფადიამეტოქსინიანი ნაერთები ერთნაირად გა-

ნიციდიან თერმოლიზს: 80—90° და 165—180°-ზე (ენდოთერმული) მოლიანად დეჰიდრირდებიან. დარჩენილი უწყლო ნაერთები ეგზოთერმულად და ერთსადაც ერთსა დაიშლება ტემპერატურაზე განიციდიან დაშლას, კერძოდ: 360°-ზე კარგავენ სულფიდმეტოქსინის, ხოლო 380—460°-ზე — ასპირინის მოლეკულებს (ნახ. 1).

რაც შეეხება კობალტის ასპირინ-ნორსულფაზოლიან ნაერთს, იგი 80 და 170°-ზე (ენდოთერმული) იცილებს წყლის მოლეკულებს, ხოლო 360—400°-ზე (ეგზოთერმული) კარგავენ მოლიანად ორგანულ ნაწილს.

ყველა შემთხვევაში დაშლის საბოლოო პროდუქტია ლითონის ოქსიდი. ნაერთთა დეჰიდრატაცია და დაშლა ლითონის ოქსიდებამდე დამტკიცებულია უწყლო ნაერთებისა და დაშლის საბოლოო პროდუქტების ანალიზით ლითონზე (ცხრილი 2).

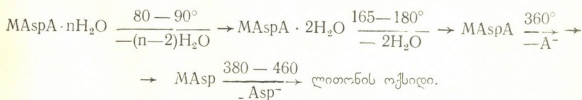
ცხრილი 2

MnAspA_n·nH₂O-ს თერმული მდგრადობა*

ნაერთი	დეჰიდრატაცია					დაშლა			
	ტემპ., °C		მასის დანაკარგი, %		M, %	ტემპ., °C		მასის დანაკარგი, %	M, %
	1	11	1	11	1	11	111	111	111
NiAspF·4H ₂ O	90	180	5,69	11,39	10,60	360	380 — 460	90,51	78,28
			5,82	11,64	10,73			87,94	78,64
CoAspF·3H ₂ O	80	165	3,09	9,09	10,88	360	380 — 460	87,88	73,35
			3,03	9,26	11,13			70,37	73,42
CoAspL·2,5H ₂ O	80	170	1,67	8,11	11,25	—	360 — 400	70,30	73,15
			1,62	8,38	11,10			70,00	73,42

* მრეცხველში — ნაპონია; მნიშვნელში — გამოთვლილია

ზემოთ აღნიშნული ნაერთების დაშლა შეიძლება გამოისახოს სქემით:

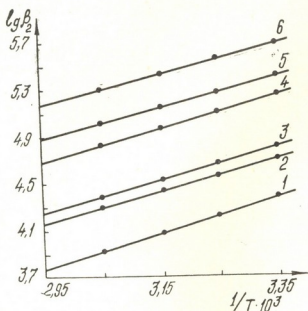


თერმოლიზის ტემპერატურების ერთმანეთთან სიახლოვე მიუთითებს ლითონებთან AspH და AH-ის ბმის დაახლოებით ერთნაირ სიმტკიცეზე. ამასთანავე ასპირინი უფრო მტკიცეა და დაკავშირებული ლითონებთან, ვიდრე სულფანილამიდი, რაც ალბათ, ასპირინის — COO⁻-ჯგუფის არსებობით უნდა იყოს განპირობებული.

რადგან MAspAnH₂O-ში წყალი ორ სხვადასხვა ტემპერატურაზე ცილდება (80—90° და 165—180°), ამიტომ შეიძლება ჩაითვალოს, რომ წყლის ნაწილი საკრისტალიზაციოა, ნაწილი (2 მოლეკულა) კოორდინაციულადაა ბმული ლითონთან (Co-ისა და Ni-ის შემთხვევაში).

იმის დასადასტურებლად, რომ ხსნარში ნამდვილად წარმოიქმნება ნაერთი შედგენილობით: M : AspH : AH = 1 : 1 : 1, გამოვიყენეთ pH-მეტრული მეთოდი [8].

pH იზომებოდა pH-673 ტიპის pH-მეტრზე. გასატიტრავი ხსნარის საშუალო მოცულობა იყო 25 მლ, ტიტრანტი — 0,07807N KOH, ხოლო ლიგანდებისა და ასპირინის (სულფანილამიდის) კონცენტრაცია — $5 \cdot 10^{-3}$ მოლი/ლ.



ნახ. 2. ტიტრის მრუდები შემდეგი სისტემებისათვის: 1—AspH; 2—Mn—AspH; 3—FH; 4—Mn—FH; 5—Mn—AspH—FH. $C_{Mn} = 5 \cdot 10^{-3}$ მოლი/ლ; $C_{Lig} = 5 \cdot 10^{-3}$ მოლი/ლ (Lig — AspH, FH).

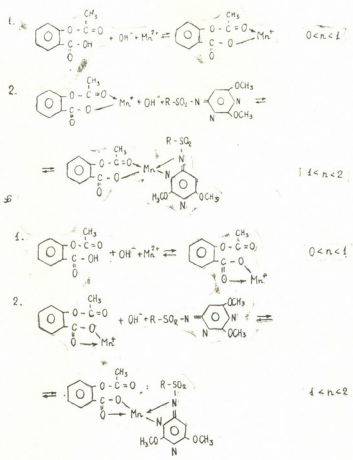
ნახ. 2-ზე მოცემულია ტიტრის მრუდები საკვლევი სისტემისათვის „მანგანუმი — ასპირინი — სულფადიმეტოქსინი“. ასპირინის ტიტრის მრუდზე (მრუდი 1) დაფიქსირებულია ნახტომი 1,6 მლ ტუტის (1 ეკვ.) დახარჯვის დროს, რაც შეესაბამება კარბოქსილის ჯგუფის პროტონის ნეიტრალიზაციას.

pH \gg 6-ის დროს მანგანუმი-ასპირინის სისტემის (მრუდი 2) გატიტრავზე იხარჯება ტუტის დამატებითი რაოდენობა და წარმოიქმნება KCl და მანგანუმის მონოაცეტილსალიცილატი, Mn+AspH-ის სისტემაზე 2 ეკვ. ტუტის (pH \approx 8) დამატებას თან ახლავს მანგანუმის მონო- და დიაცეტილსალიცილატის წარმოქმნა. ამრიგად, მანგანუმის 1 მოლი მონოაცეტილსალიცილატის წარმოქმნისას თავისუფლდება წყალბადის ~ 1 გ-იონი.

სულფადიმეტოქსინის მრუდზე (მრუდი 3), რომელიც იწყება pH 6,2-დან, NH-ჯგუფის პროტონის ტიტრვა შედარდება ნახტომით, რომლის გადახრის წერტილი ემთხვევა pH \sim 8,7-ს, როცა იხარჯება ტუტის ~ 1 ეკვივალენტი.

სულფადიმეტოქსინის ხსნარზე მანგანუმის იონების ეკვივალარული რაოდენობის დამატებისას pH მცირდება 5,45-მდე (მრუდი 4). ეს მიუთითებს იმაზე, რომ თავისუფლდება სულფადიმეტოქსინის NH-ჯგუფის პროტონი, რომელიც იტიტრება ტუტის ~ 1 ეკვ-ით და წარმოიქმნება მანგანუმის მონოსულფადიმეტოქსინატი, pH = 8,6-ისა და ტუტის 1,7 ეკვ-ის დამატებისას სისტემაში იწყება ნალექის წარმოქმნა, რაც, ალბათ, ასევე დაკავშირებულია მანგანუმთან სულფადიმეტოქსინის მონოკომპლექსის დაშლასთან და დიკომპლექსის წარმოქმნასთან.

შერეული სისტემის: Mn—AspH—FH (მოლური შეფარდება 1:1:1) ტიტრის მრუდის (მრუდი 5) განხილვიდან ჩანს, რომ ტუტის - ეკვ-ის დახარჯვისას ადგილი აქვს ერთ ნახტომს. მეორე ნახტომი შეესაბამება ~2 ეკვ-ს, რადგან pH 8,5-ის დროს (ანუ ტუტის 2,1 ეკვივალენტის დამატებისას) ხდება ხსნარის შესამჩნევი ამღვრევა. ამრიგად, 1 მოლი შერეული ასპირინ-სულფადიმეტოქსინის კომპლექსის წარმოქმნისას თავისუფლდება ~2 გ-იონი წყალბადი, რაც საშუალებას გვაძლევს ასე წარმოვიდგინოთ ნაერთის წარმოქმნის სქემა:



სადაც n — ტუტის ეკვივალენტის რაოდენობაა.

ანალოგიური მრუდები წარმოიქმნება M+AH, M+AspH და M+AspH+AH (M—Co, Ni, Cu; AH—SH, FH, LH, RH) სისტემების გატიტრის დროსაც. დადგენილია, რომ M+AH და M+AspH=სისტემების KOH-ით ტიტრისას pH უფრო დაბალია, ვიდრე KOH-ით AH და AspH-ის ტიტრის pH, რაც იმაზე მიუთითებს, რომ ლითონები ამ ლიგანდებთან წარმოქმნიან კომპლექსნაერთებს, მათი pH (საწყისი და KOH-ის 1 ეკვ.-ის შესაბამისი) მცირდება Mn>Co>Ni>Cu-ის რიგში.

რაც შეეხება M+AspH+AH სისტემის pH-ს, იგი კიდევ უფრო დაბალია, ვიდრე M+AspH და M+AH სისტემებისა. სამმაგი სისტემების ტიტრის მრუდების ასეთი გადანაცვლება ორმაგი სისტემების ტიტრის მრუდ-



ბთან შედარებით, მიუთითებს სამმაგი სისტემის ყველა კომპონენტის ურთიერთშეკედებაზე, ე. ი. უნდა ვივარაუდოთ შერეული ტიპის ნაერთების წარმოქმნა. ლითონთა რიგი იგივეა.

რადგან ასპირინი ლითონებთან ერთგვაროვან ნაერთებს წარმოქმნის pH 6-ის დროს, ხოლო AH კი pH 8-ის დროს, ამიტომ შერეული ტიპის ნაერთის წარმოქმნისას ლითონს პირველად უერთდება ასპირინის მოლეკულა, შემდეგ კი სულფანილამიდი (თერმოლიზის დროსაც ჯერ AH სცილდება, შემდეგ კი AspH).

$M(Asp)_2 + A^- = MAspA + Asp^-$ (1) რეაქციის საფუძველზე შერეული ტიპის ნაერთების წარმოქმნის პროცესის შესწავლის მიზნით გამოვიყენეთ პოტენციომეტრული ტიტრის მეთოდი. ხსნარები, რომლებიც შეიცავდნენ $MX_2 \cdot nH_2O$ -ის $3 \cdot 10^{-3}$ მოლი/ლ, ასპირინის $6 \cdot 10^{-3}$ მოლი/ლ-ს და სულფანილამიდის ცვალებად რაოდენობას, იტიტრებოდა 0,1N KOH-ით და ისაზღვრებოდა pH მინის ელექტროდზე 25°-ის დროს. მეთოდი და მდგრადობის მუდმივის გამოსათვლელი ფორმულები მოცემულია შრიმაში [9].

წინასწარ პოტენციომეტრული მეთოდით [10, 11] განსაზღვრული იყო ასპირინთან და სულფანილამიდებთან Co, Ni, Cu, Zn და Cd-ის ერთგვაროვანი ნაერთების $M(Asp)_2$ -ის და MA_2 -ის მდგრადობის მუდმივები ($lg\beta_2$), რომელთა მნიშვნელობები მოტანილია 3 ცხრილში.

ცხრილი 3

M(Asp)₂ და MA₂-ის მდგრადობის მუდმივები (lgβ₂) 25°-ზე

M	Lig				
	AspH	AH			
		LH	FH	SH	RH
Cu	6,69	9,42	9,59	9,68	10,87
Co	6,40	8,61	8,40	8,64	8,88
Ni	6,26	8,20	8,50	8,71	9,11
Cd	5,80	7,85	8,12	8,45	8,56
Zn	5,70	7,28	7,48	7,72	8,04

(1) რეაქციის წონასწორობისა და $M(Asp)_2$ -ის წარმოქმნის მუდმივების განსაზღვრის საფუძველზე ჩვენს მიერ გამოთვლილ იქნა MAspA-ს წარმოქმნის მუდმივა, რომელთა მნიშვნელობები მოტანილია 4 და 5 ცხრილში, საიდანაც ჩანს, რომ შერეული კომპლექსების მდგრადობის (მუდმივათა $lg\beta$) და დისპროპორციულობის ($logK_d$) მნიშვნელობები იზრდება სულფანილამიდების დისოციაციის მუდმივათა მნიშვნელობების გაზრდასთან ერთად. მნიშვნელოვანია ისიც, რომ შერეული ტიპის ნაერთებისათვის სხვადასხვა სულფანილამიდების შემთხვევაში $logK_d/pK_a$ და $lg\beta/pK_a$ -ს აქვთ ერთნაირი მნიშვნელობები [12].

$lg\beta$ და pK_a -ს შორის დამოკიდებულება სწორხაზოვანია. დისპროპორციულობის მუდმივის მაჩვენებლები ყველა შერეული ტიპის ნაერთისათვის ნულზე მეტია, ამიტომ შეიძლება ჩავთვალოთ, რომ აღნიშნული ნაერთები ხსნარში უფრო მაღალი მდგრადობით ხასიათდებიან (MAspA), ვიდრე MA_2 და $M(Asp)_2$.

რადგან K_d -ს მნიშვნელობა ერთზე მეტია და ამასთანავე შერეული კომპლექსების წარმოქმნის მუდმივები და ამ ლიგანდების ერთგვაროვანი ნაერთების წარმოქმნის მუდმივათა საშუალო გეომეტრიული თითქმის უახლოვდებიან ერთმანეთს (განსხვავება ~ერთი ერთეულია), შეიძლება ვილაპარაკოთ კოორდინაციულ სფეროში ასპირინისა და სულფანილამიდების შეთავსების შესახებ.

MAspA nH₂O-ს წარმოქმნის მუდმივები; (1) რეაქციის წონასწორობის მუდმივა და დისპროპორციულობა (pK_{A_{spH}} = 3,45)

AH	pKa	lgβ					logK _d					lgK				
		Cu	Co	Ni	Cd	Zn	Cu	Co	Ni	Cd	Zn	Cu	Co	Ni	Cd	Zn
RH	7,85	9,56	8,33	8,20	7,66	7,23	0,78	0,69	0,52	0,48	0,36	2,41	2,35	2,22	2,16	2,08
SH	7,37	8,82	8,07	7,95	7,50	7,04	0,63	0,55	0,46	0,37	0,33	2,29	2,19	2,05	1,90	1,83
FH	7,23	8,64	7,99	7,76	7,37	6,85	0,50	0,51	0,38	0,41	0,26	2,12	2,00	1,96	1,77	1,66
LH	7,12	8,50	7,83	7,58	7,13	6,71	0,45	0,33	0,35	0,30	0,22	1,70	1,61	1,54	1,38	1,33

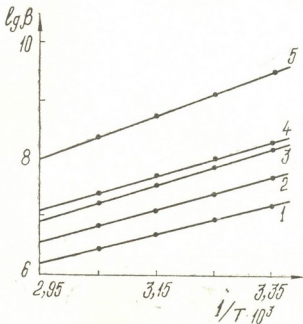
ცხრილი 5

MAspA-თვის logK_d/pK_a და lgβ/pK_a-ს მნიშვნელობები

AH	logK _d /pK _a					lgβ/pK _a				
	Cu	Co	Ni	Cd	Zn	Cu	Co	Ni	Cd	Zn
RH	0,0994	0,0879	0,0662	0,0611	0,0459	1,2185	1,0612	1,0450	1,9763	0,9211
SH	0,0855	0,0746	0,0624	0,0502	0,0448	1,1967	1,0950	1,0787	1,0176	0,9952
FH	0,0692	0,0705	0,0526	0,0567	0,0360	1,1950	1,1083	1,0734	1,0199	0,9472
LH	0,0632	0,0463	0,0492	0,0421	0,0309	1,1946	1,1008	1,0657	1,0012	0,9425

სხვადასხვა ტემპერატურაზე (25, 35, 45, 55°) MAspA-ს (M—Cu,Co, Ni, Cd, Zn) წარმოქმნის მუდმივთა განსაზღვრის საფუძველზე გამოანგარიშებულია თერმოდინამიკური ფუნქციები: თავისუფალი ენერგია (ΔG), ენტალპია (ΔH) და ენტროპია (ΔS) შრომა [13]-ში მოყვანილი ფორმულების გამოყენებით. მიღებული შედეგები მოტანილია 6 და 7 ცხრილებში.

დადგენილია, რომ lgβ-ს დამოკიდებულება 1/T-გან სწორხაზობრივია. M-RH-AspH-ის სისტემისათვის ეს დამოკიდებულება მოცემულია ნახ. 3-ზე.



ნახ. 3. MAspR·nH₂O-თვის lgβ-ს დამოკიდებულება 1/T-გან
1—Zn; 2—Cd; 3—Ni; 4—Co; 5—Cu



AspH და AH-თან Co-ის და Ni-ის შერეული ტიპის ნერთების, ასევე მათი სელფანილამიდატების კომპლექსწარმოქმნის თერმოდინამიკური ფუნქციები (25°). ΔG და ΔH მოცემულია კჯმოლ-ში, ΔS —ჯმოლ. გრად.-ში

AH	Co						Ni					
	სელფანილამიდატები			შერეულები			სელფანილამიდატები			შერეულები		
	$-\Delta G$	$-\Delta H$	ΔS	$-\Delta G$	$-\Delta H$	ΔS	$-\Delta G$	$-\Delta H$	ΔS	$-\Delta G$	$-\Delta H$	ΔS
RF	50,65	5,87	150,27	47,52	6,04	139,19	51,97	5,69	155,30	46,77	6,22	136,07
SH	49,29	5,97	145,37	46,03	6,07	134,09	49,68	5,81	147,22	45,35	6,12	131,54
FH	47,92	5,66	141,81	45,58	6,04	132,68	48,49	5,52	144,19	44,27	6,13	127,99
LH	49,11	5,81	145,30	44,66	6,00	129,53	46,77	5,33	139,09	43,24	5,96	125,10

ცხრილი 7

AspH და AH-თან Cu, Cd, და Zn-ის შერეული ტიპის ნერთების, ასევე მათი სელფანილამიდატების კომპლექსწარმოქმნის თერმოდინამიკური ფუნქციები (25°)

AH	Cu						Cd						Zn					
	სელფანილამიდატები			შერეულები			სელფანილამიდატები			შერეულები			სელფანილამიდატები			შერეულები		
	$-\Delta G$	$-\Delta H$	ΔS	$-\Delta G$	$-\Delta H$	ΔS	$-\Delta G$	$-\Delta H$	ΔS	$-\Delta G$	$-\Delta H$	ΔS	$-\Delta G$	$-\Delta H$	ΔS	$-\Delta G$	$-\Delta H$	ΔS
RH	62,01	7,13	184,14	54,53	7,16	158,96	48,83	3,69	151,46	43,69	5,49	128,19	45,86	3,69	141,53	41,24	5,31	120,57
SH	55,22	6,91	162,11	50,31	7,09	145,03	48,20	3,55	149,85	43,78	5,38	128,86	44,04	5,19	130,37	40,16	5,29	117,01
FH	54,70	6,84	160,60	49,28	7,04	141,74	46,32	5,17	138,09	42,04	5,34	123,15	42,67	5,08	127,15	39,07	5,20	113,66
LH	53,73	6,53	158,39	48,49	6,34	139,43	44,78	5,26	132,62	40,67	5,31	118,66	41,53	5,01	122,55	38,28	5,16	111,14

ეგზოთერმულ პროცესებში მდგრადობის ზრდას ხელს უწყობს ენტალპიის უარყოფითი და ენტროპიის დადებითი ცვლილებები, რაც დამახასიათებელია ჩვენს მიერ შესწავლილი კომპლექსებისათვის.

ΔH სულფანილამიდატებისათვის ნაკლებია, ვიდრე შერეული ნაერთებისათვის (6 და 7 ცხრილები), რაც შეიძლება აიხსნას შერეული კომპლექსის წარმოქმნით. შესწავლილ კომპლექსებში ΔH და ΔS -ის ცვლილებებს შორის განსხვავება (ΔH -ის მიხედვით) წარმოადგენს სულფანილამიდების ჰეტეროციკლების აგებულების ეფექტების შედეგს.




როგორც ცნობილია სულფანილამიდები pH 6—8-ზე დეპროტონირებულია და შეუძლია გამოვიდეს ბიდენტატური ლიგანდის როლში [14]. რაც შეეხება ასპირინს, იგი pH > 6-ზე ხსნარშია დეპროტონირებული და ანალოგიურად გამოდის ბიდენტატური.

ზემოთ თქმულიდან გამომდინარე, AspH და AH-თან Co და Ni-ის შერეული კომპლექსის აგებულება შეიძლება წარმოვიდგინოთ შემდეგნაირად: რადგან მისი წარმოქმნა ~pH-8-ის დროს მიმდინარეობს, ამიტომ მასში AspH და AH ბიდენტატური ლიგანდებია და იკავებენ სულ ოთხ საკოორდინაციო ადგილს. ოქტაედრში მეხუთე და მეექვსე ადგილს იკებენ წყლის მოლეკულები. ამიტომ ძათი აგებულება ასეთია: $[MAspA_2]H_2O_nH_2O(M - Co, Ni)$, რაც მტკიცდება დერევატოგრაფის მონაცემებით (ცხრილი 2). რაც შეეხება Cu და Zn-ის ნაერთებს, მათ, ალბათ, ტეტრაედრული აგებულება უნდა ჰქონდეთ, ხოლო წყალი კრისტალიზაციურია: $[MAspA] \cdot nH_2O$.

სინთეზირებული ნაერთების ზემოაღნიშნული სავარაუდო აღნაგობის დასადასტურებლად სპექტროფოტომეტრ „Specord IR-75“-ზე 400—4000 სმ⁻¹-ის უბან-

ც ხ რ ი ლ ი 3

ასპირინთან და სულფანილამიდებთან Co, Ni და Cu-ის შერეული ტიპის ნაერთების შთანქმის იწ. სპექტრები (სმ⁻¹)

მიეკუთვნება	AspH	FH	LH	CoAspF	NiAspF	CuAspF	CoAspL	NiAspL	CuAspL
ν (OH) COOH	3490	—	—	2920	2945	2950	2945	2920	2890
δ (OH) "	1250	—	—	1115	1120	1120	1220	1120	1110
ν (C=O) "	1745	—	—	1660	1645	1640	1640	1650	1640
ν_{as} () "	1595	—	—	1525	1500	1480	1475	1480	1530
ν_s () "	1410	—	—	1355	1360	1350	1350	1355	1360
δ (C=O) "	1360	—	—	1235	1250	1245	1240	1245	1220
ν (—CO—CH ₃)	1445	—	—	1445	1440	1435	1440	1435	1435
ν (OH) H ₂ O (კრისტ.)	—	—	—	3450	3550	3550	3520	3545	3530
ν (M—O) "	—	—	—	450	460	465	450	475	460
ν (M—N) "	—	—	—	545	535	540	530	530	535
$\nu_{as}(NH_2)$	—	3470	3465	3335	3350	3355	3340	3350	3340
$\nu_s(NH_2)$	—	3370	3330	3230	3270	3250	3230	3230	3230
$\delta(NH_2)$	—	1610	1602	1540	1575	1580	1540	1535	1530
ν (NH)—SO ₂ —N=Br	—	3250	3288	3150	3180	3150	3160	3155	3120
ν B ₃ (SO ₂) "	—	1320	1330	1290	1260	1250	1250	1255	1300
$\nu_s(SO_2)$ "	—	1150	1145	1115	1120	1125	1120	1120	1110
$\delta(SO_2)$ "	—	572	558	565	565	565	540	545	540
ν (S—N) "	—	840	840	765	760	760	760	760	765
ν () "	—	710	710	620	665	650	650	655	675
ν (M—O)H ₂ O(კოორდ.)	—	—	—	850	850	—	850	855	—



ში გადაღებულია და შესწავლილია ასპირინთან და სულფანილამიდებთან $MAspA \cdot nH_2O$ -ის შერეული ტიპის ნაერთების (MAspA·nH₂O-ის) შთანთქმის ტრენები. ნიმუშები დამზადებულია KBr-თან ტაბლეტების სახით. მათში ნაპოვნი ძირითადი რხევითი სიხშირეების (სმ⁻¹) საორიენტაციო ინტერპრეტაცია მოკეკულია 8 ცხრილში.

როგორც 8 ცხრილიდან ჩანს, კარბოქსილის ჯგუფის C—O-ს სიხშირე $\nu(COO^-)$ კომპლექსში გადანაცვლებულია მათი მცირე მნიშვნელობისაკენ, კერძოდ, $\Delta\nu_s = 50-60$ სმ⁻¹, ხოლო $\Delta\nu_{as} = 65-125$ სმ⁻¹, რაც მიგვითითებს კომპლექსში კარბოქსილის ჯგუფის დეპროტონირებაზე. იგივე დასტურდება იმით, რომ კარბოქსილის ჯგუფისათვის $\Delta\nu(OH) = 540-600$ სმ⁻¹-ს.

450—470 სმ⁻¹-ის ფარგლებში $\nu(M-O)$ -ს სიხშირის გაჩენა კომპლექსში მიგვითითებს იმაზე, რომ ბმა ლითონთან ხორციელდება ჟანგბადის ატომით.

რაც შეეხება სულფანილამიდებს, აქ ყველაზე მნიშვნელოვანია ის ფაქტი, რომ სპექტრში ცვლილებას განიცდის $\nu(S-N)$ -ის სიხშირე 75—80 სმ⁻¹-ით, რაც მიუთითებს სულფანილამიდში ტაუტომერიის არსებობას, რაც მისთვის დამახასიათებელია pH 8-ის დროს. ამ დროს ბმაში მონაწილეობს ჰეტეროციკლის აზოტი, რაც ასევე დასტურდება სულფამიდური ჯგუფის NH-ის სავალენტო რხევის გადანაცვლებით სპექტრის დაბალსიხშირიან უბანში $\nu(NH_2) = 100-140$ სმ⁻¹-ით, ხოლო $\nu_{as}(NH_2) = 115-135$ სმ⁻¹-ით.

წყლის მოლეკულები ნაერთებში ლითონთან ბმულია, ალბათ, კოორდინაციულად და კრისტალიზაციურად. ამის დამადასტურებელია შთანთქმის ი. წ. სპექტრებში წყლის $\nu(M-O)$ -ის სიხშირეების გაჩენა 850—855 სმ⁻¹-ის ფარგლებში (კოორდინაციული) და $\nu(OH)$ -ის სიხშირეების გაჩენა 3450—3551 სმ⁻¹-ის ფარგლებში.

საქართველოს მეცნ. აკად. პ. მელიქიშვილის სახ. ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

შემოსულია 03. 05. 1990

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

НЕКОТОРЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕТАЛЛОВ СМЕШАННОГО ТИПА С АСПИРИНОМ И СУЛЬФАНИЛАМИДАМИ

Резюме

Синтезированы смешанные комплексные соединения переходных металлов с аспирином и сульфаниламидами с общей формулой $MAspA \cdot nH_2O$, где $M-Ni, Co, Cu, Zn, Cd$; Asp^- и A^- — депротонированные молекулы аспирина и сульфаниламида (сульфадимезина, норсульфазола, сульфадиметоксина и сульфациридазина) соответственно, $n=1 \div 6$. Изучены их некоторые физико-химические свойства. Проведены термографическое, потенциметрическое и ИК-спектроскопическое исследования.

pH-метрическим методом изучен состав соединений переходных металлов с аспирином и сульфаниламидами. Установлено образование соединений с молекулярным соотношением 1:1:1 в водных растворах и даны возможные схемы их образования.

Потенциметрическим методом изучено комплексообразование в растворах для системы $M-AspH-AH$ при разных температурах. Вычислены константы устойчивости и термодинамические функции.





Изучением термической устойчивости установлен двухступенчатый термолит полученных смешаннолигандных соединений — дегидратация и разложение. При разложении сперва удаляется молекула сульфаниламида, а затем аспирина.

Сняты ИК-спектры изученных смешанных соединений и даны ориентировочные отнесения найденных основных частот колебаний. Высказано соображение о предполагаемой структуре.

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

SOME MIXED TYPE COMPOUNDS OF METALS WITH
ASPIRIN AND SULPHANILAMIDES

Summary

Complex compounds of transitiv metals have been synthesised with aspirin and sulphanilamides of general formula $MAspA-nH_2O$, where M-Ni, Co, Cu, Zn, Cd; Asp and A—deprotonized molecules of aspirin and sulphanilamide (sulphadimezin, norsulphazole, sulphadimetyoxyn and sulphapiridazin) accordingly, $n=1\div 6$; some of their phisico-chemical properties have been studied and the investigations—thermographical, potentiometric and IR-spectroscopic have been carried out.

The structure of transitiv metals compounds with aspirin and sulphanilamides have been studied by PH-metrical method.

The formation of compounds with molar ratio 1:1:1 in water solutions has been established and possible schemes of their formation are given.

The complexing in solutions for M-AspH-AH system has been studied by potentiometric method at different temperatures.

Stability constants and thermodynamic functions have been calculated.

The two-stage thermolysis of the obtained compound [ligand compositions—dehydration] and destruction were established by study of thermal stability.

While the destruction a molecule of sulphanilamide is the first to be removed and then-aspirin.

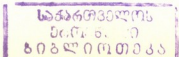
The IR-spectra of the studied compound compositions were made and orienting correspondences of the found main frequency were given.

The consideration on the supposed structure is presented.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Шафранский В. Н., Фусу И. Л., Буруз Д. Д., Драко И. В., Харитонов Ю. Я. Коорд. химия, 1981, т. 7, 8, 1123.
2. Шафранский В. Н. Тезисы докладов XIII Всесоюзного чугаевского совещания по химии компл. соед., 1978, М.: Изд. Наука, 448.
3. Howards Sons, John William Blagden. Chem. Zentralblat, 1922, В. IV, 337.
4. Венно Reichert. Chem. Zentralblat, 1937, В. II, 1232.
5. Diltz G., Chem. Zentralblat, 1938, В. II, 3714.
6. Mehta H. O., Ioshi C. P., Patel H. K. РЖХ, 1980, 16Б986.
7. Lafaquim S. A. РЖХ, 1981, 2, 2063П.
8. Мигаль П. К., Гербэлэу А. П., Балтажи А. К. ЖНХ, 1974, т. 19, вып. 10, 2749.

508 61



9. Цкитишвили М. Г., Микадзе И. И., Чрелашвили М. В. Изв. АН СССР, серия химич., 1985, т. II, 3, 172.
10. Болятинская Л. Н., Миляев Ю. Ф. Труды Московского химико-технологического ин-та им. Д. Менделеева, 1974, вып. 81, 103.
11. Россотти Ф., Россоти Х. Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах. М.: Мир, 1965, 115.
12. Пупликова О. Н., Акимова Л. Н., Савич И. А. Вестник Московского университета, 1966, 3, 106.
13. Яцимирский К. Б., Васильев В. П. Константы нестойкости комплексных соединений, М.: АН СССР, 1959, 57.
14. Цкитишвили М. Г., Микадзе И. И. ЖНХ, 1979, т. 24, вып. 7, 1896.
-

შპაბ 543.544

ფ. ზროუჩაძე, მ. კარიაშვილი, მ. ბიბილაშვილი, ა. გოზალოვი,
ბ. რუდნევა, ნ. გაბნიძე, ც. შარაბიძე

**ანიონთაგან EDTA-ფორმებიან სპილენძის (II) დესორბციის
პროცესის შესწავლა**

აღნიშნულ სამუშაოში მოცემულია სპილენძის (II) დესორბციის პროცესის კვლევის შედეგები ქრომატოგრაფიული სისტემისათვის „სპილენძი (II)- H_2O_2 -ანიონის EDTA-ფორმა“ AB-16 და AB-17 ანიონტებისათვის.

სპილენძის (II) სორბციული პროცესის კვლევის მონაცემებით დადგინდა იქნა ოპტიმალური პირობები, რომელიც გამოვიყენეთ აღნიშნულ სისტემაში სპილენძის (II) დესორბციის პროცესის შესასწავლად: სპილენძის შემცველი ხსნარის კონცენტრაცია $C=0,2$ მგ/მლ, ქრომატოგრაფიულ სვეტში სორბენტის შრის სიმაღლე $h=9$ სმ, pH_2 , სპილენძის შემცველი ხსნარის ნაკადის სიჩქარე $U=2,5$ სმ/წთ $/1/$.

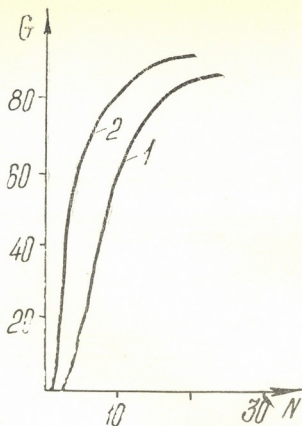
ზემოთ აღნიშნული სისტემისათვის სპილენძის (II) დესორბციის პროცესის შესწავლის მიზნით გამოვიყენეთ სხვადასხვა ქიმიური ბუნების და კონცენტრაციის მქონე ელუენტები (მეფა, ტუტე, ამიაკი, EDTA, ნარევი $0,5NHCl + 5\% NaCl$).

ექსპერიმენტები ტარდებოდა დინამიკურ პირობებში $1,6$ სმ დიამეტრის და 9 სმ სიმაღლის მქონე ქრომატოგრაფიულ სვეტებში, რომლებიც დატვირთული იყვნენ AB-16 ან AB-17 ანიონტებით. აღნიშნული ანიონტები წინასწარ გადაგვყავდა EDTA-ფორმაში.

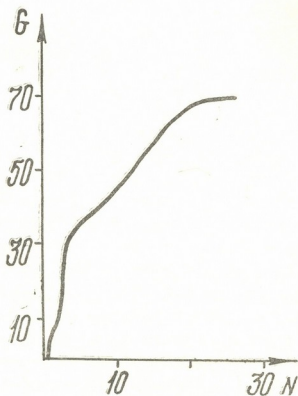
10 მლ სპილენძის (II) სულფატის ხსნარი, რომლის ტიტრი $T=0,2$ მგ/მლ, წყალბადის ზეჟანგის თანაობისას, $pH 2$ -ის პირობებში, $U=2,5$ სმ/წთ სიჩქარით ვატარებდით EDTA-ანიონებით მოდიფიცირებულ AB-16 ან AB-17 ანიონტების შემცველ ქრომატოგრაფიულ სვეტებში. სტანდარტული ხსნარის გატარების შემდეგ პროცესის შეუწყვეტლივ ვატარებდით აღნიშნულ ელუენტებს, რომლებსაც ვავრთავდით ფრაქციებით 10 მლ-ის მოცულობით. თითოეულ ფრაქციაში ვსაზღვრავდით სპილენძის (II) შემცველობას ფოტოკოლორიმეტრული მეთოდით $/2/$. მიღებული მონაცემების მიხედვით ვაგებდით დესორბციის დიფერენციალურ და ინტეგრალურ მრუდებს.

როგორც ექსპერიმენტების მონაცემები გვიჩვენებენ (ნახ. 1—5), სპილენძის (II) კომპლექსონატი CuY^{2-} სრულად დესორბირდება $0,3N$ კომპლექსონ III-ით, როგორც AB-16 ასევე AB-17 ანიონტებიდან. დანარჩენი ელუენტებით სპილენძის (II) დესორბცია მიმდინარეობს არასრულად.

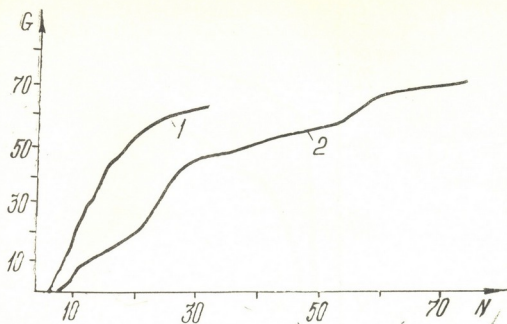
კომპლექსონარმოქმნელ-სორბციული ქრომატოგრაფიის თეორიული საფუძვლების გათვალისწინებით $/3, 4/$, სპილენძის (II) კომპლექსონატის დესორბციის პროცესის მექანიზმი შეიძლება წარმოვიდგინოთ შემდეგი სქემების მიხედვით:



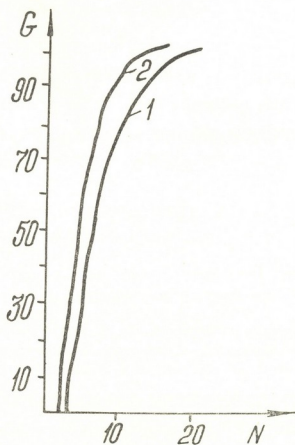
ნახ. 1. სპილენძის (II) 0,5 N NaOH-ით ელუირების ინტეგრალური მრუდები: 1—ანიონიტი AB-16; 2—ანიონიტი AB-17; G—ელუირების ხარისხი, %; N—ელუატის ფრაქციათა ნომერი 10 მლ



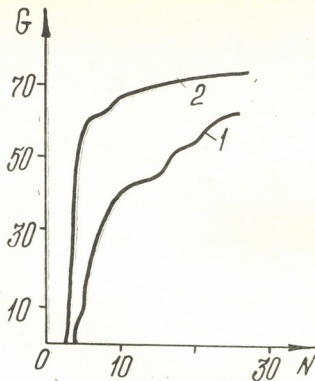
ნახ. 2. AB-17 ანიონიტის სპილენძის (II) კომპლექსონანტის 5%-იანი NH_4OH -ით ელუირების ინტეგრალური მრუდი



ნახ. 3. სპილენძის (II) კომპლექსონატის 0,1N EDTA-თი ელუირების ინტეგრალური მრუდები: 1. ანიონიტი AB-16, 2. ანიონიტი AB-17



ნახ. 4. სპილენძის (II) კომპლექსონატის 0,3N EDTA-თი ელუირების ინტეგრალური მრუდები: 1. ანიონიტი AB-16, 2. ანიონიტი AB-17



ნახ. 5. სპილენძის (II) კომპლექსონატების (5% NaCl + 0,5NHCl) ნარევით ელუირების ინტეგრალური მრუდები:
1. ანიონტი AB-16, 2. ანიონტი AB-17

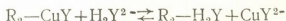
1. სპილენძის (II) კომპლექსონატის CuY^{2-} დესორბცია NaOH-ით:



2. სპილენძის (II) კომპლექსონატის CuY^{2-} დესორბცია 5% NH_4OH -ით;



3. სპილენძის (II) კომპლექსონატის CuY^{2-} დესორბცია კომპლექსონ III-ით:



4. სპილენძის (II) კომპლექსონატის CuY^{2-} დესორბცია ნარევით — (5% NaCl + 0,5NHCl).



როგორც შედეგები გვიჩვენებენ, ჩვენს მიერ შესწავლილი ელუენტები ელუირების ეფექტურობის ზრდის მიხედვით შეგვიძლია განვალაგოთ შემდეგი რიგით:



სპილენძის (II) კომპლექსონატის სრული დესორბცია AB-16 და AB-17 ანიონტებიდან მიმდინარეობს 0,3N EDTA-ს ხსნარით.

მიღებული კვლევის შედეგების შედარება ადრე მიღებულ კვლევის შედეგებთან [5] იძლევა საშუალებას გავაკეთოთ დასკვნა, რომ სისტემებში $\text{Me}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$ -ანიონტის EDTA-ფორმა“ სპილენძი (II) შეიძლება დაცილე-

ზულ იქნას ტიტანის (IV), ვანადიუმის (IV, V), რკინის (III) და ქრომის (III) იონებისაგან /6/.

მაგალითად: სპილენძი (II) გამოირეცხება 0,3N კომპლექსონ III-ის ხსნარით, ტიტანი (IV) კი — ნარევით (0,5NHCl+5% NaCl). იგივე ელუენტებით შეიძლება სპილენძის (II) და ვანადიუმის (IV) დაცილება. ქრომი (III) გამოირეცხება გამობლილი წყლით, სპილენძი (II) — 0,3N კომპლექსონ III-ის ხსნარით.

მიღებული კვლევის შედეგების საფუძველზე შემუშავებულ იქნა მეტალთა იონების ახალი ეფექტური ქრომატოგრაფიულ დაცილებათა ვარიანტები (იხ. ცხრილი 1).

ცხრილი 1

მეტალთა იონების ქრომატოგრაფიული დაცილების ვარიანტები
AB-17 ანიონიტის EDTA-ფორმაზე

დასაცილებელი იონები	ელუენტები
1. Cr (III)—Cu (II)	გამობლ. H ₂ O—0,3N EDTA
2. Cu (II)—Ti (IV)	0,3N EDTA—(0,5N HCl+5% NaCl)
3. Cu (II)—V (IV, V)	0,3N EDTA—(0,5N HCl+5% NaCl)
4. Cu (II)—Ti (IV), V (IV, V)	0,3N EDTA—(0,5N HCl+5% NaCl)
5. Cr (III)—Cu (II)—Ti (IV)	გამობლ. H ₂ O—0,3N EDTA—(0,5N HCl+5% NaCl)
6. Cr (III)—Cu (II)—Ti (IV)	გამობლ. H ₂ O—0,3N EDTA—(0,5N HCl+5% NaCl)
V (IV, V)	
7. Cr (III)—Cu (II), Fe (III)	გამობლ. H ₂ O—0,3N EDTA
8. Cr (III)—Cu (II), Fe (III)— —Ti (IV)	გამობლ. H ₂ O—0,3N EDTA—(0,5NHCl+5% NaCl)
9. Cu (II), Fe(III)—Ti (IV), V (IV, V)	0,3N EDTA—(0,5N HCl+5% NaCl)

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

შემოსულია 25.05.1990

Ф. И. БРОУЧЕК, М. М. КАРИАУЛИ, М. Ш. БИБИЛАШВИЛИ,
А. Л. ГОЗАЛОВ, В. И. РУДНЕВА, Н. В. ГАГНИДЗЕ,
Ц. Т. ШАРАБИДЗЕ

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ДЕСОРБЦИИ МЕДИ (II) ИЗ ЭДТА-ФОРМ АНИОНИТОВ

Резюме

Изучены процессы десорбции меди (II) из ЭДТА-форм анионитов АВ-16 и АВ-17 элюентами различной химической природы и концентрации (0,1—0,3 N ЭДТА, 5% NH₄OH, 0,5N NaOH, 5% NaCl+0,5 N HCl). Предложены механизмы десорбции, установлен ряд эффективности элюентов и разработаны варианты хроматографического разделения смесей, содержащих медь (II), титан (IV), ванадий (IV и V) и железо (III).

F. I. BROUCHEK, M. M. KARIAULI, M. Sh. BIBILASHVILI, A. L. GOZALOV,
V. I. RUDNEVA, N. V. GAGNIDZE, Ts. T. SHARABIDZE

THE STUDY OF COPPER (II) DESORPTION PROCESS FROM EDTA-FORM OF ANIONITES

Summary

The desorption processes of copper (II) from EDTA-form of anionites AB-16 and AB-17 with eluents of different chemical nature and concentration (0,1—0,3 N EDTA, 5% NH₄OH, 0,5N NaOH, 5% NaCl+0,5NHCl).

The desorbition mechanisms have been suggested, and the series of element effectiveness has been revealed; the variants of chromatographic separation of mixtures, containing copper (II), titanium (IV), vanadium (IV and V) and ferrum (III) have been worked out.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. ბროუნეკი ფ. ი., კარიაული მ. მ., ბიბილაშვილი მ. შ., გოზალაშვილი ა. ლ., შარაბიძე ც. ტ. საქ. მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია, 1989, 2, 167—169.
 2. სახ. სტანდარტი 12355—60, გამ. სტანდარტი, 1987, 95—97.
 3. ბროუნეკი ფ. ი. საქ. მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია, 1976, 2, 8, 295.
 4. ბროუნეკი ფ. ი. საქ. მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია, 1984, 10, 1, 20.
 5. ბროუნეკი ფ. ი., დუდუშაური ც. ნ., კარიაული მ. მ., გოზალაშვილი ა. ლ. საქ. მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია, 1987, 1, 67-71.
-

УДК 543.544.546.48,49,56,73,81

С. Е. ГАСПАРЯН, Т. Г. АНДРОНИКАШВИЛИ, А. Г. КАНКАНЯН

ИССЛЕДОВАНИЕ СКОРОСТИ ДВИЖЕНИЯ ИОНОВ В ТОНКОМ СЛОЕ СОРБЕНТА

В работе исследована зависимость скорости движения ионов двухзарядных катионов Cu^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Nd^{2+} , Pb^{2+} и Mn^{2+} в тонком слое сорбента, полученного кислотной обработкой диатомита Арташатского месторождения Армении, от ряда факторов: концентрации раствора, ионной силы, возможно присутствующих неотмытых ионов, природы растворителя, вида активации слоя сорбента, температуры и пройденного расстояния.

Методика получения диатомитовых сорбентов, закрепление их на стеклянной пластинке и определение скорости движения ионов в тонком слое сорбента описаны в работах [1, 2].

В качестве мишени для исследуемых ионов был использован свежеприготовленный раствор Na_2S (0,1 М). Растворы ионов Cu^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} и Mn^{2+} были приготовлены растворением сернокислых солей, а растворы ионов Hg^{2+} , Pb^{2+} из азотнокислых солей. Растворы (0,5—2,0 М) возможно присутствующих ионов были приготовлены добавлением в раствор CdSO_4 (0,1 М) хлоридов, бромидов, нодидов и нитратов калия.

Изменение скорости движения ионов, в основном, связано с изменением их активности, следовательно, каждый фактор, который изменяет его активность, изменяет и скорость его движения. Кривые рис. 1 характеризуют скорости движения испытанных катионов в зависимости от концентрации раствора при 25°. Данные, полученные в стандартных условиях, показывают, что с увеличением концентрации растворов исследуемых ионов скорость их движения падает. Это объясняется тем, что с увеличением концентрации растворов повышается ионная сила раствора и, тем самым, коэффициент активности иона в пределах исследуемых концентраций растворов уменьшается и, вследствие этого, активность иона падает.

Ионы Pb^{2+} и Hg^{2+} движутся быстрее остальных. Это объясняется различием их ионных радиусов, кроме того, ионные силы равномолярных растворов азотнокислых и сернокислых солей различные, причем, в первом случае ионная сила ниже, а активность выше, что оказывает определенное влияние на скорость движения катионов.

Учитывая, что на практике мы постоянно имеем дело с растворами, содержащими примеси различных электролитов, были исследованы зависимости скорости движения ионов кадмия в присутствии различных концентраций возможно присутствующих ионов. Концентрация кадмия, температура и толщина слоя во всех опытах была постоянной. Было изучено влияние различных анионов на скорость дви-

жения ионов кадмия. Результаты экспериментов по выявлению роли аниона (NO_3^- , Cl^- , Br^- и I^- , взяты в виде калиевых солей) в процессе движения ионов кадмия представлены на рис. 2. Полученные данные свидетельствуют о том, что во всех случаях скорость движения ионов Cd^{2+} до концентрации 0,5 М добавляемого электроли-

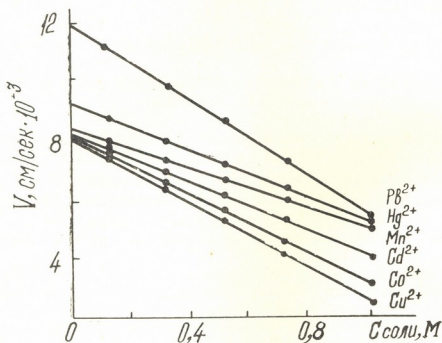


Рис. 1. Зависимость скорости движения двухзарядных катионов от концентрации растворов при 25°C

та повышается, а затем, при дальнейшем же увеличении концентрации — падает. Это явление нами объяснено комплексобразованием, вследствие чего концентрация ионов в растворе снижается и тем самым активность ионов кадмия увеличивается, что способствует повышению скорости движения. Так например, когда комплекс не образуется, в 0,1 М растворе CdSO_4 , содержащем 0,5 М KCl , ионы представлены в следующих концентрациях: $[\text{Cd}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 0,1$ моль/л, $[\text{K}^+] = [\text{Cl}^-] = 0,5$ моль/л, ионная сила равна $\mu = 1,8$, а при образовании комплекса, не учитывая частичной диссоциации комплексного иона, в растворе содержится $[\text{CdCl}_4]^{2-} = [\text{SO}_4^{2-}] = 0,1$ моль/л, $[\text{K}^+] = 0,5$ моль/л, $[\text{Cl}^-] = 0,1$ моль/л, $\mu = 1,4$.

При повышении концентрации электролита выше 0,5 М (теоретически 0,4 М) заканчивается комплексобразование, ионы Cd^{2+} больше не связываются в комплекс, ионная сила раствора увеличивается, вследствие чего скорость движения ионов Cd^{2+} по слою сорбента постепенно падает.

Различие влияния NO_3^- , Cl^- , Br^- , I^- анионов на скорость движения ионов Cd^{2+} также может быть связана с различием прочности образующихся комплексов.

В испытанных растворах ионы Cd^{2+} находятся как во внутренней сфере комплекса, так и вне комплекса. Так как, прочность иодидного комплекса выше, то, по-видимому, ионы Cd^{2+} в основном находятся вне комплекса. Очевидно, что комплексный ион, как наиболее круп-

ный и тяжелый, по слою сорбента движется медленнее, чем Cd^{2+} . Поэтому ионы Cd^{2+} в присутствии KNO_3 движутся быстрее, чем в присутствии KI .

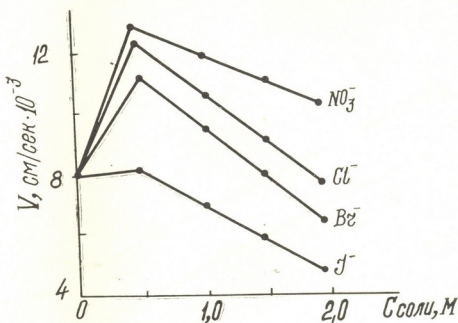


Рис. 2. Зависимость скорости движения ионов кадмия от концентрации анионов

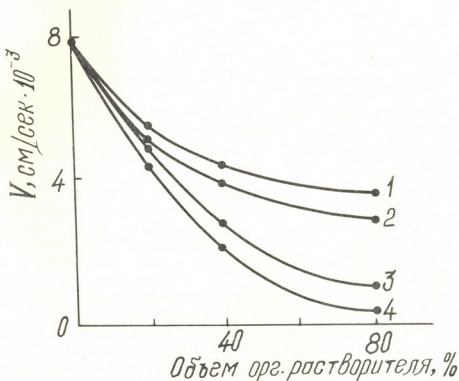


Рис. 3. Зависимость скорости движения ионов кадмия от процентного содержания органического растворителя в воде: 1—ацетон, 2—метанол, 3—этанол, 4—н. пропанол

При разделении ионов в ТСХ используются различные растворители: вода, растворы солей, кислот, оснований, органические растворители.

тели и смеси их с водой. Учитывая это обстоятельство, была исследована зависимость скорости движения ионов кадмия от объемного процента органического растворителя в смеси вода—органический растворитель. Данные рис. 3 показывают, что с увеличением доли органического растворителя в смеси скорость движения ионов кадмия убывает.

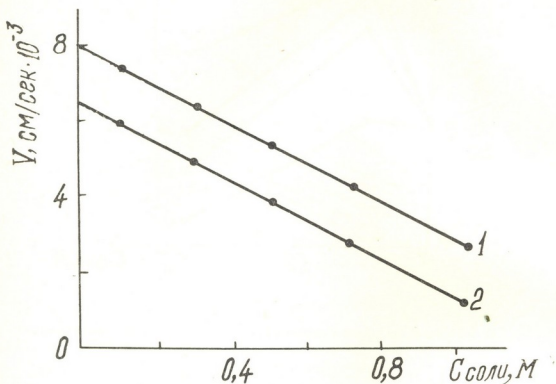
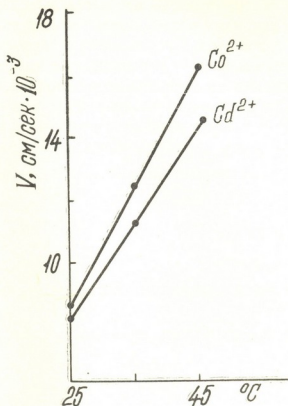


Рис. 4. Зависимость скорости движения ионов кадмия от концентрации раствора в тонких слоях диатомита: 1—необработанного, 2—обработанного

В водных растворах соль CdSO_4 практически полностью диссоциирована, но в случае со смешанными растворами необходимо говорить о степени диссоциации, так как в них равновесие $\text{CdSO}_4 \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ несколько сдвинуто влево. Этот сдвиг обусловлен уменьшением диэлектрической проницаемости среды. Диэлектрическая проницаемость смешанных растворов меньше, чем для чистой воды, следовательно, с увеличением доли органического растворителя сдвиг данного равновесия влево увеличивается, то есть увеличивается концентрация недиссоциированных молекул CdSO_4 , которые будут медленнее двигаться, чем ионы кадмия.

Диэлектрическая проницаемость использованных органических растворителей снижается в ряду: метанол-этанол-н. пропанол, а вязкость, наоборот, увеличивается. Скорость движения ионов кадмия изменяется с той же закономерностью. Что касается ацетона, он не подчиняется данной закономерности, так как имея диэлектрическую проницаемость 20,7 сп, что практически равно диэлектрической проницаемости н. пропанола, равной 20,1 сп., в растворах ацетон-вода ионы кадмия двигаются гораздо быстрее. Следовательно, для скорости движения катиона имеет значение не только величина диэлектрической проницаемости органического растворителя, а также и вязкость среды, которую должен преодолеть ион в процессе движения, а значение вязкости ацетона намного ниже вязкости н. пропанола.

Для выяснения зависимости скорости движения ионов от вида сорбента были поставлены также опыты определения скорости движения ионов кадмия в тонком слое необработанного диатомита. Полу-



5. Зависимость скорости движения ионов кадмия и кобальта от температуры

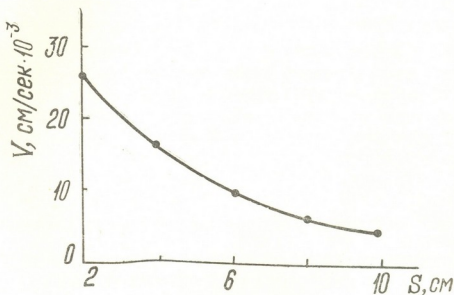


Рис. 6. Зависимость скорости движения ионов Rb^{2+} от пройденного расстояния

ченные результаты, представленные на рис. 4, показывают, что скорость движения ионов кадмия больше в тонком слое обработанного диатомита, чем в исходной форме. При кислотной обработке диатомита поверхность сорбента модифицируется, уменьшается число активных центров. Следовательно, замедленное движение иона кадмия в



тонком слое необработанного диатомита связано с наличием активных центров [3].

Кривые рис. 5 демонстрируют зависимость скорости движения ионов Cd^{2+} и Co^{2+} от температуры. С повышением температуры повышается подвижность, так как ослабляются взаимодействия между ионами и сорбентом, что приводит к увеличению скорости движения.

Скорость движения ионов Pb^{2+} в тонком слое сорбента находится в определенной зависимости от пройденного расстояния. Данные, представленные на рис. 6, показывают, что ионы Pb^{2+} в тонком слое сорбента продвигаются с неравномерной скоростью: вначале с большей скоростью, а затем, скорость движения ионов постепенно падает.

Ереванский государственный университет,
Институт физической и
органической химии

им. П. Г. Меликишвили АН Грузии

Поступило 19.12.1989

ბ. ბასპარიანი, თ. ანდრონიკაშვილი, ა. კანკანიანი

სორბენტის თხელ ფენაში იონების მოძრაობის სიჩქარის კვლევა

რ ე ზ ი მ ე

თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიის მეთოდით შესწავლილია არტაშატის (სომხეთის რესპუბლიკა) ადგილმდებარეობის დიატომიტის მკავით დამუშავების გზით მიღებული სორბენტის თხელ ფენაში ორმუხტიანი კატიონების Cu^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} -ის მოძრაობის სიჩქარის დამოკიდებულება სხვადასხვა ფაქტორებზე: ხსნარის კონცენტრაციაზე, იონურ ძალაზე (NO_3^- , Cl^- , Br^- , I^-) შესაძლებლად არსებული ანიონებისა), გამხსნელის ბუნებაზე, სორბენტის ფენის აქტივაციის სახეზე, ტემპერატურასა და კატიონების ელუირების პროცესში ფორფიტაზე გავილ მანძილზე.

დადგენილია კადმიუმის კატიონების ვადადგილების სიჩქარის ცვლილების გარკვეული კანონზომიერება ხსნარში ანიონების ბუნებისა და კონცენტრაციისაგან დამოკიდებულებით.

S. E. GASPARIAN, T. G. ANDRONIKASHVILI, A. G. KANKANIAN

THE INVESTIGATION OF MOTION VELOCITY OF THE IONS
IN THE THIN LAYER OF THE SORBENT

Summary

The dependence of motion velocity of the ions of double charged cations of Cu^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+} , Mn^{2+} and Pb^{2+} on the thin layer of the sorbent, obtained by acid treatment of diatomite of Artashat deposit (Armeniya) upon certain factors was studied by method of thin-layer chromatography. These are: concentration of the solution, ionic force (probably present anions— NO_3^- , Cl^- , Br^- , I^-), the solvent nature, the type

of activation of the sorbent layer, the temperature and the distance on the plate in the process of elution of cations.



A definite regularity of the motion velocity of cadmium cations depending on the concentration and the nature of anions in the solution was established.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Гаспарян С. Е., Канкян А. Г., Гаспарян С. Г. Сб.: Молодой научный сотрудник ЕГУ, 1975, № 2 (21), 116.
 2. Канкян А. Г., Гаспарян С. Е. Уч. записки ЕГУ, 1984, № 1, 101.
 3. Кирхнер Ю. Тонкослойная хроматография. М.: 1981, 305.
-



УДК 543.544

Н. А. ОСИПОВА, Н. О. БУРКИАШВИЛИ, К. И. САКОДЫНСКИЙ

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ПОДВИЖНОЙ ФАЗЫ НА ХАРАКТЕР РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ МЕТОДОМ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) — один из наиболее перспективных методов разделения смесей веществ как органического, так и неорганического происхождения. В отличие от газо-жидкостной, в практике жидкостной хроматографии ассортимент насадок ограничен силикагелевыми адсорбентами в основной форме и с привитыми радикалами, полимерами, а также, в некоторой мере, алюмогелем [1, 2].

Для жидкостной хроматографии, кроме обычных специфических или неспецифических межмолекулярных взаимодействий на поверхности адсорбента, в значительной мере характерны эти же взаимодействия в объеме жидкой подвижной фазы. Вследствие этого высокая эффективность жидкостной хроматографии, главным образом, определяется возможностью изменений природы подвижной фазы в широком диапазоне, что обеспечивает высокую разрешающую способность этого метода [3, 4]. В частности, это вызвано тем, что подвижная фаза активно участвует в процессе разделения, дает возможность оптимизировать процесс и значительно влияет на механизм разделения [3, 5].

Целью нашего исследования было изучение влияния природы и процентного состава подвижной фазы (ацетонитрил-вода) на процесс разделения смеси низших насыщенных карбоновых кислот C_2-C_7 . Процентный состав подвижной фазы ацетонитрил-вода следующий: А—(100:0), Б—(91:9), В—(75:25), Г—(65:35), Д—(60:40), Е—(55:45), т. е. наблюдается последовательное увеличение полярности подвижной фазы. Для ацетонитрила характерна высокая полярность, равная $P=5,8$, а для воды еще большая — 10,2. Кроме того, элюирующая сила ϵ° ацетонитрила, по данным Киркленда, довольно высокая и равна 0,65 [4]. Полярность смеси растворителя была рассчитана по формуле $P_{см} = V_a P_a + V_b P_b$ [3] и соответственно равна для А, Б, В, Г, Д, Е — 5,8; 6,2; 7,0; 7,4; 7,6; 7,8.

Обычно разделение карбоновых кислот осуществляется методом высокоэффективной жидкостной хроматографии после предварительного перевода исследуемого образца в соответствующие сложные эфиры с целью повышения чувствительности и селективности детектирования [6—10]. В нашем случае был использован метод непосредственного хроматографирования карбоновых кислот.

Опыты проводились на жидкостном хроматографе Милихром-555 с УФ-детектором (220 нм), колонка из нержавеющей стали (64×2 мм), заполненная сорбентом марки «Силосорб C_{18} » с размером частиц 4,8 мкм, т. е. был использован вариант обращенно-фазовой хроматографии. Подача подвижной фазы осуществлялась в изократическом режиме, скорость потока — 50 мкл/мин, количество вводимой пробы — 0,1 мкл.

Расчет удерживаемых объемов исследованных соединений показал, что для большинства компонентов разделяемой смеси имеет место рост этих величин с увеличением полярности растворителя, так как элюирующая сила подвижной фазы находится в случае обращенно-фазной хроматографии в обратной зависимости от величин полярности растворителя (рис. 1).

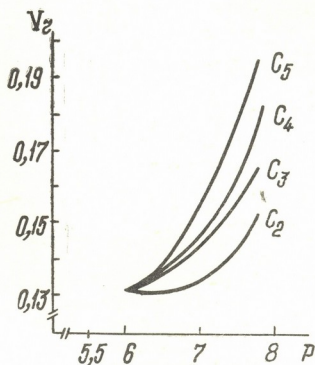


Рис. 1. Зависимость удерживаемых⁷ объемов (V_2) карбоновых кислот C_2 — C_7 от полярности растворителя (подвижной фазы).

В случае А—(100:0) и Б—(91:9) элюирующая сила растворителя недостаточно высока, и компоненты анализируемой смеси, не разделяясь, вымываются из колонки. Наиболее четкое и полное разделение смеси происходит при использовании подвижной фазы в варианте Д (рис. 2). На этом же рисунке для сравнения приведена хроматограмма разделения этой же смеси в варианте В.

Расчеты коэффициентов разделения отдельных бинарных смесей (табл. 1) и коэффициента равномерности (табл. 2) также подтверждают то, что наиболее оптимальный режим разделения имеет место в случае варианта Д.

Таблица 1

Коэффициенты разделения некоторых пар карбоновых кислот, R [3]

Варианты	C_2 — C_3	C_3 — C_4	C_4 — C_5	C_5 — C_6	C_6 — C_7
В	0,86	—	0,65	0,51	0,45
Г	0,96	—	1	0,95	1
Д	0,983	0,81	1	2,0	1,27
Е	0,56	0,93	0,75	1	3,6

Из полученных данных явствует, что с ростом полярности раст-
ворителя доля специфических взаимодействий в системе вещество
элюент в общей сумме взаимодействий занижена.

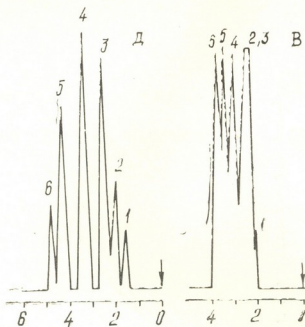


Рис. 2. Вариант В, Д. Хроматограмма разделения кар-
боновых кислот: 1—уксусная кислота, 2—пропионовая кис-
лота, 3—масляная кислота, 4—валериановая кислота, 5—кап-
роновая кислота, 6—энантовая кислота

Таблица 2

Коэффициенты равномерности Δ [11]			
В	Г	Д	Е
0,15	0,12	0,31	0,19

По-видимому, в нашем случае (вариант Д), удерживание пре-
имущественно определяется неспецифическим взаимодействием в си-
стеме вещество-адсорбент и также в некоторой степени специфиче-
ским — вещество-элюент.

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

Поступило 15.12.89

ბ. ოსიკოვა, ბ. ბურკიაშვილი, კ. საკოდინსკი

მორავი ფაზის უმდგენილოვის გავლენა კარბონჰაჰვის
ნარევის დაჟოფაზე თხევადი ქრომატოგრაფიის მეთოდით

რეზიუმე

მაღალეფექტური თხევადი ქრომატოგრაფიის მეთოდით შესწავლილია
თხევადი ფაზის ბუნებისა და პროცენტული უმდგენილობის გავლენა ნაჯერი
კარბონჰაჰვის C_2-C_7 ნარევის დაჟოფაზე. სორბენტი-სილასორბ C_{18} , ნაწი-

ლაკების ზომა — 4,8 მკმ, მოძრავი ფაზა — აცეტონიტრილ-წყალი, მოძრავი ფაზის სიჩქარე — 50 მკლ/წთ.

გამსხნელის პოლარობის გაზრდასთან ერთად შეიმჩნევა აღნიშნული ნარევის კომპონენტების შეკავებითი დროების ზრდა, რაც განპირობებულია იმით, რომ შებრუნებულ ფაზურ ქრომატოგრაფიაში თხევადი ფაზის ელუირების ძალა უკუდამოკიდებულებაშია გამსხნელის პოლარობასთან. დადგენილია აღნიშნული ნარევის დაყოფის ოპტიმალური რეჟიმი, რომელიც შეესაბამება მოძრავი ფაზის შედგენილობას — აცეტონიტრილი — 60, წყალი — 40.

N. A. OSIPOVA, N. O. BURKIASHVILI, K. I. SAKODINSKIY

THE INFLUENCE OF MOBILE PHASE COMPOSITION ON THE CHARACTER OF SEPARATION OF CARBOXYLIC ACIDS BY METHOD OF LIQUID CHROMATOGRAPHY

Summary

Using highly—effective liquid chromatography, a mixture of saturated carboxylic acids of C_2 — C_7 has been separated and the influence of the percentage and the nature of mobile phase on the character of separation of these compounds has been investigated (sorbent—Silosorb C_{18} , granule size—4,8 mmr, mobile phase—acetonitrile—water, flow—rate—50 mmr/min).

It was established that with increase of polarity, in mobile phase an increase of retention time of the most compounds of separated mixture takes place, since the elution force of mobile phase is in inverse dependence on the value of mobile phase polarity in the reversed—phase chromatography.

The optimal separation condition of the above named mixture has been established, which corresponds to the following component ratio of mobile phase constituents: acetonitrile—60, water—40.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Яшин Я. И. Журнал ВХО им. Д. И. Менделеева, 1983, т. XXVIII, № 1, стр. 18.
2. Venson T. B., Wood D. S. J. Chromatogr. 1984, 122, 386—399.
3. Стыский Е. Л., Ицксон Л. Б., Брауде Е. В. Практическая высокоэффективная жидкостная хроматография. М.: Химия, 1986, 287 с.
4. Современное состояние жидкостной хроматографии, под редакцией Дж. Киркленда. М.: Мир, 1974, 313 с.
5. Киселев А. В., Пошкус Д. П., Яшин Я. И. Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. М.: Химия, 1986, 269 с.
6. Halgunset, J. Lund, E. W. Sunde. A. J. Chromatogr. J. 1982, 237, 496.
7. Bandall Wood and Theresa Lee. J. Chromatogr 1983, 254, 237.
8. Durst, H. D. Milano M. Kikta, E. T. Connelly, Jr., Connelly S. A.
9. Norman E. Hoffman, John C. Liao. Anal. Chem. 1976, 48, 1104.
10. Thomas E. T. Mosbacher G. T. Ind. Bes and Develop. News, 2, 161, 1981.
11. Вигдергауз М. С. Расчеты в газовой хроматографии. М.: Химия, 1978, с. 10—11.

УДК 546.19

М. А. ИНДЖИЯ, Л. В. ГУРГЕНИШВИЛИ, Л. Т. СУХИАШВИЛИ,
Р. Д. ГИГАУРИ

СИНТЕЗ ГИДРОАРСЕНАТА МАРГАНЦА (II)

Одной из глобальных проблем человечества является задача обеспечения продуктами питания. Еще по данным 1973 года [1] потери урожая от вредителей, болезней и сорняков на земном шаре оцениваются в 75 млрд долларов при стоимости собираемого урожая 140—150 млрд долларов.

В настоящее время в комплексе мер по защите растений и животных от вредителей и болезней, входящих в интегрированную борьбу, ведущая роль принадлежит химическому методу. Тем не менее, примерно из десяти тысяч соединений, проверяемых на биологическую активность, только одно соединение внедряется в практику, удовлетворяя всем предъявляемым требованиям [1]. В связи с этим, наибольшее применение нашли фосфорорганические соединения.

Биологическая активность органических и неорганических соединений мышьяка — ближайшего аналога фосфора широко известна. Причем полифункциональность соединений представляет, как правило, возможность использования их в практических целях. За последние три десятилетия при мениезиозе было испытано большое количество мышьяксодержащих соединений, из которых наиболее противомениозными антигельминтиками оказались гидроарсенаты олова (II) и марганца (II) [3]. Как вполне справедливо замечают авторы [3], высокое дегельминтицидное свойство последнего препарата обусловлено содержанием мышьяка (V) и марганца (II), которые сами по себе принадлежат к биологически активным элементам. С учетом этого, разработка и дальнейшее усовершенствование технологий получения гидроарсената марганца (II) является одной из важнейших проблем в области химии мышьяка.

Известно несколько способов получения гидроарсената марганца (II) [4]: гидрхимический, гидротермальный и твердо-жидкофазный. Значительное число работ [5—7] посвящено гидрхимическому гетерогенному синтезу гидроарсената марганца (II) путем прибавления к твердому оксиду, гидроксиду или соли марганца раствора мышьяковой кислоты и установлению равновесия в системе $MnO-As_2O_5-H_2O$ при различных температурах, в результате чего образуется целевой продукт в виде кристаллического вещества. Так, например, в лабораторных условиях его получают взаимодействием гидроарсената натрия с сульфатом марганца (II) в водной среде [5]:



Поскольку получение гидроарсената марганца (II) по этому методу является многостадийным процессом в экономическом и технологическом отношении более выгодным считают получение целевого продукта путем обработки карбоната марганца (II) разбавленной мышьяковой кислотой [6]:



Реакцию проводят при температуре 50—60°. Выпавший в ходе реакции осадок отделяют от жидкой фазы фильтрацией, высушивают и таблетуют.

Основными недостатками этого способа являются высокая себестоимость и сравнительно низкое качество целевого продукта. Так, содержание основного вещества в нем не превышает 92—95%.

Цель настоящей работы — разработка нового, более эффективно способа получения гидроарсената марганца (II), обеспечивающая снижение себестоимости и повышение качества целевого продукта.

Как оказалось, гидроарсенат марганца (II) высокой чистоты получается путем окислительно-восстановительной реакции между мышьяковистым ангидридом и диоксидом марганца. В качестве исходных соединений были использованы мышьяковистый ангидрид высокой чистоты, очищенный по методике [8], и диоксид марганца марки ч. д. а., предварительно высушенный при 70—80°C до постоянной массы (5 ч). Образование целевого продукта объясняется протеканием реакции:



Для этой цели эквивалентную смесь диоксида марганца и мышьяковистого ангидрида растворяют в концентрированной соляной кислоте. Фильтрат нейтрализуют концентрированным раствором гидроксида аммония до pH 5—6, после чего осадок отфильтровывают, обрабатывают водой и сушат. Получают гидроарсенат марганца состава $\text{MnHAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с выходом 90—97,4% и содержанием основного вещества ~ 100%.

Следует подчеркнуть, что использование других щелочей, например, гидроксидов натрия и калия, приводит либо к значительному снижению выхода целевого продукта, либо к тому, что состав продукта не соответствует гидроарсенату марганца (II).

В табл. I приведена зависимость содержания основного вещества и выхода продукта от pH, до которого ведут обработку раствором гидроксида аммония. Из таблицы следует, что при pH ниже 5 происходит снижение содержания основного вещества в продукте до 91,9%. Так что оптимальным является pH=5—6.

Для иллюстрации результатов приводим примеры:

1. Смесь 17,4 г (0,20 моля, 98%-ный) диоксида марганца и 19,8 г (0,10 моля, 99,9%-ный) мышьяковистого ангидрида при комнатной температуре и постоянном перемешивании растворяют в 80,0 мл ($d=1,18$) концентрированной соляной кислоты (~ 1 ч). Для завершения реакции помешивание продолжают еще 20 мин при температуре кипения раствора. Полученный раствор фильтруют, а фильтрат, после разбавления 100,0 мл бидистиллята, нейтрализуют концентрированным раствором гидроксида аммония до pH=6. Осадок фильтруют, промывают водой и сушат в вакуум-эксикаторе над пятиокисью фосфора и парафином до постоянной массы. Получают 45,0 г гидроарсената марганца (II), что составляет 97,4% от теоретического. Найдено, %: Mn 24,26; As 32,42. $\text{MnHAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Вычислено, % Mn 23,80; As 32,45.

Опыты 2—6 осуществлялись аналогично методике, приведенной в примере 1. Загрузка исходных соединений и некоторые физико-химические свойства целевого продукта приведены в табл. I.

Таблица 1

Загрузка исходных соединений и некоторые физико-химические свойства целевого продукта

Для реакции взяты					рН раствора	Выход и результаты анализа $MnHAsO \cdot 2H_2O$							
MnO_2		As_2O_3		HCl		Выход $MnHAsO \cdot 2H_2O$			Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %	
г	моль	г	моль	мл (d=1,8)		г	моль	%	Mn	As(v)		Mn	As
17,4	0,20	19,8	0,10	80,0	6	45,0	0,19	97,4	24,26	32,42	H_3AsMnO_6	23,80	32,45
34,8	0,40	39,6	0,20	170,0	6	89,5	0,39	95,8	24,17	32,14	"	"	"
17,4	0,20	19,8	0,10	80,0	4	37,6	0,16	81,3	23,57	32,81	"	"	"
17,4	0,20	19,8	0,10	80,0	5	41,6	0,18	90,0	23,99	32,63	"	23,80	32,45
17,4	0,20	19,8	0,10	80,0	7	44,9	0,19	97,1	23,18	32,00	$H_3AsMnO_6^*$	"	"
34,8	0,40	39,6	0,20	160,0	9	89,3	0,39	95,5	23,10	31,72	$H_3AsMnO_6^{**}$	"	"

Замечание: Найдено NH_3 , %: * 0,65; ** 1,73.
Исследуемые пробы не содержат As(III).



Таким образом, нами разработан новый способ получения гидроарсената марганца (II) на базе диоксида марганца и мышьяковистого ангидрида. Предлагаемый способ, который защищен авторским свидетельством СССР [9], позволяет повысить содержание основного вещества в продукте с 92—95 до ~ 100% при выходе 90—97,4% и, кроме того, позволяет снизить себестоимость целевого продукта за счет использования более дешевых исходных реагентов.

Тбилисский государственный университет
им. И. Джавахишвили

Поступило 24.06.89

ა. ინჯია, ლ. გურგენიშვილი, ლ. სუქიაშვილი, რ. გიგაური

მანგანუმის (II) ჰიდროარსენატის სინთეზი

რეზიუმე

მანგანუმის ჰიდროარსენატი ხასიათდება აშკარად გამოხატული ანტიპელ-
პინთური თვისებებით, რაც მასში ორი ფიზიოლოგიურად აქტიური ელემენ-
ტის — დარიშხანისა (V) და მანგანუმის (II) — არსებობითაა განპირობებული.
ვეტერინარიაში მის ფართო გამოყენებას პრეპარატის ხარისხი განაპირობებს.

შემუშავებულია მაღალი სისუფთავის მანგანუმის (II) ჰიდროარსენატის
მიღების ახალი ხერხი. ნაჩვენებია, რომ მიზნობრივი პროდუქტი თითქმის რა-
ოდენობრივი გამოსავლიანობით მიიღება „თეთრი დარიშხანისა“ და მანგანუ-
მის დიოქსიდის ურთიერთქმედებით მარილმკვავას გარემოში. რეაქციის პრო-
დუქტის სრული გამოლექვის მიზნით დედახსნარს ამუშავებენ კონცენტრი-
რებული ამონიუმის ჰიდროქსილით pH5—6-მდე.

M. A. INJIA, L. B. GURGENISHVILI, L. T. SUKHIASHVILI, R. D. GIGOURI

THE SYNTHESIS OF MANGANESE HIDROARSENATE (II)

Summary

The new way of manganese hydroarsenate (II) obtaining was worked
out.

It is shown, that the aim-product of high purity is obtained by oxida-
tion-reduction reaction between manganese dioxide and arsenic anhydride
purified by Karyakin. With this end in view the equal mixture of manga-
nese dioxide and arsenic anhydride (III) (molar ratio 2:1) is solved in con-
centrated hydrochloric acid and filtrated.

The filtrate is neutralized with concentrated ammonium hydroxide up
to pH 5—6, afterwards it's filtrated, treated with water and dried up.

The obtained manganese hydroarsenate (II) of $MnHAsO_4 \cdot 2H_2O$ com-
pound has the yield 90—90,4%, and the content of basic substance 93—100%.

The suggested method permits to reduce production costs.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

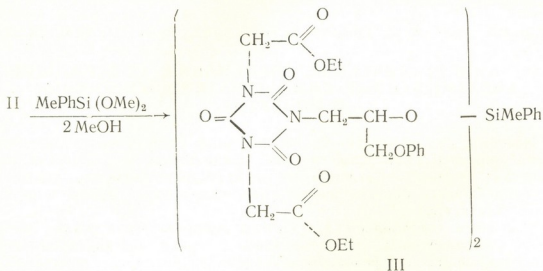
1. Мельников Н. Н. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1973, т. 18, 5, с. 482—494.
2. Гигаური Р. Д., Чочия Н. И., Гигаური Н. Ш. Сообщ. АН ГССР, 1984, т. 114, 1, с. 85—88.
3. Достижения ветеринарной гельминтологии — в практику (под ред. К. С. Капанадзе, И. Т. Чубабрия). Тбилиси, 1971, с. 86—103.



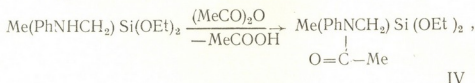
4. Махметов М. Ж., Горохова Л. Г. Термическая устойчивость и растворимость арсенатов. Алма-Ата: Наука, 1988, 109 с.
5. Махметов М. Ж., Сагадиева А. К. Химия и технология соединений мышьяка и сурьмы. Алма-Ата: Наука, 1980, с. 24—41.
6. Чубабрия И. Т., Годердзишвили Г. И., Гегенава А. Г. А. с. СССР, № 121538, 1959. Бюлл. изобр., № 15, 1959.
7. Чухланцев В. Г. Журн. неорг. химии, 1956, т. I, 9, с. 1975—1985.
8. Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические реактивы. Руководство по приготовлению неорганических реактивов и препаратов в лабораторных условиях. М.: Госхимиздат, 1955, 584 с.
9. Гигаури Р. Д., Сухиашвили Л. Т., Инджия М. А. А. с. СССР, № 1439082, 23.11.88, Бюлл. изобр. № 43.

Соединение II после промывания хлороформом было использовано для получения кремнийорганических производных бисзамещенных симм.-триазина.

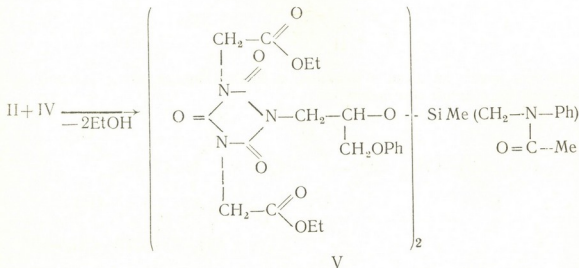
Так, при проведении реакции II с метилфенилдиметоксисилоаном в присутствии катализатора — конц. H_2SO_4 при $125-135^\circ$ и мольном соотношении исходных компонентов 1:2 образуется вязкий продукт коричневого цвета — метилфенилсилоксисибис[1,3-ди(карбэтоксиметил)-5-(3-феноксизопропил)изоцианурат] (III):



При проведении аналогичной реакции между II и метил(фениламинометил)диэтоксисилоаном выделить продукт типа III не удается из-за образования комплексной соли с катализатором (конц. H_2SO_4), выпадающей из реакционной среды в виде кристаллов белого цвета. Поэтому, сначала взаимодействием метил(фениламинометил)диэтоксисилоана с уксусным ангидридом с высоким выходом (98%) был получен метил(фенилацетиамидо)диэтоксисилоан (IV):



а затем реакцией IV с II выделен метил(фенилацетиамидо)силоксисибис-1,3-ди(карбэтоксиметил)-5-(3-феноксизопропил)изоцианурат (V):



При осуществлении реакции между II и α,ω -диэтиламинодиметилсилоксаном ($n=43$) в ДМСО при $135-140^\circ$ и эквимолярном соотношении исходных компонентов получен олигомер VI:

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 4,5 (кв. OCH_2CH_3), 6,8—7, 2 (мульти. Ph O), 4,1 (мульти. $\equiv\text{CH}$).
Найдено, %: C 53,1; H 5,7; N 9,2. $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_9$. Вычислено, %: C 53,21;
H 5,54; N 9,31.

Метилфенилсилокси-бис[1,3-(дикарбэтоксиметил)-5-(3-феноксизопропил)изоцианурат] (III).

В колбу загружали 45,1 г продукта II и 9,1 г метилфенилдиметоксисилана и при температуре 125—135° реакцию вели 3,5—4 ч в присутствии катализатора — концентрированной серной кислоты. После охлаждения реакционную массу промывали диэтиловым эфиром, а затем хлороформом, после чего сушили 8—10 ч при температуре 90—95°. Был получен вязкий коричневого цвета продукт с выходом 44,3 г (87%), растворяющийся в ДМСО, ДМФА, ацетоне. ИК спектр ($\nu, \text{см}^{-1}$): 700 (C_6H_5), 760 (симм. — триазин), 1065 (Si—O—C), 1260 (Si— CH_3), 1430 (Si— C_6H_5), 2695 (C=O симм. — триазина), 1715 ($\text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{smallmatrix}$), 2900 ($\text{C}_{\text{ал}}-\text{H}$). Спектр ПМР, δ (м. д.): 1,8 (тр. OCH_2CH_3), 7,2—8,1 (мульти. OPh), 4,5 (кв. OC_2H_5), 4,6 (син. $>\text{NCH}_2\text{C}=\text{O}$), 4,1 (мульти. $\equiv\text{CH}$). Найдено, %: C 55,4; H 5,5; N 8,3; Si 2,7. $\text{C}_{47}\text{H}_{56}\text{N}_6\text{O}_{18}\text{Si}_1$. Вычислено, %: C 55,29; H 5,49; N 8,23; Si 2,74.

Метил(фенилацетиамидо)диэтоксисилан (IV).

23,9 г метил(фениламинометил)диэтоксисилана и 7,8 г уксусного ангидрида загружали в колбу и реакцию проводили при температуре 60—65° в течение 2,5—3 ч. Затем под вакуумом отгоняли избыток уксусного ангидрида и образовавшуюся уксусную кислоту. Оставшуюся высоковязкую прозрачную жидкость неоднократно промывали дистиллированной водой, затем диэтиловым эфиром и 8—10 ч сушили в вакууме при температуре 50—65°. Получено 27,5 г (98%) вещества IV, растворяющееся в кетонах и ДМСО. ИК спектр ($\nu, \text{см}^{-1}$): 1070 (Si—O—C), 1190 ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}$), 1255 (Si— CH_3), 1630 (C = 0 симм. — триазина), 3000 ($\text{C}_{\text{ал}}-\text{H}$). ПМР спектр, δ (м. д.): 2,1 (син. O = CCH_3), 7—8 (мульти. OPh). Найдено, %: C 59,4; H 7,9; N 5,3; Si 9,5. $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{N}_1\text{Si}_1$. Вычислено, %: C 59,78; H 8,18; N 4,98; Si 9,96.

Метил(фенилацетиамидо)силокси-бис-(1,3-дикарбэтоксиметил)-5-(3-феноксизопропил)изоцианурат (V).

22,5 г продукта III и 6,7 г продукта IV загружали в колбу и добавляли 25 мл ДМСО, затем реакционную массу нагревали 3,5—4 ч при температуре 125—135° и под вакуумом отгоняли ДМСО. Полученную высоковязкую жидкость коричневого цвета неоднократно промывали диэтиловым эфиром, затем растворяли в хлороформе, отфильтровывали и отгоняли хлороформ. Сушили в вакууме 8—10 ч при температуре 65—75°. Получено 22,6 г (83%) вещества V, растворяющееся в ацетоне, хлороформе. ИК спектр ($\nu, \text{см}^{-1}$): 720 (C_6H_5), 760 (симм.-триазин), 1070 (Si—O—C), 1220 ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}$), 1260 (Si— CH_3), 1630 ($\text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{N} \end{smallmatrix}$ = симм.—триазина), 3000 ($\text{C}_{\text{ал}}-\text{H}$). ПМР спектр, δ (м. д.): 1,85 (тр. OCH_2CH_3), 2,1 (син. O = CCH_3), 7—8 (мульти. OPh), 4,65 (син. $\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$), 4,1 (мульти. $\equiv\text{CH}$). Найдено, %: C 54,7; H 5,7; N 8,8; Si 2,6. $\text{C}_{50}\text{H}_{61}\text{N}_7\text{O}_{19}\text{Si}_1$. Вычислено, %: C 54,99; H 5,59; N 8,98; Si 2,56.

Олигомерный продукт (VI).

В колбу загружали 4,5 г продукта II и 32,8 г α, ω -диэтиламинодиметоксисилоксана ($n=43$), добавляли 25 мл ДМСО и реакцию проводили при температуре 135—140° в течение 3,5—4 ч. Затем под вакуумом отгоняли ДМСО и вязкую коричневую массу несколько раз промывали диэтиловым эфиром и ацетоном, после чего растворяли в хлороформе и на делительной воронке отделяли и сушили 8—10 ч в ва-

кууме при температуре 70—75°. Получено 27 г (74%) олигомера VI, который хорошо растворяется в хлороформе. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 720 (C₆H₅), 760 (симм.-триазин), 1020—1080 (Si—O—Si), 1260 (Si—C), 1695 (C=O симм.-триазина), 1730 ($\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$), 3000 (C_{ал}—H). ПМР спектр, δ (м. д.); 1,8 (тр. OCH₂CH₃), 2,2 (син. O=CCH₃), 7—8 (мульти. OPh), 4,0 (мульти. ≡ CH). Найдено, %: C 35,3; H 7,8; N 1,3; Si 32,8. C₁₀₈H₂₈₇N₄O₅₁Si₄₃. Вычислено, %: C 35,42; H 7,84; N 1,53; Si 32,9.

Тбилисский государственный университет
им. И. Джавахишвили
Ереванский государственный педагогический институт

Поступило 01.06.1989

რ. კარამიანი, ა. მრიციანი, ნ. ცომაია, ლ. ხანანაშვილი

ბისჩანაცვლებული სიმ.-ტრიაზინის ციკლის შამცველი სილიციუმორგანული ნაერთები

რეზიუმე

1,3-დი(კარბეტოქსიმეთილ)-5-(2-ჰიდროქსი-3-ფენოქსიპროპილ) იზოციანურათისა და დიალკოქსიდორგანოსილანების ურთიერთმოქმედების შედეგად გამოყოფილი და დახასიათებულია ბისჩანაცვლებული სიმ.-ტრიაზინის შემცველი სილიციუმორგანული ნაერთების პირველი წარმომადგენლები. იმავე იზოციანურათის მოქმედებით α , ω -დიეთილამინოდიმეთილსილოქსანთან (n-43) როდესაც მორეაგირე ნივთიერებების ფარდობა ეკვიმოლუკუალურია, სინთეზირებულია ოლიგოდიმეთილსილოქსანი რეაქციისუნარიანი სიმ.-ტრიაზინის და დიეთილამინის ბოლო ჯგუფებით.

R. A. KARAMIAN, M. L. ERITSIAN, N. I. TSOMAIA, L. M. KHANANASHVILI

BIS- SUBSTITUTED SIM.-TRIAZIN-CYCLES CONTAINING
ORGANO-SILICON COMPOUNDS

Summary

By interaction of 1,3-(carboxymethyl)-5-(2-hydroxy-3-phenoxypropyl) isocyanurath with dialcoxydiorganosilanes, the first representatives of organosilicon derivatives of bis-substituted sim.-triazin were isolated and described.

By interaction of isocyanurate with α , ω -diethylaminodimethylsiloxane (n=43), in case of their equimolecular ratio, oligodimethylsiloxane with end-line reactivity sim.-triazine and diethylaminic groups was synthesised.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. А. с. 348 566 (СССР). Способ получения диаллилизцианурата (А. С. Шевляков, Е. Н. Ренгевич, Р. С. Киричек, А. В. Бравер, О. Т. Янушкевич), Б. И. 1972, 25.

2. Пазенко З. Н., Тивоненко Г. Н., Степаненко Л. В., Скороба
А. Д. Корнев К. А. Укр. хим. ж., 1973, т. 39, 1, 57.
 3. Ерицян М. Л., Карамян Р. А. Арм. хим. ж., 1982, т. 36, 1, 55.
 4. Островерхов В. Г., Вакарчук И. С. Укр. хим. ж., 1962, т. 28, 1, 194.
 5. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976, 439.
 6. Хоменкова К. К., Френкель С. А., Корнев К. А. Укр. хим. ж., 1973, т. 73,
т. 39, 5, 476.
 7. Хананашвили Л. М., Андрианов К. А. Технология элементоорганических
мономеров и полимеров. М.: Химия, 1983, 416 с.
-



УДК 547.99.992

М. Г. БЕЖУАШВИЛИ, Л. А. МУДЖИРИ

НЕОДНОРОДНОСТЬ ЛИГНИНА ВИНОГРАДНОЙ ЛОЗЫ

Виноградная лоза по своему практическому использованию занимает значительное место в растительном мире. Ее экстрактивные вещества и высокомолекулярные соединения стали предметом исследования многих ученых [1—5]. В результате проведенных работ в этом направлении разработаны технологии, предусматривающие получение отдельных компонентов для разных отраслей народного хозяйства [6, 7]. Среди компонентов виноградной лозы мало изучен лигнин. В настоящее время имеются некоторые данные об ароматической природе лигнина грозди винограда, а также дана его частичная характеристика в зависимости от времени хранения винограда [8]. Для разработки эффективных конверсионных способов и технологических этапов переработки лозы необходима полноценная информация о химическом составе ее лигнина.

Объектом исследования служили однолетние побеги, гребни, семена и кожица винограда сорта «Ркацител», а для сравнения использовали древесину дуба «*Quercus ibérica*». Содержание лигнина определяли по методу Класона [9], функциональные группы — метоксильные, гидроксильные — определяли по методам Фибека—Шваппаха, Фрейденберга и высокочастотной кондуктометрии [10]. Элементный состав определяли по [11].

Выходы лигнинов Класона исследуемых образцов и их аналитическая характеристика приведены в таблице 1. Видно, что в виноградной

Таблица 1

Влияние щелочной обработки на показатели лигнинов Класона виноградной лозы и древесины дуба

Лигнин Класона	Выход лигнина Класона, % по е. в. с.	Элементный состав			Функциональный состав	
		C, %	H, %	N, %	OCH ₃ , %	OH _{общ.} , %
до обработки						
однолетних побегов лозы	28,5	59,5	5,77	0,31	10,31	12,29
гребней винограда	35,1	58,6	5,3	0,42	1,82	9,43
семян винограда	36,0	59,9	5,6	1,72	6,03	10,61
кожицы винограда	32,0	59,6	5,62	1,66	1,47	8,37
древесины дуба	30,7	48,6	5,45	0,25	14,9	13,6
после обработки						
однолетних побегов лозы	27,2	60,2	5,59	0,19	10,46	12,11
гребней винограда	26,8	59,4	4,8	0,24	2,9	7,61
семян винограда	28,5	60,4	5,3	0,81	7,01	8,36
кожицы винограда	24,3	60,1	5,5	0,58	2,36	6,41
древесины дуба	29,0	49,37	5,4	0,16	15,07	13,35

ლოზე содержится значительное количество лигнина. Низким содержанием метоксильных групп отличаются гребни, семена и кожица винограда. О неоднородности лигнина в этих образцах свидетельствует высокое содержание лигнина и низкое содержание метоксильных групп.

Для более полного выяснения этого вопроса проводилась обработка сырья раствором 0,125 н NaOH перед определением лигнина 72%-ной H_2SO_4 . При такой обработке изменяется содержание функциональных групп, особенно повышается содержание метоксильных групп, содержание же гидроксильных групп уменьшается. В лигнинах Класона содержится азот, количество которого изменяется при щелочной обработке. Указанные изменения четко отмечаются в семенах и кожице винограда. Это объясняется тем, что исследуемые объекты резко отличаются друг от друга по содержанию полифенольных соединений и белков. Семена и кожица винограда богаты растворимыми в воде, солях, спирте и щелочи фракциями белков. В однолетних побегах лозы, гребнях винограда и древесине дуба содержание белка низкое. При определении лигнина по методу Класона белки конденсируются с лигнином, что повышает его выход. При обработке щелочью часть белков растворяются, что приводит к снижению выхода лигнина и понижению содержания азота в самом препарате. Снижение количества гидроксильных групп после щелочной обработки объясняется растворением фенольных соединений нелигнинового характера с образованием соответствующих фенолятов, что приводит к уменьшению количества лигнина.

Результатами подтверждается, что при щелочной обработке исследуемого сырья показатели функционального состава выделенных из них лигнинов Класона соответственно изменяются. Так, из-за низкого содержания полифенольных соединений нелигнинового характера, лигнины Класона древесины дуба и однолетних побегов лозы изменяются незначительно. Что касается лигнинов Класона семян, кожицы и гребней винограда, они изменяются соответственно в результате удаления белков и полифенольных соединений нелигнинового характера. На основе этого получают сравнительно чистые препараты лигнинов Класона, что подтверждается повышением содержания метоксильных групп.

Таким образом, лигнин Класона, выделенный из разных частей виноградной лозы, представляет собой неоднородный препарат. В лигнинах кожицы, семян и гребней винограда в значительной степени содержатся лигниноподобные вещества (так называемые псевдолигнины), что необходимо учитывать при определении и дальнейшем использовании этих соединений.

Груз.НИИ садоводства,
виноградарства и виноделия

Поступило 21.07.89

მ. ბაშუაშვილი, ლ. მუჯირი

ვაზის ლიგნინის არაპარტობაროვნება

რ ე ზ ი მ ე

ვაზის ლიგნინის ერთგვაროვნების შესასწავლად „რქაწითელის“ ჯიშის ვაზის ერთწლიანი ყლორტიდან, ყურძნის კლერტიდან, წიპწიდან და მარცვლის კანიდან გამოყოფილია კლასონის ლიგნინის პრეპარატები. ჩატარებული ანალიზის საფუძველზე მოცემულია მათი ელემენტური და ფუნქციონალური მაჩვენებლები. ექსპერიმენტის შედეგად დადგენილია მათი არაერთგვაროვნება, რაც ძირითადად გამოწვეულია აღნიშნულ პრეპარატებში ლიგნინის მაგვარი ნაერთებების, ე. წ. ფსევდოლიგნინის, არსებობით.

NONHOMOGENEITY OF VINE PLANT LIGNIN

Summary

To study nonhomogeneity of vine plant lignins, Klason lignin preparations were extracted from „Rkatsiteli“ variety annual shoots stalks, seeds and grape skins. On the basis of the analysis their elemental and functional data are given. The experiment showed their nonhomogeneity which is caused mainly by the presence of nonligneous polyphenol compounds and proteins in the above mentioned preparations.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Маякова Т. И., Саленко В. А., Гелашвили Н. И., Калатошвили Э. И., Садельников В. Н., Пентегова В. А., Муджири Л. А., Леонтьева В. Г. ХПС АН Узб. ССР, 1984, № 6, с. 18—21.
2. Дурмишидзе С. В., Хачидзе О. Биохимия виноградной лозы. Тбилиси: Мецниереба, 1985, с. 56—60.
3. Дурмишидзе С. В., Нуцубидзе Н. Н., Гулбани З. И. Сообщения АН ГССР, 1964, т. 36, № 2, с. 345.
4. Величко Т. А., Безусов А. Т., Дудкин М. С. Тезисы докладов 2-ой Всесоюзной конференции «Химия гемицеллюлоз и их использование», Рига, 1978, с. 32—34.
5. Шарков В. И., Куйбина Н. И., Соловьева Ю. П. Количественный химический анализ растительного сырья. М.: Лесная промышленность, 1968, с. 60.
6. Сиашвили А. И. Автореферат диссертаций на соискание учен. степ. канд. технич. наук. Ялта, 1974, с. 25.
7. Лекиашвили Е. И. Автореферат диссертации на соискание учен. степ. канд. технич. наук. Тбилиси, 1981, с. 25.
8. Балтага С. В., Яроцкая Л. В. Изв. АН Молдавской ССР, серия биолог. и химич. наук. Кишинев, Штиница, 1975, № 2, с. 15—21.
9. Сарканен К. В., Людвиг К. Х., Лигнины, М.: Лесная промышленность, 1975, с. 101.
10. Закис Г. Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных. Рига, Зинатне, 1987, с. 27—29, 66—68, 116—117.
11. Климова Б. А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М.: Химия, 1975, с. 21—56.



ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.64:543.45

Г. М. РУБИНШТЕЙН

КВАНТОВОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПРИНЦИПОВ РЕФРАКТОМЕТРИИ И РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОСТРАНСТВЕННО НЕИЗОТРОПНЫХ СРЕД

Физические основы структурной рефрактометрии до сих пор являются предметом дискуссий, так как, во-первых, зависимость рефракции R от показателя преломления n обоснована лишь в рамках классической физики (формула Лорентца—Лоренца — (Л—Л)) и поэтому обсуждается целый ряд эмпирических зависимостей $R(n)$ — например [1], а, во-вторых, неизвестны границы применимости так называемого принципа Ландольта. Представляется своевременным проанализировать эти положения рефрактометрии с позиций квантовой теории дисперсии [2—5], где показано, что в области прозрачности показатель преломления однокомпонентной среды

$$n = 1 + cN\sigma\tau = 1 + cN_A(\rho/\mu)\sigma\tau, \quad (1)$$

c — скорость света в вакууме, N — плотность рассеивателей (дисперсионных электронов), ρ и μ — плотность и молекулярная масса, $\sigma(\omega)$ и $\tau(\omega)$ — сечение и длительность процесса упругого несмещенного рассеяния фотона на электроне [6, 7]:

$$\begin{aligned} \sigma(\omega) = \frac{4\pi c^2}{\omega^2} \sum \frac{\Gamma_n^2}{(\omega - \omega_n)^2 + \Gamma_n^2/4}; \quad \tau(\omega) = \frac{1}{\omega} + \\ + \sum \frac{\Gamma_n/2}{(\omega - \omega_n)^2 + \Gamma_n^2/4}; \end{aligned} \quad (2)$$

ω_n и Γ_n — частоты и ширины уровней.

Величина N в (1) равна числу электронов среды лишь для таких газов как водород. В более сложных средах вместо N нужно вводить так называемое число дисперсионных электронов или силу осцилляторов [8] и учитывать число возбужденных электронов

$f_1^{(1)} = (2/3)|\vec{d}_{10}|^2/\hbar e^2$, m и e — масса и заряд электрона, d_{10} — дипольный момент перехода, так что

$$n(\omega) = 1 + c \frac{N_A}{\mu} \rho \sum f_1 \sigma_1 \tau_1 \approx 1 + \frac{cN_A \rho}{\mu} f_0 \sigma_0 \tau_0. \quad (3)$$

Последняя замена в (3) возможна при наблюдениях со световыми потоками небольшой интенсивности (и при достаточно низких температурах), когда роль играет лишь первый уровень возбуждения. Отсюда молекулярная рефракция и поляризуемость определяются как

$$R = cN_A f_1 \sigma \tau \quad \text{или} \quad \alpha(\omega) = \frac{3c}{4\pi} f_1 \sigma \tau.$$

Из (4) следуют полезные оценки. Так, вдали от линий поглощения в выражении (2) для τ можно оставить только первый член, соответствующий принципу неопределенности; и если наблюдение ведется на частоте ω , такой, что $\omega_m \ll \omega \ll \omega_{m+1}$, то сечение рассеяния (2) для многоуровневой системы можно переписать как

$$\sigma(\omega) = 3\pi c^2 g \left\{ \sum_{n=1}^M (\Gamma_n / \omega_n^2)^2 + \sum_{n=M+1}^{\infty} (\Gamma_n / \omega_n)^2 (\omega / \omega_n)^4 \right\},$$

где первая сумма учитывает влияние «красных» линий, а вторая — «фиолетовых», вкладом которых обычно можно пренебречь. Отсюда

$$\alpha(\omega) \gtrsim (9c^3 g f_1 / 4\omega) \sum_1^M (\Gamma_n / \omega_n^2)^2. \quad (5)$$

В видимой области $\omega \sim 10^{14} \div 10^{15} \text{ c}^{-1}$, $\Gamma \sim 10^7 \div 10^8 \text{ c}^{-1}$, и взяв $g \approx 1$, $f_1 \approx 1$, получаем для $\alpha(\omega)$, учитывая лишь одну собственную линию, значение порядка $10^{-24} \div 10^{-28}$, что близко к экспериментальным значениям $10^{-23} \div 10^{-24}$ [1].

Следующую, после (5), оценку поляризуемости можно получить учетом формулы для ширины уровня [9]:

$$\Gamma_n \approx \omega^2 |\vec{d}|^2 |\omega - \omega_n| / 2\pi \hbar c^3,$$

где совершен переход к двухуровневой системе и отброшено интегрирование по углам поворота элементарного диполя. Тогда с учетом

$$\sigma \gtrsim \omega^2 |\vec{d}|^4 g / \pi \hbar^2 c^4; \quad z \approx 1/\omega$$

получаем для поляризуемости выражение

$$\alpha(\omega) \approx 3g f_1 \omega |\vec{d}|^4 / 4\pi^2 c^3 \hbar^2. \quad (6)$$

Сравним (6) с формулой, полученной в квантовой теории многих тел [10] (без учета ширины уровней) и часто используемой при обосновании правил рефрактометрии [1]:

$$\alpha_{\text{кв}} = \frac{4mc^2}{9ze^2} \left(\sum_1^z \vec{r}_i^2 \right)^2 \rightarrow \frac{4zmc^2}{9e^6} |\vec{d}|^4, \quad (7)$$

z — число электронов атома. Принимая $f^{(1)} \sim (\lambda/r_0)z$, можно получить соответствие

$$\alpha(\omega) \approx \alpha_{\text{кв}} \cdot 1,07(g/n), \quad (8)$$

т. е. хорошее совпадение $\alpha(\omega)$ и $\alpha_{\text{кв}}$, хотя вывод $\alpha(\omega)$ основан на чисто кинетических соображениях, а $\alpha_{\text{кв}}$ определено в статической теории.

Для многокомпонентных систем (1) обобщается как

$$n(\omega) = 1 + c \sum_i N_i \sigma_i \tau_i \equiv 1 + \sum_i (n_i - 1), \quad (9)$$

где N_i — число рассеивателей типа i , σ_i и τ_i — соответствующие сечения и длительности упругих рассеяний, n_i — парциальные показатели преломления. Отсюда прямо следует принцип Ландольта:

$$(\rho/\mu) \alpha(\omega) = \Sigma (\rho_i/\mu_i) \alpha_i(\omega),$$

где ρ и μ — средние плотности и молекулярный вес смеси, а ρ_i и μ_i — соответствующие величины для компонент этой смеси.

Отсюда следуют условия справедливости принципа Ландольта: измерения рефракции должны проводиться в общей для всех компонент области прозрачности (только там и справедливы представления (9)); условие аддитивности рефракций выполняется тем точнее, чем дальше исследуемая область от образующихся при химических реакциях частот связей; данные рефрактометрии тем точнее, чем короче используемые длины волн (часто применяемая экстраполяция данных на бесконечно большие длины волн R_∞ нефизична).

В расчетные формулы для многокомпонентных смесей вводится коэффициент молекулярной упаковки (11) $K = (\rho/\mu) N_A \Sigma \Delta V_i$, где $\Sigma \Delta V_i$ — сумма инкрементов ван-дер-ваальсовского объема исследуемого вещества.

Поскольку по порядку величины сила осциллятора $f_1 \sim 2/3$, то из (1) при подстановке K получаем выражение

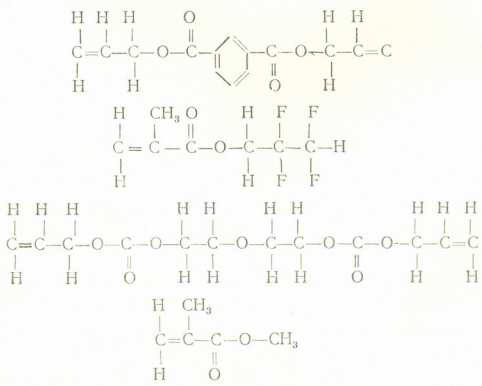
$$n - 1 = (3/2) K \Sigma R_i / \Sigma N_i \Delta V_i, \tag{11}$$

или, вводя мольные доли, получаем, например, для смеси двух веществ А и В окончательное выражение

$$n = 1 + \frac{3}{2} \frac{m_A (\Sigma R_i)_A + m_B (\Sigma R_i)_B}{m_A V_A + m_B V_B}, \tag{12}$$



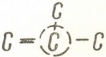

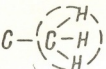

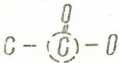


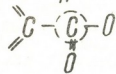






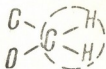

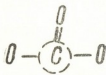

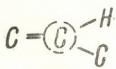
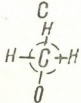
где $V_{A,B} = \Sigma \Delta V_i \cdot 0,6023/K$ — ван-дер-ваальсовский объем молекулы вещества А, В; а $m_{A,B}$ — мольные доли. Для коэффициента молекулярной упаковки, согласно работе [11], принимаем $K_{cp} = 0,681$ и тогда $V = (0,6023/0,681) \Sigma \Delta V_i$.

Проведем по (12) расчет показателей преломления четырех оптически прозрачных веществ: диаллилизэфталата (ДАИФ), 2,2,3,3 тетрафторпропилметакрилата (4FMA), диэтиленгликоль-бис-аллилкарбоната (ДЭГБАК) и метилметакрилата (ММА):



При расчете V использованы значения ΔV_i из работ [11—14], либо рассчитаны по методике [11]. Значения инкрементов ван-дер-ваальсовских объемов приведены в таблице 1. Расчет молекулярных рефрак-

Инкременты ван-дер-ваальсовских объемов (ΔV_1) выделенных атомов или групп атомов

	$\Delta V_1 (\text{Å}^3)$		$\Delta V_1 (\text{Å}^3)$
	17,1		9,1
	9,0		5,1
	23,5		9,2
	15,9		16,2
	3,4		15,7
	26,3		8,4
	5,85		12,7
	2,0		13,1
	20,2		9,0
	19,0		17,2
	13,1		20,3

ций проводили с использованием значений связевых рефракций (таблица 2) по [1, 15]. Кроме того, показатели преломления этих веществ вычислялись и по формулам Л—Л и БГД. Результаты вычислений и их сравнение с экспериментальными данными даны в таблице 3, из которой явствует, что вычисленные значения показателя преломления ближе к экспериментальным данным при использовании формулы (12), чем формул Л—Л и БГД.

Т а б л и ц а 2

Связевые рефракции			
Связи	Рефракции	Связи	Рефракции
C=C	4,17	* C—O	1,54
C—C	1,296	C=O	3,32
C _{ар} —C _{ар}	2,688	C—F	1,44
C—H	1,676		

Используем описанный метод для оценки распределения концентрации вещества диффузанта по радиусу светофокусирующего градиентного полимерного элемента (СФГПЭ) цилиндрической формы, исходя из экспериментальных данных по радиальному распределению показателя преломления СФГПЭ.

СФГПЭ представляет собой оптически прозрачный стержень из полимерного материала с параболическим распределением показателя преломления по радиусу, обладающий светофокусирующими и отоб-

Т а б л и ц а 3

Сравнение расчетных и экспериментальных значений показателей преломления

Вещества	Рефракции ($R = \sum R_i$) i	В.-д.-в. объем (V)	n (эксп.)	n	n	n
				ф-ла (12) $\left(\frac{n_{\text{экс.}} - n_{(12)}}{n_{\text{экс.}}} \right)$	(Л—Л) $\left(\frac{n_{\text{экс.}} - n_{\text{Л-Л}}}{n_{\text{экс.}}} \right)$	(БГД) $\left(\frac{n_{\text{экс.}} - n_{\text{БГД}}}{n_{\text{экс.}}} \right)$
ДАИФ	65,916	188,0	1,5203	1,526 (+0,004)	1,610 (+0,059)	1,347 (-0,114)
ММА	26,570	95,5	1,4142	1,417 (+0,002)	1,469 (+0,039)	1,278 (-0,096)
ДЭГБАК	65,732	219,9	1,4503	1,448 (-0,002)	1,510 (+0,040)	1,299 (-0,104)
4 ГМА	34,922	143,2	1,375	1,366 (-0,007)	1,403 (+0,020)	1,244 (-0,095)

ражающими свойствами [16—18]. СФГПЭ применяются как согласующие оконечные элементы в системах волоконно-оптических линий связи и системах передачи изображения. СФГПЭ получают путем помещения частично заполимеризованного цилиндра из сеткообразующего оптически прозрачного полимера с большим показателем преломления (гель-матрица) в мономер диффузанта с меньшим показателем преломления и закрепления полученного градиента концентрации веществ диффузанта в гель-матрице термосополимеризацией [16—18].



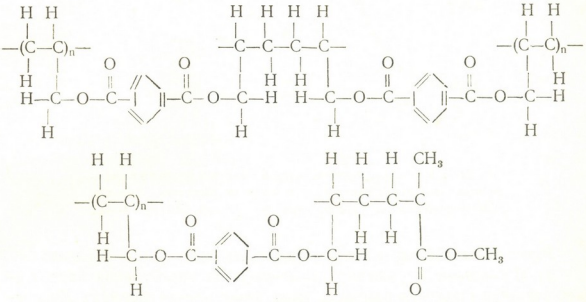
Исследования химического состава СФГПЭ, полученных из пар материалов: ДАИФ—ММА, ДЭГБАК—4ГМА, проведенные в [16, 18] показали, что основным компонентом СФГПЭ является сополимер сетчатого строения.

Пренебрегая количеством остаточных мономеров диффузанта и матрицы, а также их линейным сополимером, в дальнейшем будем предполагать, что СФГПЭ состоит целиком из сетчатого сополимера веществ матрицы и диффузанта. Такая сетка, состоящая из мономерных звеньев матрицы (М) и диффузанта (Д), может быть представлена как составленная из случайно чередующихся «димеров» Д—М и М—М, рассматриваемых как повторяющиеся звенья полимера. Показатель преломления такого сетчатого полимера может быть представлен, согласно (12), как показатель преломления смеси двух веществ; $A \rightarrow M-M$ и $B \rightarrow M-D$. Учитывая, что $m_{M-M} = 1 - m_{M-D}$, получаем из (12) выражение

$$m_{M-D} = \frac{3R_{M-M} - 2V_{M-M}(n-1)}{3(R_{M-M} - R_{M-D}) - 2(V_{M-M} - V_{M-D})(n-1)}, \quad (13)$$

а искомая концентрация диффузанта в молярных процентах равна $m_D = 100 \cdot m_{M-D} / 2 = 50m_{M-D}$ (мол. %) в любой точке по радиусу СФГПЭ, если известна величина n (τ) в этой точке.

Нами рассчитано распределение концентрации ММА (диффузанта) по радиусу СФГПЭ, где матрицей служил ДАИФ, а «димеры» М—М и М—Д имеют вид:



По значениям инкрементов ван-дер-ваальсовских объемов из табл. 1 и рефракций из табл. 2 вычисляем значения ван-дер-ваальсовских объемов и рефракций для «димера» М—М и полиметилметакрилата (ПММА):

$$R_{M-M} \equiv R_{\text{ДАИФ}} = 65,352; \quad R_{\text{ПММА}} = 26,288;$$

$$V_{M-M} \equiv V_{\text{ДАИФ}} = 171,1; \quad V_{\text{ПММА}} = 80,5.$$

Воспользовавшись вновь формулой (12) для показателя преломления «димера» М—Д, получаем:

$$n_{M-D} = 1 + \frac{3}{2} \cdot \frac{0,5 R_{\text{ДАИФ}} + 0,5 R_{\text{ПММА}}}{0,5 V_{\text{ДАИФ}} + 0,5 V_{\text{ПММА}}} = 1 + \frac{3}{2} \cdot \frac{45,820}{126,1},$$

откуда видно, что искомые рефракция и ван-дер-ваальсовский объем «димера» М—Д $R_{M-D} = 45,820$ и $V_{M-D} = 126,1$. Подставив полученные

значения R_{M-M} , R_{M-D} , V_{M-M} и V_{M-D} в (13), получаем зависимость концентрации вещества диффузанта в любой точке радиуса СФГПЭ от величины показателя преломления в этой точке. Распределение показателя преломления по радиусу в СФГПЭ определялось стандартным методом [19] по тонкому поперечному срезу СФГПЭ, помещенному в плечо интерферометра Маха—Цандера. Полученные зависимости $n_d(r)$ и $p(r)$ приведены на рисунке 1.

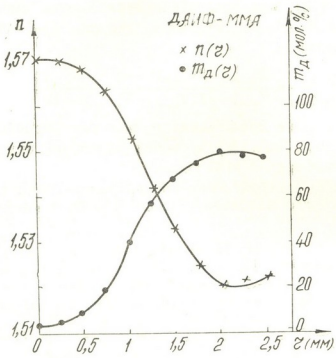


Рис. 1. Показатель преломления n и количество продиффундировавшего метилметакрилата m_d как функции расстояния r от оси в цилиндрическом СФГПЭ из пары материалов ДАИФ—ММА.

Результаты работы можно подытожить следующим образом.

- а) Полученное выражение для показателя преломления дает лучшее согласие с экспериментом, нежели классическая формула Лоренца—Лоренца и эмпирическая формула Бэра—Гледстона—Дейла.
- б) Это согласие показывает предпочтительность расчета рефракций по связям [2], поскольку сам подход к теории дисперсии основан на рассмотрении фотон-электронных взаимодействий, т. е. связей.
- в) Применимость теории дисперсии к задачам рефрактометрии показывает справедливость принципа аддитивности рефракции в области прозрачности смесей.
- г) Показана применимость практических рефрактометрических методов для исследования градиентных прозрачных сред.

ТФ «Луч»

ГосНИИАС, г. Тбилиси

Поступило 27.12.89

ნიმუში არაიზოტროპულ არეთა რეფრაქტომეტრიის პრინციპების
და რეფრაქტომეტრული ანალიზის კვანძური დასაბუთება

რ ე ზ ი უ მ ე

ობტიკური დისპერსიის თეორიის ჩარჩოებში მიღებულია ზოგადი ფორ-
მულები რთული ნაერთების რეფრაქციისათვის. რიგი ნაერთების მაგალითებზე
ნაჩვენებია, რომ ეს ფორმულები უკეთ ეთანხმებიან გარდატეხის მაჩვენებლე-
ბის ექსპერიმენტულად მიღებულ მნიშვნელობებს, ვიდრე ლორენტ-ლორენ-
ცის და ბერი-გლედსტონ-დეილის თანაფარდობანი.

ნაჩვენებია რეფრაქტომეტრული ანალიზის გამოყენების შესაძლებლობა
გამჭვირვალე არაერთგვაროვან არეში კომპონენტთა განაწილების განსაზღვრი-
სათვის.

G. M. RUBINSHTEIN

QUANTUM SUBSTANTIATION OF THE REFRACTOMETRIES
PRINCIPLES AND REFRACTOMETRIC ANALYSES OF THE
SPACE NONISOTROPIC MEDIA

S u m m a r y

The general formula for refractions of the complex compositions
are derived from the theory of optical dispersion. As its demonstrated, these
formula are in good agreement with the experimental data for refraction
coefficients of some compositions then, Lorentz—Lorenz and Bayer—Glad-
stone—Dale relations. The refractometric analysis can be used for the de-
termination of distribution components in the transparent nonisotropic
media.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Бацаинов С. С. Структурная рефрактометрия. М.: Высшая школа, 1976.
2. Перельман М. Е., Рубинштейн Г. М. ДАН СССР, 1972, 203, 798.
3. Перельман М. Е., Рубинштейн Г. М. Сб.: Оптоэлектроника, прикладная
оптика и квантовая электроника. Тбилиси: Мецниереба, 1983, 3.
4. Перельман М. Е., Рубинштейн Г. М. Сб.: Тонкие пленки в оптоэлектро-
нике. Тбилиси: Мецниереба, 1985, 35.
5. Перельман М. Е. Кинетическая квантовая теория оптической дисперсии.
Тбилиси: Мецниереба, 1989.
6. Гайтлер В. Квантовая теория излучения. М.: ИЛ, 1956.
7. Гольдбергер М., Ватсон К. Теория столкновений. М.: Мир, 1967.
8. Борн М., Вольф Е. Основы оптики. М.: Наука, 1979.
9. Берестецкий В. Б., Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П. Квантовая
электродинамика. М.: Наука, 1980.
10. Гомбаш П. Проблема многих частиц в квантовой механике. М.: ИЛ, 1952.
11. Слонимский Г. Л., Аскадский А. А., Китайгородский А. И. Вы-
сокомоп. соед., 1970, А 12, № 3, 494.



12. Никифорова В. С., Кондратович А. А., Зайцев Ю. С., Алексеев Н. Н. Высокомолекулярное соединение, 1986, Б 28, № 1, 57.
 13. Аскадский А. А., Казанцева В. В., Мельник О. А., Бычко К. А., Сахарова А. А., Слонимский Г. Л., Фрунзе Т. М. Высокомолекулярное соединение, 1988, А 30, № 6, 1285.
 14. Аскадский А. А., Воинцева И. И., Мустафаева Б. Б., Казанцева В. В., Слонимский Г. Л. Высокомолекулярное соединение, 1982, А 24, № 11, 2447.
 15. Справочник химика, 1963, М.—Л., ГНТИ.
 16. Yasuji Ohtsuka. Appl. Phys. Lett., 1973, 23, № 5, 247.
 17. Авт. свид. СССР № 722 128. Бюлл. изобр., № 31, 1980.
 18. Yasuji Ohtsuka, Yukiko Terao. J. Appl. Polym. Sci., 1981, 26, 2907.
 19. Нагибина И. М. Интерференция и дифракция света. Л.: Машиностроение, 1985.
-

UDC 543—544

T. G. ANDRONIKASHVILI, L. G. EPRIKASHVILI, E. I. ABULASHVILI,
N. M. LEONIDZE, T. N. KORDZAKHIA

THE INVESTIGATION OF CHROMATOGRAPHIC PROPERTIES OF CHROMOSORB-103 IN THE VARIANT OF SURFACE- LAYER SORBENT

Lately, organic sorbents — polymers are widely used in gas chromatography. Porous materials on the base of copolymers of styrene, ethylstyrene and divinylbenzene are utilized most of all [1—3]

The porous polymer sorbents have good mechanical strength, highly developed surface, great total volume of pores, thermal stability to 250—300°C, high efficiency.

The separation processes on porous polymers, according to Hollis [1], differ from those of gas-liquid or gas-adsorption chromatography. The chromatography on porous polymer sorbents is carried out in the whole volume of particles. At present there is no unanimous opinion concerning the mechanism of separation on porous polymer sorbents.

The investigation of porous polymer sorbents in the surface—layer variant is of interest [4,5].

In gas - adsorption chromatography, the period of molecular adsorption itself is generally very small [6]. Therefore, adsorption kinetics is defined mainly by diffusion in gas surface adsorbent — to the exterior surface of particles of nonporous adsorbents and to the interior surface in the pores of grains of porous adsorbents as well.

Sorption processes in the surface sorbents occur not in the whole volume of grains but only in the surface-layer of small depth equal to the thickness of the active sorbent layer. The resistance to mass transfer for such type of sorbent, as compared with general (volume) fillers, decreases, since the length of diffusion routes into grain depth diminishes and consequently, the diffusion time drops, which will be determined not by diameter of sorbent grain [4], but by thickness of the active layer.

Gas chromatography was used for studies and comparison of adsorption—separation properties of thermo-resistant porous polymer sorbent Chromosorb—103 in the variant of surface-layer (solid support Chromosorb W) and volume filling of chromatographic column. Properties of the sorbents were compared under the conditions of the same column lengths—1,0m, diameter 4mm, detector—katharometer. Alcohols, ethers and some aromatic hydrocarbons were used as model mixtures.

Retention time and coefficients of asymmetry of certain components on Chromosorb-103 in the variants of surface-layer and volume filling

Components	t_R						$K_{asym.}$					
	100°C		160°C		180°C		100°C		160°C		180°C	
	s. l.	v.	s. l.	v.	s. l.	v.	s. l.	v.	s. l.	v.	s. l.	v.
Ethyl alcohol	132	315	65	91	56	70	1	3	1	4	1	1
Isopropyl alcohol	166	439	66	101	57	78	2	4	2	6	1	1
Propyl alcohol	262	746	80	144	67	102	4	5	2	4	1	2
Secondary butanol	342	1960	92	170	72	118	6	9	4	6	1	4
Butanol-I	608	—	115	251	88	161	8	—	9	7	2	2
Diethyl ester			62	78	55	68			1	2	1	1
Diisopropyl ester			70	112	64	81			1	3	1	4
Dibutyl ester			156	576	105	262			7	6	2	6
Benzene			102	242	81	162			2	3	1	2.5
Toluene			160	453	111	260			3.5	2.3	2	5
Ethylbenzene			242	642	158	400			4.6	5	3.5	4
Cumene			324	912	189	540			4	2.5	5.5	2.2
Pseudocumene			481	1370	260	796			3.1	1.6	4.6	0.18

Table 1 shows characteristics of retention (t_R) and coefficients of asymmetry (K_a) of separate components on the sorbents under investigation.

As the Table shows, the retention characteristics of the surface-layer sorbent are lower than that on the volume one and therefore the time for analysis is decreased. Chromatographic peaks turn out more symmetric, with, surface-layer sorbents since sorption and desorption processes, defining the washing out of chromatographic zones, occur only in the thin layer of the active sorbent. Just symmetry of peaks is the index of adsorptive equilibrium.

Table 2

Separation coefficients of certain pairs of components with account of the analysis time (K/t_R) on Chromosorb-103

Components	K/t_R					
	100°C		160°C		180°C	
	s. l. $\times 10^{-2}$	v. $\times 10^{-2}$	s. l. $\times 10^{-2}$	v. $\times 10^{-2}$	s. l. $\times 10^{-2}$	v. $\times 10^{-2}$
Ethyl alcohol— <i>isopropyl alcohol</i>	0,3	0,2	0,8	0,6	0,9	0,7
<i>Isopropyl alcohol—propyl alcohol</i>	0,3	0,15	0,7	0,2	0,8	1,7
<i>Propyl alcohol—secondary butanol</i>	0,1	0,06	0,6	0,3	0,7	0,7
<i>Secondary butanol—<i>butanol-I</i></i>	0,1	—	0,6	0,05	0,5	0,9
<i>Diethyl ester—diisopropyl ester</i>			0,9	1,2	1,6	1,1
<i>Diisopropyl ester—dibutyl ester</i>			0,2	0,7	1,7	1,3
<i>Benzene—toluene</i>			1,1	0,6	0,8	0,5
<i>Toluene—ethylbenzene</i>			0,5	0,2	0,8	0,6
<i>Ethylbenzene—cumene</i>			0,2	0,1	0,2	0,2
<i>Cumene—pseudocumene</i>			0,2	0,1	0,3	0,3

One of the major characteristics defining the use of sorbents in gas chromatography is a coefficient of separation K [7]. When comparing the columns with surface and volume sorbents characteristics K/t_R —the ratio of separation coefficient to mean time of the component elution for two neighbouring peaks has been used [8]. This parameter characterizes separating capacity of the column with account of the time of analysis (Table 2). This Table shows, that separating capacity of the surface layer—sorbent column accounting for the analysis time is greater than that with the volume sorbent. This fact is rather important, in the express—analyses.

Separating capacity of the column with the given selectivity of the sorbent is limited by the extent of the washing out of chromatographic bands when they are moving over the sorbent layer. The spread of chromatographic bands is the major factor preventing high separation. Under other similar conditions the column in which chromatographic bands are washed out less, is more effective.

While comparison of the columns filled with surface-layer and volume sorbents and the same length of the column, the amount of the active adsorbent in the column is different, and consequently, the time of analysis varies. To exclude this factor, when comparing the columns with the investigated sorbents, the value N/t_R —the effective number of theoretical plates per time unit, suggested by Desty has been used [9]. This characteristic allows to compare the work of the columns with various sorbents.

The column efficiency filled with surface-layer or volume sorbents as compared with model mixture, was estimated by N/t_R under similar experimental conditions (Table 3).

Table 3

Specific characteristics (N/t_R) of efficiency of chromatographic columns filled with volume and surface layer sorbents

Sorbate	100°C			100°C			180°C		
	s. l.	v.	$\frac{s. l.}{v.}$	s. l.	v.	$\frac{s. l.}{v.}$	s. l.	v.	$\frac{s. l.}{v.}$
Ethyl alcohol	0,82	0,32	2,60	5,90	3,20	1,80	8,10	4,24	1,90
Isopropyl alcohol	0,83	0,15	5,50	4,12	3,10	1,33	9,70	3,70	2,60
Propyl alcohol	0,45	0,08	5,00	3,32	1,47	2,26	6,95	3,70	1,88
Secondary butanol	0,19	0,097	1,96	3,85	0,68	5,70	4,93	2,86	1,72
Butyl alcohol	0,04	—	—	2,78	0,66	4,20	3,81	2,40	0,63
Diethyl ester				8,95	3,41	2,62	9,87	7,28	1,36
Diisopropyl ester				2,96	1,11	2,67	9,55	2,16	4,42
Dibutyl ester				0,44	0,13	3,30	1,24	0,35	3,50
Benzene				1,74	1,02	1,70	3,85	1,96	1,96
Toluene				0,97	0,64	0,66	1,99	1,02	1,95
Ethylbenzene				0,45	0,14	3,20	1,48	0,50	2,96
Cumene				0,21	0,12	1,75	0,91	0,25	3,64
Pseudocumene				0,22	0,15	1,47	0,45	0,30	1,50



Hence it appears from the Table, that the efficiency of the column with surface-layer sorbent is higher, than that with volume sorbent Chromosorb-103.

The use of the surface-layer sorbents is advantageous as follows: the duration of analysis decreases and the washing out of chromatographic bands is eliminated.

Institute of Physical and Organic Chemistry, Academy of Sciences of Georgia, Tbilisi, Georgia

თ. ანდრონიკაშვილი, ლ. აპრიკაშვილი, ე. აბულაშვილი, ნ. ლეონიძე, ნ. კორძაჩია

ქრომოსორბ-103-ის ქრომატოგრაფიული თვისებების შესწავლა ზედაპირულ-ფენოვანი სორბენტის ვარიანტში

რეზიუმე

გაზური ქრომატოგრაფიის მეთოდით შესწავლილია თერმიულად მდგრადი ფოროვან-პოლიმერული სორბენტი ქრომოსორბ-103-ის ადსორბციულ დაყოფითი თვისებები. ქრომატოგრაფიული სვეტების შეესება ხორციელდებოდა ზედაპირულ-ფენოვანი და მოცულობით ვარიანტში.

დადგინდა, რომ ზედაპირულ-ფენოვანი სორბენტის გამოყენება გვაძლევს მთელ რიგ უპირატესობას: ამცირებს ანალიზის ხანგრძლივობას, თავიდან იცილებს ქრომატოგრაფიული ზონის გადღაბნას.

Т. Г. АНДРОНИКАШВИЛИ, Л. Г. ЭПРИКАШВИЛИ, Е. И. АБУЛАШВИЛИ, Н. М. ЛЕОНИДЗЕ, Т. Н. КОРДЗАХИЯ

ИССЛЕДОВАНИЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ХРОМОСОРБА-103 В ВАРИАНТЕ ПОВЕРХНОСТНО-СЛОЙНОГО СОРБЕНТА

Резюме

Методом газовой хроматографии были изучены и сравнены адсорбционно-разделительные свойства термостойкого пористого полимерного сорбента Хромосорб-103 в варианте поверхностно-слоистого (твердый носитель Хромосорб W) и объемного заполнения хроматографической колонки.

Найдено, что применение поверхностно-слоистых сорбентов дает ряд преимуществ: сокращает продолжительность анализа, устраняет размывание хроматографических зон.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

- Hollis O. L., *Chromatography*, 1966, v. 38, № 2, p. 309—317.
- Hollis O. L., Hayes W. V. J. *Gas Chromatogr.*, 1966, v. 4, № 7, 235—239.
- Sakodinskiy K. I., Panina L. I. *Polymer Properties for Molecular Chromatography*. M.: Nauka, 1977, 165 p.



4. B e r e z k i n V. G., N i k i t i n a N. S. Progress in Chemistry, 1971, v. 40, issue 5, p. 927—941.
 5. A n d r o n i k a s h v i l i T. G., E p r i k a s h v i l i L. G. Izv. AN Georg. ser. chem., 1983, v. 9, № 1, p. 37—42.
 6. I d e B u e r. The Dynamical Character of Adsorption. M: I. L., 1962, 175 p.
 7. V i g d e r g a u s M. S. Calculations in Gas Chromatography. M.: Chemistry 1977, p. 31—32.
 8. E p r i k a s h v i l i L. G. Authors Report on Cand. Thesis. Inst. Phys. Org. Chem. AN Georgia, Tbilisi, 1984.
 9. N i k i t i n a N. S. Authors Report on Cand. Thesis, Inst. Petrochem. Synth. AN SSSR, M., 1970.
-



УДК 541.64.539.199:543

Дж. Н. АНЕЛИ, Д. Г. ПАГАВА

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ МЕТОДОМ СПИНОВОГО ЗОНДА

В связи с расширением области применения различного рода резисторов в народном хозяйстве в качестве нагревателей, шунтов, антистатиков и др. за последнее время все больший интерес вызывают электропроводящие полимерные материалы в виде композиционных структур. Этот интерес обусловлен рядом таких уникальных физико-химических свойств последних, как сохранение эластичности в широком диапазоне температур, устойчивость к окислению, влаге, различным агрессивным средам и пр.

Электропроводящие свойства полимерных композиций значительно зависят от характера распределения проводящего компонента в полимерной матрице [1]. С целью описания структурных особенностей проводящих полимерных композиций и выяснения влияния концентрации проводящих компонентов на микроструктуру этих материалов нами использован известный в ЭПР-спектроскопии метод спинового зонда [2]. За основу метода принято явление зависимости частоты вращения стабильного свободного радикала от геометрических размеров полости полимерной матрицы, в которую введен этот радикал путем диффузии.

В качестве радикала-зонда часто используется нитроксидный радикал (например 2,2',6,6'-тетраметилпиперидин-1-оксил). Этот же радикал был использован в нашей работе. Форма спектра и соотношение интенсивностей пиков поглощения СВЧ энергии обусловлены степенью анизотропии вращения радикала при высоких частотах вращения радикала. При высоких частотах вращения (10^{-10} — 10^{-11} с) соответствующие спектры более изотропны. С уменьшением частоты вращения радикала—зонда спектр ЭПР становится анизотропным. Теория метода спинового зонда описана в работе [3].

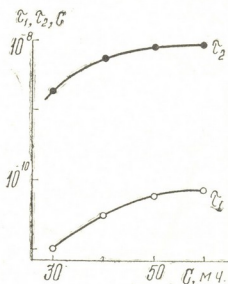
Согласно общепринятой точке зрения на структуру наполненных полимерных композиций предполагается, что в присутствии активного наполнителя имеет место ограничение подвижности полимерных цепей, возрастающее с увеличением степени наполнения вследствие уплотнения материала. Если наполнителем является электропроводящее вещество, то электропроводность композиции должна быть обусловлена характером взаиморасположения частиц наполнителя в матрице полимера [1]. В таком случае степень однородности распределения частиц наполнителя будет одним из главных факторов, определяющих удельное объемное сопротивление ρ_v материала, а также его электрическую однородность (среднее значение отклонений $\Delta\rho_v$ от среднего значения ρ_v для отдельных участков композиций). Радикал-зонд, введенный в матрицу композиций, локализуясь в микропорах, может дать информацию о локальной плотности материала и тем самым оценить степень однородности распределения частиц наполнителя.

В качестве объекта исследования была использована электропроводящая резина на основе кремнийорганического каучука. Она полу-

чается путем адидционной вулканизации полидиметилметилвинилсилоксана марки СКТВ-К, наполненного сажей марки ПМЭ-100В. В качестве отвердителя использован диэтиламинометилтриэтоксисилан (АДЭ-3).

Образцы получали вальцеванием смеси указанных компонентов при последующей термообработке в воздушном термостате при 150° в течение 2-х часов и при 200° — в течение 6 ч. Варьированием количества сажи, введенной в матрицу каучука, были получены композиции с различными концентрациями наполнителя. Из отдельных участков пленок вырезались образцы для измерения методом спинового зонда. С этой целью в образцы вводили стабильные нитроокисные радикалы путем диффузии в закрытом сосуде, помещенном в термостат при температуре 60° в течение 30 мин. Концентрация диффундированного радикала в матрицу композита (10^{16} — 10^{17} спинов в граммe вещества) была выбрана таким образом, чтобы устранить так называемый эффект насыщения, искажающий спектры ЭПР. Спектры ЭПР снимали на серийном радиоспектрометре РЭ-1301 при комнатной температуре. Эталоном измерения g -фактора, ширины линии в концентрации парамагнитных центров использовали соответственно дифенилпикрилгидразил, порошок из окиси магния с ионами марганца Mn^{2+} , кристаллы из $CuCl_2 \cdot 2H_2O$.

Анализ, проведенный с применением атласа спектров ЭПР спиновых меток и зондов [4], показал, что исследуемые спектры представ-



1. Зависимость корреляционных времен релаксации радикалов от концентрации сажи в композиции

ляют собой суперпозицию по крайней мере двух простых спектров ЭПР, один из которых соответствует более высокой частоте вращения радикалов или низкому значению времени корреляции τ_1 (время корреляции выражает время, за которое радикал совершает один оборот на один радиан вокруг своей оси), а другой — более низкой частоте вращения радикала или высокому значению времени корреляции τ_2 [1]. Можно предположить, что образцы композиции содержат по крайней мере два типа микропор, различающихся геометрическими размерами. В результате измерения τ_1 и τ_2 , полученных для разных участков пленок композиций с различными концентрациями сажи, установлено, что с увеличением концентрации сажи так τ_1 , так и τ_2 увеличиваются (рис. 1). Этот факт можно объяснить тем, что при уве-

личении концентрации сажи свободный объем микропор в композициях уменьшается вследствие их заполнения частицами сажи в большей степени, чем в случае образцов с меньшей концентрацией сажи. Кроме того, сравнение общих концентраций радикалов, локализованных в образцах с различным содержанием сажи, показывает, что чем выше концентрация сажи в композиции, тем ниже в них общее количество радикалов [2]. По-видимому, увеличение степени заполнения микропор в образцах с большой концентрацией сажи может вызвать ослабление процесса диффузии (в частности, поступательной) радикалов и тем самым уменьшение общей концентрации радикалов в образце.

Разница между значениями времени корреляции, соответствующая различным участкам пленки, может служить оценкой степени равномерности распределения сажевых частиц, размещенных в межмолекулярных полостях тех или иных размеров одного и того же образца. Представляло интерес сравнить результаты по оценке степени равномерности распределения наполнителя в композиции, полученные двумя способами: методом эквипотенциальных поверхностей, использованном в [5], и методом спинового зонда. Оказалось, что величина разности $\Delta\rho_v$ между двумя значениями удельного объемного сопротивления ρ_v , измеренными для двух различных участков (1 см^2)

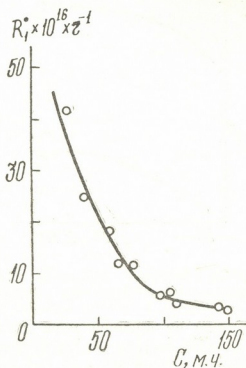


Рис. 2. Зависимость общей концентрации радикалов, локализованных в композициях от концентрации сажи

пленки, коррелирует с разностью $\Delta\tau$ между значениями τ для этих же участков. Далее был выяснен вопрос о влиянии степени наполнения полимера (т. е. концентрации сажи) на характер однородности распределения сажи в полимерной матрице. Эта однородность оценивалась величиной среднего отклонения $\Delta\tau_1$ от среднего значения τ_2 для

каждого квадрата (1 см²) пленки с размерами 20×20 см². С этих же образцов снимались спектры ЭПР и рассчитывались времена корреляции τ_1 и τ_2 , а затем и среднее отклонение $\Delta\tau$ от среднего значения τ той же пленки. Из рис. 3. видно, что кривые зависимостей $\Delta\rho_v/\rho_v$, $\Delta\tau_1/\tau_1$

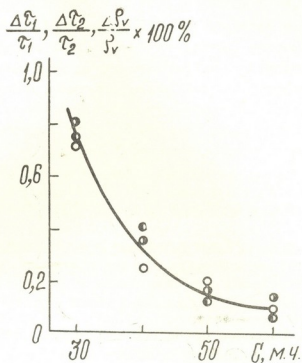


Рис. 3. Зависимость относительного отклонения от средних значений $\Delta\rho_v/\rho_v$, $\Delta\tau_1/\tau_1$ и $\Delta\tau_2/\tau_2$ от концентрации сажи в композиции

и $\Delta\tau_2/\tau_2$ от концентрации сажи меняются симбатно и указывают на повышение степени однородности композиционного материала при увеличении концентрации наполнителя.

Полученные экспериментальные результаты позволяют считать характер распределения сажи определяющим при оценке однородности электропроводящей резины по проводимости. Если представить композиционный материал в виде статистического ансамбля макромолекул и расположенных между ними в полостях частиц сажи, то можно предполагать, что при высоких концентрациях сажи вероятность заполнения межмолекулярных полостей и микропор будет выше, чем для композиций с меньшими концентрациями сажи. Причем у первых количество и объем микропор будет меньше, чем у вторых. Из-за этого в такой же зависимости должна быть степень однородности распределения сажи в матрице композиции.

Таким образом, метод спинового зонда посредством определения корреляционных времен стабильного нитроксидного радикала позволяет описать микроструктуру наполненной электропроводящей резины, в частности, оценить степень однородности распределения частиц наполнителя в матрице эластомера.

რეზიუმე

სპინური ზონდის მეთოდით გამოკვლეულია გამტარი კომპონენტის (მურის) განაწილების ხასიათი კაჟორგანული კაუჩუკების საფუძველზე მიღებული ელექტროგამტარ კომპოზიციაში. განსაზღვრულია მიკროსიციური ელემენტების მოცულობის დამოკიდებულება მურის კონცენტრაციაზე. დადგენილია, რომ შემაჯავებლის რაოდენობის გაზრდით ვულკანიზატის მატრიცაში მიკროსიციური ელემენტების საერთო რაოდენობა და მოცულობა, ისევე, როგორც მათი განაწილების არაერთგვაროვნების ხარისხი, მცირდება.

J. N. ANELI, D. G. PAGAVA

THE INVESTIGATION OF MICROSTRUCTURE OF ELECTROCONDUCTIVE POLYMER COMPOSITIONS BY SPIN PROBE METHOD

Summary

The character of dispersion of conductive component carbon black has been investigated by spin probe method in electroconductive composition on the basis of silicoorganic rubbers.

The dependence of microvacuum volume on the concentration of carbon black was determined.

It was ascertained, that the general amount and volume of microvacuum and also the degree of heterogeneity of their dispersion in the matrix of vulcanizate decrease with the increase of filler amount.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Гуль В. Е., Шенфильд Л. З. Электропроводящие полимерные композиции, М.: Химия, 1984, 36.
2. Бучаченко А. Л., Вассерман А. М. Стабильные радикалы. М.: Химия, 1976, 154.
3. Кузнецов А. И. Метод спинового зонда. М.: Химия, 1975, 71.
4. Анциферова Л. И., Вассерман А. М., Иванова Г. А., Бучаченко А. Л. Атлас спектров ЭПР спиновых меток и зондов. М.: Химия, 1977, 27.
5. Курдиани М. И., Топчиашвили М. И. Изв. Тбилисского НИИ сооружений и гидротехники. Тбилиси: Энергоиздат, 1965, 16, 139.

ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 541.138.3

А. В. УЛАНОВА, Т. Н. ХОПЕРИЯ

ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ Ni, Ni—P И Ni—Re—P, НАНЕСЕННЫХ С ПОМОЩЬЮ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ГИПОФОСФИТОМ ИЛИ ГИДРАЗИНОМ

Метод химического восстановления ионов никеля гипофосфитом получил широкое распространение для нанесения покрытий как на неметаллических [1], так и металлических поверхностях [1—7].

Для химического нанесения никеля, кроме гипофосфита, в настоящее время применяются и другие восстановители, такие как боргидрид, его производные, гидразин и др. [1, 8—11]. Эти восстановители имеют свои недостатки и преимущества перед гипофосфитом и в ряде случаев их применение становится необходимым.

Так, например, гидразин и его соли можно использовать, если нужны покрытия по своим свойствам соответствующие чистому никелю. Как известно, покрытия из гидразинсодержащего раствора никелирования состоят на 97—99 вес.% из металлического никеля [10, 11], а покрытия, полученные с помощью гипофосфита, имеют в своем составе кроме никеля и фосфор (5—15 вес.%) в зависимости от состава раствора.

Кроме того, следует отметить, что нанесенные металлические катализаторы из никеля, рения, палладия и их сплавов являются одним из интересных объектов исследований в гетерогенном катализе [12—15].

В связи с изложенным, представилось интересным изучить магнитные свойства покрытий из Ni, Ni—P и Ni—Re—P, осажденных на порошкообразном носителе из различных растворов, содержащих в качестве восстановителей гипофосфит или гидразин.

Актуальность такого исследования подтверждается имеющимися в литературе [12] данными, из которых видно, что введение в никель-кремнеземный катализатор до 5% рения увеличивает скорость гидрирования непредельных органических соединений, содержащих этиленовую, ацетиленовую и карбонильную связи в молекулах. Помимо этого, известно, что нанесенные на кизельгур, силикагель, оксид алюминия, оксид кремния никель-ренийевые катализаторы имеют более высокую устойчивость, чем никелевые катализаторы в реакциях гидрирования двойной связи органических соединений, содержащих серу [15].

Ранее влияние добавок органических веществ к раствору на магнитные свойства химически восстановленного никеля было исследовано в работах [1, 13]. В работах [1, 14] рассмотрены вопросы изготовления порошкообразных катализаторов с помощью химического нанесения Pd и сплавов Ni—P и Ni—Cu—P, а также представлены результаты исследований некоторых их магнитных и каталитических свойств в реакции дегидроциклизации п-гептана. В цитированных работах [1, 14], в частности, было показано, что нанесенные катализаторы Pd/ γ -Al₂O₃ не уступают платиновым катализаторам по активности в отношении разрыва связей между углеродными атомами. Это, ве-

роятно, объясняется электроннедефицитным характером кластеров малых размеров нанесенных металлов [15].

Исследование каталитических и магнитных свойств рассмотренных ниже нанесенных пленок из Ni, Ni—P и Ni—Re—P представляет интерес как в теоретическом, так и в прикладном отношении. В [15] указывается, что в реакциях превращения углеводов на нанесенном никелевом катализаторе могут иметь место побочные процессы, приводящие к зауглероживанию поверхности катализатора. Вместе с тем, по имеющимся данным, образование на поверхности металлических катализаторов устойчивых карбидов и нитридов металлов в ряде случаев приводит к снижению их селективности. По нашему мнению, легирование никеля фосфором, рением и медью позволит изменить степень зауглероживаемости никелевых катализаторов и тем самым даст возможность варьирования их каталитической активности и селективности.

Помимо вышесказанного, согласно зонной модели электронной структуры металлов [15], при изменении состава сплава вакансии в d-зоне каталитически активного металла могут постепенно заполняться, что может привести к изменению его химических свойств. Тем самым представляется возможным определить влияние электронной структуры и магнитных свойств сплавов на каталитическую активность.

В настоящей работе химическим способом нанесены покрытия на носителе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с удельной поверхностью $S_{уд} = 220 \text{ м}^2/\text{г}$.

Изготовлены следующие системы: 1—Ni-P-Pd/ Al_2O_3 (из кислого раствора); 2—Ni-P-Pd/ Al_2O_3 (из щелочного раствора); 3—Ni-P-Pd/ Al_2O_3 (из кислого раствора)—Ni (из гидразинсодержащего раствора); 4—Ni-Re-P-Pd/ Al_2O_3 (из кислого раствора с KReO_4); 5—Ni-Pd/ Al_2O_3 (из гидразинсодержащего раствора); 6—Ni-P/ Al_2O_3 (из кислого раствора)—Ni (из гидразинсодержащего раствора).

Навески порошкообразного носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ по 15 г активировали пропиткой раствором PdCl_2 (1 г/л; $\text{pH} = 3 \div 3,5$) в количестве 100 мл. Затем образцы выпаривали на водяной бане до сухого остатка и сушили в сушильном шкафу при $t = 110^\circ$ в течение 30—40 мин.

Системы 1 и 2 были получены нанесением Ni—P сплава на активированный носитель $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ из растворов химического никелирования следующих составов (г/л): 1— $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - 20$, $\text{NaH}_2\text{PO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - 15$; $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O} - 20$, $\text{pH} = 4, 5 \div 5$; 11— $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - 30$, $\text{NaH}_2\text{PO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - 25$, $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O} - 50$, $\text{NH}_4\text{Cl} - 50$, $\text{pH} = 8,5$. pH устанавливали гидроксидом натрия, $t = 55^\circ$. 3 и 5 системы получены следующим образом: на активированный хлоридом палладия носитель $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ наносили Ni—P сплав (система 3) из 100 мл кислого раствора никелирования с гипофосфитом $t = 50^\circ$ до прекращения выделения в растворе водорода (2—3 ч). Затем декантацией сливали обедненный раствор и приливали 200 мл гидразинсодержащего раствора никелирования следующего состава (г/л): $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - 20$; $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl} - 50$, $\text{C}_4\text{H}_6\text{NaK}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - 40$, $\text{pH} = 12$. На активированный носитель (система 5) наносили только никель из гидразинсодержащего раствора вышеуказанного состава. Система 6 получена без активирования носителя хлоридом палладия, а только нанесением Ni-P сплава из кислого раствора никелирования ($t = 55^\circ$) и последующей обработкой в растворе гипофосфита натрия (30 г/л, $t = 55^\circ$), а затем никелированием из гидразинсодержащего раствора упомянутого выше состава. Что касается системы 4, состоящей из Ni-Re-P-Pd/ Al_2O_3 , она получена с помощью активирования и последующего нанесения Ni-Re-P сплава из кислого раствора следую-

Магнитные свойства порошкообразного никеля и его сплавов, нанесенных химическим способом на носитель $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Наименование образцов	Весовой % никеля	Удельная намагниченность насыщения, $\sigma_{уд}^{Ni^*}$		Характеристика спектра ФР				Относительное изменение интенсивности сигнала ФР после спекания**
		до спекания	после спекания	до спекания		после спекания		
				g	$\Delta H_{1Э}$	g	$\Delta H_{1Э}$	
Ni-P-Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (из кислого раствора с гипофосфитом)	6,2	1,73	13,5	2,18	900	асимм.	1350	~12
Ni-P-Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (из щелочного раствора с гипофосфитом)	7,8	0,53	2,5	нет сигнала		нет сигнала		—
Ni-NiP-Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (из кислого и гидразинсодержащего раствора)	6,5	31,3	32,6	асимм.	1300	асимм.	1050	~5
Ni-Re-P-Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (кислый раствор с гипофосфитом)	9,9	0,05	3,07	нет сигнала		2,25	850	10^3
Ni-Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (из гидразинсодержащего раствора)	9,6	0,12	1,54	нет сигнала		2,25	950	10^3

*) измерена при 20° **) Интенсивность линии ФР образцов до спекания принята за 1



до 370° . Спектры ферромагнитного резонанса снимали на спектрометре РЭ 13—01 с $\gamma=9236$ Мэ. В процессе съемки ток СВЧ изменялся не более чем на 5%. Измерение q -фактора проведено по ДФПГ (дифенилпикрилгидразил), а ширина линий (АН) по точкам максимального наклона.

Измерение магнитной восприимчивости и снятие спектров ферромагнитного резонанса в различных системах никеля и его сплавов проведено до спекания при температурах 20° и -196° . После спекания при $t=450^\circ$ (в течение 10 ч) магнитная восприимчивость и спектры ферромагнитного резонанса измерялись в интервале температур $20-370^\circ$.

Рентгенографическое исследование полученных пленок проведено на приборе ДРОН-1 (CuK α -излучение с Ni-фильтром).

Основные результаты экспериментов приведены в таблице и на рис. 1, 2.

Образцы химически восстановленного никеля, полученные из растворов, содержащих гипофосфит или гидразин, до спекания имеют различную величину удельной намагниченности (σ_{Ni}).

Удельная намагниченность исходных образцов уменьшается в ряду $3 > 1 > 6 > 2 > 5 > 4$.

Спекание в вакууме при 450° в течение 10 ч приводит к значительно увеличению σ_{Ni} для всех образцов кроме 3, а также к появлению интенсивного сигнала ФР в образцах 4 и 5, к увеличению интенсивности сигнала в образцах 1 и 3 и к уменьшению сигнала в образце 6. Намагниченность больше всего возрастает у образца 4 Ni—Re—P — в 61 раз, у 5 — почти в 13 раз, у 1 — почти в 8 раз, у 2 — почти в 5 раз. Исходя из этих данных, следует заключить, что по-видимому, легирование никеля рением способствует диспергированию нанесенного покрытия. Форма термомагнитной кривой образца 3 после спекания приближается к форме термомагнитной кривой массивного никеля и температура Кюри — к температуре Кюри массивного никеля (631°K). q -факторы спекавшихся образцов (4—6) близки к величине, характерной для сферических частиц металлического никеля ($q=2,22$) [19]. Сравнивая исходные образцы, можно заключить, что удельная намагниченность насыщения до спекания самая высокая у образцов, полученных из гидразинсодержащего раствора никелирования (3 и 5) с предварительным никелированием из кислого раствора и у образца 1, полученного из кислого раствора, содержащего гипофосфит.

Можно предположить, что высокое значение удельной намагниченности насыщения образцов, полученных из гидразинсодержащего раствора, обусловлено наличием подслоя никель-фосфорного сплава, нанесенного из кислого раствора, который способствует осаждению сравнительно крупных частиц никеля. Сильное увеличение удельной намагниченности после спекания в образцах 4 и 5, легированных рением и нанесенных из гидразинсодержащего раствора соответственно, свидетельствует о высокой дисперсности никеля до спекания. Этот факт подтверждается тем, что рентгенографически не удалось обнаружить в изученных образцах фазы металлического никеля.

Необходимо отметить, что в изученных образцах не наблюдается стабилизирующего влияния носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ на дисперсность никеля, поскольку после спекания уже при температуре 450° дисперсность никеля уменьшается. В рамках принятого в современной литературе [18] подхода к изучению нанесенных металлических катализаторов можно предположить, что это вызвано отсутствием эффекта сильного взаимодействия металла с носителем (SMSI), лабильностью химически нанесенного никеля и его сплавов.



Нами показано [19], что легирование рением химически нанесенного никеля способствует получению более мелкокристаллических покрытий.

Как известно [20], одним из принципиальных моментов катализа кластерами является вопрос о влиянии состава кластера на селективность его каталитического действия. Результаты, полученные в настоящей работе по влиянию состава нанесенных тонких пленок на их магнитные свойства, могут способствовать установлению механизма влияния состава кластера на селективность катализаторов и тем самым выявлению принципиального момента катализа кластерами.

Показано, что в растворах химического никелирования получают покрытия с высокой дисперсностью металла. Легирование нанесенного никеля рением, по-видимому, способствует получению более высокодисперсных покрытий.

Спекание в вакууме при 450° в течение 10 часов приводит к значительному повышению удельной намагниченности для всех полученных систем, а также увеличению сигнала ФР в образцах. После спекания образцов форма термомагнитной кривой для массивного никеля. Значение точки Кюри покрытия из Ni, Ni—P после спекания соответствует значению T_c для массивного никеля. Величина q-фактора спекавшихся образцов соответствует величине q-фактора для сферических частиц металлического никеля.

Отсутствие стабилизирующего действия $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ на дисперсность нанесенного на него никеля объяснено отсутствием эффекта сильного взаимодействия нанесенного металла с носителем (SMSI).

Институт металлургии
им. Ф. Н. Тавадзе АН Грузии

Поступило 20.11.1989

ა. ულანოვა, თ. ხოპერიია

ჰიპოფოსფიტის ან ჰიდრაზინის ამოხსნებით მიღებული Ni, Ni-P და Ni-Re-P
დანაზარების მაგნიტური თვისებების გამოკვლევა

რ ე ზ ი უ მ ე

ეს დანაფარები მიღებულია სხვადასხვა წყალხსნარებიდან ჰიპოფოსფიტის ან ჰიდრაზინის გამოყენების შედეგად.

მაგნიტური თვისებების შესწავლისათვის გამოყენებული იყო ფარადის მეთოდი.

სპექტრომეტრზე PЭ 13—01, $\gamma\text{-9236M}_z$ გადაღებულია ფერომაგნიტური რეზონანსის სპექტრები.

მიღებული ფირფიტების რენტგენოგრაფიული ანალიზი ტარდებოდა ხელსაწყოზე DPOH-1 (CuK α — გამოსხივება ნიკელის ფილტრით).

მიღებულია მაღალდისპერსული ლითონური დანაფარები, რომლებიც თავისი თვისებებით ლითონურ ნიკელს ემსგავსება.

A. V. ULANOVA, T. N. KHOPERIYA

THE INVESTIGATION OF MAGNETIC PROPERTIES OF Ni, Ni-P
AND Ni-Re-P, COATINGS APPLIED BY REDUCTION
OF HYPOPHOSPHITE OR HYDRAZINE

Summary

The coatings were applied by chemical methods from water solutions with the help of hypophosphite and hydrazine.

Faraday's method was applied for study of magnetic properties of the coatings.

The spectra of ferromagnetic resonance were made in different systems of nickel and its alloys on the spectrometer RE 13=01 with $\gamma=9236M_z$.

Roentgenographic investigation of the obtained films was carried out on the apparatus DRON-1 (CuK α —radiation with Ni-filter).

The coatings with high dispersity of metal and the properties approximated to those of metallic nickel, were obtained.

ՆՈՒՅՆԱԾՄԵՐ — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Хоперия Т. Н. Химическое никелирование неметаллических материалов. М.: Металлургия, 1982, 144 с.
2. Kopperia T. N., Proceeding of the 10 World Congress on Metal Finishing, Kyoto, 1980, p. 147—151.
3. Kopperia T. N., Kharati R. G. J. Plating, 1972, v. 59, № 3, p. 232—235.
4. Хоперия Т. Н. Химическое никелирование неметаллических материалов. Сер. 3: Защитные покрытия. Л.: ЛДНТП, 1963, вып. 3, 23.
5. Хоперия Т. Н., Балашова Н. А., Кулезнова М. И., Пайлодзе Б. В. Защита металлов, 1977, т. 13, 741—744.
6. Горбунова К. М., Никифорова А. А. Физико-химические основы процесса химического никелирования. М.: Наука, 1960, 207 с.
7. Хоперия Т. Н. Приборостроение, 1961, № 12, 29—31.
8. Горбунова К. М. — Ж. Всес. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева, 1980, т. 25, I, 175—188.
9. Горбунова К. М., Иванов М. В. Итоги науки: Электрохимия (Под ред. Ю. М. Полукарова), М.: ВИНТИ, 1977, 12, 144—184.
10. Шалкаускас М. И., Вашкялис А. Ю. Химическая металлизация пластмасс. Л.: Химия, 1977, 169 с.
11. Қоровин Н. В. Гидразин. М.: Химия, 1980, 272 с.
12. Ряшенцева М. А., Миначев З. М. Рений и его соединения в гетерогенном катализе. М.: Наука, 1983, 248 с.
13. Слинкин А. А., Хоперия Т. Н., Панцулая Т. В., Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, II, с. 2579—2581.
14. Хоперия Т. Н., Уланова А. В. Тез. докл. межд. конф. «Электродинамика межфазной границы, квантовые эффекты в адсорбционных слоях и пленках», Телави, 1984, 395—397.
15. Гейтс Б., Кетцир Дж., Шуйт Г. Химия каталитических процессов (Пер. с англ., под ред. А. Ф. Платэ). М.: Мир, 1981, 551 с.
16. Крешков А. П. Основы аналитической химии, т. II, М.: Химия, 1961, 552 с.
17. Селвуд П. Магнетохимия (Пер. с англ., под ред. Я. Б. Нейдинга), 2-е изд., М.: ИЛ, 1958, 457 с.
18. Tauster S. J., Fung S. C., Garten R. Z., J. Amer. Chem. Soc, 1978, 100, p. 170—175.
19. Kopperia T. N., Ulanova A. V. International Society of electrochemistry, the 40 th meeting, extended abstracts, Kyoto, 1989, 2, 1297—1298.
20. Слинкин А. А. Успехи химии. 1980, т. 49, вып. 5, 771—788.

მოკლე წერილები

შპა 543.544

ფ. ბროუჩაძე, მ. კარიაშვილი, მ. გიბილაშვილი, ა. გოზალაშვილი,
ბ. რუდნემა, ნ. ბაზნიძე, ც. შარაბიძე

კობალტის (II) სორბცია EDTA-ფორმის ანიონთაგან წყალბადის ზეჰაუნის თანაობისას

აღრე ჩატარებული კვლევის შედეგები ქრომატოგრაფიული სისტემისათვის „M²⁺+—H₂O₂— ანიონის EDTA-ფორმა“ გვაძლევს საფუძველს გავარძელოთ ამ მიმართულებით კვლევა გარდამავალ ლითონთა დასაცილებლად [1—4]. ჰოცემულ ნაშრომებში მოყვანილია ქრომატოგრაფიულ სისტემებისათვის „M²⁺+—H₂O₂— ანიონის EDTA-ფორმა“ კობალტის (II) სორბციული ქცევის შესწავლის შედეგები.

მოდულირებულ სორბენტებად გამოვიყენეთ სამამულო ანიონიტები AB-16 და AB-17, რომლებიც წინასწარ გადავყავდა ეთილენდიამინტეტრა-ქმარმეავა ფორმაში 0,2N EDTA-ას ხსნარით. სორბციის ეფექტურობის კრიტე-რიუმად შევარჩიეთ დინამიკური სორბციული ტევადობა (დ.ს.ტ.) ფილტრატში კობალტის (II) გახტომის დაწყებამდე. შევისწავლეთ (დ.ს.ტ.)-ის სიდიდეზე ისეთი ფაქტორების გავლენა, როგორცაა: ნაკადის სიჩქარე ($u=2,5$ სმ/წთ და $5,0$ სმ/წთ), კონცენტრაცია (0,2; 0,5; 1,0 მგ/მლ), ხსნარის pH-ის სიდიდე (1,0, 2,0; 2,5) და სორბენტის შრის სიმაღლე ($h=9,0; 15$ სმ).

ექსპერიმენტები ტარდებოდა დინამიკურ პირობებში 1,6 სმ დიამეტრის მქონე ქრომატოგრაფიულ სვეტში. სვეტი დატვირთული იყო 9 სმ-ის სიმაღლე-ზე AB-16 ან AB-17 ანიონიტებით. განუწყვეტლივ ვდებულვით ფილტრატ-თა ფრაქციებს 10 მლ-ის რაოდენობით, რომლებშიც ვსაზღვრავდით კობალტის (II) შემცველობას ფოტოკოლორიმეტრული მეთოდით /5/. ფილტრაცია კო-ბალტშემცველი ხსნარის მიმდინარეობდა ქრომატოგრაფიული სვეტის გავლით ფილტრატში კობალტის (II) სრულ გახტომამდე. ექსპერიმენტების თითოეული სერიის შედეგებით ვაგებდით სორბციის გამოსავალ მრუდებს, რომლის მიხედ-ვითაც ვანგარიშობდით დინამიკურ სორბციულ ტევადობას (დ.ს.ტ.).

კობალტის (II) სტანდარტულ ხსნარს ვამზადებდით ქიმიურად სუფთა კო-ბალტის სულფატისაგან $CoSO_4 \cdot 7H_2O$, ვამატებდით 0,03% წყალბადის ზე-ქანგის ხსნარს და სხვადასხვა ფაქტორთა (u , C , pH , h) გათვალისწინებით ვსწავლობდით კობალტის (II) სორბციის უნარს აღნიშნულ ანიონიტებზე (AB-16 და AB-17).

ექსპერიმენტებით მიღებული კვლევის შედეგები მოყვანილია 1 ცხრილში.

როგორც ცხრილიდან ჩანს, ანიონიტი AB-16 უფრო დიდი დინამიკური ტე-ვადობით გამოირჩევა AB-17 ანიონიტთან შედარებით, რაც გვაძლევს საშუ-ალებას AB-16 ანიონიტი გამოყენებულ იქნეს განსაზღვრული ხსნარებიდან კო-ბალტის (II) კონცენტრირებისა და დაცილებისათვის.

კობალტის (II) სორბციული პროცესის კვლევის შედეგებით დადგინლ იქნა EDTA-ფორმის ანიონიტებზე კობალტის (II) სორბციის ოპტიმალური პირობები: $u=2,5$ სმ/წთ, $C=0,2$ მგ/მლ, pH 2, $h=9$ სმ.

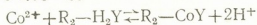
AB-16 და AB-17 ანიონტების EDTA-ფორმაზე კობალტის (II) დინამიკურ სორბციულ ტევადობაზე ხსნარის ნაკადის სიჩქარის (u), კონცენტრაციის (C), ხსნარის pH და სორბენტის შრის სიმაღლის (h) გავლენა (წყალბადის ზეიანის თანაობისას)

ანიონტი AB-16			ანიონტი AB-17		
u, სმ/წთ (c=0,2მგ/მლ; h=9 სმ; pH=2)					
2,5	5,0		2,5	5,0	
დ. ს. ტ., მგ=მკვ/მლ					
0,087	0,064		0,045	0,023	
დ. ს. ტ., მგ/გ					
0,481	0,345		0,2	0,1	
c, მგ/მლ (u=2,5 სმ/წთ, h=9 სმ; pH=2)					
0,2	0,5	1,0	0,2	0,5	1,0
დ. ს. ტ., მგ=მკვ/მლ					
0,087	0,189	0,207	0,045	0,047	,075
დ. ს. ტ., მგ=მკვ/გ					
0,481	1,046	1,151	0,2	0,223	0,660
pH, (u=2,5 სმ/წთ, h=9 სმ; c=0,2 მგ/მლ)					
1,0	2,0	2,5	1,0	2,0	2,5
დ. ს. ტ., მგ=მკვ/მლ					
0,064	0,087	0,087	0,026	0,045	0, 033
დ. ს. ტ., მგ=მკვ/გ					
0,345	0,481	0,481	0,126	0,2	,16
h, სმ; (c=0,2მგ/მლ; u=2,5 სმ/წთ; pH=2)					
9,0	15,0		9,0	15,0	
დ. ს. ტ., მგ=მკვ/მლ;					
0,087			0,045	0,06	
დ. ს. ტ., მგ=მკვ/გ					
0,481			0,2	0,28	

ლიტერატული მონაცემების /5—9/ მიხედვით კობალტის (II) დაქანვა EDTA-ს თანაობისას წყალბადის ზეიანით მდგრადი კობალტის (III) კომპლექ-

ქსონატის /10/ წარმოქმნით მიმდინარეობს $pH > 4$ ან ძირითადად ტუტე გარემოში ხსნარის დუღილის პირობებში.

ამ მონაცემების გათვალისწინებით და ლიგანდებით მოდიფიცირებული ანიონიტებზე ლითონთა იონების სორბციის მექანიზმის წინათ შემუშავებული სქემების /10, 11/ შესაბამისად, კობალტის (II) სორბცია ჩვენს მიერ შესწავლილ სისტემაში „ $Co^{2+} + H_2O_2$ -ანიონიტის EDTA-ფორმა“ ($pH=2$) შეიძლება წარმოდგენილ იქნას შემდეგი სქემით:



სადაც Y^{4-} —EDTA-იონია, R^+ —ანიონიტის მატრიცის პირობითი მაკროკატონია.

ჩვენს მიერ მიღებული კვლევის შედეგები საშუალებას გვაძლევს აღნიშნული ქრომატოგრაფიული სისტემა „ $Co^{2+} + H_2O_2$ -ანიონიტის EDTA-ფორმა“ გამოვიყენოთ ლითონთა დაცილებისა და კონცენტრირების ახალი ქრომატოგრაფიული მეთოდების შემუშავებისათვის.

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

შემოსულია 15.06.1990

Ф. И. БРОУЧЕК, М. М. КАРИАУЛИ, М. Ш. БИБИЛАШВИЛИ, А. Л. ГОЗАЛОВ,
В. И. РУДНЕВА, Н. В. ГАГНИДЗЕ, Ц. Т. ШАРАБИДЗЕ

СОРБЦИЯ КОБАЛЬТА (II) НА ЭДТА-ФОРМАХ АНИОНИТОВ В ПРИСУТСТВИИ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

Резюме

Изучено влияние скорости потока ($u=2,5-5,0$ см/мин), концентрации ($C=0,2-1,0$ мг/мл), pH хроматографируемого раствора ($1,0-2,5$) и высоты слоя сорбента ($h=9,0-15,0$ см) на эффективность сорбции кобальта (II) на ЭДТА-формах анионитов АВ-16 и АВ-17. Установлены оптимальные условия сорбции ($u=2,5$ см/мин, $C=0,2$ мг/мл, $pH=2$, $h=9,0$ см), предложен механизм сорбции и выявлены перспективы использования изученной хроматографической системы « $Co^{2+} + H_2O_2$ — ЭДТА-форма анионита» для разработки хроматографических методов отделения и концентрирования кобальта (II).

F. I. BROUCHEK, M. M. KARIAULI, M. Sh. BIBILASHVILI, A. L. GOZALOV,
V. I. RUDNEVA, N. V. GAGNIDZE, Ts. T. SHARABIDZE

COBALT SORPTION ON EDTA-FORMS OF ANIONITES IN THE PRESENCE OF HYDROGEN PEROXIDE

Summary

The influence of flow rate ($u=2,5-5,0$ cm/min), concentration ($C=0,2-1,0$ mg/ml), pH — of chromatographic solution ($1,0-2,5$) and sorbent layer height ($h=9,0-15,0$ cm) on the effectiveness of cobalt sorption (II) on EDTA-forms of anionites AB-16 and AB-17. The optimal conditions of sorption ($u=2,5$ cm/min, $C=0,2$ mg/ml, $pH=2$, $h=9,0$ cm) have been established and a new perspective of use of the studied chromatographic system “ $Co^{2+} + H_2O_2$ — EDTA-form of anionite” for the working out of chromatographic methods of separation and concentration of cobalt has been suggested.



1. ბროუჩეკი ფ. ი., კარიაული მ. მ., გოზალოვი ა. ლ. საქ. მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია, 1986, 3, 247—250.
2. ბროუჩეკი ფ. ი., ლუღუშაური ც. ნ., კარიაული მ. მ., გოზალოვი ა. ლ. საქ. მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია, 1987, 1, 67—71.
3. ბროუჩეკი ფ. ი., კარიაული მ. მ., გოზალოვი ა. ლ. საქ. მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია, 1987, 1, 7—10.
4. ბროუჩეკი ფ. ი., კარიაული მ. მ., ბიბილაშვილი მ. შ., გოზალოვი ა. ლ., შარაბიძე ც. ტ. საქ. მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია, 1989, 2, 167—169.
5. Пршибил Р. Комплексоны в химическом анализе. М.: ИЛ, 1960, 187—188.
6. Пршибил Р. Аналитические применения этилендиаминтетрауксусной кислоты и родственных соединений. М.: Мир, 1975, с. 188—190.
7. Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюнш Г. Комплексные соединения в аналитической химии. М.: Мир, 1975, с. 321.
8. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970, с. 242.
9. Дятлова Н. М. Темкина В. Я., Попов К. И. Комплексоны и комплексоны металлов. М.: Химия, 1988, с. 145.
10. Броучек Ф. И. Изв. АН ГССР, сер. химическая, 1976, т. 2, 4, 295.
11. Броучек Ф. И. Изв. АН ГССР, сер. химическая, 1984, т. 10, 1, 20.

ჟურნალი გამოდის 3 თვეში ერთხელ 5 თ. მოცულობით. ჟურნალში იბეჭდება ორიგინალური წერილები და მოკლე წერილები, რომლებშიც ასახულია ექსპერიმენტული და თეორიული კვლევის შედეგები თანამედროვე ქიმიისა და ტექნოლოგიის ძირითადი მიმართულებების მიხედვით და მიმოხილვითი წერილები, დაწერილი სარედაქციო კოლეგიის დავალებით.

პერიოდულად თავსდება მოკლე ქრონიკა რესპუბლიკაში ჩატარებული კონფერენციების, თათბირების, სემინარებისა და სხვა სამეცნიერო-საორგანიზაციო ღონისძიებების შესახებ.

ჟურნალი გათვალისწინებულია: მეცნიერ მუშაკების, პროფესორ-მასწავლებლების, ასპირანტების, სტუდენტების, ინჟინრებისა და ლაბორატორიის თანამშრომლების ფართო წრისათვის.

ხელმოწერა ჟურნალზე „საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია“ მიიღება ქალაქებისა და რაიონების ყველა „სოიუზპეჩატისა“ და კავშირგაბმულობის განყოფილების, სასწავლებლისა და დაწესებულების მიერ.

ინდექსი 76203

ხელმოწერის წლიური ფასია 10 მან.

Сдано в набор 08.07.91. Подписано в печать 24.10.91

Формат 70×108¹/₁₆. Бумага № 1. Высокая печать.

7,0 усл.-печ. л. 7,53 кр.-отт., 6 уч.-изд. л.

Тираж 1100 экз. Заказ 1688. Цена 1 руб.

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

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

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

1. В журнале «Известия АН Грузии» 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 1 руб.

661/15

Индекс 76215



ISSN - 0132-6074 Изв.АН Грузии, сер.химическая, 1991, т.17, №3, 161-240