



საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე
 ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИИ
 PROCEEDINGS OF THE ACADEMY OF SCIENCES
 OF GEORGIA

784-ქ /
 1992 / 2

643
 784-ქ

ქიმიკა

სერია
 СЕРИЯ

ХИМИЧЕСКАЯ

1992 N1

თბილისი - თბი
 ТБИЛИСИ - Т О М
 TBILISI VOL.

18

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.

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

2. წერილის მოცულობა ცხრილებით, ნახატებით (სამი ნახატი უტოლდება ერთ გვერდს), ნახატების ქვემო წარწერებით, დამოწმებული ლიტერატურის ნუსხით, რეზიუმეებით (ქართულ, რუსულ და ინგლისურ ენებზე) არ უნდა აღემატებოდეს მანქანაზე ნაბეჭდ 12 გვერდს, 3 სმ სიგანის მინდვრით მარცხენა კიდეზე.

რეზიუმეები, ლიტერატურის ნუსხა, დასათაურებული ცხრილები და ნახატების ქვეწარწერები სრულდება ცალ-ცალკე ფურცელზე.

3. მოკლე წერილის მოცულობა არ უნდა აღემატებოდეს მანქანაზე ნაბეჭდ 4 გვერდს. წერილი შეიძლება ილუსტრირებული იყოს 1—2 ნახატით. მას თან უნდა ერთვოდეს რეზიუმეები.

4. სამუშაო უნდა წარმოდგინდეს ორ ცალად, მას უნდა ახლდეს დაწესებულების ნებართვა, სამეცნიერო საბჭოს (კათედრის, განყოფილების, ლაბორატორიის) გადაწყვეტილება მის გამოქვეყნებაზე, საექსპერტო კომისიის დასკვნა.

პირველ გვერდზე ზემო მარცხენა კუთხეში თავსდება უნივერსალური ათობითი კლასიფიკაციის ინდექსი, ხოლო ზემო მარჯვენა კუთხეში კი მიეთითოს ჟურნალის განყოფილება, ტექსტს უნდა უძღვოდეს ავტორთა ინიციალები, გვარები და წერილის დასახელება. სტატიის ბოლოს, მარცხნივ—დაწესებულია, სადაც შესრულდა შრომა. წერილს ხელს აწერს ყველა ავტორი. წერილის ბოლოს სრულად უნდა იყოს აღნიშნული ავტორთა სახელი, მამის სახელი და გვარი, ბინისა და სამსახურის მისამართი და ტელეფონის ნომერი.

5. ექსპერიმენტულ ნაწილს წინ ერთვის მოკლე შესავალი, რომელშიც ასახულია სამუშაოს მიზანი, მხოლოდ მას შემდეგ მიღებული შედეგების განხილვა და დასკვნა. ცხრილები უნდა დასათაურდეს.

6. ფორმულები და ასოითი აღნიშვნები ჩაიწეროს გარკვევით, შავი მელნით ან ტუშით. ყურადღება მიექცეს ინდექსებისა და ხარისხის მაჩვენებლების გამოსახვას. მკაფიოდ უნდა განსხვავდებოდეს ლათინური და ბერძნული ანბანის მთავრული და ნუსხური ასოები.

7. ნახატები უნდა შესრულდეს თეთრ ქაღალზე ან კალკაზე ტუშით. ყველა ნახატს უკანა მხარეს ფანქრით უნდა ეწეროს ავტორთა გვარები და სტატიის სათაური. ნახატები და ცხრილები წარმოდგება ორ ეგზემპლარად.

8. დამოწმებული ლიტერატურა იბეჭდება ცალკე ფურცელზე. ავტორთა გვარები წერილის ტექსტში მოცემული უნდა იყოს ძირითადი ტექსტის, ხოლო ლიტერატურის ნუსხაში კი ორიგინალის დაწვრილობით. დაცულია ღქნეს ასეთი თანმიმდევრობა: ავტორის გვარი, ინიციალები, თუ დამოწმებულია საქურნალო 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.

9. ფიზიკური ერთეულების აღნიშვნა უნდა შეესაბამებოდეს საერთაშორისო ერთეულების სისტემას.

10. ხელნაწერები, რომლებიც არ პასუხობენ აღნიშნულ პირობებს, რედაქციის მიერ არ მიიღება.

11. ჟურნალში წერილები იბეჭდება რედაქციაში შემოსვლის რიგის მიხედვით. თუ წერილი მოითხოვს გადამუშავებას, მისი რიგი იკარგება და წერილი შესწორების შემდეგ ახალი რიგით იბეჭდება. ჟურნალის ერთ ნომერში შეიძლება დაიბეჭდოს ავტორის ერთი სტატია და ერთი მოკლე წერილი.

12. რედაქცია ავტორს უთანხმებს კორექტურას. ავტორს უფლება აქვს შეასწოროს მხოლოდ სტამბის შეცდომები.

ავტორს უფასოდ ეძლევა წერილის 12 ამონაბეჭდი.

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე

(Сакартвелос მეцნიერებათა академиის მაცნე)

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИИ



ქიმიის სერია СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ტომი 18, № 1
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»

1992

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

© Известия АН Грузии
Серия химическая, 1992

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. ციციშვილი, ლ. ხანანაშვილი, კ. ჯაფარიძე (რედაქტორის მოადგილე), ლ. ჯაფარიძე

პასუხისმგებელი მდივანი ვ. შუბლაძე

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Т. Г. Андроникашвили (редактор), Т. Р. Агладзе, А. Ш. Авалиани, И. Б. Бараташвили, Ф. И. Броучек (ученый секретарь), Г. Г. Гвелесиани, К. Г. Джапаридзе (зам. редактора), Л. Н. Джапаридзе, Э. П. Кемертелидзе, 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



ბ რ ო უ ჩ ე კ ი ფ., კ ა რ ი ა უ ლ ი მ., ბ ი ბ ი ლ ა შ ვ ი ლ ი მ., გ ო ზ ა ლ ო ვ ი ა., გ ა ვ -
 ნ ი ძ ე ნ., კ ა ს რ ა ძ ე ლ. ანიონიტების EDTA-ფორმებიდან კობალტის (II)
 დესორბციის პროცესის შესწავლა 7

ც ე ი ტ ი შ ვ ი ლ ი მ., შ ვ ე ლ ა შ ვ ი ლ ი ა., მ ი ქ ა ძ ე ი. გარდამავალ ლითონთა კომ-
 პლექსნაერთები ასპირინთან 13

გ უ რ ჯ ი ა უ., ს უ პ ა ტ ა შ ვ ი ლ ი გ., ვ ა რ შ ა ლ ი გ., მ ა ხ ა რ ა ძ ე გ., ჩ ი ტ ი ა -
 შ ვ ი ლ ი ზ. ტყვიის (II) იონების მონოპიდროლიზი განზავებულ ხსნარებში 25

გ ვ ა ხ ა რ ი ა ვ., გ ი გ ა უ რ ი რ., ჩ ა ჩ ა ვ ა გ., ვ ა ჩ ნ ა ძ ე ე., გ უ რ გ ე ნ ი ძ ე ნ.
 რეალგარისა და აურიბიგმენტის რაოდენობრივი განსაზღვრა მათი ურთიერთ-
 თანაობისას 30

ორგანული ქიმია

კ ა ც ი ტ ა ძ ე მ., ნ ა კ ა ი ძ ე ლ., ჩ ო გ ო ვ ა ძ ე თ., ხ ა ნ ა ნ ა შ ვ ი ლ ი ლ. ბის(დი-
 ეთილამინო) მეთილტრიციკლოდეცენილსილანის პოლიკონდენსაცია არომატულ
 და სილიციუმორგანულ დიოლებთან 37

ჭ ი რ ა ქ ა ძ ე გ., ა ფ ხ ა ზ ა ვ ა ფ., ქ ა რ ქ ე ს ა შ ვ ი ლ ი თ. ტრიმეთილსილილოქსი-
 ფენილშემცველი აზოსაღებრების სინთეზი და თვისებები 72

თ ა რ გ ა მ ა ძ ე ი., ბ ე ლ ე ნ კ ი ბ., მ ყ ა ვ ა ნ ა ძ ე ვ., შ ა ლ ა შ ვ ი ლ ი ა., მ ა ლ ც ე -
 ვ ი ვ., ს უ დ ა რ ე ვ ა ნ. პოლიამიდის ფოროვან ფირფიტებზე მაღალეფექტუ-
 რი თხელფენოვანი ქრომატოგრაფია და მისი გამოყენება ფლავონოიდების ანა-
 ლიზში 46

ჩ ხ ე ი ძ ე გ., ჩ ი ვ ა ძ ე გ. იზობუთანის ალკილირება პროპენით ცეოლითურ კატალი-
 ზატორებზე და მათი რეაქციის მექანიზმი 52

ფიზიკური ქიმია

ც ი ც ი შ ვ ი ლ ი გ., ს ხ ი რ ტ ლ ა ძ ე ნ., ბ ა რ ნ ა ბ ი შ ვ ი ლ ი დ., ო ქ რ ო პ ი რ ი -
 ძ ე ც., გ ო გ ო ძ ე ნ. საქართველოს ზოგიერთ ცეოლითშემცველი ქანების ად-
 სორბციული თვისებები 54

კ ა ც ი ტ ა ძ ე ვ., ნ ა ც ვ ლ ი შ ვ ი ლ ი ს. მექანოქევისა და მისი დიეთერების დაბალ-
 ტემპერატურული რადიოლიზი 60

ც ი ც ი შ ვ ი ლ ი ვ., დ ა ნ გ ტ უ ე ტ ფ ი ო ნ გ ი., კ რ უ ზ ე ნ ი კ ო ვ ა ა., დ ო ლ ა -
 ბ ე რ ი ძ ე ნ., ა ლ ე ლ ი შ ვ ი ლ ი მ. სამრეწველო ჩამდინარე წყლების მძიმე
 მეტალის კატიონებისაგან გამწმენდი ცეოლითური ადსორბენტი 67

ტექნოლოგია

ვ ა ჩ ნ ა ძ ე გ., ა ნ დ რ ო ნ ი კ ა შ ვ ი ლ ი თ. საქართველოს სამთო-სატყეო მეურნე-
 თბაში ბუნებრივი ცეოლითების გამოყენების შესაძლებლობების შესახებ 70

მ ე ნ ა ბ დ ე ქ., მ ო რ დ ე ბ ა ძ ე თ., ჭ ი ჭ ი ნ ა ძ ე ი., თ ა ლ ა კ ვ ა ძ ე მ. ვანადიუმიანი
 და მოლიბდენიანი ოქსიდური მინისებური ნახევარგამტარების სინთეზი და გა-
 მოყვლევა 73

გოკლე წერილები

ტ ო რ ი ა ნ ი კ ო ვ ა რ., ჯ ი ა ნ ბ ა ე ვ ა რ., შ ო ბ ა კ ი ვ. კოტორანის რაოდენობრივი
 განსაზღვრა ბაზაგრანისა და იალანის თანაობისას მაღალეფექტური თხევადი
 ქრომატოგრაფიის მეთოდით 76

ს ა დ ა რ ე ი შ ვ ი ლ ი თ., ა ლ ა ნ ი ა მ. *Galega orientalis*-ის კომპონენტები 79

СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Броучек Ф. И., Кариаули М. М., Бибилашвили М. Ш., Гозалов А. Л., Гагнидзе Н. В., Касрадзе Л. Г. Изучение процесса десорбции кобальта (II) из ЭДТА-форм анионитов	11
Цкитишвили М. Г., Швелашвили А. Е., Микадзе И. И. Комплексные соединения переходных металлов с аспирином	20
Гурджия Ж. Г., Супаташвили Г. Д., Варшал Г. М., Махарадзе Г. А., Читиашвили З. Д. Моногидролиз ионов свинца (II) в разбавленных растворах	22
Гвахария В. Г., Гигаури Р. Д., Чачава Г. Н., Вачнадзе Э. С., Гургенидзе Н. И. Количественное определение реалгара и аурипигмента при их совместном присутствии	27

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Кацитадзе М. Г., Накаидзе Л. И., Чоговадзе Т. В., Хананашвили Л. М. Поликонденсация бис(диэтиламино)метилтрициклодецилсилана с ароматическими и кремнийорганическими диолами	32
Чиракадзе Г. Г., Апхазава П. Н., Каркусашвили Т. Г. Синтез и свойства триметилсилилоксифенилсодержащих азокрасителей	42
Таргамадзе И. Л., Беленький Б. Г., Мжаванадзе В. В., Шалашвили А. Г., Мальцев В. Г., Сударева Н. Н. Высокоэффективная тонкослойная хроматография на полиамидных пористых слоях и ее применение в анализе флавоноидов	44
Чхеидзе Г. С., Чивадзе Г. О. Алкилирование изобутана пропенем на цеолитных катализаторах и механизм их реакции	48

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Цицишвили Г. В., Схиртладзе Н. И., Барнабишвили Д. Н., Окропиридзе Ц. М., Гогодзе Н. И. Адсорбционные свойства некоторых цеолитсодержащих пород Грузии	58
Кацитадзе В. А., Нацвлишвили С. Е. Низкотемпературный радиолиз щавелевой кислоты и ее диэфиров	63
Цицишвили В. Г., Данг Туэт Фьонг, Крупенникова А. Ю., Долаберидзе Н. М., Алелишвили М. В. Цеолитный адсорбент для очистки промышленных сточных вод от тяжелых металлов	67

ТЕХНОЛОГИЯ

Вачнадзе Г. С., Андроникашвили Т. Г. К возможности применения природных цеолитов в горно-лесном хозяйстве Грузии	68
Менабде К. Р., Модебадзе О. Е., Чичинадзе И. Б., Талаквадзе М. В. Синтез и исследование стеклообразных полупроводников на основе оксидов ванадия и молибдена	71

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Торяникова Р. В., Джиянбаева Р. Х., Шобак В. П. Количественное определение которана в присутствии базаграна и ялана методом высокоэффективной жидкостной хроматографии	75
Сагарейшвили Т. Г., Алания М. Д. Компоненты <i>Galega orientalis</i>	78

CONTENTS

INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

Broucek F. I., Kariauli M. M., Bibilashvili M. Sh., Gagnidze N. V., Kasradze L. G., The study of cobalt (II) desorption process from EDTA-forms of anionites	11
Tskitishvili M. G., Shvelashvili A. E., Mikadze I. I. Complex compounds of transitive metals with aspirin.	21
Gurjia Zh. G., Supatashvili G. D., Varshal G. M., Makharadze G. A., Chitiashvili Z. D. Monohydrolysis of lead (II) in diluted solutions	25
Gvakharlia V. G., Gigauri R. D., Chachava G. N., Vachnadze E. S., Gurgeniidze N. I. The quantitative determination of red and yellow arsenic in their joint presence	31

ORGANIC CHEMISTRY

Katsitadze M. G., Nakaidze L. I., Chogovadze T. V., Khananashvili L. M. The polycondensation of bis (diethylamino)—methyltricyclodeceniilsilanes with aromatic and siliconorganic diols	37
Chirakadze G. G., Apkhazava P. N., Karkusashvili T. G. Trimethylsilyloxyphenyl containing azo dyes synthesis and properties	38
Targamadze I. L., Belen'kiy B. G., Mzhavanadze V. V., Shalashvili A. G., Mal'tsev V. G., Sudareva N. N. Highly efficient thin layer chromatography on the polyamide porous layers and its use in the flavonoid study	46
Chkheidze G. S., Chivadze G. O. Alkylation of isobutane by propene on zeolitic catalysts and their mechanism of reaction	52

PHYSICAL CHEMISTRY

Tsitsishvili G. V., Skhirtladze N. I. Barnabishvili D. N., Okropiridze Ts. M., Gogodze N. I. Adsorption properties of some zeolite-containing rocks of Georgia	59
Katsitadze V. A., Natsvlishvili S. E., The low temperature radiolysis of the oxalic acid and its derivatives	63
Tsitsishvili V. G., Dang Tuét Fuong, Krupennikova A. Yu., Dolaberidze N. M., Alelishvili M. V. Zeolite adsorbent for purging industrial sewage waters from heavy metals	64

TECHNOLOGY

Vachnadze G. V., Andronikashvili T. G. On the possibility of application of natural zeolites in the highlands forestry of Georgia	70
Menabde K. P., Modebadze O. E., Chichinadze I. B., Talakvadze M. V. The synthesis and investigation of glass-like semiconductors on the basis of vanadium and molibden oxides	73

SHORT COMMUNICATIONS

Toryanikova R. V., Jiyanbaeva R. H., Shobak V. P. Quantitative assessment of cotoran in the presence of basagrane and yalan using HELCH method	74
Sagareishvili T. G., Alania M. D. Compounds from <i>Galega Orientalis</i>	79

ჯაოკგანული და ანალიზური ქიმია

№ 543.544

ფ. ბროუჩიკი, მ. კარიაული, მ. გივილაშვილი, ა. გოზალოვი,
ბ. ბაგნიძე, ლ. კასრაძე

ანიონიტების EDTA-ფორმებიდან კობალტის (II) დესორბციის პროცესის შესწავლა

სამუშაოში მოცემულია AB-16 და AB-17 ანიონიტებიდან კობალტის (II) დესორბციის პროცესის კვლევის შედეგები ქრომატოგრაფიული სისტემისათვის „კობალტი (II) — H_2O_2 — ანიონიტის EDTA-ფორმა“.

მას შემდეგ, რაც დადგენილ იქნა კობალტის (II) სორბციის პროცესის კვლევის შედეგად მიღებული ოპტიმალური პირობები ($U=2,5$ სმ/წთ; $C=0,2$ მგ/მლ, $pH 2$; $h=9$ სმ) [1] ამ შედეგების გამოყენებით ზემოთ აღნიშნულ სისტემაში შესწავლილ იქნა კობალტის (II) დესორბციის პროცესი.

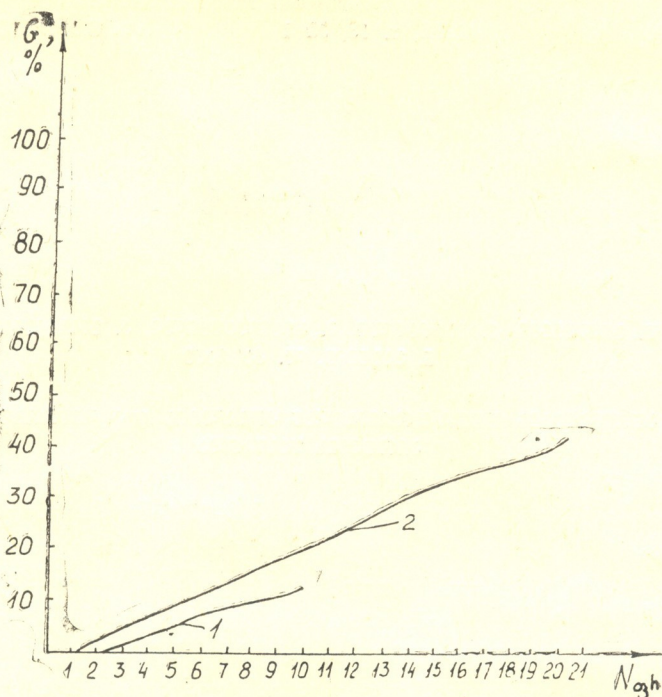
ზემოთ აღნიშნული სისტემისათვის კობალტის (II) დესორბციის პროცესის შესწავლის მიზნით ჩვენს მიერ გამოყენებული იქნა სხვადასხვა ქიმიური ბუნების და კონცენტრაციის მქონე ელუენტები: გამოხდილი წყალი, ტუტე, ამიაკი, ნარევი ($5\% NaCl + 0,5N HCl$), კომპლექსონ III (EDTA).

ექსპერიმენტები ტარდებოდა დინამიკურ პირობებში 1,6 სმ დიამეტრის და 9 სმ სორბენტის სიმაღლის მქონე ქრომატოგრაფიულ სვეტებში, რომლებიც დატვირთული იყვნენ AB-16 ან AB-17 ანიონიტებით. აღნიშნული ანიონიტები წინასწარ გადაგვყავდა ეთილენდიაამიტეტრაჰმარმეა (EDTA) ფორმაში.

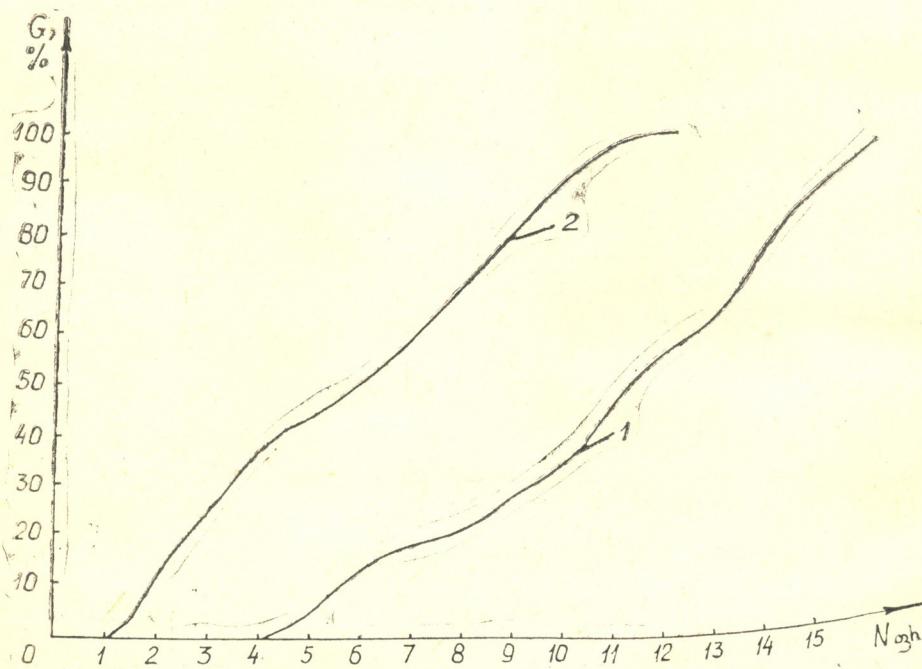
10 მლ კობალტის (II) სულფატის ხსნარი, რომლის ტიტრია $T=0,2$ მგ/მლ, წყალბადის ზეჟანგის თანაობისას $pH 2$ -ის პირობებში $U=2,5$ სმ/წთ სიჩქარით ვატარებდით EDTA-ს ანიონებით მოდიფიცირებულ AB-16 ან AB-17 ანიონიტების შემცველ ქრომატოგრაფიულ სვეტებში. სტანდარტული ხსნარის ვატარების შემდეგ პროცესის შეუწყვეტილ ვატარებდით ზემოთ ჩამოთვლილ ელუენტებს. მიღებული ელუატების ფრაქციებს ვაგროვებდით 10 მლ-ის მოცულობით. თითოეულ ფრაქციაში ვსაზღვრავდით კობალტის (II) შემცველობას ფოტოკოლორიმეტრული მეთოდით [2]. მიღებული შედეგების მიხედვით ვაგებდით დესორბციის ინტეგრალურ მრუდებს (ნახ. 1—5).

როგორც 1—5 ნახაზებიდან ჩანს, კობალტის (II) კომპლექსონატი რაოდენობრივად დესორბტირდება 0,3 N კომპლექსონ III-ით, როგორც AB-16 ასევე AB-17 ანიონიტებიდან. დანარჩენი ელუენტებით კობალტის (II) დესორბცია მიმდინარეობს არასრულად, გამოხდილი წყალი არ ახდენს კობალტის (II) ელუირებას შესწავლილ ანიონიტებიდან.

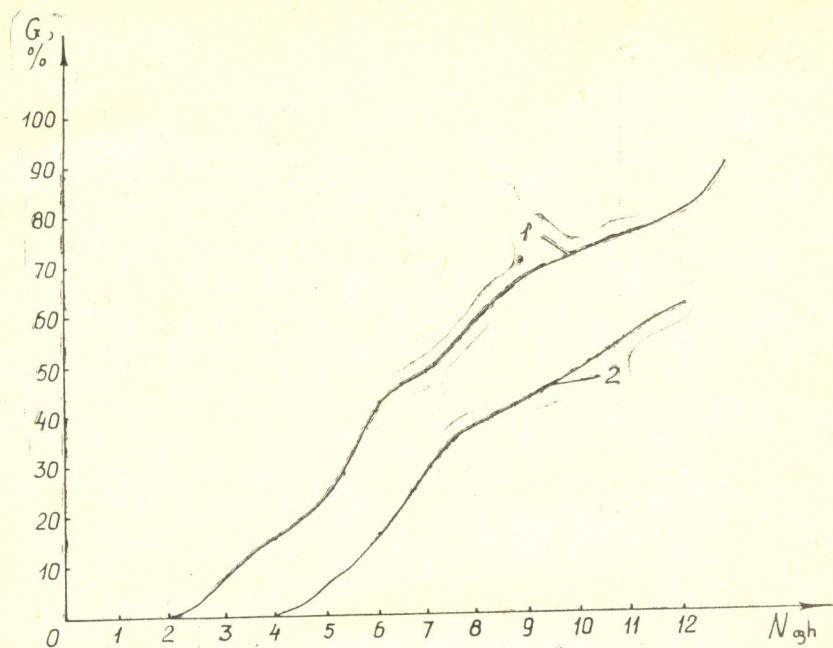
ლიგანდებით მოდიფიცირებულ ანიონიტებზე კომპლექსწარმოქმნელ-სორბციული ქრომატოგრაფიის თეორიული საფუძვლების გათვალისწინებით



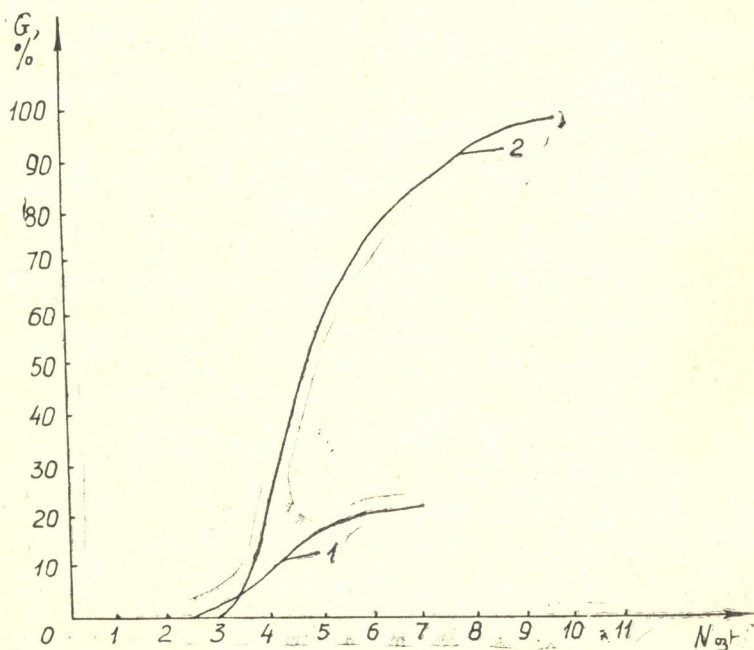
ნახ. 1. Co (II)-ის კომპლექსონატის 0,1N EDTA-თი ელუირების ინტეგრალური მრუდები. 1 — ანიონიტი AB-16; 2 — ანიონიტი AB-17; G — ელუირების ხარისხი, %; N — ელუატის დრაჰეციათა ნომერი (10მლ)



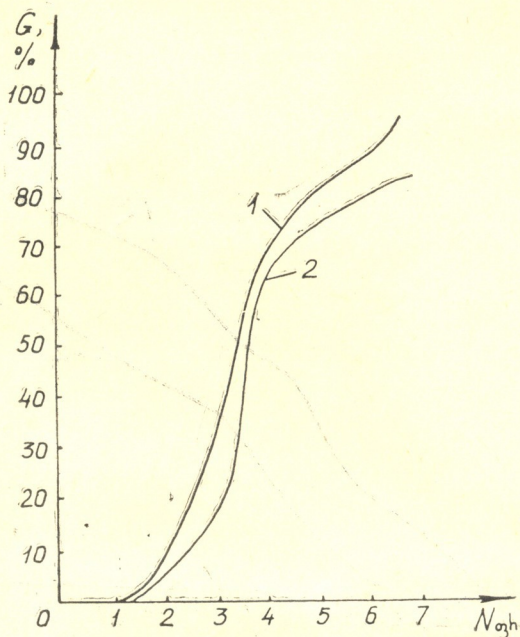
ნახ. 2. Co (II)-ის კომპლექსონატის 0,3N EDTA-თი ელუირების ინტეგრალური მრუდები. 1 — ანიონიტი AB-16; 2 — ანიონიტი AB-17



ნახ. 3. Co (II)-ის კომპლექსონატის 0,1N NaOH-ით ელუირების ინტეგრალური მრუდები. 1 — ანიონტი AB-16; 2 — ანიონტი AB-17



ნახ. 4. Co (II)-ის კომპლექსონატის (5% NaCl + 0,5N HCl) ნარევით ელუირების ინტეგრალური მრუდები. 1 — ანიონტი AB-16; 2 — ანიონტი AB-17



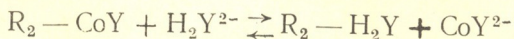
ნახ. 5. Co (II)-ის კომპლექსონატის 5% NH₄OH-ით ელუირების ინტეგრალური მრუდები. 1 — ანიონიტი AB-16; 2 — ანიონიტი AB-17

[3, 4] კობალტის (II) კომპლექსონატის (CoY²⁻) დესორბციის პროცესის მექანიზმი შეიძლება წარმოვადგინოთ შემდეგი სქემების მიხედვით:

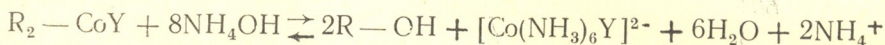
1. კობალტის (II) კომპლექსონატის დესორბცია NaOH-ით:



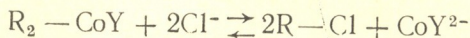
2. კობალტის (II) კომპლექსონატის დესორბცია კომპლექსონ III-ით:



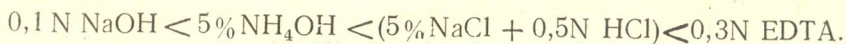
3. კობალტის (II) კომპლექსონატის დესორბცია NH₄OH-ით:



4. კობალტის (II) კომპლექსონატის დესორბცია (5% NaCl + 0,5N HCl) ნარევივით:



როგორც მიღებული შედეგები გვიჩვენებენ, ჩვენს მიერ შესწავლილ ელუენტები ეფექტურობის მიხედვით შეიძლება განვალაგოთ შემდეგ რიგად:



ადრე ჩატარებული კვლევის შედეგების [5—7] შედარება საშუალებას გვაძლევს, რომ სისტემაში „M^{z+} — H₂O₂ — ანიონიტის EDTA-ფორმა“ კობალტი (II) დაცილებულ იქნას Ti (IV)-, V (IV, V)- და Cr (III)- იონებისაგან.

მიღებული შედეგების საფუძველზე შემუშავებულ იქნა ადრე შესწავლილ მეტალთა და კობალტის (II) იონების ახალი ეფექტური ქრომატოგრაფიულ დაცილებათა ვარიანტები (იხ. ცხრილი 1).

ანიონიტ AB-17-ის EDTA-ფორმაზე კობალტის (II) ქრომატოგრაფიული
დაცილების ვარიანტები

დასაცილებელ მეთალთა იონები	ე ლ უ ე ნ ტ ე ბ ი
Cr (II) — Co (II)	გამობდილი H ₂ O—0,3N EDTA
Co (II) — Ti (IV)	, 3N EDTA—(5% NaCl + 0,5N HCl)
Co (II) — V (IV, V)	0,3N EDTA—(5% NaCl + 0,5N HCl)
Co (II) — Ti (IV), V (IV, V)	0,3N EDTA—(5% NaCl + 0,5N HCl)
Cr (III)— Co (II) — Ti (IV), V (IV, V)	გამობდილი H ₂ O—0,3N EDTA — — (5% NaCl + 0,5N HCl)
Cr (III)— Co (II), Fe (III)	გამობდილი H ₂ O — 0,5N EDTA
Cr (III)— Co (II), Cu (II), Fe (III)	გამობდილი H ₂ O — 0,5N EDTA
Cr (III)— Co(II), Cu(II), Fe(III)—Ti(IV), V(IV, V)	გამობდილი H ₂ O — 0,3N EDTA— —(5% NaCl + 0,5N HCl)
Co (II), Cu(II), Fe(III)—Ti(IV), V(IV, V)	0,5 N EDTA—(5% NaCl + 0,5N HCl)
Co (II), Fe(III)—Ti(IV). V(IV, V)	0,5 N EDTA—(5% NaCl + 0,5N HCl)
Co (II), Cu(II)—Ti(IV), V(IV, V)	0,3 N EDTA—(5% NaCl + 0,5N HCl)

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

შემოსულია 12.10.1990

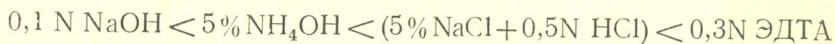
Ф. И. БРОУЧЕК, М. М. КАРИАУЛИ, М. Ш. БИБИЛАШВИЛИ, А. Л. ГОЗАЛОВ,
Н. В. ГАГНИДЗЕ, Л. Г. КАСРАДЗЕ

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

Резюме

В динамических условиях изучен процесс десорбции ионов кобальта (II) из анионитов АВ-16 и АВ-17 в хроматографических системах «Co (II) — H₂O₂ — анионит в ЭДТА-форме» элюентами различной химической природы и концентрации.

Установлен ряд эффективности исследованных элюентов:



Приведены схемы механизмов десорбции Co(II) изученными элюентами.

С использованием ранее полученных экспериментальных данных разработаны новые варианты хроматографического отделения Co(II), Cu(II) и Fe(III), от Cr(III), Ti(IV) и V(IV, V) на ЭДТА-форме анионита АВ-17.

F. I. BROUCHEK, M. M. KARIAULI, M. Sh. BIBILASHVILI, A. L. GOZALOV
N. V. GAGNIDZE, L. G. KASRADZE

THE STUDY OF COBALT (II) DESORPTION PROCESS FROM EDTA-FORMS OF ANIONITES

Summary

The process of cobalt ions desorption from AB-16 and AB-17 anionites, by eluents of different chemical nature and concentration, has been studied in dynamic conditions in chromatographic systems "Co(II)—H₂O₂—anionite in EDTA-form".

The series of effectiveness of the investigated eluents has been fixed. The schemes of (desorbtion) mechanisms of Co(II) desorbtion by studied eluents are given.

The new variance of chromatographic separation of Co(II), Cu(II) and Fe(III) from Cr(III), Ti(IV) and V(IV, V) on EDTA — form of AB-17 anionite, have been worked out with the application of the earlier obtained experimental data.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. ბროუჩეკი ფ., კარიაული მ., ბიბილაშვილი მ., გოზალოვი ა., გაგნიძე ნ., რუდნევა ვ., შარაბიძე ც. საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია, 1991, 17, 3, 179.
 2. Пршибил Р. Комплексоны в химическом анализе. М.: ИЛ, 1960.
 3. Броучек Ф. И. Изв. АН ГССР, серия химич., 1976, 2, 4, 295.
 4. Броучек Ф. И. Изв. АН ГССР, серия химич. 1984, 10, 1, 20.
 5. Броучек Ф. И., Қариаули М. М., Гозалов А. Л. Изв АН ГССР, серия химич., 1987, 13, 1, 7.
 6. Броучек Ф. И., Гудушаури Ц. Н., Қариаули М. М., Гозалов А. Л. Изв. АН ГССР, серия химич., 1987, 13, 1, 67.
 7. ბროუჩეკი ფ., კარიაული მ., ბიბილაშვილი მ., გოზალოვი ა., გაგნიძე ნ., რუდნევა ვ., შარაბიძე ც. საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია, 1991, 17, 3, 236.
-

შპა 541.49:546.7

მ. ცაიტიშვილი, ა. ზველაშვილი, ი. მიქაძე

ზარღაზავალ ლითონთა კოვალენტური ასპირინთან

ასპირინი ანუ ორთო-აცეტილსალიცილის მჟავა (AspH) მედიცინაში ფართოდ გამოყენებულ პრეპარატებს განეკუთვნება. ლითონებთან ასპირინის ნაერთებიც იხმარება მედიცინასა [1—4] და ტექნიკაში [5].

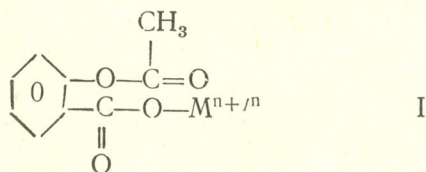
ლიტერატურაში ცნობილია ასპირინის ნაერთები შემდეგ ლითონებთან: Na, Ca [6], Mg [7, 8], Ag [9], Fe (111), Zn [1], Cu [10], მაგრამ არ არის მითითებული მათი შედგენილობა, გარდა მაგნიუმისა — $Mg(C_9H_7O_4)_2 \cdot 2H_2O$ და თუთიისა $Zn(C_9H_7O_4)_2$.

გარდაზავალ ლითონებთან ასპირინის ნაერთები მიღებული არ არის, კერძოდ Ni, Co, Mn და Cd-თან. ამიტომ ჩვენი შრომის მიზანს მათი მიღების მეთოდის დამუშავება, შედგენილობის დადგენა და ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების შესწავლა წარმოადგენდა.

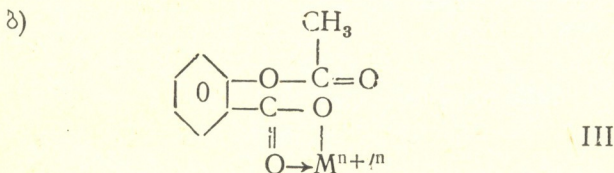
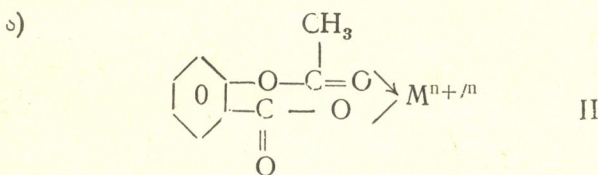
ასპირინი მჟავე რეაქციით ხასიათდება, რაც გაპირობებულია მის მოლეკულაში — COOH ჯგუფის არსებობით, სადაც წყალბადის ატომს უნარი აქვს ჩინაცვლოს ლითონი ტუტის მოქმედებისას.

შეიძლება მოვიყვანოთ ლითონებთან ასპირინის ნაერთებისათვის რამდენიმე შესაძლო სტრუქტურა:

1. თუ ასპირინი იკავებს ერთ საკოორდინაციო ადგილს:



2. თუ ასპირინი იკავებს ორ საკოორდინაციო ადგილს:



ეს სტრუქტურები მეტნაკლებად სააღბათოა.

$M(\text{Asp})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Co, Ni, Mn, Cd, Zn, Cu}$; $n = 2-5$)-ის სინთეზი: 3,4–5,6 გ $\text{MX}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($X = \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{CH}_3\text{COO}^-, \text{NO}_3^-$) გავსენით 30 მლ წყალში, ცხველვით 20 მლ წყალში გავსენით 7,2 გ ასპირინი (მოლარული ფარდობა 1:2) და ახსნა-ლოებით 5 მლ კონც. ამიაკის დამატებით. $\text{pH} = 8-9$. ხსნარების შერევის შემდეგ გამოიყო წვრილკრისტალური ნალექი, რომელიც გავფილტრეთ, ჩავრეცხეთ წყლით და გავაშრეთ ჰაერზე. მიღებული ნაერთების ქიმიური ანალიზის შედეგები მოტანილია 1 ცხრილში.

ცხრილი 1

ქიმიური ანალიზის შედეგები

ნაერთი	ნაპოვნია, %			გამოთვლილია, %		
	M	C	H	M	C	H
$\text{Cu}(\text{Asp})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	11,27	42,39	4,26	11,52	42,25	4,72
$\text{Ni}(\text{Asp})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	12,12	45,80	4,55	12,45	45,90	4,28
$\text{Co}(\text{Asp})_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	12,55	46,43	4,30	12,75	46,76	4,14
$\text{Mn}(\text{Asp})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	11,20	44,26	4,17	11,32	44,55	4,57
$\text{Cd}(\text{Asp})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	21,82	40,88	3,43	21,42	41,20	3,84
$\text{Zn}(\text{Asp})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	14,07	47,21	3,46	14,22	47,02	3,94

$M(\text{Asp})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ტიპის ნაერთები წყალში არ იხსნებიან, არაელექტროლიტებს წარმოადგენენ და ჰაერზე მდგრადებია. შათი ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური თვისება მოტანილია მე-2 ცხრილში.

ცხრილი 2

$M(\text{Asp})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -ის ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური თვისება

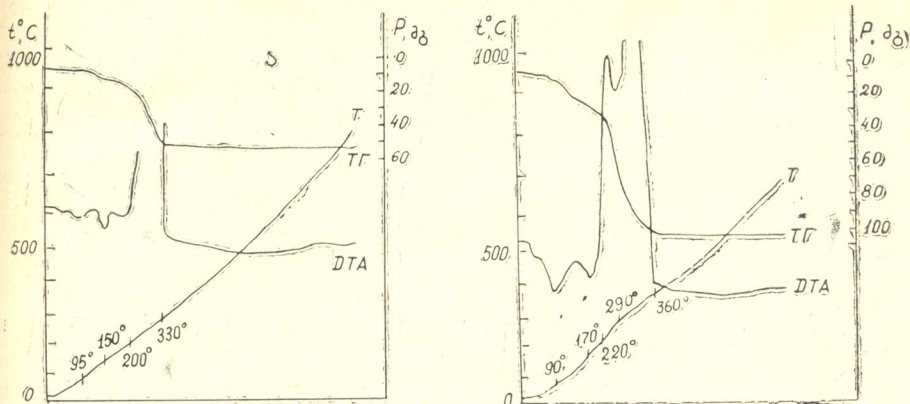
ნაერთი	t ლ., °C	t დაშ., °C	μ , $\text{ომ}^{-1} \text{სმ}^2 \cdot \text{მოლი}^{-1}$	pH	ხვედრ. წონა	ხნ*
$\text{Cu}(\text{Asp})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	105	215	45,2	6,65	1,78	$3,31 \cdot 10^{-11}$
$\text{Ni}(\text{Asp})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	—	220	50,7	8,45	1,62	$5,38 \cdot 10^{-12}$
$\text{Co}(\text{Asp})_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	—	200	48,3	8,55	1,80	$9,86 \cdot 10^{-12}$
$\text{Mn}(\text{Asp})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	—	225	60,2	8,70	1,75	$6,79 \cdot 10^{-11}$
$\text{Cd}(\text{Asp})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	110	230	51,6	—	1,67	$2,24 \cdot 10^{-11}$
$\text{Zn}(\text{Asp})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	115	210	47,7	—	1,81	$2,38 \cdot 10^{-11}$

ხსნადობის ნამრავლი განსაზღვრული იყო ხსნადობის მეთოდით [11]. ხნ-ის მნიშვნელობის ზრდის მიხედვით შეიძლება დაიწეროს ლითონთა შემდეგი რიგი: $\text{Ni} < \text{Co} < \text{Cd} < \text{Zn} < \text{Cu} < \text{Mn}$. ე. ი. ყველაზე უხსნადი ნიკელის ნაერთია.

შესწავლილია ნიკელისა და კობალტის აქვო-მარილების თერმული მდგრადობა ჰაულიკ, ჰაულიკ, ერდის სისტემის უნარულ დერივატორგრაფზე 20—900°-ის ინტერვალში. გახურების სიჩქარე 5 გრად/წთ, წონაკი 37—145 მგ. ნარევენებია, რომ $\text{Ni}(\text{Asp})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ცხრ.3, ნახ. 1ა) და $\text{Co}(\text{Asp})_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ -ის (ცხრ. 3, ნახ. 1ბ) დეჰიდრატაცია მიმდინარეობს ენდოთერმულ ეფექტზე (90—95° და 150—170°). შემდეგი გაცხელებით ეგზოთერმულ ეფექტზე იწყება თერმობი. ნიკელის ნაერთი ერთ ეგზოთერმულ ეფექტზე (200—300°) კარგავს ასპირინის ორივე მოლეკულას, ხოლო კობალტის ნაერთი ორ ეგზოთერმულ ეფექტზე შესაბამისად — ასპირინის ჯერ პირველ, შემდეგ მეორე მოლეკულას. ორივე შემთხვევა-

* ხნ — ხსნადობის ნამრავლია.

ში დაშლის საბოლოო პროდუქტია ლითონის ოქსიდი. ნაერთთა დეჰიდრატაცია და დაშლა ლითონთა ოქსიდებამდე დამტკიცებულია უწყლო ნაერთებისა და დაშლის საბოლოო პროდუქტების ანალიზით ლითონზე (ცხრ. 3).



ნახ. 1. თერმოგრამა: ა) $Ni(Asp)_2 \cdot 3H_2O$, ბ) $Co(Asp)_2 \cdot 2,5H_2O$.

თუ მხედველობაში მივიღებთ იმას, რომ ასპირინის მოლეკულაში გვაქვს —COOH ჯგუფი, რომლის წყალბადს უნარი აქვს ჩაინაცვლოს ლითონი და მას კოორდინაციული ბმით დაუკავშირდეს, შეიძლება ჩავთვალოთ, რომ $pH > 7$ -ის დროს ასპირინთან ლითონები, ალბათ, შიგაკომპლექსნაერთებს წარმოქმნიან, რასაც მათი წყალში უხსნადობაც ადასტურებს.

ც ხ რ ი ლ ი 3

თერმული დაშლის შედეგები*

ნაერთი	დეჰიდრატაცია					დაშლა				
	t ენდ., °C		მასის დაწკარავი, %		M, %	t ეგზ., °C		მასის დაწკარავი, %		M, %
	I	II	I	II	II	III	IV	III	IV	IV
$Ni(Asp)_2 \cdot 3H_2O$	95	150	3,80	11,54	13,82	—	200—300	—	69,23	78,41
			3,82	11,47	14,09				84,14	78,64
$Co(Asp)_2 \cdot 2,5H_2O$	90	170	2,01	9,66	14,08	220—290	290—360	48,96	66,80	73,20
			1,94	9,73	14,13			48,50	79,90	73,42

ლიტერატურული და ჩვენს მიერ მიღებული მონაცემების საფუძველზე ლითონთან ლიგანდის ბმა III სტრუქტურული ფორმულის მიხედვით უნდა ხორციელდებოდეს. ამრიგად, ასპირინი როგორც ბიდენტატური ლიგანდი ნაერთში 4 საკოორდინაციო ადგილს იკავებს. მე-5 და მე-6 საკოორდინაციო ადგილს წყლის მოლეკულები უნდა ავსებდნენ. ამის დასადასტურებლად ჩვეატარეთ გაცვლითი რეაქციები $M(Asp)_2$ -სა (Co, Ni, Cu) და ამინებს (ამიაკი, პირიდინი, ეთილენდიამინი) შორის. ვვარაუდობდით, რომ NH_3 და Py იკავებენ რა თითო საკოორდინაციო ადგილს, წყლის მოლეკულების ჩანაცვლებით ნაერთში შევიდოდნენ 2, ხოლო en — ერთი მოლეკულის ოდენობით.

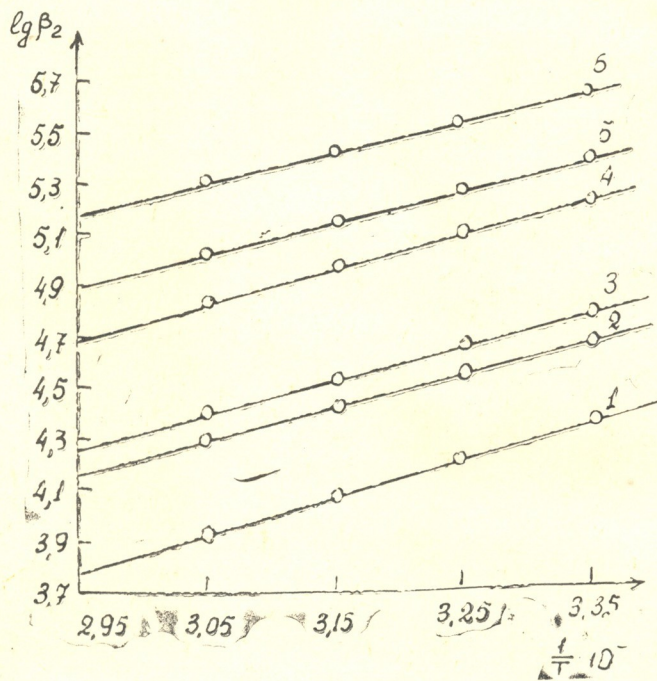
$M(Asp)_2(NH_3)_2 \cdot nH_2O$ -ის სინთეზი $M(Asp)_2 \cdot nH_2O$ -ის 1გ-ს დავამატეთ 5 მლ კონც. NH_4OH . ნაერთი გაუხსნელად გარდაიქმნა სხვა ფერის ნაერთად, კერ-

* მრიცხველში — ნაპონია; მნიშვნელში — გამოთვლილია.

ნაერთი	ნაზონია, %				გამოთვლილია, %			
	M	C	H	N	M	C	H	N
Cu(Asp) ₂ Py ₂ ·3H ₂ O	9,20	52,94	4,66	4,30	10,02	53,04	4,77	4,42
Ni(Asp) ₂ Py ₂ ·2,5H ₂ O	9,17	54,26	4,83	4,69	9,46	54,22	4,79	4,52
Co(Asp) ₂ Py ₂ ·2H ₂ O	9,08	55,16	4,70	4,75	9,40	55,00	4,78	4,58
Cu(Asp) ₂ (NH ₃) ₂ ·2H ₂ O	12,75	44,09	4,97	5,42	12,94	43,92	4,92	5,69
Ni(Asp) ₂ (NH ₃) ₂ ·H ₂ O	12,60	46,36	5,18	6,10	12,51	46,09	4,94	5,97
Co(Asp) ₂ (NH ₃) ₂ ·1,5H ₂ O	12,22	45,87	4,58	5,82	12,32	45,20	4,63	5,85
CuEn ₂ (Asp) ₂ ·4H ₂ O	10,51	43,42	6,70	9,25	10,35	43,03	6,24	9,12
NiEn ₃ (Asp) ₂ ·2H ₂ O	9,10	46,51	6,51	13,44	9,27	45,52	6,68	13,27
CoEn ₃ (Asp) ₂ ·3H ₂ O	9,25	44,30	6,94	13,15	9,05	44,24	6,81	12,90

ძოდ, Ni-ის ნაერთი- ღია მწვანედან იასამნისფერში, Co-ის — ვარდისფერიდან ღია ყავისფერში, ხოლო Cu-ის — მოცისფერო მწვანედან ბალახისფერ მწვანეში გადავიდა. ნალექი გავფილტრეთ, ჩავრეცხეთ სპირტით და გავაშრეთ ჰაერზე.

თუ M(Asp)₂·nH₂O-ს დავამატებთ ჭარბ NH₄OH-ის ხსნარს (20 მლ-ს), მაშინ ნაერთი მთლიანად გაიხსნება და ხსნარი მიიღებს ცისფერ (Ni) ან ლურჯ (Cu) შეფერილობას. ხსნარის ჰაერზე დგომით გამოიყოფა იასამნისფერი (Ni) და მწვანე (Cu) ნაერთი. ვფიქრობთ, ცისფერი და იისფერი ხსნარები შეესაბამებიან ნიკელისა და სპილენძის ამიაკატებს, რომლებიც ჰაერზე უმდგრადები არიან.



ნახ. 2. M(Asp)₂·nH₂O-თვის Igb₂-ს დამოკიდებულება 1/T-გან. 1—Mn; 2—Zn; 3—Cd; 4—Ni; 5—Co; 6—Cu

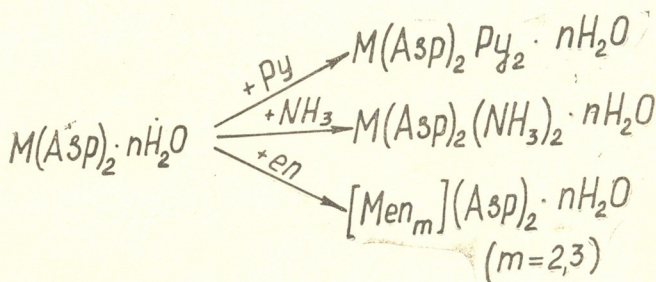
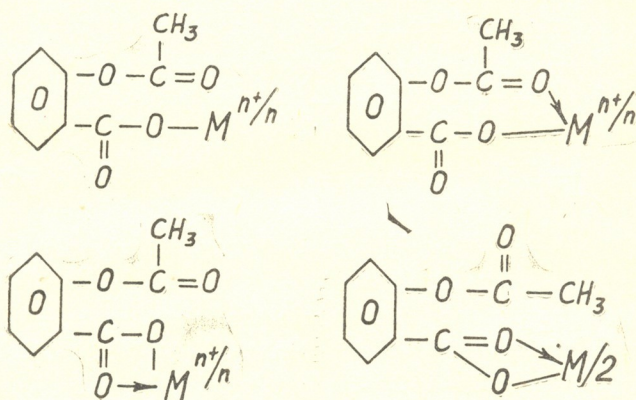
Co-ის შემთხვევაში ჭარბი ამიაკის დამატებით აღვილი აქვს ნაერთის მთლიანად დაშლას.

მიღებული ნაერთების ქიმიური ანალიზი მოტანილია მე-4 ცხრილში.

$M(Asp)_2 Py_2 \cdot nH_2O$ -ის სინთეზი: $M(Asp)_2 \cdot nH_2O$ -ის 0,5გ-ს დავამატეთ პირიდინის 5 მლ და გავაცხელეთ წყლის აბაზანაზე. ნაერთი გაიხსნა პირიდინში. გაცივებისას გამოიყო ნალექი (Cu-მწვანე, Ni-ცისფერი, Co-ვარდისფერი), რომელიც გავფილტრეთ, ჩავრეცხეთ სპირტით და გავაშრეთ ჰაერზე. ქიმიური ანალიზის შედეგები მოტანილია მე-4 ცხრილში.

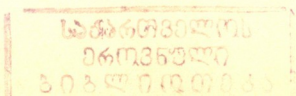
$Men_3(Asp)_2 \cdot nH_2O$ და $Cuen_2(Asp)_2 \cdot nH_2O$ -ის სინთეზი: $M(Asp)_2 \cdot nH_2O$ -ის 0,5 გ-ს დავამატეთ 30 მლ წყალი და 20% en-ის 3 მლ. წყლის აბაზანაზე გაცივებით ნაერთი გაიხსნა. აორთქლების შედეგად გამოყოფილი ნალექი (Cu — იასამნისფერი, Ni — ვარდისფერი, Co — ყვითელი) გავფილტრეთ, ჩავრეცხეთ სპირტით და გავაშრეთ ჰაერზე. ქიმიური ანალიზის შედეგები მოტანილია მე-4 ცხრილში.

როგორც მე-4 ცხრილი გვიჩვენებს, რეაქცია $M(Asp)_2 \cdot nH_2O$ -სა და ამინებს შორის შემდეგი რეაქციების მიხედვით მიმდინარეობს:



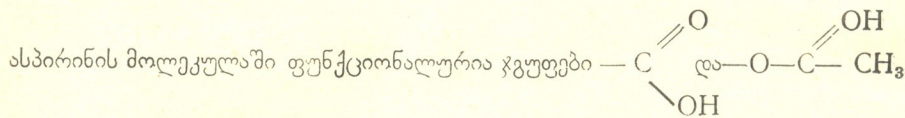
აქედან ჩანს, რომ Py და NH_3 -ის მოქმედებისას ადგილი აქვს ორი მოლეკულა წყლის ორი მოლეკულა ამინით ჩანაცვლებას. ეთილენდიამინის შემთხვევაში კომპლექსის შიგა სფეროს მთლიანად ეთილენდიამინი იკავებს, ხოლო ასპირინი ანიონის როლში გამოდის.

მიღებული შედეგების საფუძველზე შეგვიძლია დავასკვნათ, რომ ასპირინი ამ შემთხვევაში ბიდენტანტური ლიგანდია. ამის დასადასტურებლად და აგრეთვე იმის გასარკვევად, თუ რომელი ფუნქციონალური ჯგუფებით უკავშირდება $AspH$ ლიითონს, გადაღებული და შესწავლილ იქნა ასპირინისა და



ლითონებთან მისი ნაერთების შთანთქმის ი. წ. სპექტრები 400—4000 სმ⁻¹-ის ფარგლებში, რომელიც მიღებულია სპექტროფოტომეტრ „Specord IR-75“-ის მიმუშები დამზადებულია KBr-თან ტაბლეტების სახით.

ამ ნაერთთა შთანთქმის ი. წ. სპექტრში ნაპოვნი მნიშვნელოვანი რხევითი სიხშირეების მიკუთვნება მოცემულია მე-5 ცხრილში. მიკუთვნება გაკეთებულია ჯგუფური დამახასიათებელი სიხშირეების ცნობილი ინტერვალების გათვალისწინებით [12].



ორივე ჯგუფში არსებული ჟანგბადის ატომები შეიძლება კოორდინაციულად დაუკავშირდეს ლითონს.

როგორც მე-5 ცხრილიდან ჩანს კარბოქსილის ჯგუფის C—O-ს დამახასიათებელი სიხშირე, რომელსაც ასპირინის სპექტრში შეესაბამება 1410 და 1595 სმ⁻¹, კომპლექსნაერთში გადანაცვლებულია მათი მცირე მნიშვნელობისაქენ 20—25 სმ⁻¹-ით ($\Delta\nu_s$) და 70—95 სმ⁻¹-ით ($\Delta\nu_{as}$), ასევე $\Delta\nu$ (Ar—COOH) 100—125 სმ⁻¹-ით, რაც იმის მაჩვენებელია, რომ ასპირინში —COOH ჯგუფი დეპროტონირებული არ არის, ხოლო კომპლექსნაერთებში დეპროტონირებულია და წყალბადი ჩანაცვლებულია ლითონით. ამასვე ადასტურებს —COOH ჯგუფის ν (OH)-ის გადანაცვლება 735—825 სმ⁻¹-ით.

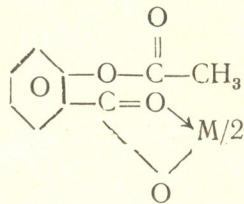
ν (—O—CO—CH₃) და ν (—CO—CH₃) სიხშირეების ანალიზი გვიჩვენებს,

რომ —O— $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ ჯგუფის C=O მონაწილეობას არ იღებს ბმაში, რადგან მისი სიხშირე მცირედ იცვლება (10—25 სმ⁻¹).

რაც შეეხება წყალს, იგი კრისტალიზაციურიცაა და კოორდინაციულიც, რადგან მათი დამახასიათებელი სიხშირეები კომპლექსში 3440—3590 სმ⁻¹-ის (კრისტალიზაციური) და 832—860⁻¹-ის (კოორდინაციული) ფარგლებში ჩნდება.

ლითონთან ბმა რომ ნამდვილად ჟანგბადის ატომით ხორციელდება, კომპლექსში 420—485 სმ⁻¹-ის ფარგლებში ν (M—O)-ს სიხშირეების გაჩენით დასტურდება.

ამრიგად, შეიძლება ვივარაუდოთ, რომ ბმა ლითონთან უნდა განხორციელდეს —COO⁻ ჯგუფის ჟანგბადებით, ე. ი. ლიგანდი ბიდენტანტური გამოდის;



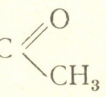


$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \parallel \\ \diagdown \text{O} \end{array} \rightarrow \text{M}$ ციკლის წარმოქმნა დამტკიცებულია Zn, Cr, Mn-ის აცეტატებში [12].

შესწავლილი იყო ასპირინის კომპლექსწარმოქმნა გარდამავალ ლითონებთან წყალხსნარში.

წინასწარ განსაზღვრული იყო ასპირინის დისოციაციის მუდმივა. ამისათვის ასპირინის 0,02 და 0,005 მოლი/ლ-ის 50%-იანი აცეტონ-წყალხსნარი გაიტიტრა 0,1 N KOH-ის ხსნარით [13]. დადგენილია, რომ ასპირინისათვის $K=3,516 \cdot 10^{-4}$ ($pK_{AspH}=3,454$), რაც კარგად ეთანხმება ლიტერატურულ მონაცემებს — $pK_a=3,48$ [13].

ასპირინისა და ლითონებთან მისი ნაერთების შთანთქმის ო. წ. სპექტრში
ნაპოვნი რხევითი სიხშირეები (სმ-1)

მიკუთვნება	AspH	Co(Asp) ₂ · ·2,5H ₂ O	Ni(Asp) ₂ ·3H ₂ O	Cu(Asp) ₂ ·5H ₂ O
ν(OH) COOH	3450	2670	2665	2755
δ(OH) „	1250	1140	1190	1186
ν(C=O) „	1745	1550	1510	1560
ν _{as} ()	1595	1525	1501	1500
ν _s ()	1410	1385	1390	1390
ν(Ar — COOH)	960	860	855	832
ν(C=O)—O—C 	1670	1650	1665	1660
δ(C=O) „	1360	1220	1200	1220
ν(—CO—CH ₃) „	1445	1440	1435	1435
ν _s (OH) H ₂ O (კრისტ.)	—	3590	3520	3440
(M—O)	—	480	420	485
ν(M—O) H ₂ O (კოორდ.)	—	860	855	832

პოტენციომეტრული მეთოდით 50%-იან აცეტონ-წყალხსნარში შესწავლი-
ლია ორვალენტური ლითონების (Cu, Co, Ni, Mn, Zn, Cd) კომპლექსწარმოქმნა
MX₂—AspH—HNO₃ სისტემაში. კვლევის პირობები შემდეგია: C_{MX₂} = 3·10⁻³
მოლი/ლ, C_{AspH} = 3·10⁻² მოლი/ლ, C_{HNO₃} = 2·10⁻² მოლი/ლ, μ = 1 მოლი/ლ-
(NaNO₃), t = 25°. გასატიტრავი ხსნარის მოცულობაა 25 მლ, ტიტრანტი იყო
~0,1N KOH-ის ხსნარი. მიმდევრობითი მდგრადობის მუდმივები განისაზღვრებოდა
[13—15] შრომებში მოტანილი ფორმულებით. მიღებული შედეგები მოტანილია
მე-6 ცხრილში.

M(Asp)₂-ის მდგრადობის მუდმივები

β	M					
	Cu	Co	Ni	Cd	Zn	Mn
β ₁	9,52·10 ³	6,25·10 ³	5,88·10 ³	5,56·10 ³	1,82·10 ³	1,67·10 ³
β ₂	4,86·10 ⁶	2,50·10 ⁶	1,81·10 ⁶	6,37·10 ⁵	5,00·10 ⁵	2,35·10 ⁵

მე-6 ცხრილიდან ჩანს, რომ ცენტრალურ ატომთან ასპირინის 2 მოლე-
კულაა განლაგებული და რომ მდგრადობის მუდმივებთან მნიშვნელობები ლი-
თონთა მიხედვით იზრდება Cu > Co > Ni > Cd > Zn > Mn რიგში.

ასპირინის ნაერთებისათვის თერმოდინამიკური ფუნქციების (ΔG, ΔH და
ΔS) გამოთვლის მიზნით განსაზღვრულ იქნა მათი მდგრადობის მუდმივები
სხვადასხვა ტემპერატურაზე (25°-დან 55°-მდე 10°-ის ინტერვალით). აღმოჩნდა,

რომ მდგრადობის მუდმივები ტემპერატურის ცვლილებით მცირედ იცვლებიან. საქართველო
საინჟინრო ინსტიტუტი

lgβ-ს დამოკიდებულება 1/T-თან სწორხაზოვანია (ნახ. 2).
თერმოდინამიკური ფუნქციები გამოთვლილია [7] შრომაში მითითებული ფორმულებით. მე-7 ცხრილში მოტანილია ΔG, ΔH და ΔS-ის მნიშვნელობები lgβ₂-თვის სხვადასხვა ტემპერატურაზე.

ც ხ რ ი ლ ი 7

M(Asp)₂-ის კომპლექსწარმოქმნის თერმოდინამიკური ფუნქციები. ΔG და ΔH
მოცემულია კჯ/მოლ-ში, ΔS-ჯ/მოლი. გრად.

M	25°			35°			45°			55°		
	-ΔG	-ΔH	ΔS	-ΔG	-ΔH	ΔS	-ΔG	-ΔH	ΔS	-ΔG	-ΔH	ΔS
Cu	32,46	16,29	53,95	32,78	16,29	53,53	33,05	16,29	52,71	33,28	16,29	51,78
Co	30,80	16,35	48,50	30,78	16,35	46,84	31,29	16,35	46,48	31,46	16,35	46,06
Ni	30,01	16,41	45,63	30,13	16,41	44,55	30,25	16,41	43,54	30,33	16,41	42,44
Cd	27,38	16,46	36,63	27,53	16,46	35,94	27,61	16,46	35,06	27,94	16,46	34,99
Zn	26,81	16,52	34,52	26,83	16,52	33,45	26,91	16,52	32,65	26,99	16,52	31,94
Mn	24,93	16,58	28,01	24,99	16,58	27,33	25,26	16,58	27,30	25,43	16,58	26,97

M(Asp)₂-ის კომპლექსწარმოქმნის თერმოდინამიკური ფუნქციების მნიშვნელობები გვიჩვენებენ, რომ ამ ნაერთების წარმოქმნის სიბოლო ეგზოთერმულია, მისი აბსოლუტური მნიშვნელობა მცირდება Cu>Co>Ni<Cd<Zn>Mn რიგში. ენტალპიის მნიშვნელობა გვიჩვენებს, რომ ასპირინი ნაერთებში დეპროტონირებული მოლეკულის სახით შედის. ΔS-ის დადებითი მნიშვნელობა კომპლექსწარმოქმნის შიგნითგარეულ ხასიათს მოწმობს.

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის
პ. მელიქიშვილის სახ. ფიზიკური და
ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

შემოსულია 21.03.90

M. G. ЦКИТИШВИЛИ, А. Е. ШВЕЛАШВИЛИ, И. И. МИКАДЗЕ

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С АСПИРИНОМ

Резюме

Синтезированы комплексные соединения переходных металлов с аспирином с общей формулой M(Asp)₂·_nH₂O (M—Cu, Co, Ni, Mn, Zn, Cd; Asp—депротонированная молекула аспирина, n=2÷5), а также смешанные соединения с аспирином и аминами (аммиак, пиридин и этилендиамин) состава: M(Asp)₂ P_yz·_nH₂O; M(Asp)₂(NH₃)₂·_nH₂O и [M_mEn_m](Asp)₂·_nH₂O (m = 2,3). Изучены их некоторые физико-химические свойства.

M(Asp)₂·_nH₂O и его смешанные соединения с пиридином и аммиаком являются неэлектролитами, а с этилендиамином — трехионными электролитами. Свыше 200° разлагаются.

На основе изучения ИК-спектров M(Asp)₂·_nH₂O высказано суждение о бидентатности аспирина.

Потенциометрическим методом изучено комплексообразование аспирина с переходными металлами в водных растворах. Определены константы устойчивости и термодинамические функции соединений аспирина.

COMPLEX COMPOUNDS OF TRANSITIVE METALS WITH ASPIRIN

Summary

Complex compounds of transitive metals with aspirin and general formula $M(\text{Asp})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Cu, Co, Ni, Mn, Zn, Cd}$; Asp—deprotonised molecule of aspirin; $n = 2 \div 5$), and also mixed compounds with aspirin and amines (ammonia, pyridine and ethylenediamine) of the following structure: $M(\text{Asp})_2 \cdot \text{Py}_2 \cdot n, \text{H}_2\text{O}$; $M(\text{Asp})_2(\text{NH}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Men}_m](\text{Asp})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($m = 2, 3$) have been synthesised.

Some of their physico-chemical properties have been studied.

$M(\text{Asp})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ and its mixed compounds with pyridine and ammonia are non-electrolytes while with ethylenediamine—three-ions electrolytes. These compounds are destructed at a temperature higher than 200° . On the base of IR-spectra study of $M(\text{Asp})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ a supposition about bidentality of aspirin is made.

Complexing of aspirin with transitive metals in water solutions has been studied by potentiometric method. Stability constants and thermodynamic functions of aspirin compounds have been determined.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Lafarquin S. A., РЖХ, 1981, 2, 2063П.
2. Соплансмер. РЖХ, 1956, 14, 44722П.
3. Bruno Reichert. Chem. Zentralblat, 1937, 2, 1232.
4. Dultz G., Chem. Zentral., 1937, 2, 3714.
5. Грибайло А. П., Симаков Ю. С., Мартюшенко В. Я., Замятнин В. О., Налегач В. М. РЖХ, 1981, 6, 6П312П.
6. William H., Lawrence J., Chem. Zentralblat., 1936, 1, 811.
7. Караивнова В. И., Трендафелов Д., Иванов Д. С. РЖХ, 1980, 16, 16Б986.
8. Howards Sons, John William Blagden. J. Chem. Zentralblat, 1922, V. IV, p. 377.
9. Karl Hoth. Chem. Zentralblat, 1936, 1, 1264.
10. Элих А. А., Уитмерс А. Е., РЖХ, 1981, 1, 1В244.
11. Гогришвили П. В., Цкитишвили М. Г., Чрелашвили М. В., Изв. АН ГССР, серия химическая, 1979, 5, 3, 199.
12. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966, 268.
13. Альберт А., Сергент Е. Константы ионизации кислот и оснований. М.-Л.: Химия, 1964, 122, 136.
14. Болятинская Л. Н., Миляев Ю. Ф. Труды Московского химико-технологического ин-та им. Д. Менделеева, 1974, 81, 103.
15. Россотти Ф., Россотти Х. Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах. М.: Мир, 1965, 115.

УДК 543.544

Ж. Г. ГУРДЖИЯ, Г. Д. СУПАТАШВИЛИ, Г. М. ВАРШАЛ, Г. А. МАХАРАДЗЕ,
З. Д. ЧИТИАШВИЛИ**МОНОГИДРОЛИЗ ИОНОВ СВИНЦА (II) В РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ**

Одним из главных факторов, определяющих соотношение различных форм металлов в природных водах, является гидролиз. Изучение этого процесса для свинца (II), как легко гидролизующегося элемента, имеет особо важное значение. Несмотря на многочисленные данные о гидролизе ионов свинца, выбор достоверной информации затруднен из-за произвольного подбора экспериментальных условий. В ряде работ константы моногидролиза свинца рассчитаны в сравнительно концентрированных растворах ($C > 10^{-4} M$) и при этом не учитывалось существование полиядерных комплексов. Подобные упрощения можно избежать с использованием метода растворимости, обеспечивающего условия изучения гидролиза ионов свинца (II) в области низких концентраций свинца с доминированием моноядерных форм в растворе. Этот метод был использован только в отдельных работах, и получены близкие величины констант первой ступени гидролиза свинца. Для второй ступени гидролиза такие данные вообще отсутствуют. Константы гидролиза свинца, полученные разными методами, включая и метод растворимости, равны $pK_{1r} = 7,5$ и $pK_{2r} = 10,0$ [1-3].

Целью настоящей работы было получение количественной информации о гидролизе ионов свинца (II) в концентрационном диапазоне, характерном для природных вод. Для изучения процесса гидролиза выбран метод растворимости. В качестве донной фазы в работах обычно используется PbO [4]. Однако PbO сравнительно растворим (17 мкг/г [5]). Кроме того, в концентрационных условиях природных вод в отсутствие комплексообразующих веществ более реально существование свинца (II) в форме гидроксокомплексов. Поэтому мы предпочли применять гидроксид свинца. Согласно [3] при длительном контакте с водой PbO гидратируется с образованием малорастворимого гидроксида свинца. Донную фазу готовили из PbO (чда), который в течение 3 месяцев контактировался с бидистиллированной водой.

Метод растворимости применяли в варианте установления равновесия «снизу» в интервале рН от 6,80 до 8,82, при ионной силе раствора $\mu = 0,1$ и $25^\circ C$. В фторопластовые цилиндры вместимостью 15 мл вносили 0,3 мл суспензии гидроксида свинца и добавляли по 9,7 мл 0,1 М раствора перхлората натрия со значениями рН в интервале от 6,80 до 8,82. Суспензию встряхивали на механической мешалке в течение 14 суток. Было установлено, что концентрация свинца в фазе раствора становится постоянной через 14 суток. Растворы центрифугировали при 4500 об/мин, фильтровали через фильтр «Синпор» № 6, с диаметром пор 400 нм. Равновесную концентрацию свинца в фазе раствора определяли либо атомно-абсорбционным методом на приборе «Перкин-Элмер» (модель 603), либо экстракционно-фотометрическим методом [6]. Равновесное значение рН определяли с помощью потенциометра рН-340.

Данные о зависимости растворимости донной фазы от pH приведены в табл. 1 и на рис. 1. На кривой четко выделяются три участка. Это прежде всего изоэлектрическая область минимальной растворимости гидроксида свинца (II), включающая интервал pH от 7,60 до 9,0. В этой области в растворе над осадком существует лишь нейтральный

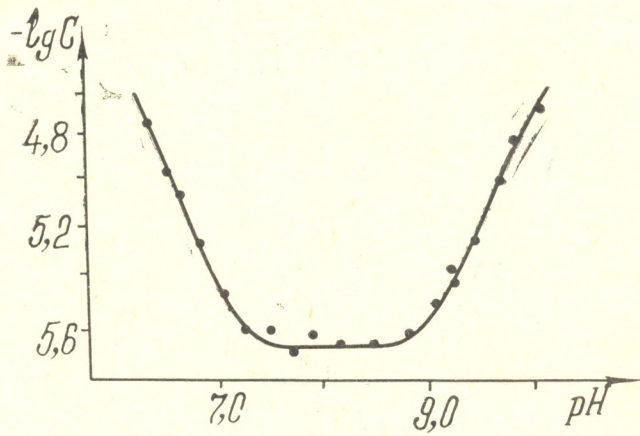


Рис. 1. Зависимость растворимости гидроксида свинца от pH

дигидроксиокомплекс, и концентрация свинца в растворе равна $C_{Pb} = 1,4 \cdot 10^{-6}$ М. Судя по тангенсу угла наклона кривой растворимости в логарифмических координатах, гидролиз свинца протекает с образованием преимущественно мономерных гидроксиформ ($tg\alpha = 1,25$). Участок на кривой при pH выше 9,0 связан с образованием анионных гидрокомплексов свинца (II).

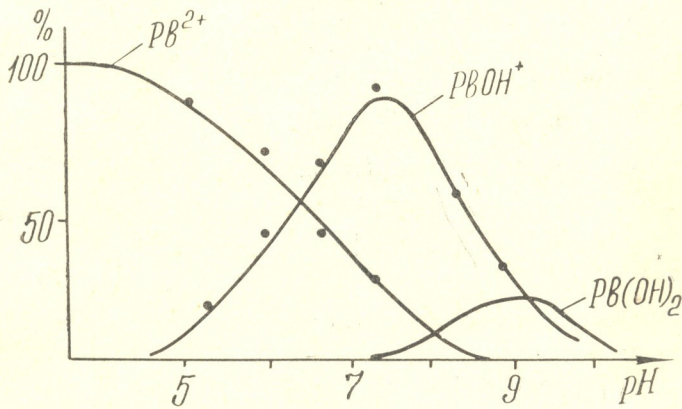


Рис. 2. Соотношение гидроксиформ свинца в интервале pH от 4,0 до 9,0

В области концентраций свинца, характерных для природных вод ($n \cdot 10^{-7} - n \cdot 10^{-6}$ М), образование полимерных гидроксиформ исключено. Поэтому рассмотрим процессы мономерного гидролиза ионов свинца (II). Общую концентрацию свинца в растворе над осадком гидроксида свинца можно представить, как сумму отдельных комплексных форм:

$$C_{Pb} = [Pb^{2+}] + [PbOH^{+}] + [Pb(OH)_2] \quad (1)$$

Зависимость растворимости гидроксида свинца (11) от рН,
 $\mu=0,1, t^{\circ}=25^{\circ}\text{C}$

рН	Конц. свинца в растворе		рН	Конц. свинца в растворе	
	мкг/мл	моль/л		мкг/мл	моль/л
6,80	1,30	$6,2 \cdot 10^{-6}$	8,12	0,60	$2,8 \cdot 10^{-6}$
7,00	0,90	$4,3 \cdot 10^{-6}$	8,26	0,50	$2,4 \cdot 10^{-6}$
7,35	0,85	$4,1 \cdot 10^{-6}$	8,55	0,30	$1,4 \cdot 10^{-6}$
7,75	0,80	$3,8 \cdot 10^{-6}$	8,70	0,30	$1,4 \cdot 10^{-6}$
8,00	5,70	$3,3 \cdot 10^{-6}$	8,82	0,30	$1,4 \cdot 10^{-6}$

Константы устойчивости гидросокомплексов выражаются уравнениями:

$$\beta_{1,1} \frac{[\text{PbOH}^+]}{[\text{Pb}^{2+}][\text{OH}^-]} \quad (2) \quad \beta_{1,2} = \frac{[\text{Pb}(\text{OH})_2^0]}{[\text{Pb}^{2+}][\text{OH}^-]^2} \quad (3)$$

откуда:

$$\text{PbOH}^+ = \beta_{1,1} [\text{Pb}^{2+}] [\text{OH}^-] \quad (4)$$

$$\text{Pb}(\text{OH})_2^0 = \beta_{1,2} [\text{Pb}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 \quad (5)$$

тогда:

$$C_{\text{Pb}} = [\text{Pb}^{2+}] (1 + \beta_{1,1} [\text{OH}^-] + \beta_{1,2} [\text{OH}^-]^2) \quad (6)$$

Умножим полученное уравнение на $[\text{OH}^-]^2$; обозначим $\varphi = [\text{Pb}]_0 [\text{OH}^-]^2$. Уравнение примет следующий вид:

$$\varphi = \text{ПР} (1 + \beta_{1,1} \cdot [\text{OH}^-] + \beta_{1,2} \cdot [\text{OH}^-]^2), \quad (7)$$

где $\text{ПР} = [\text{Pb}^{2+}] [\text{OH}^-]^2$ — произведение растворимости $\text{Pb}(\text{OH})_2$.

Последнее уравнение имеет вид уравнения параболы:

$$y = a + bx + cx^2 \quad (8)$$

Принимая последнее уравнение в качестве уравнения регрессии ($y = \varphi, x = [\text{OH}^-]$), мы определили a, b, c методом наименьших квадратов. После их вычисления нетрудно определить константы комплексообразования и произведение растворимости:

$$\text{ПР} = a, \quad \beta_{1,1} = b/a, \quad \beta_{1,2} = c/a$$

Экспериментальные данные (табл. 1) обрабатывали по программе SVI—NEC, которая написана на языке BASICA для ЭВМ IBM PC/AT—286 [7]. Были получены следующие значения:

$$\beta_{1,1} = 1,84 \cdot 10^6 \quad \beta_{1,2} = 3,17 \cdot 10^{12} \quad \text{и} \quad \text{ПР}_{\text{Pb}(\text{OH})_2} = 4,88 \cdot 10^{-19}$$

Полученные данные по константам равновесия следующих реакций гидролиза:

$$\lg K_0 (\text{Pb}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{OH})_{2p-p}) = -5,77 \pm 0,16$$

$$\lg K_1 (\text{Pb}(\text{OH})_2 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{OH})^+ + \text{H}_2\text{O}) = 1,52 \pm 0,3$$

$$\lg K_2 (\text{Pb}(\text{OH})^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{OH})_{2p-p}) = \lg K_0 - \lg K_1 - \lg K_w = 6,71,$$

где K_w ионное произведение воды.

$$K_2 = \frac{[\text{Pb}(\text{OH})_2^0]}{[\text{PbOH}^+] \cdot [\text{OH}^-]} \quad (9)$$

Из (2), (3) и (9) нетрудно получить

$$K_2 = \frac{\beta_{1,2}}{\beta_{1,1}}$$

По полученным данным $K_2 = 1,72 \cdot 10^6$ и $\lg K_2 = 6,23$.

Таким образом, величины $\lg K_2$, рассчитанные двумя методами, хорошо согласуются между собой.

Ступенчатые константы гидролиза свинца вычисляли по формулам:

$$K_{1r} = \beta_{1,1} \cdot K_w = 1,84 \cdot 10^{-8} \quad pK_{1r} = 7,73$$

$$K_{2r} = \frac{\beta_{1,2}}{\beta_{1,1}} K_w = 1,17 \cdot 10^{-8} \quad pK_{2r} = 7,76$$

По этим же данным константы гидролиза свинца (II) были рассчитаны Бугаевским А. А. и Холиным Ю. В. на кафедре химической метрологии Харьковского госуниверситета по нашей просьбе.

На основе вычисленных констант устойчивости с применением уравнений (4)—(6) можно вывести формулы для расчета соотношения сосуществующих форм свинца в системе $Pb^{2+}-OH^-$ в %-ах:

$$Pb^{2+} = \frac{100}{1 + \beta_{1,1}[OH^-] + \beta_{1,2}[OH^-]^2} \quad (10)$$

$$PbOH^+ = \frac{\beta_{1,1}[OH^-] \cdot 100}{1 + \beta_{1,1}[OH^-] + \beta_{1,2}[OH^-]^2} \quad (11)$$

$$Pb(OH)_2 = \frac{\beta_{1,2}[OH^-]^2 \cdot 100}{1 + \beta_{1,1}[OH^-] + \beta_{1,2}[OH^-]^2} \quad (12)$$

Из полученные данных (рис. 2) видно, что в условиях рН, характерных для природных вод Грузии, доминирующей гидроксоформой является $Pb(OH)_2$.

Тбилисский государственный университет
им. И. Джавахишвили

Поступило 20.12.1989

ჟ. ბურჯია, ბ. სუპატაშვილი, გ. ვარშალი, გ. მახარაძე,
ზ. ჩითიაშვილი

ბჰვის (II) იონების მონოჰიდროლიზი განზავებულ ხსნარებში

რეზიუმე

შესწავლილია ტყვიის (II) ჰიდროლიზი ხსნადობის მეთოდით განზავებულ ხსნარებში, ბუნებრივი წყლებისათვის დამახასიათებელ pH-ზე. ლედენის მეთოდით დადგენილია ჰიდროლიზის მდგრადობის მუდმივები და საფეხურები კონსტანტები. მიღებული შედეგების საფუძველზე გამოთვლილია ტყვიის არსებობის ფორმები $Pb^{2+}-OH^-$ სისტემისათვის.

ZH. G. GURJIA, G. D. SUPATASHVILI, G. M. VARSHAL
G. A. MAKHARADZE, Z. D. CHITIASHVILI

MONOHYDROLISIS OF LEAD (II) IN DILUTED SOLUTIONS

Summary

The monohydrolysis of lead (II) in diluted solutions over pH range-specific for natural waters, has been studied by solubility method. The stability constants of hydrolysis have been obtained by Ledens method forms of lead hydroxocomplexes in $Pb^{2+}-OH^-$ system have been established

1. Silien L. G., Martell A. E. Chem. Soc. Spec. Publ., 1971, № 25, London, 865.
 2. Назаренко В. А., Антонович В. П., Невская Е. М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1979, 192.
 3. Venes H., Kristofirova Z., Obdrzabek., Journ. Radioanal. Chem., 1979, 54, № 1—2, 15—26.
 4. Тугаринов И. А., Ганеев И. Г., Ходаковский И. Л. Геохимия, 1975, 9, 1345—1354.
 5. Карякин Ю. Ю., Ангелов И. И. Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974, 408.
 6. Супаташвили Г. Д., Шармиашвили Л. Д., Гурджия Ж. Г., Асамбадзе Г. Д., Тр. ТГУ, 1984, 248, 9—17.
 7. Теннант-Смит Дж. Бейсик для статистиков. М.: Мир, 1988, 208.
-

УДК 546.19

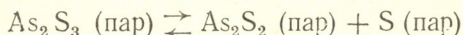
В. Г. ГВАХАРИЯ, Р. Д. ГИГАУРИ, Г. Н. ЧАЧАВА, Э. С. ВАЧНАДЗЕ,
Н. И. ГУРГЕНИДЗЕ

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕАЛЬГАРА И АУРИПИГМЕНТА ПРИ ИХ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ

Мышьяк относится к числу сравнительно мало распространенных элементов. Среднее его содержание в земной коре оценивается в $2 \cdot 10^{-4}\%$ [1]. Сравнительно большим содержанием мышьяка отличается Закавказье, и, особенно, территория Грузии [2—5]. В горнорачинском рудном районе наиболее значительным является Лухумское месторождение, расположенное в ущелье р. Маднис-Геле [6, 7]. В пределах Главной рудной зоны выделяются пять рудных тел, из которых четыре являются реальгар (As_2S_2) — аурипигментными (As_2S_3), а пятое — антимонит-реальгарным. Следовательно, мышьяк, как типичный халькофильный элемент, в природе в основном встречается в виде аурипигмента и реальгара, т. е. в виде сульфидов и сульфосолей [6].

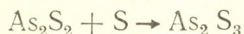
С другой стороны, за последнее время сульфид мышьяка (III) (техническое название — аурипигмент) широко применяется в качестве оптических сред в инфракрасной технике [8]; благодаря своим полупроводниковым свойствам — в радиоэлектронике для изготовления пороговых переключателей и ячеек памяти [9]; в телевизионной технике [10], в электрографии и ксерографии, а также для изготовления модуляторов лазерного излучения. Исходя из этого, разработано несколько способов его получения [11—13], в том числе особо чистого. Однако, к сожалению, выпускаемый отечественной промышленностью трехсернистый мышьяк не всегда позволяет получить стекла удовлетворительного качества. Так что, любая партия аурипигмента, полученная любым методом синтеза или непосредственно из природных месторождений, в конечном счете сводится к необходимости тщательной очистки конечного продукта — трехсернистого мышьяка от ряда примесей, образующихся в процессе производства. Из всех известных методов очистки дистиляционный (перегонка, дистиляция, ректификация) метод очистки обеспечивает более всего необходимую степень чистоты аурипигмента [14, 15]. Дело в том, что при высокотемпературной ректификации может быть совмещена перегонка сульфида мышьяка (III) с ректификационной очисткой последнего и одновременным отбором аурипигмента и реальгара высокой чистоты.

Однако, как выясняется [14, 15], и дистиляционный метод очистки имеет свой недостаток: часть аурипигмента при температуре перегонки (несмотря на пониженное давление) подвергается разложению с образованием аурипигмента и серы:



В результате на заводах (например, на Рачинском ГХЗ) постепенно накапливаются тоннами отходы, содержащие в основном реальгар и аурипигмент (сера, как сравнительно легкокипящая, почти полностью удаляется). До настоящего времени упомянутые отходы производства трехсернистого мышьяка высокой чистоты непосредствен-

но ни в чем не применяются из-за многих причин. Во-первых, они имеют постоянного состава: процентное соотношение доминирующих составных частей — аурипигмента и реальгара — меняется в широких пределах, о чем свидетельствует разное содержание (общее) мышьяка; во-вторых по сей день не разработана удовлетворительная методика количественного анализа реальгара (или аурипигмента) в указанных отходах, чтобы можно было рассчитать количество серы, необходимое для получения трехсернистого мышьяка по реакции:



В основном, именно поэтому эти отходы обычно сжигают, в результате чего получают «белый мышьяк» более высокой чистоты, чем при сжигании собственно мышьяковых руд.

В настоящей работе нами теоретически обоснована и на практике проверена возможность количественного анализа реальгара (или аурипигмента) в природных объектах и отходах производства трехсернистого мышьяка высокой чистоты при условии, что анализируемая проба должна быть только двухкомпонентной. Здесь же заметим, что с таким же подходом можно установить химический состав любых мышьяксодержащих двухкомпонентных систем, если химическая формула каждого соединения заранее известна.

Ниже приводятся подход к теоретическому расчету количественного содержания реальгара в исследуемых смесях, вывод соответствующей формулы и результаты практического анализа.

Допустим, что g г навески, состоящие из реальгара и аурипигмента, содержат x г As_2S_2 , тогда, очевидно, As_2S_3 будет $(g-x)$ г. Следовательно, процентное содержание (y), например, реальгара в исследуемой смеси будет

$$g = \frac{100 \cdot x}{g} \% \quad (1)$$

Не трудно вычислить содержание мышьяка (y_1 , г) в x г As_2S_2 :

$$y_1 = \frac{149,94}{213,97} x, \quad \text{т. е.}$$

$$y_1 = 0,7003 \cdot x \quad (2)$$

Аналогично, $(g-x)$ г As_2S_3 содержит

$$y_2 = \frac{149,84}{246,04} (g-x), \quad \text{т. е.}$$

$$y_2 = 0,6090 (g-x) \text{ г As} \quad (3)$$

Чтобы вычислить общее процентное содержание мышьяка $[Z]$ в пробе, составляем пропорцию:

$$\begin{array}{ccccccc} g \text{ г пробы} & \text{содержит} & (y_1 + y_2) \text{ г мышьяка} & & & & \\ 100 \text{ „} & \text{„} & \text{„} & z & \text{„} & & \end{array}$$

$$\text{отсюда } z = 100 \frac{y_1 + y_2}{g}, \quad (4)$$

Если примем во внимание значения y_1 и y_2 из уравнений (2) и (3) соответственно, получим:

$$z = \frac{100 [0,7003 x + 0,6090 (g-x)]}{g}$$

$$z = \frac{9,13x + 60,90g}{g}, \quad \text{отсюда}$$

$$x = \frac{(z - 60,90)g}{9,13} \quad (5)$$

Поставив (5) в (1), находим числовое значение содержания реального в исходной смеси:

$$y = \frac{100}{g} \cdot \frac{(z - 60,90)g}{9,13}; \quad y = 10,95 (z - 60,90)\% \text{ As}_2\text{S}_2 \quad (6)$$

Таким образом, если мы знаем общее процентное содержание мышьяка в смеси реального и аурипигмента, по формуле (6) легко можно рассчитать долю реального в ней. Очевидно, процентное содержание аурипигмента будет:

$$E = (100 - y)\%, \text{ As}_2\text{S}_3 \quad (7)$$

Выведенные формулы (6) и (7) показывают, что определение процентных содержаний As_2S_2 и As_2S_3 в их природных смесях и в отходах производства аурипигмента высокой чистоты не является сложным, если соблюдены два условия:

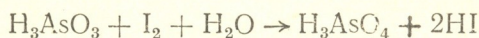
1. исходная смесь должна быть только двухкомпонентной;
2. должно быть известно общее процентное содержание мышьяка в ней.

Анализ смеси реального и аурипигмента на мышьяк

Нужды различных отраслей промышленности, охрана окружающей среды и прикладные использования мышьяк-содержащих соединений предъявляют аналитической химии мышьяка большие требования. С целью количественного определения мышьяка в объектах после их предварительной обработки чаще всего используются окислительно-восстановительные процессы, где мышьяк выступает в своих основных степенях окисления: As^{3+} и As^{5+} [16]. Причем, все методы титриметрического анализа мышьяка (III) основаны на взаимодействии исследуемой пробы с различными окислителями, а пентавалентный мышьяк определяют или весовым методом, например, в виде пироарсената магния, или титрованием иода, выделенного из иодистого калия мышьяковой кислотой в сильно солянокислой среде.

В исследуемых пробах общее содержание мышьяка нами было определено по методу Эвинса [17]. Следует отметить, что по этой методике мышьяк обычно определяют в органических соединениях. Поскольку метод Эвинса нами впервые был использован с целью количественного анализа мышьяка в неорганических соединениях, не будет лишним более подробно остановиться на нем.

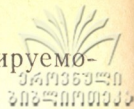
Анализируемое вещество в колбе Кьелдаля разлагают концентрированной серной кислотой в присутствии крахмала и сульфата или гидросульфата калия. Колбу нагревают на бунзеновской горелке; если смесь вспенивается, горелку отставляют. Когда бурная стадия реакции закончится (на что уходит 10—15 минут), продолжают энергичное нагревание до тех пор, пока жидкость не станет бесцветной. Образующуюся в результате реакции мышьяковистую кислоту титруют 0,05 N раствором иода в слабощелочной среде:



Процентное содержание мышьяка вычисляют по формуле:

$$\% \text{ As} = \frac{0,1873 \gamma}{g}, \quad (8)$$

где γ — объем 0,05 N раствора иода, мл; g — навеска анализируемого вещества, г.



Загрузка исходных проб и результаты количественного анализа мышьяка в смеси приведены в табл. 1, которые были заранее приготовлены в широких пределах. По формуле (8) экспериментально находили общее содержание мышьяка в пробах, а процентное содержание реальгара — по (6).

Из данных табл. 1 выясняется, что экспериментально найденные значения содержания мышьяка в смесях хорошо ($\pm 0,20\%$) согласуются с теоретическими, что объясняется универсальностью метода Эвинса. Из этих данных видно и то, что точность определения не зависит от соотношения составных компонентов. Отклонение найденных процентных содержаний реальгара (или аурипигмента) колеблется в пределах $\pm 2,50\%$, что, очевидно, можно считать удовлетворительными для способа иодометрического титрования.

Т а б л и ц а 1

Загрузка исходных соединений и результаты количественного анализа реальгара

Состав смеси		A+B	Результаты анализа As в смесях, %		Процентное содержание As ₂ S ₂	
As ₂ S ₂ (A)	As ₂ S ₃ (B)		Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено
0,0813	0,0137	0,0950	68,83	68,63	85,58	86,83
0,0615	0,0231	0,0846	67,74	67,61	72,69	74,90
0,0529	0,0262	0,0791	67,18	67,00	66,88	68,76
0,0475	0,0417	0,0892	65,60	65,81	53,25	51,57
0,0388	0,0531	0,0919	64,64	64,74	42,22	40,95
0,0246	0,0583	0,0829	63,37	63,57	29,67	27,05
0,0192	0,0635	0,0827	63,22	63,00	23,22	25,40
0,0120	0,0792	0,0912	62,16	62,06	13,16	13,80

Тбилисский государственный университет
им. И. Джавахишвили

Поступило 26.02.90

ვ. ზვახარია, რ. ზიბაშვილი, ბ. ჩაჩავა, ე. ვახანაძე, ნ. გურგენიძე

**რეალგარისა და აურიპიგმენტის რაოდენობრივი განსაზღვრა
მათი ურთიერთთანამოფობისას**

რეზიუმე

რეალგარი (As₂S₂) და აურიპიგმენტი (As₂S₃) ბუნებაში თანმდევ მინერალებს წარმოადგენენ. უფრო მეტიც, დარიშხანის (III) სულფიდის წარმოებისას ხსენებული ნერთები გამოდიან ტექნოლოგიური პროცესიდან და ქმნიან წარმოების ნარჩენებს. ცხადია, მათი რაოდენობრივი განსაზღვრის ახალი მეთოდის დამუშავება ერთ-ერთი აქტუალური საკითხია დარიშხანის ანალიზურ ქიმიაში.

შემუშავებულია რეალგარის და აურიპიგმენტის რაოდენობრივი განსაზღვრის ახალი მეთოდი მათი ურთიერთთანამოფობისას. ნაჩვენებია, რომ As₂S₂ და As₂S₃ რაოდენობრივად შეიძლება განისაზღვროს იოდომეტრული ტიტრით, თუ სისტემა მხოლოდ ორკომპონენტანია. გამოყვანილია მათი განსაზღვრის ფორმულა. ექსპერიმენტულად ნაპოვნი პროცენტული შემცველობა თეორიულთან შედარებით მერყეობს $\pm 2,50\%$ საზღვრებში.

THE QUANTITATIVE DETERMINATION OF RED AND YELLOW ARSENIC IN THEIR JOINT PRESENCE

Summary

The red arsenic (As_2S_2) and the yellow arsenic (auripigment, As_2S_3) are attendant minerals. Moreover, these compounds form production waste during the production of arsenic (III) sulfide. It is obvious, that the elaboration of new technique for quantitative determination of these materials has a great importance for arsenic analytical chemistry.

The unique method of quantitative determination of red arsenic and auripigment in their joint presence is worked out. It's shown, that at bicomponent system As_2S_2 and As_2S_3 can be quantitatively determined by iodometric titration. The equation for their determination has been drawn out. The difference between experimentally obtained percentage and the theoretic one fluctuates in the range of $\pm 2.5\%$.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Виноградов А. П. Геохимия, 1956, 1, 5—52.
2. Мосешвили Я. П., Джохадзе Г. М. Исследование мышьяка в природных объектах Хашурского района. Труды ТГУ. 1964, т. 104, 11—15.
3. Мосешвили Я. П., Джохадзе Г. М. Исследование мышьяка в природных объектах окрестностей Тбилиси. Труды ТГУ, 1964, т. 104, 17—21.
4. Мосешвили Я. П., Джохадзе Г. М. Мышьяк в горных породах некоторых районов Грузии. Труды ТГУ, 1968, т. 126, 19—23.
5. Мосешвили Я. П., Джохадзе Г. М. Исследование мышьяка в некоторых рачинских минералах и пресных водах. Труды ТГУ, 1961, т. 80, 49—57.
6. Геология СССР. Грузинская ССР. Полезные ископаемые. М.: Недра, 1974, т. X, 169—175.
7. Алибегашвили Б. А. Дисс. канд. геолого-минерал. наук. Тбилиси, ТГУ, 1969, 177.
8. Patent of the USA 3370964. Cl : 106 — 47 Glasses and Method of Making Same.
9. Мюллер Р. Д. В кн.: Химия твердого тела. Л., 1965, с. 9, 63.
10. Айо Л. Г., Кокорина В. Ф. Оптико-механ. пром., 1963, 2, 36—43.
11. Лукьянов П. М. Курс химической технологии минеральных веществ. М.: Госхимиздат, 1933, 193.
12. Карякин Ю. В. Чистые химические реактивы. М.: Госхимиздат, 1947, 347.
13. Борисова З. У. Химия стеклообразных полупроводников. Изд. Ленинградского университета, 1972, 50.
14. Куадже Б. М., Кудрявцев А. А. Химическая промышленность, 1974, 7, 54—57.
15. Безобразов Е. Г. Химическая промышленность, 1974, 4, 61—62.
16. Немодрук А. А. Аналитическая химия мышьяка. М., 1976.
17. Фрейдлина Р. Х. Синтетические методы в области металлоорганических соединений мышьяка. Изд. АН СССР, М.—Л.: 1945, 164.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

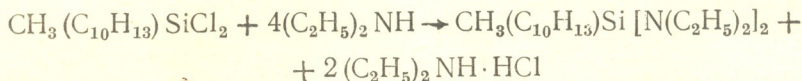
УДК 542.91:547.1.128

М. Г. КАЦИТАДЗЕ, Л. И. НАКАИДЗЕ, Т. В. ЧОГОВАДЗЕ,
 Л. М. ХАНАНАШВИЛИ

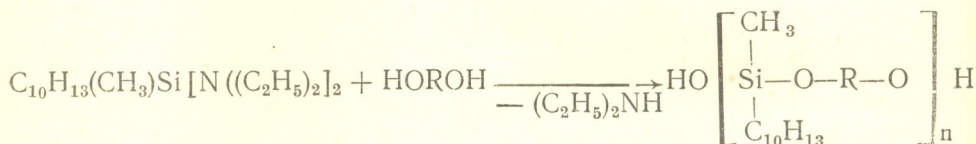
ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ БИС(ДИЭТИЛАМИНО) МЕТИЛТРИЦИКЛОДЕЦЕНИЛСИЛАНА С АРОМАТИЧЕСКИМИ И КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ ДИОЛАМИ

Равновесная поликонденсация α, ω -диаминодиорганосиланов с ароматическими и кремнийорганическими диолами, в отличие от реакции полимеризационной конденсации, дает возможность в широких пределах варьировать соотношения силоксановых и ариленовых фрагментов в составе полимера. Проведенная работа посвящена синтезу и исследованию свойств кремнийорганических олигомеров, полученных высокотемпературной поликонденсацией бис(диэтиламино)метилтрициклодеценилсилана с 4,4'-диоксидифенилпропаном, олигокарбонат-диолом и α, ω -дигидроксидиметилсилоксанами.

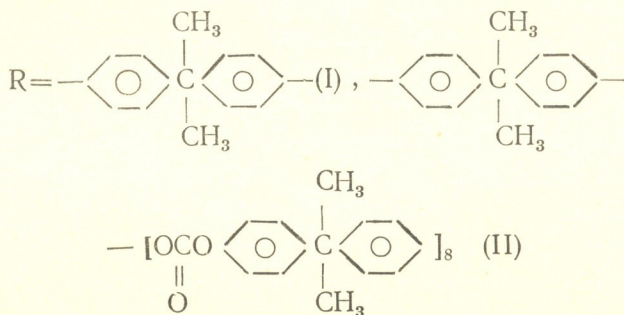
Бис(диэтиламино)метилтрициклодеценилсилан получен по методике [1].

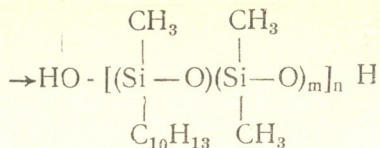
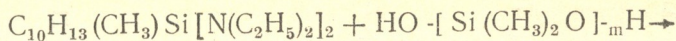


Поликонденсацию вышеуказанного диамина с диолами проводили в блоке до полного прекращения выделения диэтиламина при мольном соотношении исходных компонентов 1:1. Было установлено, что при нагревании (160—180°) исходных компонентов протекает реакция гетерофункциональной поликонденсации с выделением диэтиламина и образованием олигомеров по следующим схемам:



где





$$m=12(\text{III}), 35(\text{IV}), 72(\text{V})$$

Исследование реакции гетерофункциональной поликонденсации показало, что имеется определенная зависимость между нарастанием вязкости продукта поликонденсации и количеством выделяющегося в ходе реакции диэтиламина (рис. 1). Так, наблюдение за ходом реак-

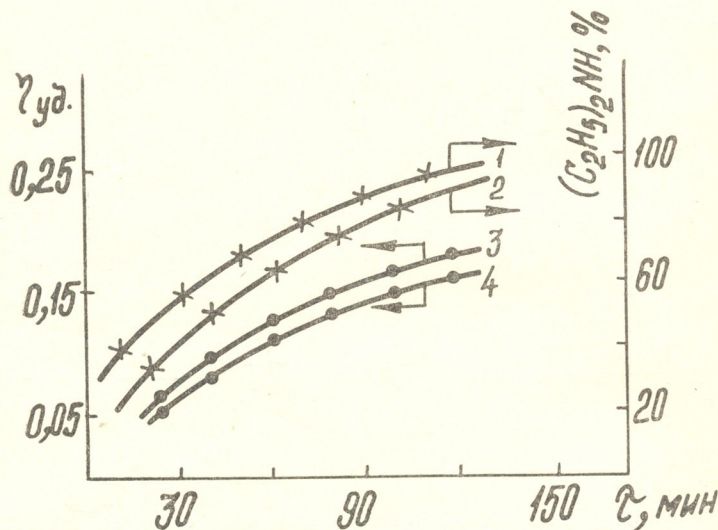


Рис. 1. Изменение удельной вязкости 1% раствора олигомеров (в бензоле) и количество выделившегося диэтиламина в процессе поликонденсации бис(диэтиламино)метилтрициклодецилсилана с ароматическими диолами. 1,3 — с 4,4¹ — диоксифенилпропаном, 2,4 — с олигокарбонатдиолом (n=8)

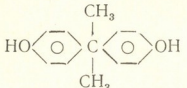
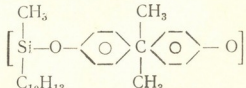
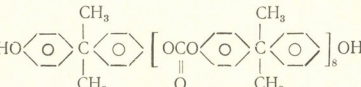
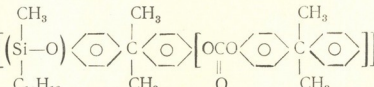
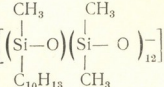
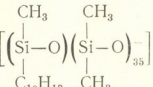
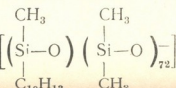
ции поликонденсации по изменению удельной вязкости 1%-го раствора образующегося олигомера в бензоле и за выделением диэтиламина во времени показало, что вязкость продукта поликонденсации возрастает по мере увеличения количества выделяющегося диэтиламина.

Синтезированные олигомеры на основе органических диолов представляют собой порошкообразные, а олигомеры на основе кремнийорганических диолов — каучукоподобные продукты янтарного цвета, причем олигомеры I, II, V хорошо растворимы в апротонных растворителях, тогда как, олигомеры III, IV — трудно растворимые, набухающие вещества.

В таблице приведены условия реакции бис(диэтиламино)метилтрициклодецилсилана с ароматическими и кремнийорганическими диолами и некоторые свойства полученных олигомеров.

В ИК-спектрах олигомеров I—V, наряду с полосами поглощения, характерными для групп Si—CH₃ (790, 1260, 840 см⁻¹), обнаружены интенсивные полосы поглощения в области 998 и 1250 см⁻¹, соответствующие группами Si—O—C (олигомеры I, II) и в области 1030—1080 см⁻¹, соответствующие связям Si—O—Si (олигомеры III, IV, V).

Условия реакций бис(диэтиламино), метилтрициклодесенилсилана с ароматическими и кремнийорганическими диолами и некоторые свойства полученных олигомеров

№	Исходный диол	Т-р реакции, °С	Время реакции, ч	Кол. вы-де-лив. (C ₂ H ₅) ₂ NH, %	Элементарное звено олигомеров	Выход, %	η _{уд} 1% р-ра толуола	Т _с , °С
I		160—170	2	96		98	0,17	+ 70
II		160—170	2	92		89	0,15	+ 64
III	HO[Si(CH ₃) ₂ O] ₁₂ H	160—170	2	94		85	—	— 83
IV	HO[Si(CH ₃) ₂ O] ₃₅ H	170—180	3	95		96	—	—112
V	HO[Si(CH ₃) ₂ O] ₇₂ H	170—180	3	95		97	0,23	—114

Характер термомеханических кривых олигомеров зависит от строения диола. Как видно из рис. 2, олигомеры III, IV и V имеют низкие температуры стеклования в области отрицательных температур ($T_c = -112-114^\circ$).

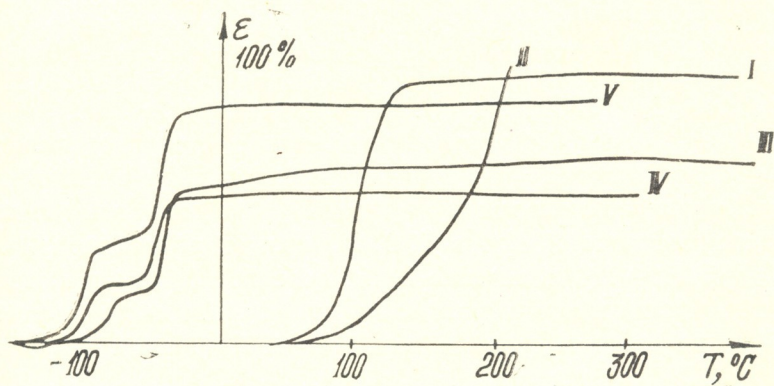


Рис. 2. Термомеханические кривые олигомеров

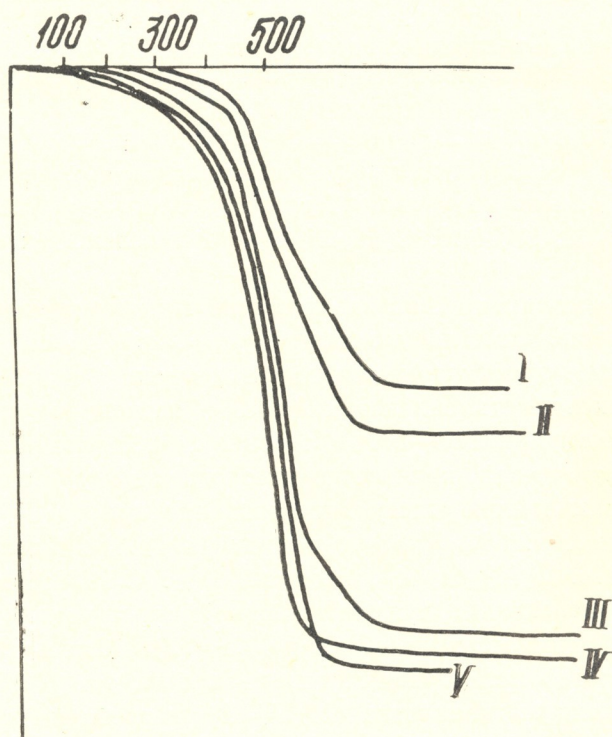


Рис. 3. Термогравиметрические кривые олигомеров

Данные ТГА (рис. 3) показывают, что потеря массы олигомера I на основе 4,4'-диоксидифенилпропана при 350° составляет не более 5%, в то время, как олигомеры на основе кремнийорганических диолов (III—V) уже при 300°C теряют массу в пределах 8—10%.

Поликонденсация бис(диэтиламино)метилтрициклодеценилсилана с 4,4'-диоксифенилпропаном. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром и прямым холодильником с приемником для выделившегося диэтиламина, помещали 2,64 г (0,008 М) бис(диэтиламино)метилтрициклодеценилсилана и 1,9 г (0,008 М) 4,4'-диоксифенилпропана. Реакционную смесь нагревали при постоянном перемешивании при 160—170°C в течение 2 ч. После прекращения выделения диэтиламина, количество которого к концу реакции составляло 1,2 г, реакционную массу выдерживали при температуре 170—180° (1 мм). Было получено 3,15 г (98%) олигомера I. Найдено, %: С 75,47; Н 7,70; Si 6,84·C₂₆H₃₀Si₁O₂. Вычислено, %: С 76,1; Н 7,70; Si 7,67.

Поликонденсация бис(диэтиламино)метилтрициклодеценилсилана с олигокарбонатдиолом (n=8). Реакцию проводили по вышеописанному методу. В колбу помещали 3,4 г (0,01 М) бис(диэтиламино)метилтрициклодеценилсилана и 42,4 г (0,01 М) олигокарбонатдиола. Смесь нагревали при 160—170° в течение 2 ч. После прекращения выделения диэтиламина, количество которого к концу реакции составляло 1,5 г, реакционную массу выдерживали при 170—180° (1 мм). Было получено 21,9 г (85%) олигомера II. Найдено, %: С 40,1; Н 8,2; Si 31,5·C₁₅₄H₁₄₂Si₁O₂₆. Вычислено, %: С 39,30; Н 8,3; Si 32,92.

Поликонденсация бис(диэтиламино)метилтрициклодеценилсилана с α,ω-дигидроксидиметилсилоксаном (n=12). Реакцию проводили по вышеописанному методу. В колбу помещали 3,9 г (0,01 М) бис(диэтиламино)метилтрициклодеценилсилана и 5,52 г (0,01 М) α,ω-дигидроксидиметилсилоксана (n=12). Смесь нагревали при постоянном перемешивании при 160—170° в течение 2 ч. После прекращения выделения диэтиламина, количество которого к концу реакции составляло 1,6 г, реакционную массу выдерживали при температуре 170—180° (1 мм). Было получено 11 г (85%) олигомера III. Найдено, %: С 38,7; Н 8,1; Si 31,56. C₃₅H₈₈Si₁₃O₁₃. Вычислено, %: С 39,30; Н 8,3; Si 32,92.

Поликонденсация бис(диэтиламино)метилтрициклодеценилсилана с α,ω-дигидроксидиметилсилоксаном (n=35). Смесь 3,6 г (0,01 М) бис(диэтиламино)метилтрициклодеценилсилана и 29,2 г (0,01 М) α,ω-дигидроксидиметилсилоксана (n=35) нагревали при постоянном перемешивании при 170—180° в течение 3 ч. После прекращения выделения диэтиламина, количество которого к концу реакции составляло 1,6 г, реакционную массу выдерживали при 170—180°C (1 мм). Было получено 26,5 г (95%) олигомера IV. Найдено, % С 33,97; Н 8,0; Si 35,76. C₈₁H₂₂₆Si₃₆O₃₆. Вычислено, %: С 34,88; Н 8,18; Si 36,26.

Поликонденсация бис(диэтиламино)метилтрициклодеценилсилана с α,ω-дигидроксидиметилсилоксаном (n=72). Смесь 3,4 г (0,01 М) бис(диэтиламино)метилтрициклодеценилсилана и 55,5 г (0,01 М), α,ω-дигидроксидиметилсилоксана (n=72) нагревали при постоянном перемешивании при 170—180° в течение 3 ч. После прекращения выделения диэтиламина, количество которого к концу реакции составляло 1,4 г, реакционную массу выдерживали при 180° (1 мм). Было получено 55,9 г (97%) олигомера V. Найдено, %: С 35,5; Н 8,0; Si 35,7. C₁₅₅H₄₄₈Si₇₃O₇₃. Вычислено, %: С 34,09; Н 8,28; Si 36,22.

ბის(დიეთილამინო) მეთილტრიციკლოდეცენილსილანის პოლიკონდენსაცია
არომატულ და სილიციუმორგანულ დიოლებთან

რ ე ზ ი უ მ ე

განხორციელებულია ბის(დიეთილამინო) მეთილტრიციკლოდეცენილსილანის პოლიკონდენსაცია 4,4'-დიოქსიდიფენილპროპანთან, ოლიგოკარბონატდიოლთან ($n=8$) და ოლიგოდიმეთილსილოქსანურ დიოლებთან. გამოყოფილია და შესწავლილია სილიციუმორგანული ოლიგომერები ტრიციკლოდეცენილის რადიკალებით სილიციუმის ატომთა ხ.

M. G. KATSITADZE, L. I. NAKAIDZE, T. V. CHOGOVDZE,
L. M. KHANANASHVILI

THE POLYCONDENSATION OF BIS (DIETHYLAMINO)-
METHYLTRICYCLODECENILSILANES WITH AROMATIC AND
SILICONORGANIC DIOLS

S u m m a r y

Polycondensation of bis(diethylamino) methyltricyclodecenilsilanes was carried out with 4,4'-dioxydiphenylpropan, oligocarbonatdiols ($n=8$) and olygodimethylsiloxanediols. The oligomers with tricyclodecenil radicals of silicon atoms were synthesised and studied.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Ногайдели Г. А. Автореф. канд. дисс. Тбилиси, 1976, 22 с.

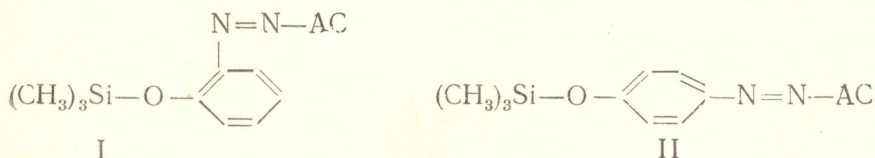
UDC 668.811:547.245

G. G. CHIRAKADZE, P. N. APKHAZAVA, T. G. KARKUSASHVILI

TRIMETHYLSILYLOXYPHENYL CONTAINING AZO DYES.
SYNTHESIS AND PROPERTIES

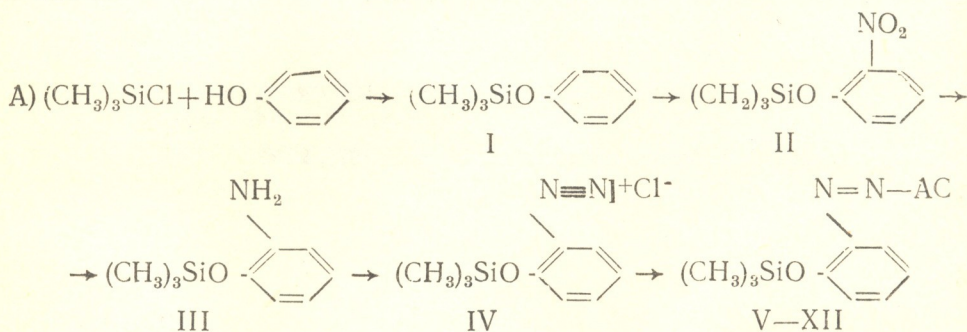
There is a growing interest in the synthesis of some silica containing synthetic dyes, which combine the properties of silica organic substances and dyes [1]. These dyes have a very perspective application [2]-

Continuing our investigations on the synthesis of silica containing azo dyes for synthetic fibres and natural hydrosilicates [3,4] we have obtained a series of new monoazodyes of general structures I and II:



where AC=azo components

The sequence of reactions used in the synthesis is shown in schemes A and B



B) $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl} + \text{NaO-} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{-NO}_2 \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{SiO-} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{-NO}_2$ the remainder compounds (III', IV', V', XII') were described for A.

Where AC=1/2—hydroxynaphtalene H acid, 1,2/1,3—dihydroxybenzenes, 2—hydroxybenzoic acid, 3—aminohydroxybenzene, sodium naphthionate, indole.

EXPERIMENTAL

o—Trimethylsilyloxybenzene (I) was prepared as described in refs [3,4] in yield 80—85% and purified by repeat distillation.

Synthesis of Trimethylsilyloxy (o-nitro)benzene (II). A 100 mL flask fitted with a mechanical stirrer, dropping funnel and cooled in ice—water bath was charged with (II)—0.2 m and at the temperature 7—10°C was

added dropwise over a period of 1 h. nitration mixture: fuming HNO_3 (98%) and AcOH (98—100%) in ratio 1:1.25 v/v. The mixture was stirred vigorously at the temperature up 50°C for 3 h. After being stirred the mixture was steam distilled till the forming of yellow crystals ended. The distillate was neutralized with 10% solution of sodium hydroxide. The yellow crystals were filtered out on the Buchner funnel and thoroughly washed with little amount of cold water, air-dried between filter papers, yielded in 90% (constants are given in Table 1).

Synthesis of Trimethylsilyloxy (p-nitro)benzene (II'). A 3-necked flask fitted with mechanical stirrer, reflux condenser and dropping funnel was charged with 0.2 m of dried sodium nitrophenolate in 200 ml of n-hexane. The mixture was cooled (cold water) and stirred. 0.2 m of fresh—distilled trimethylchlorosilane was added dropwise. The mixture was stirred 2 h during on the boiled-water bath. After being heated the mixture was hot-filtered, 100 ml of n-hexane was distilled out and poured into evaporating basin. The yellowish crystals were formed. After crystallisation the (II') was obtained in 85% yield (constants are shown in Table 1).

Table 1

Composition of Half products

№ ^a Compounds	bp, $^\circ\text{C}$	mp, $^\circ\text{C}$	ν , cm^{-1}	C, %	H, %	N, %	Si, %
				calc. found	calc. foud	calc. found	alc. found
I Trimethylsilyloxy-benzene	172— 175	—	756,841, 920,1160, 1480,1580	$\frac{65,01}{65,43}$	$\frac{8,49}{8,36}$	— —	$\frac{16,89}{17,01}$
II Trimethylsilyloxy-(o-nitro)benzene	—	49— 52	750,870, 960,1160, 1245,1470, 1525,1330	$\frac{51,16}{51,40}$	$\frac{6,20}{6,03}$	$\frac{6,63}{6,83}$	$\frac{13,29}{13,11}$
II' Trimethylsilyloxy-(p-nitro)benzene	—	103— 105	756,860, 955,1160, 1480,1520, 1330	$\frac{51,16}{51,67}$	$\frac{6,20}{6,10}$	$\frac{6,63}{6,42}$	$\frac{13,29}{13,26}$
III Trimethylsilyloxy-(o-amino)benzene	—	144— 147	756,840, 960,1160, 1020,1470 3320	$\frac{59,62}{60,03}$	$\frac{8,34}{8,16}$	$\frac{7,73}{7,83}$	$\frac{15,49}{14,96}$
III' Trimethylsilyloxy-(p-amino)benzene	—	118— 120	750,870 960,1156, 1480,1570, 3320	$\frac{59,62}{59,98}$	$\frac{8,34}{8,43}$	$\frac{7,73}{7,64}$	$\frac{15,49}{15,43}$

a) corresponds to Schemes A and B

Synthesis of aminocompounds. General procedure. Trimethylsilyloxy (o-amino) benzene. 100 ml 3-necked flask fitted with mechanical stirrer, reflux condenser and dropping funnel was charged with 0.02 m of (II), 0.02 m of noodles Nickel and 15 ml of ethanol. Stirring was commenced and at temperature $60 - 70^\circ\text{C}$ (water bath), the mixture of 0,02 m hydrazine hydrate and 5 ml of ethanol was added dropwise. After being added the mixture was heated on the boiled water-bath for a period of 2 h. The reaction was

controlled by TLC analysis. The mixture was filtered. After being cooled the yellowish solid was formed. Crystals were filtered, washed with cold ethanol and dried in the desiccator over CaCl_2 . After crystallization from cold ethanol (III) was obtained in yield 80 — 85% as a pale yellow solid (constants are given in Table 1).

Compound (III') was prepared according to general procedure in 84% yield. The 70% of pure material was obtained after crystallization (Constants are given in Table 1).

Diazotization and coupling. General Procedure (IV, IV', V-XII, V'-XII'). These reactions were carried out by established procedure used for similar diazo and coupling components to those employed in this present investigation. 0,003 m of (III/III'), 8 ml of water and 0,5 ml of 36% HCl were charged in a beaker. After cooling this solution down to 0°C , 0,003 m of sodium nitrite in 2 ml of water was added dropwise for a further 10—15 min. The diazotization process was controlled with potassium iodide—starch paper. The resulting diazonium salt was added dropwise at $0 - 5^\circ\text{C}$ into the preliminary cooled solutions of the coupling agents. The coupling reaction was carried out for further 4—5 h. The precipitated dyes were filtered off, washed with water or organic solvents and air-dried. Dyes were purified by column chromatography on silica gel L 100/250. Dyes were eluted with different solvents hexane, benzene, hexane/acetone (10/1), benzene/acetone (10/1), ethyl acetate/ethanol (8/1).

Diazotization in nonaqueous area. The dyes IX and IX' were prepared in glacial acetic acid [5]. The diazotization reaction for the dyes VIII and VIII' was carried out using glycolnitrite at the temperature $20 - 30^\circ\text{C}$ [6]. In this case the dyes were obtained in 90—95% yield. The main constants of the synthesized dyes are given in the Table 2.

RESULTS AND DISCUSSION

The silica containing azo dyes described above (mainly disperse) were obtained at high yields (75—90%) by coupling of diazotized trimethoxy-(*o/p*-amino)benzene with different azo compounds. The method of diazotization had a considerable influence on the yield of the coupling reactions and on the colour of the prepared dyes. It was found that the dyes synthesized in non aqueous solutions were purer more crystalline and have deeper colour, than those obtained by general method.

All synthesized dyes have absorption bands confirming their aromatic structure and the presence of functional groups. All the dyes have an absorption band in the range: 750 — 756, 860 — 870; 920 — 960, 1160 — 1162; 1020—1245, 1470—1480; 1440—1460 cm^{-1} which are characteristic for stretching or bending vibrations of $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$; Si-O-C; C aromatic and —N-N-groups respectively. Sometimes there are overlapping absorption bands attributed to the aromatic ring-

In the next part of the investigations we measured the visible spectra of the dyes. Most of the discussed dyes have one absorption band in the visible range. It was found that the colour of the dyes changes in different solvents. The presence of the azo group in the ortho-position to the aromatic ring connected with trimethylsilyl fragments results in a bathochromic shift, relative to the dye from para substituted half products.

Properties of Monoazo Dyes [V—XII, V'—XII']^a Containing Trimethylsilyloxyphenil Fragments

N ^b	Azo component	M	max., nm (1/m cm)	ν , cm ⁻¹	Colour	N% calc.		Si% calc.	
						found	found	found	found
V	2-hydroxynaphtalene	336	320 (6000)	756,841,1480,1560, 920,1160,1440	Purple	8,33 8,22	8,35 8,66		
V'	2-hydroxynaphtalene	338	430 (3045)	750,840,920,1160, 1480,1580,1448	Green yellow	8,33 8,13	8,35 8,35		
VI	1-hydroxynaphtalene	334	450 (5000)	750,870,960,1160, 1245,1470,1452	Yellow	8,33 8,25	8,35 8,48		
VI'	1-hydroxynaphtalene	336	420 (8169)	756,840,960,1160, 1245,1470,1460	Yellow	8,33 8,08	8,35 8,50		
VII	H-acid	512	430 (1000)	—	Yellowish	8,21 8,04	5,49 5,68		
VII'	H-acid	513	570 (7857)	—	Violet	8,21 8,08	5,49 5,72		
VIII	1,3-dihydroxybenzene	302	430 (1810)	754,840,960,1160, 1020,1470,1452	Orange	9,26 9,11	9,29 9,87		
VIII'	1,3-dihydroxybenzene	300	390 (2810)	750,870,960,1160, 1020,1470,1444	Orange	9,26 9,05	9,29 9,62		
VIII ^c	1,3-dihydroxybenzene	300		750,860,950,1162, 1020,1470,1446	Red	9,26 9,10	9,29 9,45		
IX	Indole	312	500 (1744)	750,841,960,1162, 1470,1454,3490	Darc red	13,58 13,03	9,08 9,32		
IX'	Indole	312	480 (3488)	752,856,962,1160, 1475,1452,3488	Red	13,58 13,12	9,08 9,26		
IX ^d	Indole		450 (6500)						
X	2-hydroxybenzoic acid	332	440 (229)	752,858,958,1162, 1455	Yellowish brown	8,48 8,12	8,50 8,77		
X'	2-hydroxybenzoic acid	330	390 (5813)	750,860,952,1162, 1458	Yellow	8,48 8,25	8,50 8,84		
XI	Sodium naphthionate	415	450 (99)		Orange	9,60 9,28	6,42 6,72		
XII	Sodium naphthionate	415	410 (313)		Brown	9,60 8,34	6,42 6,54		
XII	1,3-aminohydroxybenzene	301	460 (13333)	756,841,956,1160, 1245,1470	Brown	13,94 13,29	9,32 9,51		
XII'	1,3-aminohydroxybenzene	302	445 (8166)	750,841,960, 1162,1480	Yellow	13,94 13,41	9,32 9,61		

A — V-XII Diazocomponent IV; V'-XII' Diazocomponent, IV'

b — numaration as in Scheme A and B,

c — Diazo agent glycolnitrite; d—Diazotization in glacial Acon

The fastness of these dyed fabrics to the light, washing, perspiration etc are given in Table 3. In general some of the dyes havd good substantivity for the fibres, exhausting well to give bright dyeing of good



fastness to light, washing, perspiration. These dyes are used to dye polyamides and polyester fabrics and give brilliance of the colours.

The application properties of the synthesized dyes were also investigated. Although the analysis of the visible spectra showed that as a rule the

Table 3

Dyeing Properties of the Synthesized Dyes

Dye	Light fastness	Soap fast.	Acid fast.	Alkali fast.	Perspiration fastness	Organic solvents fast.
V/V'	4/4	5/5	1c/1c	1c/1c	5/5	5/4
VI/VI'	4/4	5/5	1c/1c	1c/1c	5/5	4/4
VII/VII'	4/3	5/5	/41k	5/4	5/4	5/4
VIII/VIII'	4/4	5/5	1c/1c	4/4	4/5	4/4
IX/IX'	4/4	5/5	4/1k	4/1k	5/5	5/4
X/X'	3/4	5/5	1k/4	3/4	4/4	3/4
XI/XI'	3/3	5/5	3/4	3/4	4/4	3/3
XII/XII'	4/3	5/5	1c/4	4/4	4/5	5/4

absorption of all dyes was similar, in practical dyeing tests on polyamides and polyester various results were obtained. Excellent brightness was achieved mainly with dyes displaying distinct and sharp absorption bands. In this connection it is probable, that the colour of the dye on the fibre is considerably influenced by the interaction between dye and fibre.

Georgian Technical University

Received 28.06.1991

ბ. ჰირაქაძე, ფ. აფხაზავა, თ. კარკუსაშვილი

ტრიმეთილსილილოქსიფენილშემცველი აზოკრასებლების სინთეზი და თვისებები

რეზიუმე

სინთეზირებულია ტრიმეთილსილილოქსიფენილშემცველი ახალი აზოკრასებლები შემდეგი სტრუქტურებით: $(CH_3)_3Si - O - C_6H_4 - \text{AC} - N_2AC$, სადა AC — 1/2-ჰიდროქსინაფთალინი, H-მეჟავა, 1,2/1,3-დიჰიდროქსიბენზოლი, 2-ჰიდროქსიბენზოლი, 3-ამინოჰიდროქსიბენზოლი, Na-ის ნაფტიონატი და ინდოლი.

დამუშავებულია ახალი და მოდიფიცირებულია ცნობილი საღებრების ნახევარპროდუქტების სინთეზის მეთოდები. შესწავლილია სინთეზირებული საღებრების სპექტრული და ტექნიკური თვისებები.

მიღებული საღებრები გამოიყენებიან სინთეზური ბოჭკოების შესაღებად.

Г. Г. ЧИРАКАДЗЕ, П. Н. АПХАЗАВА, Т. Г. КАРКУСАШВИЛИ

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТРИМЕТИЛСИЛИЛОКСИФЕНИЛ-СОДЕРЖАЩИХ АЗОКРАСИТЕЛЕЙ

Резюме

Синтезированы новые кремнийсодержащие азокрасители общей формулы $(CH_3)_3SiO_6H_4\text{-}o/p\text{-}N_2AC$; где AC — 1/2-гидрокси-нафталин, H — кислота, 1,2/1,3-дигидроксибензол, 2-гидроксибензойная кислота, 3-аминогидроксибензол, нафтионат натрия, индол.

Разработаны новые и модифицированы известные методы синтеза полупродуктов красителей.

Изучены их спектральные и технические свойства, включающие светостойкость и устойчивость к различным видам мокрой обработки.

Красители используются для окрашивания синтетических волокон.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. А у у а н г а р N. R., S r i n i v а s а н K. V. Colourage, 1990, v. 37, N 2, p. 29 — 30.
 2. Синтез и свойства кремнийсодержащих красителей, НИИТЭХИМ, М., 1990, 60 с.
 3. Ч и р а к а д з е Г. Г., В а р д о с а н и д з е Г. О., А п х а з а в а П. Н., К а р к у с а ш в и л и Т. Г. Заявка 4390652/05, положительное решение, 1989.
 4. В а р д о с а н и д з е Г. О., Т а м у х А б у Х е л а л, Ч а ч у а Н. Д., А п х а з а в а П. Н., К а р к у с а ш в и л и Т. Г., Ч и р а к а д з е Г. Г. Изв. АН ГССР, сер. хим. Сб.: химия и хим. техн., 1988, с. 125—129.
 5. S h a r m a P. K., S h a r m a A. K. Indian J. Chem., 1987, v. 27B, p. 454—457.
 6. K r a s k a J., B o g u s z c z a k Z., Dyes. Pygm. 1990, v. 12, p. 173—177.
-

УДК 581.19

И. Л. ТАРГАМАДЗЕ, Б. Г. БЕЛЕНЬКИЙ, В. В. МЖАВАНАДЗЕ,
А. Г. ШАЛАШВИЛИ, В. Г. МАЛЬЦЕВ, Н. Н. СУДАРЕВА**ВЫСОКОЭФФЕКТИВНАЯ ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ
НА ПОЛИАМИДНЫХ ПОРИСТЫХ СЛОЯХ И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ
В АНАЛИЗЕ ФЛАВОНОИДОВ**

В настоящее время в тонкослойной хроматографии сформировалось новое направление — высокоэффективная тонкослойная хроматография (ВЭТСХ). Метод ВЭТСХ на полиамидных пористых слоях разработан в Институте высокомолекулярных соединений АН СССР [1]. Известно, что полиамид представляет собой исключительно эффективный адсорбент для разделения флавоноидных соединений за счет образования водородных связей между флавоноидами и амидными группами полимера [2]. Для разделения и идентификации флаваноновых

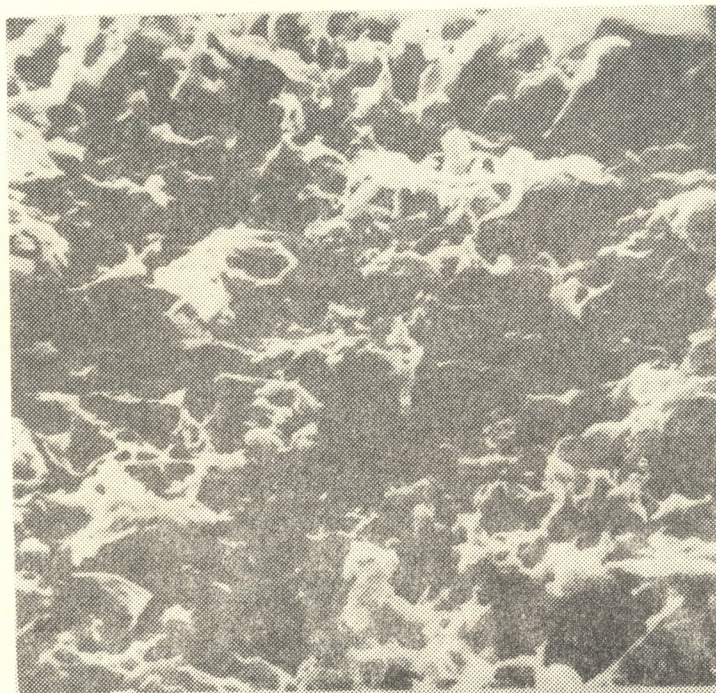


Рис. 1. Микрофотография поверхности полиамидных тонкослойных пластин с сетчатой структурой. Увеличение в 4200 раз

гликозидов цитрусовых нами применялась ВЭТСХ на полиамиде. Высокоэффективные полиамидные тонкослойные пластины изготовляли методом коагуляционного формования согласно методике, изложенной

в работе [3]. Микрофотография поверхности полученных пластин приведена на рис. 1.

Образцы листьев citrusовых растений, собранные на Сухумской опытной станции субтропических культур Всесоюзного научно-исследовательского института растениеводства им. Н. И. Вавилова, фиксировали водяным паром и высушивали при комнатной температуре. Для выделения флаванонов измельченные листья (1 г) три раза экстрагировали 80%-ным метанолом на кипящей водяной бане. Длительность каждой экстракции 20 мин. Экстракты объединяли, фильтровали и выпаривали в вакууме при 50° до получения сухого остатка, который растворяли в 2 мл метанола. Метанольные экстракты наносили на полиамидные пористые слои капиллярами. Диаметр нанесенного пятна не более 2 мм. Расстояние между пятнами — 1 см, а от края пластинки до линии нанесения — 1,5 см. На пластинке размером 5×7 см разделяли 6—7 образцов. В качестве элюента применяли систему нитрометан—метанол—вода (5:2:0,025) [4]. Высота растворителя в камере — до 0,5 см. Время анализа 5 мин. Флаваноны обнаруживали опрыскиванием хроматограмм 2%-ным раствором боргидрида натрия в метаноле с последующим выдерживанием пластинки в парах хлористоводородной кислоты [5]. В результате на хроматограммах проявлялись пятна, окрашенные в различные оттенки красного и фиолетового цвета.

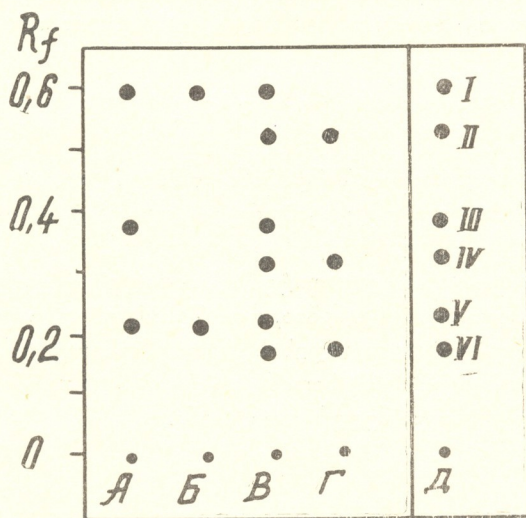


Рис. 2. Схема разделения флаваноновых гликозидов из листьев citrusовых методом ВЭТСХ на пористом полиамидном слое. А—лимон Грузинский, Б—мандарин Уншиу, В — апельсин Вашингтон навел, Г — грейпфрут Дункан, Д — аутентичные образцы: I — гесперидин (Gee Lavson chemicals LTD, Англия), II — неогесперидин (Hoffman-La-Roche, Швейцария), III—нарирутин (выделен из мякоти плодов мандарина Уншиу [6]), IV—нарингин (Lobachemic, Австрия), V — эриоцитрин (выделен из кожуры плодов лимона Диоскурия.), VI — неидентифицированное соединение

Как видно из приведенной схемы при хроматографическом анализе обнаружены в листьях: лимона Грузинского — гесперидин, нарирутин и эриоцитрин, мандарина Уншиу и апельсина Вашингтон навел — гесперидин и эриоцитрин, грейпфрута Дункан — гесперидин, неогеспе-

რიდინი და ერთი იდენტიფიცირებული ფლავანონი $R_f \times 100 = 18$, რაც ლიტერატურულ მონაცემებს შეესაბამება [7].

ამრიგად, მეთოდი ВЭТСХ შეიძლება გამოიყენოს მსგავსი იზომერული წყვილების ფლავანონების რუტინოზიდებისა და ნეოგესპერიდოზიდების განსაზღვრის მიზნით, როგორც: გესპერიდინი და ნეოგესპერიდინი, ნარიუტინი და ნარინგინი, ერიოციტრინი და ნეოერიოციტრინი.

ახალი მეთოდი უფროსი უპირატესობები აქვს კლასიკურ ტსხ-ს. მათგან: ეფექტურობა, სიჩქარე, მაღალი მგრძობადობა და ეკონომიკურობა. მეთოდი შეიძლება გამოიყენოს მასობრივ ანალიზში, რომელიც ხდება ლაბორატორიულ პირობებში საკვებისა და ფარმაცევტული მრეწველობის დარგებში.

ინსტიტუტი ბიოქიმია რეგენერაციის მეცნიერებათა აკადემიის მიერ

ინსტიტუტი მაკრომოლეკულური

ბიოქიმია აკადემიის მიერ

დღის 15.02.90

ი. თარგამაძე, ბ. ბელენკი, ვ. მჟავანაძე, ა. შალაშვილი, ვ. მალტსევი,
ნ. სუდარევა

პოლიამიდის ფორმის ფორმირებაზე მაკრომოლეკულური თხელფენოვანი
ქრომატოგრაფია და მისი გამოყენება ფლავონოიდების ანალიზში

რ ე ზ ი უ მ ე

ციტრუსოვანი მცენარეთა (მანდარინი უნშიუ, ფორთოხალი ვაშინგტონ ნაველი, ლიმონი ქართული და გრეიპფრუტი დუნკანი) ფოთლების ფლავანონური გლიკოზიდების თვისობრივი შედგენილობის დასადგენად გამოყენებულია პოლიამიდის ფორმის ფორმირებაზე მაკრომოლეკულური თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიის მეთოდი. ნაჩვენებია, რომ შესაძლებელია ფლავანონური რუტინოზიდების და ნეოგესპერიდოზიდების ისეთი იზომერული წყვილების მკვლევარი დაყოფა, როგორებიცაა ჰესპერიდინი და ნეოჰესპერიდინი, ნარიუტინი და ნარიინგინი, ერიოციტრინი და ნეოერიოციტრინი.

I. L. TARGAMADZE, B. G. BELEN'KIY, V. V. MZHAVANADZE,
A. G. SHALASHVILI, V. G. MAL'TSEV, N. N. SUDAREVA

HIGHLY EFFICIENT THIN LAYER CHROMATOGRAPHY ON THE POLYAMIDE POROUS LAYERS AND ITS USE IN THE FLAVONOID STUDY

S u m m a r y

Highly efficient thin layer chromatography on the polyamide porous layers was used to determine the qualitative composition of flavanone glycosides in Citrus leaves (Unshiu mandarin, Washington Navel orange, Gruzinski lemon and Duncan grapefruit).

The possibility of efficient separation of such isomeric couples of flavanone rutinosides and neohesperidosides as hesperidin, neohesperidin, narirutin and naringin, eriocitrin and neeroicitrin is shown.

1. Maltsev V. G., Sudareva N. N., Kharcheva E. Yu., Gankina E. S. Proc. Int. Symposium on TLC with Special Emphasis on Overpressured Layer Chromatography, Labor MIM publ, Budapest, 1984, 181.
 2. Златкис А., Кайзер Р. Высокоэффективная тонкослойная хроматография. М.: Мир, 1979.
 3. Мальцев В. Г., Харчева Е. Ю., Сударева Н. Н., Малышев Д. А., Беленький Б. Г., Каталевский Е. Е. Авт. свид. № 1229212 от. 8.01.1986. РЖХ ЗБ 3101 от 1986.
 4. Coffin D. F. J. Agr. Food Chem., 1971, 19, 3, 513.
 5. Nogowits R. M. J. Org. Chem., 1957, 22, 12, 1733.
 6. Шалашвили А. Г., Дурмишидзе С. В., Таргамадзе И. Л. Прикладная биохимия и микробиология, XXII, 1986, 3, 423.
 7. Kamiya S., Esaki S., Konishi F. Agric. Biol. Chem., 1979, 43, 7, 1529.
-



УДК 547.214 : 541.128 : 661.183.6 : 66.095.253

Г. С. ЧХЕИДЗЕ, Г. О. ЧИВАДЗЕ

АЛКИЛИРОВАНИЕ ИЗОБУТАНА ПРОПЕНОМ НА ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ И МЕХАНИЗМ ИХ РЕАКЦИИ

В связи со значительным ростом автомобильного транспорта, все более актуальной становится проблема борьбы с загрязнением атмосферы выхлопными газами автомобильных двигателей.

Вопрос о снижении токсичности выхлопных газов может быть решен путем уменьшения содержания или полного исключения присадок на основе свинца из автомобильных топлив и путем получения новых сортов бензинов с высокими антидетонационными характеристиками.

В связи с этим, большое значение приобретает процесс алкилирования изопарафинов олефинами, в частности, *n*-бутенами в присутствии серной и фтористоводородной кислот в качестве катализатора. В результате этого процесса получают разветвленные парафиновые углеводороды с высокими октановыми числами.

Применение пропена в качестве алкилирующего агента в вышеуказанном процессе обеспечивает в основном образование низкооктановых изогептанов и в большом количестве — сульфоэфиров.

Главными недостатками этого процесса, наряду с экологическими проблемами, являются: осуществление процесса в несколько стадий с целью получения изооктанов, коррозия аппаратуры и высокие энергетические затраты.

С целью получения высококачественного бензина-алкилата, преимущественно содержащего изооктаны, в частности, триметилпентаны, в результате алкилирования изобутана пропеном, нами были синтезированы полифункциональные катализаторы на базе синтетического цеолита Y, обладающие одновременно диспропорционирующим, димеризующим и алкилирующим свойствами. Их применение вместо кислотных катализаторов позволит устранить все вышеперечисленные недостатки, присущие последним, осуществить процесс в одну стадию, получить алкилат высокого качества и тем самым расширить сырьевую базу для получения бензина-алкилата дешевым и недефицитным пропеном.

Целью данной работы является подбор эффективного цеолитного катализатора для алкилирования изобутана пропеном, способствующего протеканию реакции в одну стадию с преимущественным образованием изооктанов и уточнению полифункциональности исследуемого катализатора с применением метода меченых атомов (C^{14}).

Реакцию алкилирования изобутана пропеном проводили в проточном реакторе по методике [1]. Условия опытов менялись в широком интервале: температура — 333—405 К, объемная скорость подачи сырья — 0,5—4,0 ч⁻¹, соотношение изобутан:пропен = 3÷20:1. Исследовано 6 образцов катализатора, синтезированных на основе базового цеолитного катализатора CaP3ЭУ введением в его состав диспропорционирующих (MoO_3 , Re_2O_7) и димеризующих (Ni, Pd) агентов, по методике [2].

В результате проведенных исследований установлено, что в реакции алкилирования изобутана пропенем наилучшие результаты по всем показателям были получены на катализаторах CaNiPЗЭMoY и HCaLaNiMoY . В их присутствии получен алкилат с выходом 80 и 75% масс. со степенью превращения пропена в 93 и 90% соответственно. Содержание фракции C_8 в алкилате в обоих случаях достигало около 40%, при соотношении триметилпентанов к диметилгексанам 84:16 и 83:17 соответственно.

На лучшем катализаторе CaNiPЗЭMoY в оптимальных условиях опыта получен алкилат следующего состава в % масс.: C_5 —1,2; C_6 —4,2; C_7 —36,0; C_8 —39,2; C_9 и выше—19,2. Надо отметить, что изомер 2,3—диметилпентан во фракции C_7 образуется в количестве 27,9% от всей массы алкилата. Он имеет довольно высокую октановую характеристику — 91,1 пунктов. Важной характеристикой алкилата является состав углеводородной фракции C_8 . В нашем случае содержание триметилпентанов в алкилате достигает 31,4%, которые характеризуются высокими октановыми числами 100—104, что и определяет высокосортность получаемого алкилата.

После подбора оптимального катализатора и условий для проведения процесса алкилирования изобутана пропенем для уточнения полифункционального характера цеолитного катализатора было проведено исследование с применением метода меченых атомов C^{14} , и высказаны некоторые соображения о механизме протекания реакции.

Было проведено два опыта на лучшем катализаторе CaNiPЗЭMoY в оптимальных условиях: температура — 383 К, давление — 2,5 МПа, объемная скорость подачи сырья — $1,1 \text{ ч}^{-1}$, соотношение изобутан:пропен = 20:1 в исходной смеси.

В первом опыте (Op_1) использовались пропен-2- C^{14} и изобутан немеченый.

Пропен-2- C^{14} был получен дегидратацией пропанола -2- C^{14} на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 453 К [3,4].

Во втором опыте (Op_2) меченой молекулой служил изобутан -2- C^{14} . Время опыта 2 часа.

Относительная удельная радиоактивность (содержание углерода C^{14} в % в пересчете на один атом углерода) основных продуктов, собранных в процессе двух опытов, приведена в таблице 1.

Т а б л и ц а 1

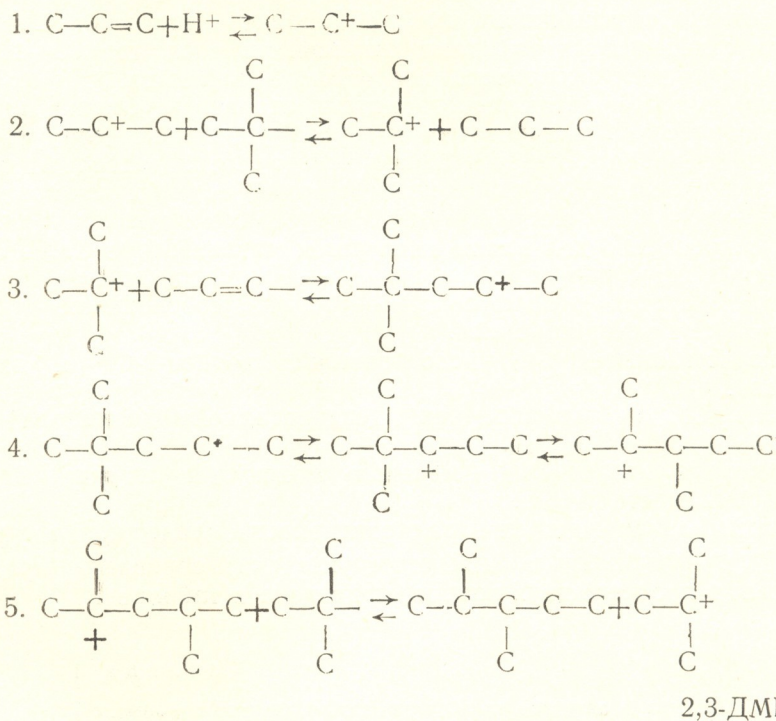
Относительная удельная радиоактивность продуктов в опытах Op_1 и Op_2 (содержание углерода C^{14} в % в пересчете на один атом углерода)

Опыт (меченый реактив)	Op_1 /пропен	Op_2 /изобутан
Изопентан	0,6	0,5
2-метилпентан	18,1	2,5
3-метилпентан	19,4	1,2
Г е п т а н ы		
2,4-диметилпентан	10,3	10,8
2,3-диметилпентан	13,7	12,6
О к т а н ы		
2,2,4-триметилпентан	2,1	16,3
2,5-диметилгексан	14,7	3,5
2,4-диметилгексан	16,8	5,4
2,2,3-триметилпентан	4,3	12,3
2,3,4-триметилпентан	8,8	13,9
2,3,3-триметилпентан	7,6	14,8
3,4-диметилгексан	16,0	4,8

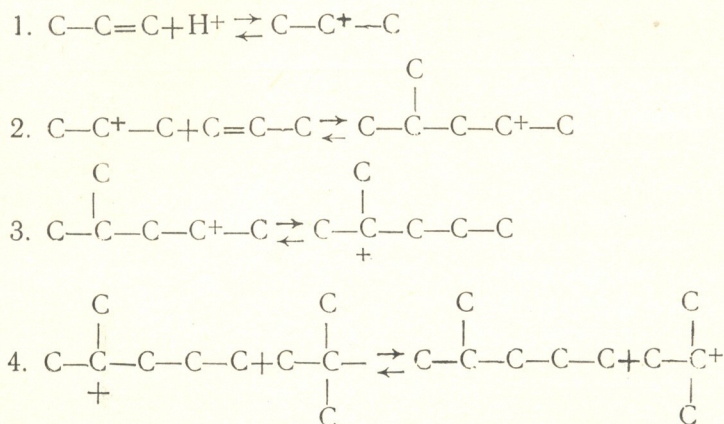
По данным таблицы можно заключить, что углерод-14 входит во все продукты, независимо от того, какая меченая молекула присутствует в первоначальном сырье. Тем не менее, углеводороды, полученные в результате алкилирования, можно разделить на три класса: углеводороды, получаемые из пропена (метилпентаны и диметилгексаны); из изобутана (триметилпентаны); и те, которые получают в равном количестве в обоих опытах (изопентан и диметилпентаны).

Ожидаемыми продуктами при алкилировании изобутана пропеном логически являются 2,3-диметилпентан, 2-метилпентан и изооктан.

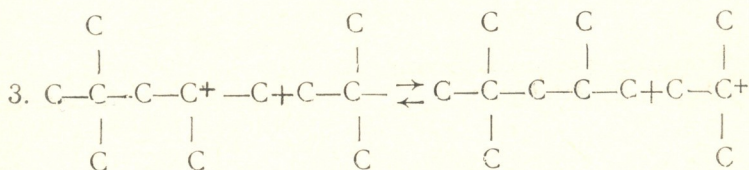
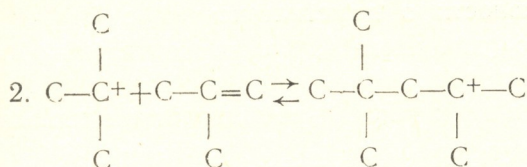
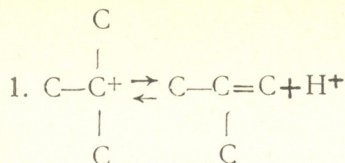
2,3-диметилпентан является «истинным» продуктом алкилирования, т. е. углеводородом, который получается в результате прямого присоединения пропилового катиона к молекуле изобутана согласно классическому механизму по схеме 1:



2-метилпентан, вероятнее всего, образуется путем димеризации исходного пропена по схеме II:



Наконец, изооктан является результатом реакции самоалкилирования изобутана по схеме III:



2,2,4—ТМП

Итак, реакции, описанные схемами I—III, могут качественно объяснить образование основных продуктов в опытах Оп₁ и Оп₂, а также образование следов пропана на первых стадиях реакции.

Помимо реакции алкилирования, очевидно, протекает реакция изомеризации.

Доказательством протекания реакции изомеризации может служить преобладание 2,3—диметилпентана во фракции С₇, тогда как непосредственный продукт алкилирования должен иметь структуру 2,2—диметилпентана. Этот факт можно объяснить большей легкостью неопентильной перегруппировки в кислой среде [5] на стадии 4 в схеме I.

Интересный факт наблюдается в случае образования триметилпентанов и диметилгексанов.

Здесь, очевидно, реакция изомеризации затруднена, и триметилпентаны и диметилгексаны получаются параллельными путями. Такой вывод не должен показаться неожиданным, поскольку установлено [6], что скелетная изомеризация углеродной цепи протекает медленнее, чем миграция алкила. Появление изотопной метки в диметилгексанах в Оп₁ (табл. I) указывает на то, что они образуются, вероятнее всего, в результате прямого алкилирования изобутана мечеными n—бутенами — продуктами диспропорционирования меченого пропена, так как при диспропорционировании последнего радиоактивный углерод содержится только в бутенах и не обнаруживается в этане [7].

Образование 2,2,4-триметилпентана, как уже отмечалось, можно объяснить автоалкилированием изобутана, а остальные триметилпентаны, очевидно, являются продуктами миграции алкильной группы или гидрид-иона в образовавшемся триметилпентилкарбоний-ионе в Оп₂.

Присутствие в алкилате изопентана в небольшом количестве, получение которого прямым процессом с участием пропена и изобутана затруднено, по всей вероятности, как и углеводороды С₉ и выше является продуктом деструктивного алкилирования [8].

Косвенным доказательством протекания реакции диспропорционирования пропена в условиях реакции может также служить появление n-бутенов и этана в выходящих газах.

Итак, использование молекул, меченных углеродом-14, подтверждает сложный характер реакции. Какой бы ни была исходная молекула, содержащая меченый атом, углерод-14 входит во все продукты.

Можно качественно объяснить наличие 2,3-диметилпентана, 2-метилпентана и изооктана реакциями «истинного» алкилирования, димеризации и самоалкилирования, соответственно.

Наличием радиоактивности в диметилгексанах в случае применения пропена, меченного углеродом-14, можно подтвердить протекание реакций диспропорционирования, димеризации и алкилирования на используемом нами полифункциональном цеолитном катализаторе.

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

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

Поступило 18.10.90

ბ. ჩხეიძე, ბ. ჩივაძე

იზობუტანის ალკილირება პროპენით ცეოლიტურ კატალიზატორებზე
და მათი რეაქციის მექანიზმი

რეზიუმე

ჩატარებულია იზობუტანის ალკილირება პროპენით ერთ სტადიად, Ca, Ni, La-ის იონების შემცველ და MoO₃-ით დაფენილ Y ტიპის ცეოლიტურ კატალიზატორებზე. მიღებული ალკილატი ძირითადად შეიცავს მაღალოქტანურ ფრაქციას 40%-ის ოდენობით, რომელიც შედგება 85%-მდე ტრიმეთილპენტანებისაგან.

იზოტოპური მეთოდით დადგენილია გამოყენებული ცეოლიტური კატალიზატორის პოლიფუნქციონალური ბუნება და გამოთქმულია ზოგიერთი მოსაზრება იზობუტანის პროპენით ალკილირების მექანიზმის შესახებ.

G. S. CHKHEIDZE, G. O. CHIVADZE

ALKYLATION OF ISOBUTANE BY PROPENE ON ZEOLITIC CATALYSTS AND THEIR MECHANISM OF REACTION

Summary

The alkylation of isobutane by propene was carried out in one stage on Ca, Ni, La-ion exchanged and MoO₃ supported, Y type zeolitic catalysts. The obtained alkylate contains mainly highoctane fraction (40%), which consists of 85 % trimethylpentanes.

A polyfunctional nature of the used zeolitic catalyst was determined by isotopic method. The new mechanism of isobutane alkylation by propene was suggested.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Арешидзе Х. И., Чивадзе Г. О., Чхеидзе Г. С., Мортиков Е. С., Зеньковский С. М. Изв. АН ГССР, сер. хим., 1979, 5, 2, 111—117.
 2. Чхеидзе Г. С., Чивадзе Г. О., Мортиков Е. С. IV Всесоюзная конф. «Применение цеолитов в катализе», М., 1989.
 3. Исагулянц Г. В., Рар Л. Ф. Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, с. 1362—1365.
 4. Sorolleur C., Sorolleur S., Gaullf F. G., J. Catal., 1972, 24, 389—389.
 5. Germain I. E. Catalytic Conversion of Hydrocarbons. Academic Press, London, 1969.
 6. Grouwer D. H., Hogelein U., Prog. Phys. Org. Chem., 1972, 9, 179—183.
 7. Миначев Х. М., Ряшенцева М. А., Исагулянц Г. В., Рождественская И. И. Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 3, 705—709.
 8. Weitkamp I. Proc. Vth Int. Conf. Zeolites, L. C. V. Pres. ed. Heyden, Londres, 1980, 358—364
-

ფიზიკური ქიმია

პა 541.183:549.67

ბ. ციციშვილი, ნ. სხირტლაძე, დ. ბარნაბიშვილი,
ც. ოქროპირიძე, ნ. გოგოძე

საქართველოს ზოგიერთ ცეოლითუმაცვალ ქანებზე აღსორბციული თვისებები

საქართველოში ადრე აღმოჩენილი დანალექი წარმოშობის მაღალკაჟმი-წიანი ცეოლითების — კლინობტილოლითუმცველი ნიმუშების (ძეგვი, ხე-კორძულას უბანი და თეძამის საბადოები) ადრევე იყო შესწავლილი ჩვენსა და სხვა მკვლევართა მიერ, რომლებიც დღეისათვის ეფექტურად გამოიყენება სახალხო მეურნეობის მრავალ დარგში [1—4]. აღნიშნული ცეოლითების ბუნებრივი და მოდიფიცირებული ნიმუშების აღსორბციული კვლევის ზოგიერთი შედეგი გამოქვეყნებულია ჩვენს შრომებში [5—6].

წინამდებარე ნაშრომში მოცემულია საქართველოს ტერიტორიაზე ახლად მიკვლეული ზოგიერთი ცეოლითუმცველი ქანების, კერძოდ: კლინობტილოლითების № 4157 და № 48 — მცხეთის რაიონიდან (მდ. მართაზის ხევი და არმაზის ხევი), № 4414 — სოფ. ატენიდან (ატენის ხეობა), № 4334 — თეთრი წყაროდან (მდ. ალგეთი), №№ 1—3 ძეგვიდან; ჰეილანდიტი № 4159 ახალციხის რაიონიდან (ურაველის ხეობა), ანალციმი-შორაპნიდან, მორდენიტი № 4441 — სოფ. ჩაჩუბეთიდან (თეძამის ხეობა), ლომონტიტი №№ 1339*, 1674*, 1345*, 3431 (თბილისის მიდამოებიდან) მოკლე ლითოლოგიური დახასიათება და აღსორბციული თვისებები.

ნიმუშების ლითოლოგიური დახასიათება:

№ 4157 — თხელშრეებრივი, მუქი, ოდნავ მოყავისფრო, მჭიდრო აგებულების, პელიტ-ალევიროლითური მერგელოვანი ქანია, რომლის შედგენილობაში მონაწილეობს ვულკანური მინისა და სუსტად გამოკრისტალბებული ვულკანიტების უწყრილესი ნაწილაკები, რომელთაც მირეული აქვთ პელიტომორფული კალციუმის კარბონატი და თიხის თმისებრივი მასები. ვულკანური მინა, რომელიც მთლიანად კლინობტილოლითშია გადასული, რაოდენობრივად ქანის 45—50% შეადგენს. გარდა ჩამოთვლილი კომპონენტებისა, ქანის აგებულებაში მონაწილეობს საღად შენახული მინდვრის შპატისა და პიროქსენის მარცვლები მადნეულ მინერალთან ერთად.

№ 48 — მწვანე ფერის, სუსტადშრეებრივი ფუტური ქანია. მარცვლის სიმსხოს მიხედვით მეტწილად ალევრიტულია. აქაც ქანის აგებულებაში მთავარი მინის ნატეხებია, რომელთაც მინდვრის შპატის, პიროქსენისა და მადნეული მინერალის მარცვლები უერთდებათ. მინდვრის შპატი და პიროქსენი საღად შენახულია, ხოლო მინა, რომლის რაოდენობა 55—60% შეადგენს, კლინობტილოლითშია გადასული.

№ 4414 — სუსტად შრეებრივი, მეტად მჭიდრო, ოდნავ მოლურჯო, პელიტ-ალევრიტული ტუფია. მის შედგენილობაში მონაწილეობს კლინობტილო-

* ნიმუშები გადმოცემულია საქნავთობგეოფიზიკის ტრესტიდან.

ლითში გადასული მინის უწყვილესი ნაწილაკები, მინდვრის შპატისა და პიროქსენის სალი ნატეხები. ყველა ამათ საკმაო რაოდენობით უერთდება პელიტომორფული კარბონატი, რაც ქიმიურ შედგენილობის CaO-ს მაღალ შემცველობაში აირეკლება. კაჟმიწის შემცველობის მიხედვით, (ანალიზი № 2), საშუალოდ მყავე ტუფურ მასალას უპასუხებს, რაც შეეხება ცეოლითს (კლინოპტილოლითს) მისი რაოდენობა აქ 40—45% შეადგენს. ყურადღებას იქცევს K₂O-ის შედარებით მაღალი შემცველობა, რაც მიკროლითურ ვულკანიტებს ხარჯზე უნდა იყოს წარმოქმნილი.

№ 4334 — თითქმის მასიური, მსხვილნატეხოვან ფერფლის ტუფია, აგებული ვულკანური მინის შედარებით მსხვილი ნატეხებისაგან, რომელთაც მცირე რაოდენობით მინდვრის შპატი, კალციუმის კარბონატი, მადნეული მინერალი უერთდებათ. მინის ნატეხები კლინოპტილოლით-ჰეილანდიტითაა ჩანაცვლებული, რომლის რაოდენობა 60—65% შეადგენს.

ანალცინი შორაპნიდან — თხელშრეებრივი, მჭიდრო აგებულების, მუქი ნაცრისფერი ტუფი, რომლის მთავარი შემადგენელი მასა მინდვრის შპატის ალევრიტული ნაწილაკებისა და პელიტომორფული კალციუმის კარბონატის ნარევს წარმოადგენს. ცეოლითი რენტგენული მეთოდით ისახვრება და ანალციმს უპასუხებს, რომლის რაოდენობა 40% არ აჭარბებს.

№ 4159 — საშუალომარცვლოვანი, შრეებრივი, მუქი ნაცრისფერი ტუფი, აგებული არსებითად ვულკანური მინისაგან, რომელსაც მცირე რაოდენობით უერთდება საღად შენახული მინდვრის შპატი და მადნეული მინერალი. აღინიშნება ტლორიტული მასები და აქა-იქ კარბონატიც. ვულკანური მინა, რომლის რაოდენობა 75% შეადგენს, ჰეილანდიტსა და ანალციმშია გადასული.

№ 4441 — თითქმის მასიური, შედარებით მსხვილნატეხიანი, კაჟმიწით გამდიდრებული, ფსამიტური ტუფი. გარეგნულად ოდნავ მომწვანო, ალაგ-ალაგ თეთრი უბნებით. ტუფის მთავარი შემადგენელი ვულკანური მინაა, რომელიც მეტ შემთხვევაში სფეროლითურ აგებულებას ამჟღავნებს. სწორედ ამგვარი მინის ხარჯზეა წარმოქმნილი მორდენიტი, რომლის რაოდენობა დაახლოებით 45—50% შეადგენს. ყურადღებას იქცევს სრულიად საღად შენახული მინდვრის შპატი, უმეტესად ანდეზიტის რივისა და იშვიათად პიროქსენის დაკუთხული მარცვლების არსებობა. საკმაო რაოდენობით შეიმჩნევა რკინის უანგით გაყლენთილი ქლორიტული მასები, მაგრამ მთავარი მაინც ქანის გაკვარცხაა, რომელიც გაცეოლითების მომდევნო პროცესად ისახება.

№ 3431 — შრეებრივი, მოყვითალო ფერის, საშუალომარცვლოვანი ფერფლის ტუფი, რომლის მთავარი შემადგენელია მთლიანად ლომონტიტში გადასული ვულკანური მინის ნატეხები. ლომონტიტის რაოდენობა 75% შეადგენს. დანარჩენი კი თიხოვან ნაწილაკებზე, მინდვრის შპატის და მადნეულის უწყვილეს მარცვლებზე და ორგანული ნივთიერების ხარჯზე მოდის. კაჟმიწისა და თიხამიწის შემცველობის მიხედვით ტუფი საშუალო სიმჟავის ვულკანიტებს უპასუხებს, ხოლო CaO-ს შემცველობა კი ლომონტიტის ჭარბ რაოდენობას.

ცხრილი 1

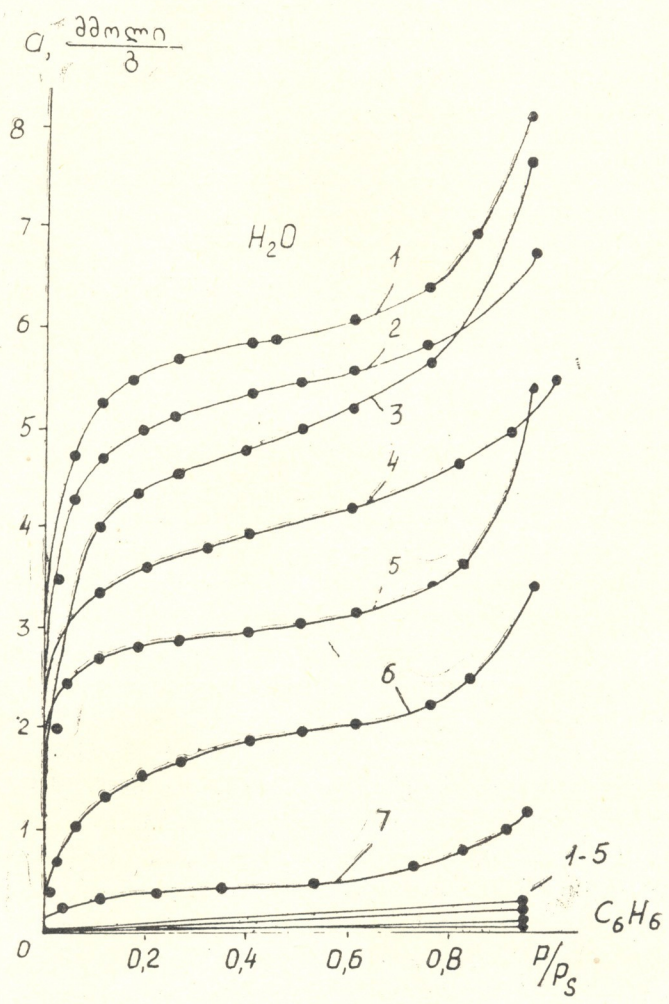
ზოგიერთი გაცეოლითებული ტუფის ქიმიური ანალიზის შედეგები

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	H ₂ O-	H ₂ O+	Si/Al
62,75	0,31	14,15	2,32	0,51	0,04	1,32	5,67	3,73	0,42	0,32	1,90	6,42	4,2
60,95	0,34	13,60	1,05	2,25	0,09	0,86	6,29	0,90	3,88	0,11	1,82	7,98	3,82

№ 1 ცხრილში მოცემულია ზოგიერთი ზემოთ აღწერილი გაცეოლითებული ტუფის ქიმიური ანალიზის შედეგები: 1-ლომონტიტურიანი ქანი თბილისის მიდამოებიდან; 2-კლინოპტილოლითშემცველი ტუფი ატენის ხეობიდან.

ცეოლითშემცველ ქანების ადსორბციული თვისებების დასახასიათებლად შესწავლილია წყლის და, ზოგიერთ ნიმუშზე, ბენზოლის ორთქლის ადსორბცია წონითი ვაკუუმური დანადგარის საშუალებით 293 K-ზე. საკვლევად აღებულია ნიმუშები 2-1 მმ ზომის მარცვლების სახით. ნიმუშები ვაკუუმირებულია 623 K-ზე, ზოგ შემთხვევაში 473 K-ზე, ნარჩენი წნევის — $1 \cdot 10^{-5}$ ტორის მიღწევამდე. ადსორბციული გაზომვები ჩატარებულია 293 K-ზე.

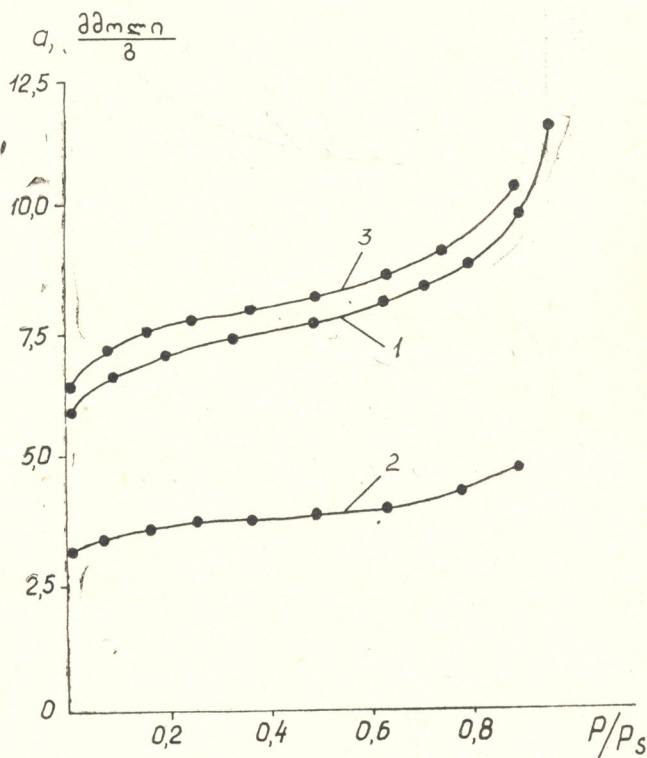
კვლევის შედეგები წარმოდგენილია იზოთერმების სახით.



ნახ. 1. წყლისა და ბენზოლის ორთქლის ადსორბციის იზოთერმები ბუნებრივ ცეოლით-შემცველ ქანებზე 293K. კლინობტილოლითები: 1 — თეთრიწყაროდან, 2 — არმაზის ხევიდან, 3 — მართაზიდან, 6 — ატენიდან, 4 — პეილანდიტი ურაველიდან, 5 — მორდენიტი ჩაჩუბეთიდან, 7 — ანალიზი შორაპნიდან

ბუნებრივ ცეოლითებზე შესწავლილი წყლისა და ბენზოლის ორთქლის ადსორბციის ექსპერიმენტის შედეგების (ნახ. 1) ანალიზი ნათელყოფს, რომ წყლის ორთქლის ადსორბციის იზოთერმებს აქვთ მიკროფორიანი ადსორბენტებისათვის დამახასიათებელი ფორმა. ნაჩვენებია, რომ პირველადი ფოროვანი სტრუქტურის შესაბამისი ადსორბციული მოცულობა იცემა დაბალი ფარდობითი წნევების უბანში ($p/p_s = 0,10$ -მდე), ხოლო ფარდობითი წნევების გაზრდით ($p/p_s = 0,40-0,50$ -ის ზევით) ადსორბცია წარმოებს მეორად ფო-

როგან სტრუქტურაში წყლის ორთქლის კონდენსაციის ხარჯზე. ბენზოლის ორთქლის ადსორბცია ბუნებრივ ცეოლითებზე უმნიშვნელოა (ნახ. 1), რაც ადასტურებს ნიმუშების მოლეკულურ-საცრულ ბუნებას. გამოკვლეულია, რომ ახლად მიკვლეული ცეოლითებიდან კარგი ადსორბციული უნარით წყლის ორთქლის მიმართ ($p/p_s = 0,40$) ხასიათდება კლინობტილოლითმემცველი ტუფები — თეთრიწყაროდან (5,90 მმოლ/გ) და არმაზისხევიდან (5,60 მმოლ/გ), მაგრამ ამ მხრივ ისინი ჩამორჩებიან ჩვენს მიერ ადრე შესწავლილ ძეგვის (ხეკორძულას უბანი) და თეძამის საბადოს კლინობტილოლითებს [5, 6].

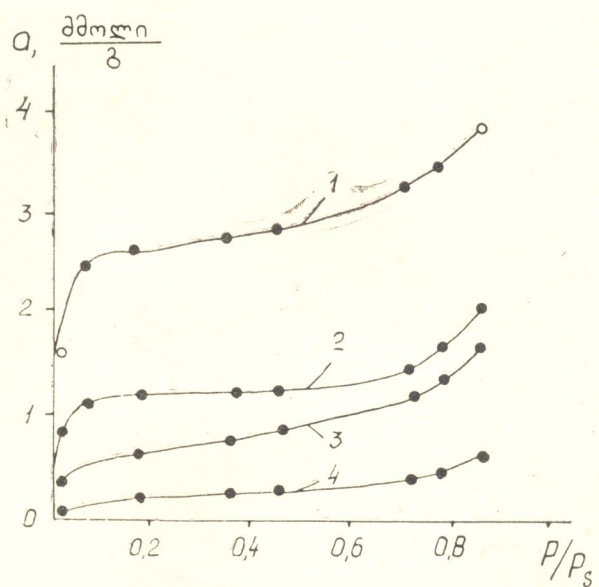


ნახ. 2. წყლის ორთქლის ადსორბციის იზოთერმები კლინობტილოლითის ნიმუშზე ძეგვიდან 293K. ციფრები იზოთერმებზე — ნიმუშის ნომრები

ადსორბციული კვლევის შედეგები ძეგვის საბადოს სხვადასხვა უბნებიდან აღებულ ნიმუშებზე მოცემულია ნახ. 2-ზე. ნახაზის მიხედვით წყლის ორთქლის ადსორბციის იზოთერმები მცირე წნევის უბანში ხასიათდება მკვეთრი აღმავლობით, რაც საერთოდ ტიპურია ცეოლითებისათვის. მათგან კარგი ადსორბციული უნარით ხასიათდება ნიმუშები № 1 და № 3 და ისინი პრაქტიკულად იდენტურია ჩვენს მიერ ადრე გამოკვლეული ძეგვის (ხეკორძულას უბანი) კლინობტილოლითისა [5—6]. კლინობტილოლითიანი ტუფის ნიმუში № 2 ხასიათდება მნიშვნელოვნად დაბალი ადსორბციული უნარით № 1 და № 3 ნიმუშებთან შედარებით, რაც იმით უნდა აიხსნას, რომ ეს ნიმუში გეოლოგიურ ჭრილში სივრცობირვად დაცილებულია 1 და 3 ნიმუშისაგან და ამავე დროს კლინობტილოლითის ნაკლები შემცველობით ხასიათდება.

შესწავლილია აგრეთვე ლომონტიტური ტუფების (თბილისის მიდამოებიდან) ადსორბციული უნარი წყლის ორთქლის მიმართ (ნახ. 3). ნიმუშები წი-

ნასწარ გამოკვლეულია თერმოდგრადობაზე 373, 473, 623 K-ის პარამეტრების დადგენილია, რომ ფორების ადსორბციული მოცულობის მაქსიმუმით ხასიათდება ნიმუშები, დამუშავებული 473 K-ზე. შედეგების ანალიზით ირკვევა, რომ იზოთერმები დამახასიათებელია მიკროფორიანი ადსორბენტებისათვის. ად-



ნახ. 3. წყლის ორთქლის ადსორბციის იზოთერმები ლომონტიტებზე თბილისის მიდამოებიდან 293K: 1 — №3431, 2 — №1339, 3 — №1674, 4 — № 1345

სორბციის უკეთესი უნარით ხასიათდება 75% ლომონტიტის შემცველი ნიმუში № 3431.

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

შემოსულია 19.04.90

Г. В. ЦИЦИШВИЛИ, Н. И. СХИРТЛАДЗЕ, Д. Н. БАРНАБИШВИЛИ,
Ц. М. ОКРОПИРИДЗЕ, Н. И. ГОГОДЗЕ

АДСОРБИОННЫЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД ГРУЗИИ

Резюме

Приведены литологическая характеристика и результаты изучения адсорбционных свойств по парам воды (293 K) некоторых вновь разведанных неолитсодержащих туфов Грузии. Установлено, что высокой адсорбционной способностью по парам воды характеризуются клиноптилолитовые туфы из новых участков месторождений Дзегви (№ 1 и № 3) и из Тетри-Цкаро (№ 4334) и Армазисхеви (№ 48).

G. V. TSITSISHVILI, N. I. SKHIRTLDZE, D. N. BARNABISHVILI,
Ts. M. OKROPIRIDZE N. I. GOGODZE

ADSORPTION PROPERTIES OF SOME ZEOLITE-CONTAINING ROCKS OF GEORGIA

S u m m a r y

The lithologic characteristics and results of study of adsorption properties by water vapours (293 K) of some newly explored zeolite-containing rocks of Georgia are given. It has been established, that clinoptilolite tuffs from the new plots of Dzegvi (№ 1 and № 3), Tetri Tskaro (№ 4334) and Armaziskhevi (№ 48) deposits are characterized by high adsorption properties by water vapours.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Бегишвили М. Г., Кацитадзе Б. В., Харатишвили Г. В. Сб. Применение природных цеолитов в животноводстве и растениеводстве. Тбилиси: Мецниереба, 1984, 14.
 2. Квашали Н. Ф., Микаутадзе З. Г., Урушадзе А. Н., Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г. Сб. Применение природных цеолитов в животноводстве. Тбилиси: Мецниереба, 1984, 191.
 3. Маршания Н. И., Эркавания З. Г. Сб. Применение природных цеолитов в животноводстве. Тбилиси: Мецниереба, 1984, 101.
 4. Гогодзе Н. И., Барнабишвили Д. Н., Цицишвили Г. В., Мамедов И. И. Сообщ. АН ГССР, 1986, 12, 2, 140.
 5. Цицишвили Г. В., Барнабишвили Д. Н., Гогодзе Н. И. Сообщ. АН ГССР, 1976, 83, 3, 625.
 6. Барнабишвили Д. Н., Цицишвили Г. В., Авалиани К. Е., Гогодзе Н. И., Адолашвили М. Г., Коридзе З. И. Сб. Клиноптилолит. Тбилиси: Мецниереба, 1977, 148.
-

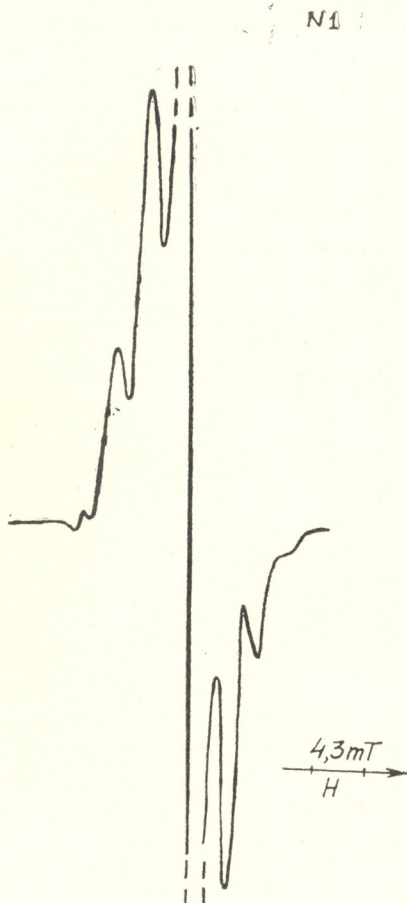
შპპ 02.00.04

3. კაციტაძე, ს. ნაცვლიშვილი

მჟაუნმჟავასა და მისი დიეთერების დაბალტემპერატურული რადიოლიზი

ბიოლოგიურად მნიშვნელოვანი ჟანგბადშემცველი ორგანული ნივთიერებების რადიოლიტური გარდაქმნის შესწავლას ძალზე დიდი მნიშვნელობა აქვს რადიაციული ზემოქმედების ცოცხალ ორგანიზმებზე.

შესწავლილია მჟაუნმჟავასა და მისი დიეთერების: დიმეთილ-, დიეთილ- და დიპროპილოქსალატების რადიაციულ-ქიმიური გარდაქმნა.



ნახ. 1. დასხივებული მჟაუნმჟავას ეპრ სპექტრი (D=4,3 კგ გრემი, T=77K)

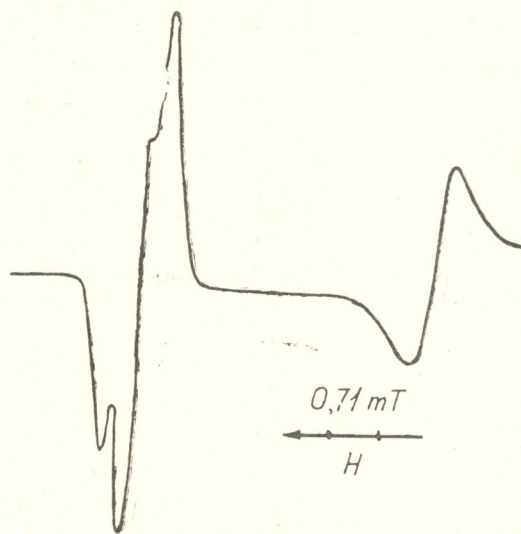
სამუშაოს მიზანი იყო მჟაუნმჟავას რთულ ეთერებში დაგვედგინა ჩანაცვლებული ალკილის ჯგუფის ჯაჭვის სიგრძის გავლენა შესაბამისი ნივთიერების დაბალტემპერატურულ (77K) რადიოლიზის პროცესზე.

გამოსხივების წყაროდ ვიყენებდით Co^{60} γ -დანადგარს. დოზის სიმძლავრე შეადგენდა 0,67 კილოგრეი/სთ.

წარმოქმნილი რადიკალური პროდუქტების რეგისტრირებას ვახდენდით ებრ სპექტროსკოპიის მეთოდით. მათი იდენტიფიცირებისათვის გამოყენებული იყო ფოტო და თერმოდამუშავების მეთოდები. ფოტოდამუშავება წარმოებდა ხილული სინათლით (ქსენონის ნათურა), ფილტრი BC—8. 4,3 კილოგრეი დოზით დასხივებულ მეთუნმეთავას სპექტრი ძირითადად შედგება სამი ხაზისაგან (ფაქტ. = 2,004). სავარაუდოა, რომ სპექტრი წარმოადგენს რამოდენიმე ტიპის რადიკალის სპექტრთა სუპერპოზიციას (ნახ. 1). პარამაგნიტური ნაწილაკების (პ. მ. ნ.) რადიაციულ-ქიმიური გამოსავალი გამოთვლილია დაგროვების მრუდის საფუძველზე და შეადგენს $0,12 \frac{1}{100 \text{ ევ}}$.

ფოტოდასხივების შედეგად სპექტრი მნიშვნელოვან ცვლილებას არ განიცდის, პრაქტიკულად არ იცვლება პ. მ. ნ.-ის რაოდენობაც.

მეთუნმეთავას დასხივებული ნიმუშების თანმიმდევრული გათბობის შედეგად დადგინდა, რომ 100 K-მდე გათბობისას სპექტრის სახე ძირითადად იგივეა, თუმცა იცვლება კომპონენტთა ინტენსივობების შეფარდება. 300 K-მდე გათბობის შემდეგ კი რეგისტრირებულია ორი ხაზისაგან შემდგარი სპექტრი. გახლეჩა ამ ხაზებს შორის ~0,57 მტ. (ნახ. 2). პარამაგნიტური ნაწილაკები,



ნახ. 2. $T=300\text{K}$ -ზე გამთბარი დასხივებული მეთუნმეთავას ებრ სპექტრი

რომლებიც იძლევა აღნიშნულ სპექტრს ოთახის ტემპერატურაზე (300 K), მდგრადი არიან გარკვეული დროის განმავლობაში.

აღნიშნული დუბლეტი შეიძლება შეესაბამებოდეს $\dot{\text{C}}\text{OOR}$ ტიპის რადიკალს, სადაც გაუწყვილებელი ელექტრონი ლოკალიზებულია ნახშირბადის ატომზე. მსგავსი ებრ სპექტრი შეინიშნება ჭიანჭველამეთავას დასხივების დროს და იგი მიეწერება $\text{O}-\dot{\text{C}}-\text{OH}$ რადიკალს [1].

λ -დასხივებული მეთუნმეთავას ებრ სპექტრიდან ($D = 11,4$ კგ გრეი) 300 K-მდე გამთბარი ნიმუშის ებრ სპექტრის გრაფიკული გამოკლების შემდეგ რჩება სინგლეტი, რომლის სიგანე 0,92 მილიტესლას ტოლია. ამასთან აღსანიშნავია, რომ თერმოგამოწვის შედეგად დასხივებული ნიმუშების ფერი იცვლება მუქი

ნარინჯისფერიდან თეთრამდე. ყოველივე ზემოთქმული საშუალებას ვეძიებთ ვივარაუდოთ, რომ სპექტრის გამჭრალი კომპონენტი პასუხისმგებელია მესაბამის მოლეკულურ ანიონ-რადიკალზე.

კრისტალური დიმეთილოქსალატის გამადასხივების შედეგად შეინიშნება ეპრ სპექტრი, რომელიც აგრეთვე ძირითადად სამი ხაზისაგან შედგება. სპექტრის საერთო სიგანეა 1,14 მტ. პ.მ.ნ. დაგროვების მონაცემების საფუძველზე გამოთვლილია მისი რადიაციულ-ქიმიური გამოსავალი, რომელიც $G_R = 1,2 \cdot 1/100$ ევ ტოლია. მიღებული სპექტრი ამ შემთხვევაშიც წარმოადგენს რამოდენიმე ნაწილაკის შესაბამისი ეპრ სპექტრების სუპერპოზიციას. ამ შემთხვევაშიც ნიმუშების 300 K-ზე გათბობისას რეგისტრირებულია ორი ხაზისაგან შემდგარი სპექტრი.

მიღებული შედეგები ცალსახად მიუთითებს, რომ დიმეთილოქსალატის რადიოლიზის შემთხვევაშიც ძირითადად 2 სახის პ. მ. ნ. შეინიშნება მოლეკულური ანიონ-რადიკალი და ნეიტრალური $\dot{C}OOR$ ($R=CH_3$) ტიპის რადიკალი.

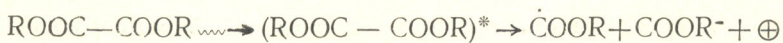
ინდივიდუალური დიეთილ- და დიბროპილოქსალატების γ -რადიოლიზის დროს რეგისტრირდება რთული სახის ეპრ სპექტრები. ცენტრში ორივე შემთხვევაში შეინიშნება სინგლეტი, რომლის სიგანეა 0,86 მტ. ეს სპექტრები არის განპირობებული მოლეკულური ანიონ-რადიკალების $(COOC_2H_5)_2^-$ და $(COOC_3H_7)_2^-$ წარმოქმნით.

რადიკალების წარმოქმნის საწყისი რადიაციულ-ქიმიური გამოსავლების მნიშვნელობა შესაბამისად 2,25 და 7,0 1/100-ევ-ის ტოლია დიეთილოქსალატისა და დიბროპილოქსალატისათვის.

სინგლეტის გარდა ამ ნივთიერების დასხივებული ნიმუშის ეპრ სპექტრებში შეინიშნება დამატებითი ხაზები ველის როგორც დაბალი, ასევე მაღალი სიხშირის უბნებში. შეიძლება გამოიყოს ხუთკომპონენტური სპექტრი, რომლის გახლეჩაა 2,15 მტ. ამ სპექტრის შესატყვისი პარამაგნიტური ნაწილაკი შეიძლება იყოს ის რადიკალი, რომელიც წარმოიქმნება ერთ-ერთი ეთილის (ან პროპილის) ჯგუფში α -პროტონის მოწყვეტის შედეგად [2].

ამრიგად, მჟაუნმჟავასა და მისი დიეთერების დასხივების შედეგად (77 R) წარმოიქმნება ძირითადად მოლეკულური ანიონ-რადიკალების და $\dot{C}OOR$ (R -ალკილის რადიკალი) ტიპის ნეიტრალური რადიკალებიც, გარდა ამისა, დიეთილ- და დიბროპილოქსალატების რადიოლიზის დროს წარმოიქმნება α -ალკილური რადიკალებიც.

ზემოთ მოყვანილი მონაცემების საფუძველზე შეიძლება გაკეთდეს დასკვნა, რომ მოცემული ნიმუშების γ -რადიოლიზის შედეგად მიმდინარეობს როგორც იონიზაცია, ასევე ალგზნების პროცესები. ალგზნების ენერგია ლოკალიზდება შედარებით სუსტ — C—C— ბმაზე და იწვევს მის გაწყვეტას. $\dot{C}OOR$ რადიკალის წარმოქმნის მექანიზმი შეიძლება შემდეგნაირად წარმოვიდგინოთ:



ალკილური რადიკალების წარმოქმნაც ასევე ალგზნების პროცესების მიმდინარეობით აიხსნება. ანიონ-რადიკალებისა კი — იონიზაციის პროცესებით.

საქ. მეცნიერებათა აკადემიის რ. აგლაძის
სახ. ელექტროქიმიის ინსტიტუტი

შემოსულია 27.12.90

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ РАДИОЛИЗ ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ДИЭФИРОВ

Резюме

Установлено, что при низкотемпературном радиоллизе щавелевой кислоты и ее диэфиров (диметил-, диэтил- и дипропилоксалатов) имеет место образование молекулярных анион-радикалов и нейтральных радикалов типа $(\dot{C}OOR)_2^-$, а при радиоллизе дипропилоксалата дополнительно образуются радикалы алкильного типа.

Предложен механизм образования идентифицированных радикалов.

V. A. KATSITADZE, S. E. NATSVLISHVILI

THE LOW TEMPERATURE RADIOLYSIS OF THE OXALIC ACID AND ITS DERIVATIVES

Summary

The processes of formation and stabilization in the irradiated oxalic acid and some of its derivatives are studied.

The molecular anion-radicals and the neutral radicals of the $\dot{C}OOR$ type are identified. The mechanism of the formation of radicals has been derivated.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Ершов Б. Г. ДАН СССР, 1969, 169, 6, 137.
 2. Пшежецкий С. Я. РЖХ, 1981, ЗБ 32.
-



541.183.1+549.67

V. G. TSITSISHVILI, DANG TUET FUONG, A. Yu. KRUPENNIKOVA,
N. M. DOLABERIDZE, M. V. ALELISHVILI

ZEOLITE ADSORBENT FOR PURGING INDUSTRIAL SEWAGE WATERS FROM HEAVY METALS

Natural zeolites, having considerable mechanic solidity and ionexchanging capacity, are active effective regenerating sorbents for filtration and extraction of heavy metals from sewage waters [1—4].

To find an opportunity for using clinoptilolite containing rock of Tedzami deposit in (Georgia) (CtT), it's nessesary to make a research of its mineralogical composition and physico-chemical properties.

CtT is the zeolitized tuff with clinoptilolite as a dominating mineral and residues of non-thoroughly crystallized phase genetically connected with it and non-transformed clay.

According to the data of X-ray diffractometry and thermometry method of evaluation of moistering effect [5,6], natural sample enriched with zeolite phase by 75% is obtained. The value is connected with the degree of primary cleaning and soaking off.

The experiment was held on 0,5—1,0 mm fraction, according to characteristic data on the first stage of the experiment we studied zeolite behaviour in the CtT+In nickel chlorid solution system at temperature 98—100°. Solid and liquid phases ratio 1:6, the interaction time during one single reaction 3h.

The index in marking cation exchanged forms corresponds to the number of ionexchanging reactions.

The hydrogene form was obtained by treatment of CtT by In HCl solution under the conditions similar to those in ionexchange. The filtrated solid phase was washed up to negative reaction on chlor-ions.

The results of chemical analysis of natural zeolite and its derivatives (without moisture) are presented in table 1.

Table 1
Chemical composition of natural clinoptilolite and its modifications

Zeolite	Oxide, mas. %					
	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃
CtT	3,04	1,16	5,14	1,20	} 62,37	16,17
Ni ₃ CtT	2,41	0,67	4,92	1,0		
Ni ₆ CtT	2,39	0,45	3,75	1,0		
HCtT	1,80	0,67	2,10	0,68	} 64,88	11,28
HNi ₁ CtT	1,59	0,56	1,86	0,52		
HNi ₃ CtT	1,51	0,47	1,79	0,52		
HNi ₆ CtT	1,45	0,39	1,53	0,49		

According to the data of chemical analysis formulae expressed in ratios of oxides are composed (table 2).

Table 2

Chemical composition of natural clinoptilolite and its modifications in ratios of oxides

Zeolite	Formula expression
CtT	0,31Na ₂ O·0,08K ₂ O·0,58CaO·0,19MgO·Al ₂ O ₃ ·6,56SiO ₂
Ni ₃ CtT	0,21Na ₂ O·0,04K ₂ O·0,47CaO·0,14MgO·Al ₂ O ₃ ·6,56SiO ₂
Ni ₆ CtT	0,20Na ₂ O·0,02K ₂ O·0,34CaO·0,13MgO·Al ₂ O ₃ ·6,56SiO ₂
HcTt	0,26Na ₂ O·0,06K ₂ O·0,34CaO·0,11MgO·Al ₂ O ₃ ·9,77SiO ₂
HNi ₁ CtT	0,18Na ₂ O·0,04K ₂ O·0,23CaO·0,09MgO·Al ₂ O ₃ ·9,77SiO ₂
HNi ₃ CtT	0,16Na ₂ O·0,03K ₂ O·0,21CaO·0,09MgO·Al ₂ O ₃ ·9,77SiO ₂
HNi ₆ CtT	0,14Na ₂ O·0,02K ₂ O·0,17CaO·0,08MgO·Al ₂ O ₃ ·9,77SiO ₂

To study the mobility of primary cations during the ionexchange process it is convenient to express chemical composition by relative unit cell (unit cell of mineral). It can be done because the sample was enriched with the zeolite and the latest is genetically close to the clay in the clinoptilolite containing rock.

Table 3

Relative unit of natural clinoptilolite and its modifications

Zeolite	Ca	Mg	Na	K	Ni	Si	Al+Fe ³⁺	O	Si+Al+ +Fe ³⁺	Si:(Al +Fe ³⁺)
CtT	2,38	0,78	2,54	0,66	—	26,90	8,20	72	35,10	3,3
Ni ₃ CtT	2,01	0,58	1,81	0,33	1,10					
Ni ₆ CtT	1,47	0,55	1,68	0,21	1,80					
HcTt	1,05	0,39	1,62	0,40	—	30,29	6,20	72	36,49	4,9
HNi ₁ CtT	0,99	0,39	1,53	0,35	0,13					
HNi ₃ CtT	0,83	0,34	1,36	0,26	0,47					
HNi ₆ CtT	0,76	0,34	1,31	0,23	0,58					

Table 4

Exchange degree and nickel cation population of clinoptilolite

Zeolite	Exchange degree, %	Counterion (acc. to cation number), %
Ni ₃ CtT	24	18,9
Ni ₆ CtT	39	38,2
HNi ₁ CtT	6	3,8
HNi ₃ CtT	19	14,4
HNi ₆ CtT	24	18,0

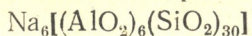
Using table 3 data it is possible to introduce the relative unit cell of natural clinoptilolite as follows:

$$[(Ca+Mg)_{3,16} \cdot (Na+K)_{3,20}] \cdot (Al+Fe^{3+})_{8,20} \cdot Si_{26,90} \cdot O_{72} \quad (1)$$

The unit cell of hydrogenic form (HcTt) are:

$$[H_{1,3} \cdot (Ca+Mg)_{1,44} \cdot (Na+K)_{2,02}] \cdot (Al+Fe^{3+})_{6,20} \cdot Si_{30,29} \cdot O_{72} \quad (2)$$

The idealized composition of clinoptilolite can be expressed:



The comparison of 1—3 formulae leads to the conclusion that as a result of successive enriching and acid treatment of CtT it is transformed into partially dealuminized and decationized form. So under the conditions of our experiment the monophase mineral is obtained. The mineral is classified as clinoptilolite according to both zeolite carcass and the number of cations which neutralize the negative charge of the latter.

It is shown that the degree of cation exchange increases with increasing of the number of ionexchanging reactions. The hydrogen form of clinoptilolite has less cation mobility compared to the initial form (table 4).

Dealumination and decationation degrees in the case of transformation from CtT to HCtT reach 24 and 48% correspondingly. The difference in the values is connected with excessive cation numbers in relative CtT unit cell the composition of which does not correspond to pure clinoptilolite.

Table 5

Water evaporation adsorption on natural clinoptilolite and its modifications

Zeolite	Adsorption		
	mmol/g	cm ³ /g	cm ³ /cm ³
CtT	1,71	0,031	0,067
Ni ₃ CtT	1,31	0,024	0,052
Ni ₆ CtT	1,44	0,026	0,056
HCtT	1,16	0,021	0,045
HNi ₁ CtT	1,16	0,021	0,045
HNi ₃ CtT	1,06	0,019	0,041
HNi ₆ CtT	0,95	0,017	0,037

Accepting hydrogen form as a monozeolite phase, cation deficiency of vacant positions is 20% and is compensated by filling the positions with 1,3 proton per unit cell (formula 3).

Adsorption capacity of samples for water evaporation at the room temperature and at $P/P_s = 0,40$ was determined. The results of table 5 show the reduction of adsorption volume as ionexchanging modification is increasing.

Comparison of adsorption volumes for CtT and HCtT confirms the fact of reduction of porous structure with the growth of silica modulus of zeolite.

სამრეწველო ჩამონარეწველობის წყლის მკურნალობის კატიონებისა და
ანაიონების ცეოლითური ადსორბენტი

რეზიუმე

სტატია ეძღვნება თეძამის (საქართველო) ადგილობრივი კლინობტი-
ლოლითუმეცველი ქანების მინერალოგიური შედგენილობისა და მისი ფიზი-
კურ-ქიმიური თვისებების შესწავლას.

შესწავლილია გამოსავალი ცეოლითისა და მისი წყალბადური ფორმის
იონმიმოცვლის უნარიანობა ნიკელის კატიონის მიმართ.

ნაჩვენებია მინერალის ელემენტარული უჯრედის შედგენილობის კანონ-
ზომიერი ცვლილება მისი მიმდევრობითი მოდიფიცირების პროცესებში.

В. Г. ЦИЦИШВИЛИ, ДАНГ ТУЕТ ФЫОНГ, А. Ю. КРУПЕННИКОВА,
Н. М. ДОЛАБЕРИДЗЕ, М. В. АЛЕЛИШВИЛИ

ЦЕОЛИТНЫЙ АДСОРБЕНТ ДЛЯ ОЧИСТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ
СТОЧНЫХ ВОД ОТ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Резюме

Статья посвящена проблеме исследования минералогического со-
става и физико-химических свойств клиноптилолитсодержащей породы
месторождения Тедами Республики Грузия.

Показана закономерность изменения состава элементарной ячей-
ки минерала в процессах его последовательного модифицирования.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Природные цеолиты. Библиография. Тбилиси: Мещниереба, 1990, 336 с.
2. Аннагиев М. Х. Исследование адсорбционных свойств природных цеолитов. Баку, 1986, 91 с.
3. Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г., Киров Г. Н., Филизова Л. Д. Природные цеолиты, М.: Химия, 1985, 223 с.
4. Челищев Н. Ф., Володин В. Ф., Крюков В. Л. Ионобменные свойства природных высококремнистых цеолитов. М.: Наука, 1988, 129 с.
5. Белицкий И. А., Горбунов А. В., Дребущак В. А. Количественные определения содержания цеолитов в горных породах. Термохимический метод. Препринт II. Новосибирск, СО АН СССР, Ин-т геолог. и геодез., 1988, 28 с.
6. Белицкий И. А., Дробот И. В., Валуева Г. П. Опыт экспрессионного определения содержания цеолитов в горных породах с использованием портативных цеолитных лабораторий ПЦЛ-1 и ПЦЛ-2. Методич. руководство. Новосибирск, СО АН СССР, Ин-т геол. и геофиз., 1979, 80 с.



ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 549.6 : 634.0

Г. С. ВАЧНАДЗЕ, Т. Г. АНДРОНИКАШВИЛИ

К ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ В ГОРНО-ЛЕСНОМ ХОЗЯЙСТВЕ ГРУЗИИ

В этом направлении практически не ведутся научно-исследовательские изыскания, лишь имеются единичные работы [1—3]. Все эти работы условно можно подразделить на две группы: выращивание сеянцев лесных пород (кедр, ель, лиственница, облепиха) на субстратах, содержащих природные цеолиты, и на почвах, в которые введены цеолиты. Так, например, на субстрате, известном под фирменным названием Балканин-1 [1], состоящем из клиноптилолитсодержащего туфа, азотных, фосфорных удобрений, вермикулита и торфа, выращенные двухлетние сеянцы гималайского кедра имеют размер 3—4-летних растений и характеризуются хорошей укорененностью черенков. Значительное (50—70%) увеличение числа однолетних сеянцев ели, лиственницы и особенно облепихи имеет место на субстратах, состоящих из цеолита или его смеси с опилками [2, 3].

Во втором случае, т. е. при внесении цеолита в почву, последний не оказывает положительного влияния на появление и сохранность всходов кедра и ели [3], однако способствует резкому сокращению засоренности делянок.

Наши исследования, связанные с использованием природных цеолитов (клиноптилолитсодержащих туфов месторождений Тедзами, Грузия) в лесных хозяйствах республики, проводились на хвойных породах — сосна черная (*Pinus nigra*), заложенных в коридорах деградированной грабаниковой дубравы порослевого происхождения 5—6-ой генерации с целью их реконструкции. Насаждения расположены на склоне северной экспозиции, примыкающей к селу Цоторети (Лисское лесничество Дидгорского опытно-показательного лесхоза Института горного лесоводства). Крутизна склона меняется от 15° до 25°. Почва коричневая лесная, суглинистая, со средним содержанием гумуса до 4% в верхнем горизонте.

В коридорах посадка вышеуказанной лесной культуры осуществлялась в посадочные ямы размером 0,25×0,25×0,30 (0,50) м. Глубина ямы зависела от мощности почво-грунта. Посадку культур проводили двухлетними сеянцами сосны черной. Перед посадкой сеянцев клиноптилолитсодержащий туф тщательно перемешивался с землей, выбранной из ямы, а затем смесь вносилась в посадочную яму.

Эксперимент выполнялся в шести вариантах:

- 1) цеолит размельченный, фракция 0,5—1 мм,
- 2) цеолит гранулированный, размером 2×4 мм,
- 3) цеолит размельченный, смешанный с минеральным удобрением $P_{90}K_{40}$, в кг, в расчете на га,
- 4) цеолит размельченный, смешанный с микроэлементами (Zn, Mo, Mn) в расчете 9,6 кг/га,
- 5) цеолит размельченный с 30%-ным содержанием хелатных соединений микроэлементов,
- 6) цеолит гранулированный с 30%-ным содержанием хелатных соединений микроэлементов.

Каждый вариант осуществлялся в двух модификациях, т. е. соотношение цеолита к почве в посадочных ямах соответственно составляло 1:10 и 1:20.

Размеры площади делянок равнялись 140—150 м². Повторность эксперимента трехкратная. Внесение цеолитов в посадочные ямы и посадка семян осуществлялись 19 и 20 ноября 1987 года.

Полученные результаты свидетельствуют о положительном влиянии внесения цеолитов в почву на дендрометрические показатели растений (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

Влияние цеолитов, внесенных в посадочные ямы, на рост и приживаемость сеянцев черной сосны

Вариант опыта	Соотношение цеолита и почвы 1 : 10			Соотношение цеолита и почвы 1 : 20		
	прирост в высоту за 1988—90 г.г.		приживаемость %	прирост в высоту за 1988—90 г.г.		приживаемость %
	см	%		см	%	
1	16,04	118,8	73,1	15,03	112,2	72,4
2	16,11	119,3	76,1	15,01	112,0	75,5
3	17,59	130,3	80,0	16,56	123,6	76,8
4	16,57	123,7	76,0	15,00	111,9	74,3
5	16,16	119,7	78,7	15,29	114,1	77,3
6	16,56	123,6	78,8	15,48	115,5	76,5
Контроль (почва)	13,40	103,0	62,5	13,40	100,0	62,5

Как явствует из данных, приведенных в таблице, введение цеолитов в почву способствует приросту сосны в высоту на 12—20%, а приживаемости — на 10—13,6% по сравнению с контролем. Еще в большей степени это благоприятное влияние проявляется в вариантах 3, 4, 6. Наблюдается определенно выраженная тенденция улучшения вышеуказанных показателей растений с увеличением содержания цеолита в почве, т. е. при их соотношении 1:10. Менее четко подобная зависимость проявляется с увеличением размера зерен цеолита. Все это, по-видимому, связано с улучшением водно-физических свойств субстрата в посадочных ямах. Цеолиты при смешении с почвой увеличивают ее водо-ионоудерживающую способность. Так, влажность в посадочных ямах под влиянием цеолита увеличена примерно на 4—6% по сравнению с контролем (почва, не содержащая цеолит).

Экономическая эффективность применения цеолитов во многом определяется сроками их последствий, так что работы в этом направлении должны быть продолжены.

Однако, учитывая высокую микробиохимическую активность [4] и нетоксичность природных цеолитов, по-видимому, следует рекомендовать последние при лесокультурных работах на участках, предназначенных для рекреации, в особенности в условиях засушливого климата, где дополнительные затраты на восстановление лесов сравнительно быстро окупятся.

რეზიუმე

გამოკვლევები ჩატარებულია შავი ფიჭვის კულტურაზე, რომელიც გა-
შენებულია თბილისის შემოგარენში არსებული დეგრადირებული მუხნარ-ჯაგ-
რცხილნარი კორუმების რეკონსტრუქციისას.

ორწლიანი შავი ფიჭვის ნათესარების დარგვის წინ სარგავ ორმოებში სხვა-
დასხვა სახის ცეოლითისა და ნიადაგის ნარევი შეტანილი იყო ორ ვარიანტად,
კერძოდ, 1 : 10 და 1 : 20 შეფარდებით.

ჩატარებულმა ცდებმა გამოავლინა ცეოლითის დადებითი გავლენა კულ-
ტურების ზრდაზე და მეტადრე მათ განარებაზე, რომელთა ნიადაგში შეტანით
კულტურების განარება 10—13,6%, ხოლო საშუალო შემატება სიმალეში
12—20%-ით გაიზარდა საკონტროლო ვარიანტთან შედარებით (ნიადაგი ცე-
ოლითების გარეშე).

ნიადაგში ცეოლითების შერევით გამოწვეული დადებითი გავლენა კულ-
ტურებზე აიხსნება ცეოლითების სპეციფიური, მიკროფოროვანი სტრუქტუ-
რის წყალობით მიღებული სუბსტრატის ფიზიკურ-მექანიკური თვისებების გა-
უმჯობესებით.

G. V. VACHNADZE, T. G. ANDRONIKASHVILI

ON THE POSSIBILITY OF APPLICATION OF NATURAL
ZEOLITES IN THE HIGHLANDS FORESTRY OF GEORGIA

Summary

It is shown, that application of clynoptilolyte,—containing tuffs in
the planting holes meant for the growing of black pine seedlings, favours
the increase of height and of the plants taking roots, in particular, the incre-
ase of pine height makes 12—20%, and taking roots—10—13,6%, compa-
ring with the control soil in 1988—1990.

The zeolites, enriched with macrofertilizers ($P_{90}K_{40}$) and chelate com-
pounds of microelements (Zn, Mn, Mo), favour the increase of height res-
pectively by 30 and 24% in comparison with the control. Taking of roots
of the plants reaches 80%, while in the control soil—62,5%.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Димитров К. Д. Природные цеолиты (Труды 4-го Болгаро-Советского сим-
позиума по природным цеолитам), изд. БАН, София, 1986, 405—409.
2. Киктева Н. Т., Емелина Г. В. Природные цеолиты в народном хозяйстве.
Тезисы Всесоюзного совещания (Кемерово, Новостройка, 18—19 апреля 1990).
Новосибирск, 1990, 87—89.
3. Лузанов В. Г., Карпов В. А. Природные цеолиты в социальной сфере и
охране окружающей среды. Новосибирск, 1990, 67—72.
4. Конусова О. Л., Перфильева В. Д. Физико-химические и медико-биологи-
ческие свойства природных цеолитов. Новосибирск, 1990, изд. АН СССР, Си-
бирское отделение, 136—142.

УДК 621.315.592

К. Р. МЕНАБДЕ, О. Е. МОДЕБАДЗЕ, И. Б. ЧИЧИНАДЗЕ, М. В. ТАЛАКВАДЗЕ

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕКЛОБРАЗНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ВАНАДИЯ И МОЛИБДЕНА

Оксидные стеклообразные полупроводники (ОСП) являются новым классом некристаллических полупроводниковых материалов, которые в последнее время находят широкое применение в электронной технике [1, 2, 3].

Следует отметить, что одним из недостатков ОСП является малая электрическая проводимость, что обуславливает большую величину управляющего сигнала элементов переключающих и запоминающих устройств [2, 3], изготовленных на их основе.

До последнего времени исследователям не удалось найти системы ОСП с большой электрической проводимостью (более 10^{-3} – 10^{-6} Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$).

Данную задачу можно решить путем синтеза ОСП, не содержащих основных стеклообразователей (V_2O_5 , P_2O_5 , GeO_2 и др.). При синтезе стекол, содержащих условный стеклообразователь — V_2O_5 , совместно с оксидами молибдена и модификатора CaO удалось синтезировать ОСП в системе CaO — V_2O_4 — V_2O_5 — MoO_2 — MoO_3 с высокой электронной проводимостью (10^{-3} – 10^{-6} Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$) и низкими значениями порогового напряжения (1–2 В при толщине пленки ОСП порядка 0,5–1,5 мкм).

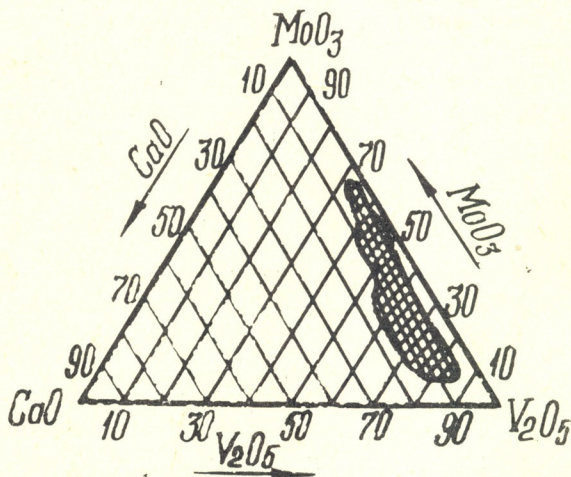


Рис. 1. Стеклообразование в системе CaO — V_2O_5 — MoO_3

В ванадатно-молибденовой системе CaO — V_2O_5 — MoO_3 стеклообразные соединения образуются в узкой области составов (рис. 1) при

следующем соотношении компонентов (мол. %): CaO—13-18, V₂O₅—37-45, MoO₃—41-45 [4].

Уменьшение содержания V₂O₅ ниже 36,17 мол. % обуславливает образование кристаллических соединений, т. е. система выходит из области стеклообразования. Следует отметить и то, что электропроводность данной системы легко увеличить до 10⁻² Ом.⁻¹ см⁻¹ с применением термообработки при 300—500°.

Таблица 1

Стекол	Составы ванадатно-молибденового стекла				
	Содержание оксидов, масс. %				
	CaO	V ₂ O ₄	V ₂ O ₅	MoO ₂	MoO ₃
1	13,32	15,1	30,07	10,3	31,21
2	10,73	10,2	32,01	15,02	32,04
3	17,76	16,4	20,37	12,17	33,3

В таблице 1 приведены составы ванадатно-молибденового стекла (ВМС).

Образцы стекол в системе CaO—V₂O₄—V₂O₅—MoO₂—MoO₃ обладают эффектом долговременной памяти при электрической записи информации и поэтому, могут быть применены для изготовления запоминающих приборов.

Синтезированные стекла характеризуются высокой однородностью и оптимальными технологическими свойствами.

Стекла варились в алундовых тиглях емкостью 100 мл в силиковой печи, в слабо восстановительной среде при фиксированной температуре варки 1000—1100°С; продолжительность варки 45 мин.

Вследствие того, что указанное стекло образуется без основных стеклообразователей, оно характеризуется высокой проводимостью (σ) = 10⁻³ — 10⁻⁶ Ом.⁻¹ см⁻¹, что дает возможность создания на основе предлагаемого стекла электронных приборов с малой мощностью управляемого сигнала.

Температурная зависимость проводимости на постоянном токе для ВМС указанной системы описывается плавной кривой в координатах ln σ от T⁻¹. В области высоких температур кривая может быть аппроксимирована прямолинейным участком. С повышением содержания V₂O₅ проводимость возрастает, энергия активации ΔE , вычисленная по формуле $\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E/KT)$ для высокотемпературного участка зависимости ln σ от T⁻¹, уменьшается (таблица 2).

Таблица 2

Зависимость проводимости (при T=300 K), энергии активации и предэкспоненциального множителя от состава ВМС

Стекло	(300 K) Ом ⁻¹ . м ⁻¹	ΔE , эВ	Ом ⁻¹ . м ⁻¹
1	7,4 · 10 ⁻⁵	0,467	2200
2	3,3 · 10 ⁻⁵	0,474	2000
3	6,0 · 10 ⁻⁶	0,503	1600

Кривые частотных и температурных зависимостей проводимости аналогичны кривым, полученным для других систем ОСП [5, 6]. Энер-

1. Модебадзе О. Е. Оксидные стеклообразные материалы для электронных приборов. Тбилиси: Мецниереба, 1984, с. 34.
 2. Модебадзе О. Е. Автореф. докт. дисс., Ленинград, 1989.
 3. Калыгина В. М., Косинцев В. И., Гаман В. И., Модебадзе О. Е. Изв. ВУЗ-ов СССР. Физика, 1981, № 7, с. 123.
 4. Модебадзе О. Е., Чичинадзе И. Б., Нахуцришвили Т. К. А. с. № 1252873. СОЗс 3/04, № 41 от 31.06.85.
 5. Калыгина В. М., Косинцев В. И., Гаман В. И., Евстигнеев С. М., Модебадзе О. Е., Николаев А. Н. Изв. ВУЗ-ов СССР, Физика, 1981, № 3, с. 35.
 6. Калыгина В. М., Гаман В. И., Богомоллова Л. Д., Модебадзе О. Е. Изв. ВУЗ-ов СССР. Физика, 1983, № 6, с. 31.
-

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 632.96.028

Р. В. ТОРЯНИКОВА, Р. Х. ДЖИЯНБАЕВА, В. П. ШОБАК

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОТОРАНА В ПРИСУТСТВИИ БАЗАГРАНА И ЯЛАНА МЕТОДОМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Нами изучена возможность количественного определения которана по разработанной нами методике высокоэффективной жидкостной хроматографии ВЭЖХ [1] в присутствии базагрانا (3 изопропилбензо-2, 1, 3-тиадиазином-4-диоксид-2,2) и ялана (N-гексаметилен-S-этил-

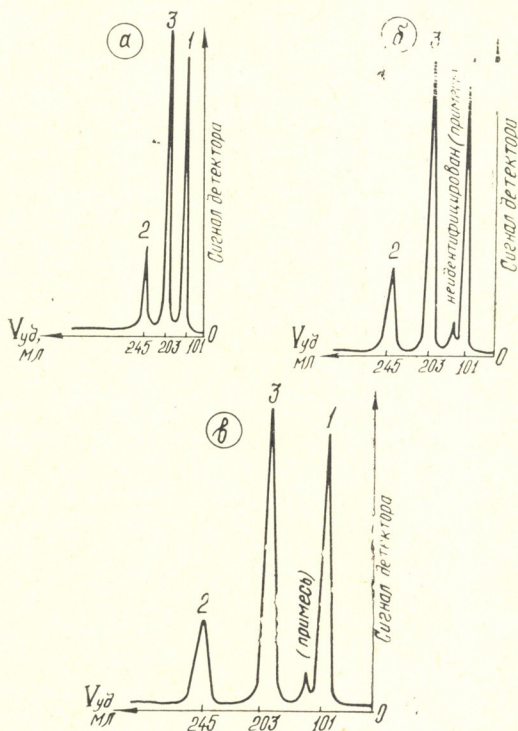


Рис. 1. Разрешение пиков базаграна, которана и ялана. 1 — базаграна, 2 — ялана, 3 — которана. Подвижная фаза ацетонитрил — вода (65:35) при скорости элюента: а) 100 мл/мин., б) 50 мл/мин., в) 30 мл/мин

карбамат), используемых в качестве гербицидов. Это среднетоксичные препараты. Для крыс ЛД 1100 мг/кг. Допустимые концентрации (ДОК) в рисе 0,2 мг/кг, в воде 0,07 мкг/кг.

В работе использовали микроколоночный хроматограф «Милли-хром» с ультрафиолетовым детектором.

Полученные экспериментальные результаты показали, что на сорбенте Силасорб С-18, выбранном нами для определения которана, происходит разделение смеси гербицидов которана, ялана, базагрانا (рис. 1). При этом в качестве элюента использовали смесь ацетонитрил-вода (70:30), скорость элюирования 50 мл/мин.

Максимальная чувствительность детектирования достигается при длине волны, отвечающей максимуму поглощения исследуемого соединения. В УФ-области базагран, которан и ялан в водно-ацетонитрильном растворе максимально поглощают при 230 нм, 150 нм, 220 нм соответственно.

Оптимальная длина волны для хроматографического разделения которана, ялана, базагрانا при совместном присутствии определена нами экспериментально. Наиболее полное разделение происходит при длине волны 236 нм (рис. 2).

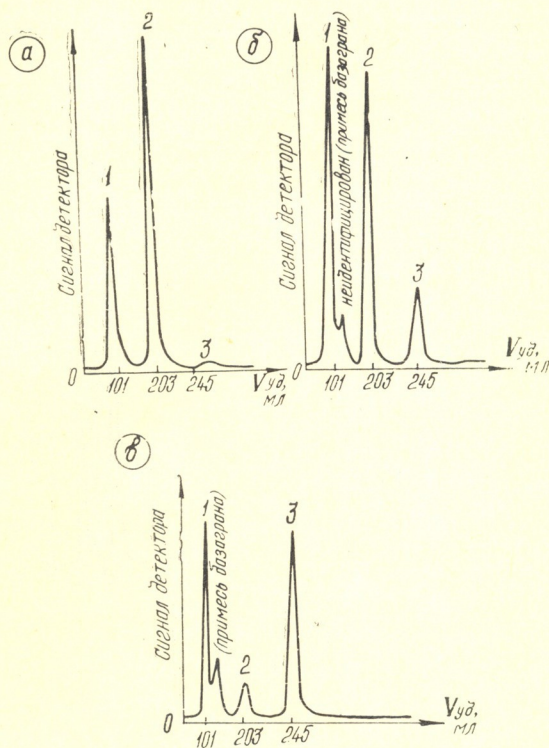


Рис. 2. Хроматограмма смеси базагрانا (1), которана (2), ялана (3), снятая при длинах волн: 250 (а), 236 (б), 220 (в) нм. Состав элюента (65:35)

Количественное определение проводили построением градуировочного графика в координатах С—Н (высота пика). По полученным данным проводили расчет уравнения градуировочного графика и определение линейного динамического диапазона детектирования.

Линейный динамический диапазон детектирования которана 20—80 нг, для ялана — 20—80 нг, с погрешностью 12,5%, для базагрانا 20—80 нг с погрешностью 8,6%. Была определена ошибка ввода пробы, которая не превышает 1,2%.

კოტორანის რამდენობის განსაზღვრა ბაზაგრანისა და იალანის
თანაობისას მაღალეფექტური თხევადი ქრომატოგრაფიის მეთოდით

რ ე ზ ი უ მ ე

შემუშავებულია კოტორანის განსაზღვრის მეთოდიკა ბაზაგრანისა და იალანის თანაობისას მაღალეფექტური თხევადი ქრომატოგრაფიის მეთოდით. შესწავლილია მისი ქრომატოგრაფირების პირობები „მილიქრომის“ მარკის ქრომატოგრაფზე ულტრაისფერი დეტექტორით. დადგენილია რომ, ტალღის ოპტიმალური სიგრძეა შესაბამისად 150 ნმ; 220 ნმ; 230 ნმ. გამოყენებულია მეტალის სვეტები ($l=64$ მმ, $d=2$ მმ), რომლებიც შევსებულია სორბენტ-„სილასორბით“ — C-18. ელუენტის აცეტონიტრილი-წყლის პროცენტული შედგენილობაა 65 : 35, ელუენტის სიჩქარე — 50 მლ/წთ. კოტორანის დეტექტირების ხაზოვანი დიაპაზონი შეადგენს 20-80 ნგ.

ჩატარებულია შუა აზიის მდინარეების ბუნებრივი წყლებისა და ბამბის ველების ნიადაგის სინჯების ანალიზი.

R. V. TORYANIKOVA, R. H. JIYANBAEVA, V. P. SHOBAK

QUANTITATIVE ASSESSMENT OF COTORAN IN THE PRESENCE OF
BASAGRANE AND YALAN USING HELCH METHOD

S u m m a r y

A methodology has been developed for quantitative assessment of cotoran, yalan and basagrane using highly efficient liquid chromatography method (HELCH). The conditions of chromatography have been studied on the „Millichrom“ chromatographer with UV detector. The wavelengths of 150 nm, 220 nm and 230 nm are the optimal ones. Metal columns ($l=64$ mm, $d=2$ mm) with sorbent „Silasorb—S - 18“ are used. The composition of the eluent is „acetonitrile-water“, the percent ratio being 65:35. The eluent discharge is 50 ml/min. The linear range of cotoran detection is 20—80 ng. The samples of natural water from Central Asian rivers and soil of cotton fields have been analysed.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Стыскин Е. Л., Ицксон Л. Б., Брауде Е. В. Практическая высокоэффективная жидкостная хроматография. М.: Химия, 1986.



УДК 547.972:547.466

Т. Г. САГАРЕИШВИЛИ, М. Д. АЛАНИЯ

КОМПОНЕНТЫ GALEGA ORIENTALIS

Исследовались по-отдельности цветки, листья, стебли галеги восточной *Gelega orientalis* Lam. (сем. Fabaceae), собранные в окрестностях г. Тбилиси.

Воздушно-сухие измельченные цветки экстрагировали 80%-ным метанолом, экстракт упаривали до водного остатка, очищали хлороформом, и флавоноиды извлекали этилацетатом. Сумму малополярных флавоноидов, переходящих в этилацетат, хроматографировали на колонке с полиамидным сорбентом, применяя в качестве элюента водный этанол. Из фракций, полученных с 50%-ным и 80%-ным этанолом, выделили вещества I и II соответственно.

Из водной фракции, оставшейся после извлечения этилацетатом, выпадали белые игольчатые кристаллы, которые отделяли и перекристаллизовывали. Получили вещество III. Маточный раствор хроматографировали на колонке с полиамидным сорбентом в вышеуказанных условиях. При этом изолировали еще одно индивидуальное вещество IV.

Вещества I, II и IV оказались флавоноидами, а — III — аминокислотой.

Вещество I — т. пл. 182 — 184°, $[\alpha]_D^{20}$ — 194,5° (с 0,8; метанол); $\lambda_{\text{max}}^{C_2H_5OH}$, нм: 340, 265; при кислотном гидролизе дает кемпферол (т. пл. 273—275°) и L-рамнозу. Место присоединения сахарного остатка к агликону определяли УФ-спектроскопией с ионизирующими и комплексообразующими реагентами [1] и по данным ПМР-спектра [2]. Полученные результаты позволили идентифицировать вещество I как кемпферол-3-0- α -L-рамнозид или афзелин [3].

Вещество II с т. пл. 273 — 275°, $\lambda_{\text{max}}^{C_2H_5OH}$, нм: 365, 265, оказалось кемпферолсн [4].

Вещество III — т. пл. 109° (с разл.), $[\alpha]_D^{20}$ — 5,4° (с 2,0; H₂O). В УФ-спектре в области 220—320 нм селективное поглощение не наблюдается, дает реакции, специфичные для аминокислот [5], и оно охарактеризовано как L-аспарагин (амид моноаминодикарбоновой кислоты) [6].

Вещество IV — т. пл. >300°, в УФ-спектре в среде CH₃OH — HCl имеет λ_{max} , нм: 280, 535, Оно отождествлено с 3,5,7,3',4' — пентаоксиантоцианидином или цианидином [7].

Структуру выделенных веществ установили на основании физико-химических свойств, данных УФ-, ИК-, ПМР-спектров и сравнения с достоверными образцами.

Из листьев данного растения изолированы афзелин, кемпферол и L-аспарагин, а из стеблей — лишь L-аспарагин; флавоноиды в них представлены в незначительном количестве.

Все соединения из *Galega orientalis* выделены впервые.

Институт фармакохимии
им. И. Г. Кутателадзе АН Грузии

Поступило 15.03.91

თ. საღარეიშვილი, მ. ალანია

GALEGA ORIENTALIS-ის კომპონენტები

რეზიუმე

გამოკვლეულია ქ. თბილისის მიდამოებში შეგროვებული ხბოშუბლას *Galega orientalis* Lam. (ოჯ. Fabaceae) ყვავილები, ფოთლები და ღეროები ცალ-ცალკე. *G. orientalis*-ის ყვავილებიდან იზოლირებულია: ფლავონოიდები-აფზელინი, კემფეროლი, ციანიდინი და ამინომჟავა L-ასპარაგინი; ფოთლებიდან: აფზელინი, კემფეროლი და L-ასპარაგინი, ხოლო ღეროებიდან მხოლოდ L-ასპარაგინი.

T. G. SAGAREISHVILI, M. D. ALANIA

COMPOUNDS FROM *GALEGA ORIENTALIS*

S u m m a r y

Bluten, leaves and stems from *Galega orientalis* (family *Fabaceae*) collected in the suburbs of Tbilisi have been studied.

The flavonoids—afselin, kempferol, cianidin and aminoacid L-asparagin have been isolated from bluten *G. orientalis*. Afselin, kempferol and L-asparagin were isolated from the leaves, while from the stems — only L-asparagin.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Jurd L. Spectral Propertion of Flanovoid Compounds (in T. A. Geissman). The Chemistry of Flavonoid Compounds. Oxford: Pergamon press, 1962. p. 107.
2. Запесочная Г. К. Химия природ. соедин., 1982, 695.
3. Старовойтова В. И., Запесочная Г. Г. Химия природ. соедин., 1980, 125.
4. Шалашвили К. Г. Автореф. дисс. канд. биол. наук, Тбилиси, 1986.
5. Хайс И. М., Мацек К. Хроматография на бумаге. М., 1962, 411.
6. Хейльброн Н., Бэнбери Г. М. Словарь органических соединений. М., 1949, 193.
7. Дурмишидзе С. В., Шалашвили А. Г., Мжаванадзе В. В. Флавоноиды и оксикоричные кислоты некоторых представителей дикорастущей флоры Грузии. Тбилиси, Мецниереба, 1981, 48.

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

Сдано в набор 25.12.91. Подп.ано в печать 01.04.92

Формат 70×108^{1/16}. Вумага № 1. Высокая печать.

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

Тираж 1470 экз.

Заказ 2604

Цена 2 р. 50 коп.

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 2 руб. 50 к.

6 5/43

Индекс 782036750
802-4110333



2.001

ISSN- 0132-6074